

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Некипеловой Анны Владиславовны «**Редкоземельные элементы в керченских железных рудах: особенности распределения и формы нахождения**», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Представленная к защите диссертация А.В. Некипеловой преследует цель определить уровни накопления и реконструировать механизмы аккумуляции редкоземельных элементов (РЗЭ) и Y в керченских железных рудах, а также оценка потенциала указанных руд как нетрадиционного источника лантаноидов. Для достижения их впервые (так как для работ автора таких сведений для керченских руд просто не существовало) решен ряд задач: исследован фазовый и химический (s.l.) состав руд и основных их компонентов, а также установлены особенности распределения РЗЭ и Y и их фазы-концентраторы в различных типах руд Керчи. Автор справедливо подчеркивает также, что «Анализ особенностей распределения и форм нахождения REE+Y в керченских железных рудах позволяет квалифицировать их как перспективный тип нетрадиционного REE сырья [разрядка моя – А.М.]. Выявление геохимических особенностей аккумуляции макро- и микроэлементов (в том числе REE и Y) различными типами руд и их отдельными компонентами, позволило реконструировать механизмы их формирования и, тем самым, расширить представления о геохимии диагенетических процессов, происходящих в морских железистых осадках».

Диссертационная работа состоит из Введения, 5 глав (практически каждая сопровождается Резюме) и Заключения. Их общий объем 225 страницы. В диссертации имеются 52 рисунка, 26 таблиц и 3 приложения. Список литературы включает 309 источников, из них львиная доля – работы иностранных авторов.

Актуальность¹, научная новизна и практическая значимость проведенных автором исследований подробно охарактеризованы во Введении к диссертации (повторены они, естественно, и в автореферате). Здесь же обозначены цель и задачи исследования, личный вклад автора, использованные методы и фактический материал, сформулированы 3 выносимых на защиту положения. Приведен и специальный раздел «Терминологические замечания». Это, несомненно, хорошо, но сам раздел представляется мне далеко не полным. Очевидно, что в него должны были бы войти указания на то, что автор понимает под такими терминами, как «значимое обогащение», «умеренное содержание», «заметные концентрации», «резкие всплески содержаний», «аномально богаты» и т.д. Кстати, уже во Введении чувствуется, что автор

¹ Кроме актуальности работы, указанной автором, надо иметь в виду и то, что публикаций подобного рода на русском языке крайне мало. В чем то похожие работы М. Рудмина с соавторами по оолитовым железнякам Западной Сибири и Тургай, указанные в списке литературы, появляются в самом конце второго десятилетия XXI в., но на английском языке.

диссертации точно минералог и геохимик – именно здесь начинают встречаться термины «рудный осадок», а не просто руда, и «фаунистические останки» вместо остатков.

Глава 1 «Оолитовые железные руды Керченского полуострова: общие сведения» включает несколько разделов: 1.1. История изучения керченских железорудных месторождений (здесь кратко проанализированы первые представления о керченских железных рудах (вторая половина XVIII–начало XX вв.), история формирования общих представлений о керченских железорудных месторождениях (первая половина XX в.) и модели формирования осадочных киммерийских руд керченского типа (вторая половина XX–начало XXI вв.). Также кратко охарактеризованы перспективы дальнейшего изучения керченских руд; 1.2. История геологического развития территории современного Керченского полуострова в миоцене–плиоцене; 1.3. Краткая характеристика палеоген-неогеновых осадков восточной части Керченского полуострова; 1.4. Особенности образования и локализации киммерийских осадочных железных руд на территории Керченского полуострова (важный вывод в конце данного раздела – «...участие восстановленных морских вод (как основного источника железа) в формировании керченских руд представляется маловероятным»); и 1.5. Краткая характеристика железорудных месторождений Керченского полуострова на примере месторождения Камыш-Бурун. Все приведенные сведения необходимы и дают читателю представление, как об общей геологической ситуации, так и об объектах исследования автора.

