

**Отзыв**  
официального оппонента на диссертационную работу  
**ЗАМЯТИНА Дмитрия Александровича**  
**«КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ЦИРКОНА В РЕШЕНИИ**  
**ВОПРОСОВ ЕГО МИКРОЗОНДОВОГО ХИМИЧЕСКОГО U-Th-Pb-**  
**ДАТИРОВАНИЯ»**, представленную на соискание учёной степени кандидата  
геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия,  
кристаллография».

Одним из важнейших вопросов минералогии является выявление генетической «памяти» минерала, закрепленной, по словам академика Н.П. Юшкина, в его структуре и свойствах. Появление уникальных современных физических методов позволяет проводить изучение на микроскопическом и наноуровне сложных по составу, структуре и свойствам природных минералов, отличающихся по условиям образования и последующих изменений в течение всей минеральной «жизни». Однако, до сих пор не появилось ни одного универсального метода, позволяющего получить исчерпывающую и полную информацию о минерале. Поэтому **актуально** развитие и комплексирование взаимодополняющих экспериментальных методов и методик, и теоретического обоснования, для расширения возможностей их использования. В диссертационной работе Д.А. Замятина использован комплекс электронно-зондового микроанализа, электронно-микроскопического метода, сопряженного с катодолюминесценцией и др., с использованием компьютерного моделирования точечных дефектов, для изучения структуры циркона и процесса его метамиктизации. Не менее **актуальным** в радиационной физике минералов является изучение взаимодействия ионизирующего излучения с природными минералами в их естественном залегании. Результаты исследования радиационно-стойких минералов, таких как циркон, проведенные в данной работе, имеют важное практическое применение не только для выявления условий образования и преобразования минерала, определения геологического возраста природных объектов, но и для прогнозирования и создания радиационно-стойких материалов с заданными свойствами. Таким образом, цель и задачи представленного диссертационного исследования являются **актуальными**.

**Основное содержание работы** соответствует поставленной цели и обозначенным для решения задачам исследований; изложено во введении, четырех главах и заключении. Общий объем диссертации составляет 188 страниц, включая 60 рисунков 16 таблиц и списка цитируемой литературы из 287 источников.

Во **Введении** отражены все требуемые аспекты работы: обоснованы актуальность, цель и задачи проведенного исследования, представлены научная новизна, практическое значение работы, используемые образцы минералов и методы их исследования, основные научные положения, выносимые автором на защиту, а также приведены данные об апробации и публикации основных результатов и выводов.

В **первой главе** приведен достаточно полный и критический обзор литературных данных по теме диссертационного исследования, представлены экспериментальные и теоретические данные по кристаллохимии и спектроскопии циркона, проанализированы современные представления об атомной структуре, химическом составе, структурных дефектах циркона, и обоснованы актуальность, цель и задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена детальному рассмотрению различных применяемых, усовершенствованных и апробированных методов и методик анализа текстуры, состава и структурного состояния циркона и обоснованию применения нового комплекса локальных химических и структурно-чувствительных методов: определение элементного состава и регистрация электронных и катодолюминесцентных изображений циркона на электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе, методик определения

катионного и анионного состава, оценки содержания воды, полученной радиационной дозы, структурного состояния по форме линии  $\text{Si } K_{\beta}$ , JPD-методики анализа текстуры природных зерен циркона, а также методик рамановской (фотолюминесцентной) микроспектроскопии и дифракции отраженных электронов.

В результате тщательного подбора режимов проведения экспериментальных исследований, подбора образцов, коррекции наложений характеристических линий при определении концентраций U, Th, Pb в цирконах методом рентгеноспектрального микроанализа, автору удалось показать, что с увеличением степени разупорядочения структуры циркона увеличивается сдвиг в область низких энергий линии  $\text{Si } K_{\beta}$  рентгеновского эмиссионного спектра (причем наибольший сдвиг наблюдается в гидратированных зонах) и предложить использовать параметры формы линии  $\text{Si } K_{\beta}$  для характеристики структурного состояния (степени неупорядоченности структуры) циркона. Увеличение ширины рамановских линий также обусловлено увеличением степени искажения ближнего порядка, в частности, уширение линии  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  связывается с вариацией длин связей в  $\text{SiO}_4$ -тетраэдрах, находящихся вблизи дефекта.

Используя совместный анализ изображений, полученных с помощью дифракции отраженных электронов и катодолюминесценции, автор убедительно обосновал применимость предложенного подхода для изучения микроструктуры циркона и возможность получения карт распределения элементов и эффективной визуализации других изображений зерен циркона для изучения его текстуры, количественного анализа карт зональности с количественной оценкой соотношения площадей метамиктных и кристаллических зон.

Полученные результаты в этой главе являются существенными, поскольку легли в основу экспериментальных исследований, результаты которых приведены в последующих главах, и позволили выполнить все задачи диссертационного исследования.

