

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Бронзовой Юлии Михайловны на тему: «Изоморфизм, структурные деформации и оптические аномалии Li-содержащих турмалинов», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация посвящена кристаллохимическому изучению литий-содержащих турмалинов. Турмалин устойчив в широком диапазоне температур и давлений и используется в качестве индикатора условий образования горных пород. Специфические физические свойства турмалина (пьезоэлектрические, пироэлектрические, «диодный» эффект теплопроводности) находят применение в технике, а прозрачные окрашенные разновидности в ювелирном деле. Однако, несмотря на достаточно хорошую изученность структуры турмалина, связь его физических свойств с химическим составом и дефектностью кристаллов до сих пор охарактеризована недостаточно. Природа аномальной двуосности турмалинов дискуссионна. Перечисленное определяет актуальность исследований, цель которых – расширение представлений о минералогии, кристаллохимии и аномальным оптическим свойствам Li-содержащих турмалинов.

В основе работы лежит коллекция цветных турмалинов из двух крупных пегматитовых провинций – Восточно-Памирской и Центрально-Забайкальской, предоставленные соискательнице коллегами.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и 5 приложений. Общий объем диссертации 134 страницы текста, в том числе 32 рисунка, 42 таблицы и список библиографических ссылок из 115 наименований.

Формулировка цели и задач, по мнению рецензента, содержит не совсем корректные понятия «минералогия турмалина» и «минеральный состав турмалина». Более адекватно мысль диссертанта была бы отражена понятиями «минеральные ассоциации турмалина» и «уточнение видовой принадлежности турмалина из изученных ассоциаций».

Научная новизна заключается в выявлении особенностей упорядочения катионов и анионных группировок в Li-содержащих турмалинах в зависимости от химического состава, влиянии этого процесса на симметричные свойства структуры и определение причин аномальной двуосности турмалина. В формулировках научной новизны и далее по тексту термин «химическая деформация» требует уточнения.

Основная заслуга диссертанта состоит в скрупулезном обосновании существующей номенклатуры надгруппы турмалина и создании теоретической базы для открытия новых минеральных видов в этой надгруппе. Научно значимым являются результаты изучения состава и структур редких Li-содержащих кальциевых турмалинов из скаполит-содержащих пегматитов Сангилены и выявление кристаллохимических особенностей аномально двуосных турмалинов.

Практическая значимость состоит в пополнении структурной базы данных, которая может быть использована для совершенствования номенклатуры надгруппы турмалина.

Общее замечание к защищаемым положениям – их слишком много (пять). Выводы, полученные в результате исследования распределения  $(OH)^-$  и  $F^-$ , можно было бы объединить в одно защищаемое положение и таким образом сократить их количество и сделать их более ёмкими.

Защищаемое положение 1 в части химической зональности турмалина довольно тривиально, но для конкретных пегматитовых жил со скаполитом (Сангиленсколе поле), выявленные закономерности до сих пор не были описаны. Утверждение о «смене химической обстановки» в ходе минералообразования следовало бы расшифровать, т.к. изменения среды минералообразования в природных системах могут вызываться как сменой РТ условий в ходе постепенного остывания, так и изменением концентраций химических элементов в циркулирующем флюиде, или и тем и другим одновременно.

Защищаемые положения 2 и 3 достаточно обоснованы результатами определения состава и уточнения структур турмалинов, однако, насколько эти закономерности связаны с конкретными образцами и жильными телами или являются общими для всех турмалинов, однозначно сказать нельзя.

Защищаемое положение 4 объясняет появление аномальной двуосности понижением симметрии турмалина в результате упорядочения лития и алюминия в октаэдрах. Доказательства логичны и достаточны.

Защищаемое положение 5 обосновывается анализом корреляционных зависимостей между структурными параметрами и химическим составом турмалина.

Можно констатировать, что выводы, вынесенные в защищаемые положения, достаточно обоснованы и нашли отражение в публикациях автора.

