

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Романенко Александра Владимировича
«Поведение структур К-кимрита ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) и кокчетавита ($KAlSi_3O_8$)
при высоком давлении»,

представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Диссертационная работа Романенко Александра Владимировича посвящена экспериментальному изучению изменения структурных характеристик ‘К-кимрита’ ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) и кокчетавита ($KAlSi_3O_8$) при высоком давлении.

Актуальность темы диссертации обоснована многочисленными находками в породах метаморфических комплексов и импактитах включений кокчетавита ($KAlSi_3O_8$) - безводного аналога ‘К-кимрита’ ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$), генезис которых интерпретируется противоречиво разными авторами, что делает, в первую очередь, необходимым изучить экспериментально пределы стабильности и особенности кристаллохимии К-кимрита и кокчетавита в условиях высоких давлений. Также немаловажным аспектом является то, что недавние экспериментальные работы (Sokol et al., 2020) с метапелитовыми системами, богатых азотом, указывают на возможную роль ‘К-кимрита’ как важного участника глобального цикла азота.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- соискателю удалось обнаружить сверхструктурные рефлексы на дифракционных снимках кокчетавита и однозначно показать, что он характеризуется пространственной группой симметрии $P6/mcc$ ($Z=8$);
- впервые экспериментально зафиксированы фазовые переходы и установлена эволюция кристаллических структур ‘К-кимрита’ и кокчетавита при повышении давления до 20.2 и 11.8 ГПа, соответственно;
- определены параметры сжимаемости ‘К-кимрита’ и кокчетавита, необходимые для термодинамического моделирования минеральных равновесий с их участием;
- впервые описаны поляризационная зависимость КР-спектров ‘К-кимрита’ и аномальное смещение полос ОН-колебаний при повышении давления до 12 ГПа;

- показаны и сопоставлены температурные зависимости особенностей КР-спектров, связанных с удалением молекул H_2O и N_2 из структуры ‘К-кимрита’.

Теоретическая и практическая значимость работы обусловлены полученными результатами как фундаментального, так и прикладного значения: идентификация ‘К-кимрита’ и кокчетавита в природных образцах; роль ‘К-кимрита’ и кокчетавита как транспортеров калия и флюидов в мантию; генезис кокчетавита в минеральных включениях; ‘К-кимрит’ как минерал-индикатор состава глубинных флюидов; фазы, структурно близкие ‘К-кимриту’ как функциональные материалы.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и заключения общим объемом 87 страниц. В ней содержится 41 рисунок и 5 таблиц. Список литературы включает 83 наименования.

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены предмет и объекты исследований, сформулирована цель и поставлены основные задачи для ее достижения, представлена научная новизна, отмечены теоретическая и практическая значимости работы, объем фактического материала, сформулированы защищаемые положения, обозначен личный вклад автора, показаны уровень аprobации работы и основные публикации по теме диссертации.

В **Главе 1** приводятся полученные данные по кристаллическим структурам ‘К-кимрита’ ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и кокчетавита (KAlSi_3O_8).

Глава 2 «Кристаллическая структура кокчетавита при высоком давлении» содержит экспериментальные данные по эволюции кристаллической структуры кокчетавита при сжатии до 11.8 ГПа.

Глава 3 «Кристаллическая структура К-кимрита при высоком давлении» посвящена экспериментальному изучению изменения кристаллической структуры ‘К-кимрита’ при давлении до 20 ГПа.

В **Главе 4** «КР-спектроскопия К-кимрита» приводятся данные при стандартных условиях, при повышенной температуре до 600 °С и давлении до 12 ГПа.

В **Заключении** приведены основные выводы, сделанные автором диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений и выводов определяется применением и сочетанием широкого спектра экспериментальных, аналитических и расчетных методик. Исследования выполнены на современном оборудовании, их данные являются взаимодополняющими, что обеспечивает высокую степень достоверности полученных результатов.

Исследования, представленные в диссертации, были **апробированы** на российских и международной научных конференциях. Основные результаты, содержащиеся в диссертации, изложены в 10 публикациях, а именно в **4 рецензируемых научных статьях** в журналах из Перечня ВАК РФ и из списка Web of Science и Scopus, также 6 тезисах в сборниках трудов международных и российских совещаний.

Автореферат содержит все необходимые сведения о диссертационном исследовании, обоснование всех защищаемых положений и **список опубликованных работ соискателя по теме исследования и полностью соответствует основному содержанию диссертации.**

Тематика, методы исследования и полученные результаты диссертационной работы полностью соответствуют паспорту научной специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (геолого-минералогические науки).

Замечания и комментарии к защищаемым положениям.