Представленные в данной главе результаты экспериментальных исследований, выявленные закономерности и выводы *доказывают первое защищаемое положение*.

В третьей главе представлены результаты атомистического моделирования собственных и примесных изоморфных дефектов циркона в результате радиационного автооблучения циркона и образования твердых растворов на его основе. Проведено построение моделей ближнего порядка радиационно- и химически разупорядоченного циркона, определение атомной структуры и энергии образования радиационных и примесных дефектов в цирконе. Показано, что структура ближнего порядка радиационных дефектов, возникающих при воздействии высокоэнергетических альфа-частиц на решетку циркона, определяется преимущественно образованием моно- и дивакансий анионов кислорода и катионов циркония. Полимеризация кремнекислородной сетки происходит также и при создании точечных вакансионных дефектов, в основном в анионной подрешетке, за счет альфа частиц. Определены средние структурные параметры ближнего порядка в твердых растворах замещения циркон-коффинит  $(\text{Zr}_{1-x}\text{U}_x)\text{SiO}_4$ ; показано, что в зависимости от содержания Zr, анизотропно изменяются межатомные расстояния катион-кислород. Исходя из сопоставления расчетных и экспериментальных данных, автором предложено количественно оценивать степень разупорядочения структуры циркона за счет радиационных и примесных дефектов на основе параметров разброса длин связей кремний-кислород в дефектных областях, являющихся причиной неоднородного уширения спектральных характеристик, т.к. наибольшее влияние на разброс параметров ближнего порядка и ширину рамановской линии оказывают парные анион-катионные вакансии и дивакансии кислорода.

Приведённые в третьей главе результаты *подтверждают второе защищаемое положение*.

В четвертой главе представлены оригинальные результаты экспериментальных исследований локального состава, структурного состояния, свойств и текстуры образцов зёрен циркона, отобранных из различных уральских и зарубежных месторождений,

различающихся по степени разупорядочения структуры (от кристаллического до полностью аморфного); по содержанию урана и других элементов, по возрасту (от триаса до протерозоя), а также по размеру и типу текстур, условиям образования (магматические и метаморфические). Для этого использованы усовершенствованные экспериментальные и вычислительные методы и методики, представленные в предыдущих главах диссертации.

На основе анализа текстуры с применением JPD-методики, BSE- и CL-изображений химического состава и карты распределения элементов автору работы удалось выявить зоны неоднородности в исследуемых кристаллах циркона, в том числе, с повышенным содержанием урана. Благодаря цветовой визуализации изображений в этих зонах отчетливо выявляются бесцветные фрагменты кристалла, которые автор относит к высококристаллической низкопримесной цирконовой матрице, а также участки кристалла, характеризующиеся большей степенью радиационного разупорядочения структуры, авторадационным повреждением минерала с образованием вакансионных дефектов. По содержанию U, Th, Pb в различных точках зерна циркона ZrC-67 построена карта распределения возраста («возрастная карта») коррелирующая с выявленными зонами структурной неупорядоченности; большой разброс значений возраста объясняется перераспределением U, Th, Pb, то есть нарушением U-Th-Pb-системы этих фрагментов кристалла в результате вторичных процессов растворения-осаждения с участием водного флюида. Возрастные данные использованы для оценки дозы Da автооблучения в различных зонах циркона ZrC-67 и установлено, что в наиболее нарушенных зонах полученные дозы вполне достаточны для полной аморфизации структуры.

Важным результатом для понимания природы процессов является то, что вторичные изменения под действием водного флюида значительно меняют текстуру, структурное состояние, химический и изотопный состав минерала, в том числе U-Th-Pb-систему, поэтому изменение U-Th-Pb – концентраций приводит к широким разбросам значений в определении возраста.

Д.А. Замятиным выполнен тщательный и аргументированный анализ полученных результатов, выявлены качественные закономерности и взаимосвязи структурной неупорядоченности цирконов с геологическим возрастом, влиянием на его достоверную оценку вторичных процессов; сделаны убедительные выводы, доказывающие **третье защищаемое положение**.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы, подтверждающие выполнение поставленных задач диссертационного исследования.

### **Научная новизна**

В работе представлен ряд новых и важных научных результатов, основными из которых являются следующие:

1. Предложена и впервые применена для исследования текстуры и структурного состояния циркона методика совместного анализа нескольких изображений зерен минерала на основе алгоритмов JPD-анализа, что позволило эффективно выявлять зоны структурной разупорядоченности (метамиктного состояния), образовавшиеся в результате радиационного автооблучения циркона, и количественно их оценивать.

2. Разработана оригинальная методика регистрации и анализа формы рентгеновского эмиссионного спектра Si  $K\beta$ , отличающегося для аморфного и кристаллического состояния циркона. Показано, что разупорядочение кристаллической структуры (метамиктизация) циркона определяется изменением структуры ближнего порядка за счет радиационных дефектов в его анионной подрешетке, возникающих при воздействии высокоэнергетических альфа-частиц на решетку циркона.