Принципиальных замечаний к данной главе нет (за исключением, быть может, того, что ее можно было бы начать с какого-то яркого экскурса, о том, что представляют исследуемые автором месторождения, как они выглядят и т.д.), но есть ряд вопросов. Так, в конце раздела 1.4 написано, что «Высокая биопродуктивность лиманов и лагун ... обеспечила обогащение ... осадков фосфором», но я нигде не увидел указания на содержания $C_{орг}$. На рисунке 1.5 было бы разумно выделить тот интервал, который собственно автором детально рассматривается. При общей характеристике разреза и обстановок накопления отложений олигоцена–раннего плейстоцена хотелось бы видеть не только отсылки к работам предшественников, типа «Бассейн отличался аномально высокой соленостью», но и какие-то все же аргументы (в том числе и авторские) в пользу сказанного. При характеристике плиоцена в него почему-то включены киммерийский и понтийский ярусы, хотя описание последнего отсутствует. Еще один момент – вопрос об источниках Fe. Так как площадь выходов Fe-кварцитов в пределах Украинского щита невелика (см., например, рис. 1.8), то и роль их как источников железа для Керченских месторождений, скорее всего, переоценена.

Глава 2 характеризует фактический материал и методы исследования. Спектр последних весьма обширен (рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, то же с лазерным пробоотбором, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ). Это позволило автору на небольшом

относительно собственно геологическом материале (я имею в виду мощность исследованных разрезов) получить весьма представительные минералогические и геохимические данные.

Замечание здесь только одно – существует много формул разных авторов для расчета и цериевой, и европиевой и иттриевой аномалий, почему выбраны именно те, что выбраны?

Основные главы диссертации – главы 3, 4 и 5. В главе 3 приведена характеристика руд и пород (лучше было бы, конечно, «пород и руд») разреза «Аршинцево», расположенного на восточной периферии Камыш-Бурунской мульды. Глава включает разделы: 3.1. Общая литолого-минералогическая характеристика осадков; 3.2. Характеристика макро- и микрокомпонентного состава осадков; 3.3. Характеристика распределения REE и Y в породах, рудах и их гранулометрических фракциях; и 3.4. Характеристика фаз-концентраторов REE и Y в осадках.

Замечания: 1) почему автор использует при характеристике карбонатных тел/стяжений термин «будина»? Все-таки, это, как будто бы, термин из метаморфической геологии; 2) при характеристике «значимой корреляции» P_2O_5 и Fe_2O_3 (подраздел 3.2.1 и др.) используется параметр R^2 , а не коэффициент корреляции (r), почему? Станным выглядит утверждение о том, что в коричневых рудах «содержания Zr (33.6-42.3 ppm), Th (4.50-8.93 ppm) и U (0.59-1.61 ppm)» повышены против PAAS, так как в этом референтном объекте содержание Zr, Th и U составляет соответственно 210, 14.6 и 3.1 мкг/г. На основе какой классификации фракции руд (тех же коричневых) делятся на грубые и тонкие? Что такое «монокристаллические зерна» монацита?

Глава 4 посвящена характеристике руд и пород разреза «Камыш-Бурун», карьер «Е» (западная окраина Камыш-Бурунской мульды). Она состоит из разделов 4.1. Общая литолого-минералогическая характеристика осадков; 4.2. Характеристика макро- и микрокомпонентного состава осадков (здесь рассмотрены геохимические особенности руд и их гранулометрических фракций и дана оценка потенциального вклада процессов грязевого вулканизма в геохимические характеристики руд); 4.3. Характер распределения REE и Y в рудных осадках; и 4.4. Характеристика фаз-концентраторов REE и Y. Я намеренно перечисляю здесь и выше названия разделов, так как уже они показывают скрупулезность подхода к анализу материала и глубину проработки темы.