В первом защищаемом положении явно не хватает самих значений параметров *a* и *c*. Во втором защищаемом положение было бы хорошо указать, какого рода признаки несоразмерной модуляции наблюдаются для кокчетавита при давлении выше 10 ГПа. В третьем положении из формулировки «... наблюдается появление *сателлитных рефлексов, аналогичных наблюдавшимся у кокчетавита ...*» не понятно, какие именно сателлитные рефлексы, аналогичные сателлитным рефлексам кокчетавита, если для последнего они не также указаны. Неприемлемое использование сленговой терминологии в четвертом защищаемом положении. Словосочетание «гостевые» молекулы, которые соискатель употребляет в рамках одного защищаемого положения то в кавычках, то без, следовало бы удалить, поскольку на смысл защищаемого положения это слово не влияет.

Замечания, вопросы и комментарии по диссертационной работе.

‘К-кимрит’ на сегодняшний день НЕ является одобренным минеральным видом Международной минералогической ассоциацией (IMA). Именно поэтому данное наименование следует указывать в кавычках. Соискатель в тексте рукописи диссертационной работы только дважды использует написание «К-кимрит» на стр. 4 без объяснений. Во всех остальных случаях в рукописи используется написание К-кимрит (без кавычек) опять без объяснений. Чем обосновано использование название соединения ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) К-кимрит (без кавычек) в тексте рукописи?

Рукопись диссертационной работы имеет несколько не стандартную структуру, на первый взгляд, хотя она полностью соответствует п.30 из «Положения о диссоветах» (Приказ № 1093 Министерства образования и науки РФ от 10.11.2017). Несколько непривычно обнаружить литературный обзор не в отдельной главе, как правило, первой, с самостоятельным названием, структурированной на подглавы, а в раздробленном виде в отдельных частях введения. Ведь именно на анализе современного состояния изучаемой проблематики формулируется цель и ставятся задачи работы. Хотя соискателю удалось, в данном случае, удачно подытожить актуальность и степень разработанности выбранной темы исследования.

Достаточно весомое замечание к самому анализу современного состояния проблематики диссертационной работы, который выполняется путем обработки опубликованных ранее данных — это довольно скромный список используемой при этом литературы.

Раздел «Теоретическая и практическая значимость» содержит полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты как фундаментального, так и прикладного значения, но при этом с одной стороны имеет четко сформулированные, логические выстроенные подразделы, а с другой стороны, содержание этих разделов не всегда соответствует заголовку, часто имеет несколько расплывчатые и незаконченные формулировки. Сложилось впечатление, что структуру данного раздела соискатель тщательно проработал с руководителем, а наполнение уже выполнил самостоятельно, как смог.

Раздел «*Идентификация К-кимрит и кокчетавита в природных образцах*» (стр. 29). В разделе так и не прозвучала точная формулировка критериев идентификации ‘К-кимрита’ и кокчетавита.

Раздел «*Генезис кокчетавита в минеральных включениях*» (стр. 30). Несмотря на название раздела, основной смысл его направлен на указание параметров (спектральный диапазон) КР-спектроскопического исследования и идентификации включений, в том числе и N-содержащую фазу, что более логично было бы включить в предшествующий раздел «*Идентификация К-кимрита и кокчетавита в природных образцах*» (стр. 29).

Стр. 31. и далее по тексту. «Исследования водосодержащего К-кимрита ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) и безводного кокчетавита ($KAlSi_3O_8$) показали, что формирование этих соединений в значительной степени зависит от активности флюида». Использование термина «флюид» в общем его значении без указания хотя бы

элементного состава затрудняет понимание того, что хотел выразить соискатель в своих формулировках.

Раздел «*K-кимрит как минерал-индикатор состава глубинных флюидов*» (стр. 31). Хорошее название раздела, и не совсем понятное содержание. Последнее предложение вообще не закончено. «Это позволяет рассматривать материалы с такой же топологией структуры, ..., как потенциальные сорбенты и/или катализаторы». Сорбенты и катализаторы чего?

Раздел «Методология и методы исследования» приведен во введении. Более привычно в рукописях диссертационных работ по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, когда данный раздел входит во вторую главу основной части, с четким разделением на экспериментальную часть (синтез) и аналитическую. В данном случае строгой структуры в разделе «Методология и методы исследования» не наблюдается. Общее замечание к разделу – нигде нет указаний, где (организация, город, страна) проводились те или иные работы. И если всем известно, что многопуансонный беспрессовый аппарат типа «разрезная сфера» БАРС находится в ИГМ СО РАН, где и была выполнена диссертационная работа, то где была выполнена аналитическая часть работы, остается не понятным. Исключение составляют разделы «Монокристальная рентгеновская дифракция ‘К-кимрита’ под высоким давлением» и «Монокристальная рентгеновская дифракция кокчетавита под высоким давлением», здесь указано, что работы выполнены в Немецком национальном синхротронном центре (DESY).

