

О Т З Ы В

официального оппонента, д.г.-м.н. Смирнова Сергея Захаровича на диссертацию Гаврильчик Александры Константиновны на тему: «Редкоэлементный состав цветowych разновидностей берилла как индикатор генетического типа его месторождений», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

1. Актуальность темы диссертации

Диссертация посвящена изучению геохимических особенностей кристаллов берилла, имеющих различную окраску и генезис. Прецизионным методом вторично-ионной масс-спектрометрии определялись концентрации большого количества редких и рассеянных элементов, многие из которых имеют типоморфное значение. Подобных данных еще очень мало, и они крайне необходимы для решения широкого круга проблем от решения вопросов, связанных с прогнозом перспектив разных территорий на бериллиевое сырье, до определения источника и происхождения ювелирных разновидностей берилла. Таким образом, тематика исследования и его результаты являются актуальными.

2. Научная новизна диссертации

В диссертации содержится большой массив геохимических данных, полученных в рамках единой методической процедуры с высокой точностью и низкими пределами чувствительности. Этот массив расширяет представления о составе берилла различного происхождения и является хорошей основой для широкого круга теоретических исследований по кристаллохимии берилла и генетической минералогии. Надежные сведения о содержании некоторых элементов и компонентов были получены впервые для такого разнообразия бериллов различного происхождения.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Данные получены на современном оборудовании по передовой методике анализа минералов. Результаты исследования опубликованы в авторитетных научных изданиях.

На защиту в работе выносятся три положения:

Геохимическая неоднородность кристаллов зеленого берилла и аквамарина, в результате проявленной секториальности выражается в преимущественном накоплении Li и Cl в пирамидах роста граней пинакоида {0001}, Fe, Ga и Cs – в пирамидах роста граней призмы {10 $\bar{1}$ 0}.

Аквамарин из пегматитов отличается от аквамарина из оловоносных грейзенов повышенным содержанием Mg, Ti, Mn, V, Cr, Li, Na, K, Rb, Cl, H₂O и пониженным содержанием F.

ОТЗЫВ

Воробьевит из даек незональных пегматитов отличается от воробьевита из зональных пегматитов пониженным содержанием Cs, Li, Rb, Cl и повышенным – воды, что связано с меньшей степенью обогащения расплава несовместимыми элементами.

В целом защищаемые положения обоснованы фактическим материалом, полученным в ходе диссертационного исследования. Однако есть ряд замечаний, которые будут изложены в пункте 7.

4. Научные результаты, их ценность

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 печатных работах, в том числе в 1 статье - в издании из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук. Три статьи опубликованы в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus, WoS).

Ценность представленных результатов заключается в их высоком качестве и возможности дальнейшего их использования в исследованиях по широкому кругу вопросов минералогии и геохимии.

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

В работе получен большой массив высококачественных данных по содержаниям редких и рассеянных элементов в берилле различной окраски и различного происхождения. Он позволяет расширить существующие представления по кристаллохимии и типохимизму берилла, геохимии бериллиевых месторождений различных генетических типов.

В практическом плане массив данных и результаты его статистической обработки могут быть использованы для разработки методов определения происхождения ювелирного сырья, ограненных вставок, музейных и коллекционных образцов, содержащих различные разновидности берилла.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты проведенного исследования могут быть использованы для решения вопросов, связанных с определением происхождения предметов из коллекций ювелирных изделий и минералогических образцов в музеях г. Санкт-Петербурга. Результаты могут быть внедрены в любые организации, занимающиеся криминалистикой, экспертной и оценочной деятельностью. Рекомендуются продолжение исследования в научных коллективах, занимающихся редкометальной минералогией в организациях, подведомственных Минобрнауки РФ и Федерального агентства по недропользованию «Роснедра».

7. Замечания и вопросы по работе

По мере прочтения работы возник ряд замечаний и комментариев.

Главы 1 и 2 представляют общую информацию о берилле и генетических типах его месторождений, основанную на анализе существующей научной литературы. Следует заметить, что автор очень подробно рассматривает различные вопросы кристаллического строения

берилла, особенностей его изоморфных замещений, состава различных разновидностей, особенностей генезиса берилла и его парагенетических ассоциаций. Список литературы содержит 230 наименований, включая работы самого соискателя.