Замечания: 1) собственно характеристика неких «пород» в главе отсутствует, т.е. название ее, как и главы 3, могло быть проще; 2) свойственна ли икряным рудам какая-либо другая слоистость, кроме тонкой субгоризонтальной, которая указывала бы на формирование их в пляжевых обстановках? 3) я бы не стал искать «потенциальный вклад процессов грязевого вулканизма в геохимические характеристики руд», так как по нашим собственным опубликованным данным, принципиальных различий между породами-источниками и продуктами грязевого вулканизма нет; 4) требует пояснения утверждение о том, что «Отсутствие высоких концентраций B и Li в рудах Камыш-Бурунской мульды косвенным образом указывает

на незначительный водообмен между изолированными лагунами, где шло рудоотложение, и основной акваторией киммерийского моря». Если лагуны «изолированные», то водообмена с морем, скорее всего, у них нет; 5) я бы избегал термина «ультраустойчивые минералы».

Последнюю (5) главу можно рассматривать как тщательное обсуждение и обобщение всего полученного автором фактического материала. Здесь мы видим обзор представлений о механизмах аккумуляции REE и Y в морских осадках (подразделы 5.1.1. Аллотигенные минералы REE и Y в морских осадках (влекоемoe и взвешенное вещество речного стока) и 5.1.2. Растворенный речной сток: фракционирование REE и Y между твердыми фазами осадка, морскими и поровыми водами); анализ особенностей накопления REE и Y керченскими Fe рудами: уровни аккумуляции и формы нахождения REE и Y в различных типах руд и их отдельных составляющих (подразделы 5.2.1. Вклад индивидуальных компонентов коричневых руд в их итоговый бюджет $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$; 5.2.2. Вклад индивидуальных компонентов икряных руд в их итоговый бюджет $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$; и 5.2.3. Вклад индивидуальных компонентов карбонатных руд в их итоговый бюджет $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$); реконструкцию условий накопления и диагенеза керченских руд на основе геохимических данных (подразделы 5.3.1. Условия формирования и эволюции коричневых и икряных руд; 5.3.2. Процессы, ответственные за кристаллизацию аутигенных фосфатов LREE в керченских рудах; 5.3.3. Условия образования карбонатов Fe и Mn в керченских рудах; и 5.3.4. Обстановки образования фосфатов Fe^{2+} и Ca-Fe^{2+} в керченских рудах) и, наконец, раздел 5.4. Керченские осадочные железные руды как новый потенциальный тип редкоземельного сырья.

Замечания: 1) хотелось бы видеть определение термина «геохимический маркер»; 2) «классический геохимический подход к реконструкции источников вещества [разрядка моя – А.М.] ... морских осадков» основывается на иных элементах; 3) если « $\text{Ce}_\text{N}/\text{Ce}_\text{N}^*$ » это цериевая аномалия, то почему не писать ее как « Ce/Ce^* »?

Каковы общие итоги исследований? Автором они очень хорошо суммированы в Заключение. Так, анализ особенностей фракционирования PЗЭ и Y между морской и поровой водами, с одной стороны, и твердыми фазами осадков, с другой (метод Янга (Yang et al., 2017)) вкупе с исследованием особенностей локализации, морфологии и химического состава разнообразных аутигенных минералов (LPЗЭ-, Fe^{2+} и Ca-Fe^{2+} -фосфаты, Fe- и Mn-карбонаты), а также изотопного состава C и O карбонатных компонентов руд позволил разработать современные весьма детальные модели накопления и диагенеза керченских Fe руд.

Показано, что поведение PЗЭ в богатых Fe прибрежно-морских осадках контролируют микробиально-диагенетические процессы. Они сопровождаются целым спектром различных химических реакций, в результате которых в осадках в определенной последовательности формируются аутигенные LPЗЭ-фосфаты, карбонаты и фосфаты Fe^{2+} . Подчеркнуто, что каждая из твердых фаз осадка и ассоциирующие с ними поровые флюиды приобретают специфические

геохимические метки, в том числе и распределение лантаноидов и Y.

Опираясь на установленные геохимические особенности керченских Fe руд А.В. Некипеловой обоснован также вывод, что указанные руды сформированы в опресненных лагунах и лиманах при варьирующих Eh-условиях и ограниченном поступлении силикатного терригенного материала. Этот вывод независимо верифицирует представления предшественников об условиях формирования оолитовых Fe руд Керчи.