Основным недостатком работы является ее оторванность от геологии. Диссертацию очень сложно рассматривать в рамках наук о Земле: геологические и геохимические особенности пегматитовых жил, из которых происходят изученные турмалины, минеральные ассоциации турмалинов описаны с разной степенью детальности для разных районов. Фотографии природных образцов практически отсутствуют. Поэтому при решении поставленных кристаллохимических задач не было оценено влияние условий образования турмалина на его структурную упорядоченность и все выводы работы, по сути, ограничились поиском связей между химическим составом и особенностями кристаллической структуры. В сущности, приведенные компилированные геологические описания для целей диссертации вообще не были нужны. Тем более, что автор сама не участвовала в полевых работах и ее представления о геологических условиях нахождения турмалина достаточно поверхностны. Например, автор утверждает (стр. 4), что Li-содержащие турмалины встречаются «наиболее часто в эндогенных месторождениях». А в каких еще месторождениях встречаются Li-содержащие турмалины? В экзогенных? Описание собственно изученных турмалинов неравноценно. Например, для турмалинов Забайкалья проведен анализ зависимости цвета от химического состава, чего не было сделано для турмалинов из других регионов. Интересным, но никак не обсуждаемым фактом является присутствие скаполита в одной из изученных ассоциаций. Для понимания геологического положения турмалина следовало бы более глубоко изучить опубликованную литературу. Например, геологическое строение миаролитовых пегматитов Памира описано Э.А. Дмитриевым, В.Д.Дусматовым, А.К. Литвиненко. Публикации этих специалистов не учтены.

Более частные замечания.

В работе подробно описываются химический состав, варианты расчета кристаллохимических формул и структуры изученных турмалинов. Результатом этих

рассуждений на стр. 20 указано достижение хорошего соответствия между формулами, полученными при пересчете на основе структурных данных и микрозондовых анализов. Автор специально указывает, что попытки определения содержаний лития и бора химическими методами не были успешными. Эти сложности известны давно, а опыт химического определения легких элементов, таких как бор и литий, к сожалению, во многом утрачен. Однако, данных для того, чтобы оценить уровень воспроизводимости и правильности химических определений, например – указаний о том, какие использованы стандарты, входят ли данные элементы в область аккредитации лабораторий, нет. Наилучшие результаты при расчетах кристаллохимических формул были получены на основании данных монокристалльной съемки, т.е. – математическим путем. На основании этих данных установлено, в том числе, что в  $Y\text{O}_6$  октаэдрах литий замещает алюминий, но ведь это замещение считается типичным для турмалина и описано в более ранних работах.

Зональные кристаллы Сангилена отличаются от более часто встречающихся тем, что темно-зеленая зона в них более поздняя, чем слабо окрашенная. Однако, называть такую ситуацию уникальной не вполне корректно, т.к. известные турмалины с Эльбы «голова мавра» имеют сходную зональность – темная зона более поздняя. Обсуждения конкретных условий образования таких зональных турмалинов и каких-либо сопоставлений с зональными турмалинами из других объектов в диссертации нет.

Выводы в заключительных замечаниях раздела 3.4 относительно условий формирования желтого незонального турмалина из расплава в ранне-магматическую стадию никак в работе не обсуждаются и не доказываются.

Автор связывает аномальную двуосность с напряжениями структуры, вызванными гетерометрией решетки в различных секторах роста, отличающихся разным химическим составом. Однако, эти различия не проиллюстрированы никак, кроме весьма поверхностного текстового описания состава и таблиц с микрозондовыми определениями в точках. Как правило, в оптически-неоднородных турмалинах границы между секторами роста видны по изменению цвета, а также очень хорошо отражаются на BSE фотографиях, не говоря уже о картах распределения элементов, которые также можно было получить при помощи СЭМ. Почему при столь тщательном подходе к измерениям угла оптических осей не были получены карты распределения элементов?

Не всегда ясно, по каким именно данным были рассчитаны формулы турмалина и насколько формулы, рассчитанные по данным структурных исследований, микрозонда и химического анализа различаются между собой. В диссертации этот момент обсуждается в нескольких разделах, но в каждом конкретном случае ясности нет. К сожалению, при достаточно широком сравнении результатов определения химического состава турмалина различными методами автор не рассмотрела источники ошибок и воспроизводимость анализов. Если бы это было последовательно показано в диссертации, то такая методическая работа нашла бы важное практическое применение.

В работе использована математическая статистика, но причины выбора в разных случаях расчета парных коэффициентов корреляции и квадрата парных коэффициентов корреляции (коэффициента детерминации) между данными химического состава и структурными параметрами не пояснены, что вызывает вопрос, насколько правомерно использование разных статистических параметров для объяснения этих связей.