В качестве замечания можно отметить некоторую поверхностность изложения материала. При рассмотрении схем изоморфизма утверждается, что натрий входит в канал для компенсации заряда наряду с цезием при «существенном «разбавлении» Ве-тетраэдров литием». Щелочной ион играет роль компенсатора заряда и входит в канал при любом замещении бериллия на литий. Слово «разбавление» здесь неуместно. В контексте этого рассуждения было бы интересно разобрать причины различного соотношения щелочных металлов в каналах, но автор не уделяет этому внимания. К сожалению в этом разделе не рассмотрены вопросы типоморфизма и типохимизма берилла, несмотря на то, что на эту тему есть достаточно много исследований, некоторые цитируются автором в других контекстах.

Описывая трудности определения воды, автор начинает рассмотрение с метода LA-ICP-MS, которым определить содержание воды невозможно. Не совсем понятно почему критикуется метод ИК спектроскопии. Пробоподготовка для решения задач, стоявших перед автором не такая уж и сложная, если ориентироваться на ИК спектроскопию с разложением Фурье. Но для определения высоких концентраций воды, таких как у автора, этот метод вероятно может быть даже более эффективным, чем вторично-ионная масс-спектрометрия.

Не очень понятно, какие минералы автор называет глиноземистым членами группы берилла на стр. 14.

Существенное нарекание вызывает использование цветовой номенклатуры во всей работе. Это один из ключевых моментов исследования, что отражено даже в названии работы. Следовало строже подойти к определению цвета и применить одну из общепринятых систем цветовых номенклатур. Так как автор делает особый акцент на применение результатов в геммологии, можно было принять номенклатуру, основанную на системе А. Манселла <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/munsell-system> На мой взгляд в такой работе недопустимо использование бытовых терминов для описания цвета, например, «прозрачный голубой», также, как и использование устаревших, вышедших из употребления названий цветных разновидностей, таких как гешенит. Здесь же цвет аквамарина указан как «голубовато-зеленый», что характерно для изумруда, в то время как цвет аквамарина описывается обычно как «сине-зеленый» или «зелено-синий». Неправильно утверждать, что присутствие в берилле ионов Fe^{3+} окрашивает аквамарин в желтый цвет (стр. 17).

В главе 3 подробно описывается методика исследований. Описание содержит необходимые подробности анализа и учета полиатомных наложений. Вероятно, опечаткой является то, что для обоих протоколов использовался первичный пучок ионов кислорода. Обычно для анализа легких элементов используется первичный пучок ионов Cs. Непонятно как определялась концентрация Si, который использовался в качестве внутреннего стандарта. В двух

соседних абзацах на стр. 51 приводятся сильно различающиеся оценки погрешности: 7% в предпоследнем абзаце раздела 3.1. и 10 и 20% - в последнем. Совершенно напрасно автор не использовала рентгено-спектральный микроанализ в паре с вторично-ионной масс-спектрометрией.

Глава 4 является основной в диссертации и посвящена геохимии берилла. Она основывается на данных о концентрациях большого количества элементов и воды в берилле. Проанализировано 108 образцов, на которых проведено 506 локальных анализов. Используемая коллекция представляет образцы берилла из всех наиболее распространенных генетических типов минеральных ассоциаций, содержащих берилл. Подробное описание образцов приведено в таблице в Приложении Б. Коллекция без сомнения уникальна и, судя по описаниям, в ней есть образцы, отобранные более 100 лет назад и получить дубликаты которых на сегодняшний день невозможно. Вызывает удивление то, что в таблице используется классификация пегматитов, разработанная коллективом под руководством Б.М. Шакина (ИГХ СО РАН, г. Иркутск), но при этом в главе 2, где рассматриваются разные классификации пегматитов, ей внимание не уделено.