3. Проведено полуэмпирическое атомистическое моделирование структуры циркона, по результатам которого предсказана полимеризация кремнекислородных тетраэдров на начальных этапах образования дефектов при радиационном повреждении.

4. Установлена взаимосвязь степени метамиктности минерала-геохронометра циркона и его геологического возраста с учетом влияния изменения U-Th-Pb-системы в результате вторичных процессов.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что с помощью комплекса предложенных в работе методов и методик показана возможность качественной и количественной оценки степени метамиктности / кристалличности циркона различного генезиса, степени вторичных преобразований и наложенных процессов; оценке полученных радиационных доз автооблучения; изменения U-Th-Pb-системы в кристаллах циркона; определения геологического возраста и решения прочих геологических и минералогических задач. Разработанные и усовершенствованные, хорошо обоснованные в данной работе методы и методики исследования структурного разупорядочения минералов следует рекомендовать для использования в научно-исследовательских и аналитических лабораториях, а также внедрения в образовательный процесс университетской подготовки специалистов (магистров, аспирантов) по геологическим и материаловедческим направлениям.

**Достоверность и обоснованность** полученных в работе результатов и выводов определяется корректностью постановки задач, системным подходом к решению поставленных задач, и, главное, тщательным и детальным проведением экспериментальных исследований с использованием современной отечественной и зарубежной приборной базы и экспериментального оборудования, подбором оптимальных режимов измерения и параметров коррекции, использованием калибровок и стандартных образцов, а также, представительным объемом экспериментальных данных, полученных при проведении исследований взаимодополняющими методами и методиками с использованием современного программного обеспечения, получением результатов, не противоречащих физике исследуемых процессов и хорошо согласующихся с уже известными литературными данными (там, где таковые имеются).

**Основные результаты** диссертационного исследования обсуждались на 10 международных и на 20 Всероссийских научных конференциях семинарах и симпозиумах: опубликованы в 43 работах, из них 13 статей, в том числе 5 в журналах (например, Доклады РАН) из перечня ВАК и индексируемых в WoS, Scopus, РИНЦ.

Диссертационная работа Д.А. Замятина выполнена на достаточно высоком научном уровне; состоит из последовательных, логически связанных между собой этапов изучения проблемы: от литературного до выводов, сделанных на основе аргументированного анализа результатов экспериментальных исследований. В работе представлен большой объем экспериментальных данных, полученные результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа хорошо структурирована, сочетает лаконичность и ясность изложения материала. Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию и адекватно отражает выводы и положения, выносимые на защиту.

По работе Д.А. Замятина есть несколько замечаний, не влияющих на высокую положительную оценку основных теоретически и практически значимых результатов диссертации:

1. В работе не приведены сведения о количественной оценке степени кристалличности структуры «слабо-, средне-, и сильно поврежденного» циркона, исследуемого в работе, хотя бы на уровне соотношения аморфной (метамиктной) и кристаллической фазы.

2. К сожалению, не приведены количественные оценки степени структурного беспорядка, создаваемого радиационным и химическим факторами. Уместно было бы

привести сравнительные данные по разбросу параметров ближнего порядка и изменением ширины рамановской линии, характеризующий структурное разупорядочение, обусловленное радиационным образованием анион-катионных вакансий и дивакансий кислорода.

3. В работе имеются незначительные, но досадные, орфографические и редакторские погрешности, в том числе, мелкий шрифт написанной диссертации.

### **Заключение.**

В диссертационной работе Д.А. Замятина предложен уникальный комплекс микронзондового исследования минералов, где на примере минерала-геохронометра циркона проведена качественная и количественная оценка разупорядочения кристаллической структуры минерала под действием автооблучения, геологического возраста и изменения свойств и структуры минерала в результате вторичных процессов, что является существенным вкладом в решение задач минералогии.

Считаю, что диссертационная работа **ЗАМЯТИНА Дмитрия Александровича**, представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - «минералогия, кристаллография», представляет собой завершённое научное исследование и соответствует всем требованиям п. 9, абзац 2 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 23.09.2013 № 842, в редакции от 02.08.2016).

Считаю, что автор диссертационной работы **ЗАМЯТИН Дмитрий Александрович**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - «минералогия, кристаллография».

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры «Геологии и разработки  
нефтяных месторождений»  
Института природных ресурсов  
Федерального государственного  
автономного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»

Коровкин Михаил Владимирович  
13 сентября 2017 г.

634050, г. Томск, пр. Ленина 30, ТПУ  
e-mail: [mvk@tpu.ru](mailto:mvk@tpu.ru)  
Phone: +7-(382-2) 707-777, доб. 2941  
+7-9039514560.

Подпись профессора Коровкина М.В.. удостоверяю  
Учёный секретарь Учёного Совета  
Национального исследовательского  
Томского политехнического университета



  
О.А.Ананьева