В разделе «*Синтез K-кимрита ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$)*» приведено всего одно СЭМ-изображение полированного кристалла ‘К-кимрита’, подготовленного для изучения химического состава. Интересно, почему соискатель не счел нужным привести оптические фотографии или СЭМ изображения экспериментальных образцов по синтезу ‘К-кимрита’, по которым можно было бы оценить и описать морфологию полученных кристаллов.

Стр. 34. Раздел «*KР-спектры K-кимрита и кокчетавита. Поляризационная зависимость KР-спектров K-кимрита*». При каком увеличении (с каким объективом) были получены КР-спектры? Про поляризационную зависимость КР-спектров ‘К-кимрита’ также ничего не указано.

Раздел «*Спектроскопия комбинационного рассеяния K-кимрита при высоком давлении*» (стр. 35), в отличии от разделов «Монокристальная рентгеновская дифракция K-кимрита под высоким давлением» и «Монокристальная рентгеновская дифракция кокчетавита под высоким давлением», не содержит ссылку на рисунок 20

«Схема устройства ячейки с алмазными наковальнями». Насколько принципиальны различия ячеек с алмазными наковальнями в данных случаях, что не позволило соискателю сослаться на рис.20 в разделе «*Спектроскопия комбинационного рассеяния К-кимрита при высоком давлении?*»?

Стр. 40. «*KР-спектроскопия К-кимрита и азотсодержащего К-кимрита при высокой температуре*». В разделе нет информации ни об оборудовании, ни о параметрах проведения КР-спектроскопических исследований (только указан «температуруный» столик к микроскопу, при этом диапазон рабочих температур также не указан), если соискатель не хотел повторять указанную выше информацию, то нужно было указать ссылку на соответствующий раздел.

Глава 1. «Кристаллические структуры К-кимрита ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) и кокчетавита ($KAlSi_3O_8$)» (стр. 49-50 последний и первый абзац, соответственно). Соискатель явно забегает вперед и приводит дискуссию с использованием данных по КР-спектроскопии и по изучению дегидратации ‘К-кимрита’, которые буду даны только в последующих главах. Кроме того, было бы удобно разделить главу на подглавы (это относится и к последующим главам основной части рукописи), например: 1.1. Кристаллическая структура ‘К-кимрита’; 1.2. Кристаллическая структура кокчетавита; 1.3. Сравнительный анализ кристаллических структур ‘К-кимрита’ и кокчетавита; 1.4. Структурные особенности фазового перехода ‘К-кимрит’ → кокчетавит. В последнем выводе к Главе 1 указано, что «дегидратация ‘К-кимрита’ с образованием кокчетавита происходит с сохранением монокристаллического состояния, что свидетельствует о проницаемости структуры для молекул воды при высокой температуре» при этом значения «высоких» температур ни в тексте главы, ни в выводе не указаны.

Глава 2. «Кристаллическая структура кокчетавита при высоком давлении» (стр. 55) «Модификация с пространственной группой $P6/mcc$, стабильная при атмосферном давлении (далее – кокчетавит-I)...» в данном случае следует добавить и значение температуры стабильности указанной фазы.

Стр. 55. Почему при описании перехода кокчетавита-I в модификацию кокчетавит-II указано давление 0.3 ГПа, а на рис.24, на который приводится ссылка, указано давление 0.8 ГПа? Стр. 56, рис. 28. Почему на рисунке «Трансформация искаженных и неискаженных шестиугольных призм в октаэдре в кокчетавите» указано давление 1.5 ГПа, если в тексте при описании изменения координации катионов K^+ указано давление 1.8 ГПа? С чем связаны указанные несоответствия?

Стр. 56. Из текста не совсем ясно, относится ли появление сателлитных рефлексов к кокчетавиту-II? Хочется все-таки получить объяснение природы наблюдаемых модуляций в кокчетавите-II, тем более что она, по мнению соискателя, аналогична описанным для кимрита (Bolotina et al., 2010).

Стр. 59, рис. 27. Почему зависимость изменения объемов пустот в шестичленных кольцах от давления определена для правильных (I тип) и искаженных колец (II тип), а для межслоевого расстояния и длины двойного слоя вдоль оси *c* - только для правильных колец?

Глава 3. «Кристаллическая структура К-кимрита при высоком давлении».

В подписи осей к рисункам 31 б и в (хотя на самом рисунке буквы не указаны) следовало бы указать *c/Z* и *a/Z*, подобно *V/Z* на рисунке 31 а.

Глава 4. «КР-спектроскопия К-кимрита».

Основной вопрос к главе 4: почему, имея структурные данные 'К-кимрита' и кокчетавита, не был выполнен фактор-групповой анализ для этих фаз для более четкого понимания общего количества Раман активных мод, а также их принадлежности? Кроме того, принадлежность полос к определенным колебаниям в области до 900 см^{-1} не установлена, а это возможно было сделать, хотя бы по литературным данным.