Циклическое изменение Eh-условий в осадке и связанные с ними процессы растворения-осаждения Fe(Mn)-(окси)гидроксидов и сорбции-десорбции комплексных соединений лантаноидов способствовали повышению доли сорбированных на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах PЗЭ, главным образом – средних, и Y. Это хорошо видно и на описанных автором примерах изменения минерального состава руд.

Еще одна изюминка диссертации – реконструкция вклада каждого компонента в интегральный бюджет PЗЭ+Y керченских Fe руд. В результате показано, что главными среди них являются сорбированные на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах, а также аутигенная минерализация (рабдофаноподобные фазы).

Так как керченские Fe руды содержат значимые количества Pr, Nd и CPЗЭ (имеющих важное значение для различных отраслей промышленности), то они рассматриваются автором работы как перспективный тип нетрадиционного редкоземельного сырья. В диссертации выполнено сравнение их с фанерозойскими месторождениями-аналогами, что позволило показать ряд их существенных преимуществ.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах из Списка ВАКа, в трех из них А.В. Некипелова – первый автор. В 2019–2023 гг. (т.е. фактически на фоне пандемии ковида-19, когда я, например, работал только дома) текущие результаты исследований были лично представлены А.В. Некипеловой на ряде российских и международных конференций.

В целом диссертация А.В. Некипеловой производит очень хорошее впечатление. Она основана на чрезвычайно обширном, современном аналитическом материале, который детально рассмотрен с разных точек зрения с использованием комплекса методов и подходов. Написана диссертация хорошим языком (это важное сегодня обстоятельство. Работа в Экспертном совете ВАКа познакомила меня с такими «чудесами» русского языка, что иногда хотелось некоторые диссертации сразу отправить на свалку). Если убрать ряд точно сорных слов (был/была/были, эта, сообща и др., а также заменить REE на PЗЭ, HREE на TPЗЭ, ppm на мкг/г, где-то писать «0.25 мм» вместо «0.25мм» и т.д.), то после минимальной редподготовки текст работы вполне соответствует монографии. Диссертация прекрасно иллюстрирована. И это касается не только множества оптических фотографий и изображений в обратно рассеянных электронах, но и обобщающих рисунков, например, 5.10, 5.11, 5.12, 5.16, 5.17 и 5.18, и таблиц, например, 5.1, 5.2, 5.3. Но, пожалуй, самое главное в работе – синтез фундаментальной науки и практического

применения полученных результатов. Далеко не в каждой кандидатской работе можно увидеть раздел «5.4. Керченские осадочные железные руды как новый потенциальный тип редкоземельного сырья», в котором проанализированы особенности керченских Fe руд как нетрадиционного источника РЗЭ, а также рассмотрены, пусть и кратко, потенциальные технологии их переработки.

Резюмируя сказанное, подчеркну еще раз – представленная к защите диссертация А.В. Некипеловой является завершенной научно-квалификационной работой, имеющей существенное значение для понимания процессов формирования керченских оолитовых Fe руд на современном уровне минералогических и геохимических исследований. Выводы автора вносят, несомненно, много принципиально нового в эту проблему. Все защищаемые положения работы полностью обоснованы представленным в ней фактическим материалом.

Автореферат диссертации отвечает ее содержанию и требованиям ВАК Минобрнауки РФ. Диссертационная работа А.В. Некипеловой «Редкоземельные элементы в керченских железных рудах: особенности распределения и формы нахождения» соответствует требованиям, предъявляемым к таким работам. Соответственно ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Маслов Андрей Викторович

доктор геолого-минералогических наук (25.00.01),
член-корреспондент РАН,
главный научный сотрудник
лаборатории стратиграфии верхнего докембрия
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Геологический институт Российской академии наук
119017, Москва, Пыжевский пер., д. 7, стр. 1,
<http://www.ginras.ru>
e-mail: amas2004@mail.ru
+8(912)666-06-69

Я, Маслов Андрей Викторович, автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и дальнейшую их обработку.

27.07.2023