В диссертации присутствуют шероховатости в терминологии. Например, шестерное кольцо может быть только островным, при полимеризации оно превращается в шестерной мотив.

Трудно согласиться с тем, что первая классификация турмалинов была предложена Ф.Хоторном в 1999г. (стр. 10), т.к. группа турмалина была классифицирована много раньше, а указанный автор внес в номенклатуру важные уточнения.

Термин «термальная антиклиналь» в контексте диссертации неприменим. Чем, по мнению автора, «термальная» антиклиналь отличается от простой антиклинали?

Термин «изменение химических условий» слишком общий, следовало бы раскрыть, что именно автор имеет в виду. В частности, этот термин употребляется для описания зональных кристаллов турмалина Сангилена.

Термин «расщепление кристаллохимической позиции» не вполне корректен, расщепляться могут отражения на рентгенограммах, полосы поглощения/пропускания на оптических спектрах и т.п. Более того, расщепление трехкратной анионной позиции W на две следовало бы обозначать не как расщепление, а как вырождение.

Словосочетание «среднее тетраэдрическое расстояние» некорректно, если имеется в виду среднее расстояние между кислородом и катионом в позиции T.

Фраза «Наиболее сильные корреляции выявлены с длиной общего ребра между YO<sub>6</sub> и ZO<sub>6</sub> – октаэдрами O<sub>3</sub>-O<sub>6</sub> (рисунок 24 в), а также с длиной связи Y-O<sub>6</sub> (рисунок 24 б), т.е. с кислородом, который является общей вершиной Y, Z и T – полиэдров» (стр. 84), нуждается в пояснении, что же коррелирует с указанными расстояниями.

Оформление работы:

Цветные фотографии изученных турмалинов весьма украсили бы диссертацию.

При обсуждении минального состава турмалина не были использованы способы графического изображения.

Рисунки, отсканированные из ранних публикаций, нужно было бы перерисовать, желательно в цвете, либо использовать более поздние публикации или опубликованную Государственную геологическую карту.

К рис. 3 следовало бы приложить легенду.

На рис. 4 не указан автор приведенной схемы.

Рис. 12. Черно-белый рисунок демонстрирует, согласно подписи, полихромный турмалин. Нельзя ли было сделать рисунок цветным? Кроме того, на рисунке отсутствует масштаб.

В тексте присутствуют орфографические ошибки, в том числе в геологических терминах – кровля гранитного массива провИсает, а не провЕсает, из этого термин провИс (а не провЕс, как у автора), двупОлвошпатовые граниты (а не двупАлевошпатовые, как у автора).

Одним из существенных «технических» недостатков работы является многословие. Формулы турмалина достаточно громоздки и любая попытка графического изображения привела бы к лучшему пониманию мыслей автора, чем их описание в тексте.

По мнению рецензента, рассуждениям о номенклатуре, способах пересчета минальных формул и вообще обсуждениям сугубо формальных вопросов в диссертации посвящено очень много места. В ряде случаев точность определения тех или иных параметров ниже, чем цифры, необходимые для отнесения турмалина к тому или иному минеральному виду.

Однако, несмотря на замечания, учитывая вклад автора в формирование обоснования для дальнейшего совершенствования номенклатуры надгруппы турмалина, результаты изучения аномальной двуосности турмалина и детальный анализ инфракрасных спектров в водной области с попыткой математического моделирования, считаю что диссертация Бронзовой Юлии Михайловны на тему: «Изоморфизм, структурные деформации и оптические аномалии Li-содержащих турмалинов», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Бронзова Юлия Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Доктор геолого-минералогических наук,

доцент, заместитель директора по научным вопросам

Южно-Уральского федерального научного центра

минералогии и геоэкологии Уральского отделения

русской академии наук.



Белогуб

Елена Витальевна

Научная специальность по защищенной диссертации:

25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Адрес: 456317, Россия, Челябинская обл., г. Миасс,

территория Ильменский заповедник.

Контактный телефон: +7(3513)298098\*202

e-mail: belogub@mineralogy.ru

02 мая 2023 г.

*Подпись заверено:*

*Главной службой  
по кадрам*



*Тел Чернышова Г.Н.*