При перечислении основных линий КР-спектра К-кимрита не указана полоса $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, которая была определена для К-кимрита (Kazaki et al., 2012). Данная полоса связана с Н-О-Н колебаниями, что, в том числе, подтверждает присутствие молекулярной H_2O . Из текста не понятно, был ли получен спектр на данном диапазоне? Хотя далее по тексту на рисунке 36 эта полоса даже обозначена как 1606 см^{-1} . Почему данная полоса проигнорирована в описании?

Были ли получены КР-спектры К-кимрита при декомпрессии? Было бы интересно проследить изменение положений ОН-колебаний в зависимости от давления «на обратном пути». Повторилась бы при этом траектория «аномального» поведения или нет?

Второстепенные замечания.

В работе используются рисунки с подписями, сокращениями и аббревиатурами без приведения в подписи к рисунку их значений, что усложняет понимание графического материала (например рис. 1 и далее по тексту).

На рисунках присутствуют надписи на английском языке (например, подписи осей графиков рис. 4 и далее по тексту), что не соответствует правилам оформления

диссертационной работы, поскольку официальный язык представления работы - русский.

В подписи к рисунку 3(в) в перечне обозначений присутствует « H_2O (L) - жидккая вода», но на самом рисунке подобную фазу обнаружить так и не удалось.

Для чего рисунок 3 а полностью повторяется на рисунке 13 б? Можно было в тексте сослаться на ранее приведенный рисунок.

Не понятно, с какой целью дана ссылка на рисунок 4 «Условия пика метаморфизма комплексов, в которых был обнаружен кокчетавит» после простого перечисления большого количества находок кокчетавита в породах различных комплексов (предложение на стр.6-7).

При описании КР-спектра ‘К-кимрита’ (стр. 21) проигнорирована линия на $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, хотя на самом КР-спектре она специально выделена в отдельное «окно», а также данная линия указана в работе (Kazaki et al., 2012) как «...слабая полоса около 1605 cm^{-1} , связанная с H-O-H колебаниями, что подтверждает присутствие молекулярной H_2O ».

Стр. 24 приводится описание спектров азотсодержащего ‘К-кимрита’, указывается, что данные спектры были получены при н.у., хотя в статье Сокола с соавторами (2019) данные условия не указаны. При перечислении полос на КР-спектре полоса на 1600 cm^{-1} опять игнорируется.

Интересно, почему диссертант только перечисляет линии на КР спектрах, в лучшем случае разделяя их на колебания молекул воды или азота, а не приводит данные из тех же публикаций (Kazaki et al., 2012 и Sokol et al., 2019) с более подробным отнесением полос к тем или иным колебаниям?

С какой целью на рисунке 18 (стр. 34) на кристалле нанесены точки и области с нумерацией 57-77, если в тексте рукописи нет ссылок на них.

В тексте нарушен порядок ссылки на рисунки 19 и 20.

Стр. 58. Рис. 26. Очень мелкие рисунки, разглядеть, что является квадратами, а что серыми кружками или где проходит серая сплошная линия, а где пунктирная, возможно только в электронном формате при большом увеличении.

В тексте нарушен порядок ссылок на рисунки 31-33.

К редакционным замечаниям следует отнести частые опечатки, не соблюдение согласований в окончаниях, пропуски знаков препинания, отсутствие точек в концах предложений. К сожалению, это привносит общий небрежный вид в работу и/или указывает на поспешность в подготовке рукописи диссертационной работы.

Заключение

Не смотря на все замечания, представленная диссертационная работа «Поведение структур К-кимрита ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) и кокчетавита ($KAlSi_3O_8$) при высоком давлении» является **законченной научно-исследовательской квалификационной работой**. По своему содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости результатов она отвечает критериям, установленным в пп. 9-14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (ред. от 16.10.2024) «Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор Романенко Александр Владимирович заслуживает присуждения научной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Отзыв составлен на основании рассмотрения текста диссертации и автореферата работы Романенко Александра Владимиорвича «Поведение структур К-кимрита ($KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$) и кокчетавита ($KAlSi_3O_8$) при высоком давлении», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Спивак Анна Валерьевна

доктор геолого-минералогических наук

(специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография),

главный научный сотрудник ИЭМ РАН

Я, Спивак Анна Валерьевна, автор отзыва, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН).

Почтовый адрес: 142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.4. Web-сайт организации: <http://www.iem.ac.ru>, адрес электронной почты: IEM_direct@iem.ac.ru, postmaster@iem.ac.ru, spivak@iem.ac.ru, телефон: +7(49652)44425, +7(49652)49687.

Подпись Спивак А.В. удостоверяю:

Дата

22 апреля 2025 г.



Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук
г. Москва, ул. Академика Осипьяна, д. 4
125009, Россия
+7 (495) 955-00-00
e-mail: postmaster@iem.ac.ru