Данные всех анализов приведены в виде таблиц в Приложении В. Следует заметить, что для всех образцов следовало привести состав берилла по главным компонентам, который мог быть получен ординарным рентгено-спектральным микроанализом. Также вызывает удивление отсутствие данных по содержаниям бериллия, который легко определяется методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

В начале главы автор уделит внимание обзору литературы, посвященному зонально-секториальному строению берилла и особенностям распределения примесных элементов между секторами роста разных простых форм. Однако вместо того, чтобы попытаться визуализировать ростовую зональность оптическими методами и провести ее детальный анализ, автор просто приняла упрощенную схему, предложенную в различных работах, а границы между секторами выделила по изменению концентраций отдельных элементов. Здесь можно возразить, что в конкретном сечении наблюдаемые вариации могут быть связаны как с пересечением границ секторов роста, так и с зональным характером распределения примеси в пределах одного сектора. Этот вопрос в диссертации не рассматривается и вывод о влиянии секториальности на распределение некоторых элементов выглядят недостаточно обоснованными.

В поиске закономерностей распределения примесей между секторами роста, при условии, что сектора в изученных образцах визуализированы оптически, автору мог бы помочь факторный анализ, который она использовала в своей работе. Но, по непонятной причине, этого также не было сделано.

Недостатком главы является также отсутствие подробного анализа минерального парагенезиса изученных образцов. Судя по описаниям в Приложении Б, многие кристаллы были взяты из полиминеральных образцов. Знание состава ассоциирующих с бериллом минералов

позволило бы обсудить возможные причины обогащения его одними элементами и обеднения другими. Кроме ассоциирующих минералов можно было изучить подробно минеральные включения в исследуемых бериллах, которые также несут ценную информацию о геохимии их парагенезисов. Автор почему-то уделила внимание только газовой-жидким включениям, которые также не изучались подробно и в дальнейших обсуждениях не рассматриваются.

Автор подробно описывает характер изменения концентраций некоторых элементов по профилям, проведенным через центральные и внешние части кристаллов. Здесь также есть замечание, что элементы надо было разделить на группы по кристаллохимическим и типохимическим признакам, что позволило бы сделать обобщения с генетической или кристаллохимической интерпретацией. Но автор ограничилась тем, что выделила группы элементов по неким общим геохимическим характеристикам: переходные металлы, летучие компоненты и крупно-ионные литофильные. В последние непонятно почему попали Ca, Na и Li. В каждом случае примесные элементы вели себя по-разному, что очень затрудняло восприятие первичной информации. Совершенно очевидно, что у кристаллов, содержащих обильные включения, вариации содержаний отдельных элементов, например, Na и Cl, отражали именно контаминацию веществом включений, а не кристаллохимические или типохимические особенности берилла.

В конце описательной части формулируется первое защищаемое положение диссертации о связи распределения примесей с зонально-секториальным строением. К замечанию об обосновании особенностей этого строения здесь следует добавить, что непонятна причина, по которой автор остановился лишь на 5 элементах, в то время как зональность выявлена для гораздо большего их количества. Положение не выглядит универсальным, так как на рис. 4.1.24 видно, что для хлора и лития в центральных частях кристаллов наблюдается как тенденция к обогащению (SG-2), так и к обеднению (25).

Во второй части главы 4 рассматриваются геохимические особенности цветных разновидностей берилла, изученных в данной работе. Это самая интересная часть работы. Здесь производится сопоставление содержаний примесных элементов для берилла разной окраски и сопоставляются составы одинаковых цветных разновидностей из разных месторождений. Приводятся бинарные вариационные диаграммы. Содержание главы позволяет увидеть общие закономерности вариаций состава изученных кристаллов. Из приведенных данных видно, что по вариациям отдельных элементов можно не только различать собственно цветные разновидности, но и идентифицировать их источник и происхождение. Таким образом, эта часть диссертации очевидно показывает, что ряд элементов и их соотношения обладают типохимическими свойствами. В этом отношении очень удачно выглядит сравнительный анализ, приведенный на рис. 4.2.14, 4.2.29, 4.2.35, 4.2.36, 4.2.48 и 4.2.49.

К сожалению, автор совершенно необоснованно объединила все зеленые бериллы, совершенно различного генезиса в одну группу. Это большое упущение. Даже на приведенных

диаграммах очевидно, что они обладают очень контрастными составами и следует разделять их даже в пределах одного региона или месторождения. На основании анализа богатейшего фактического материала можно было бы сделать вывод о совместном влиянии Fe, Cr и V на окраску берилла и вывести пороговые соотношения хромофоров, начиная с которых бериллы приобретают окраску, соответствующую каждой зеленой разновидности. Но этого сделано не было.

Очень интересными выглядят результаты определения содержаний воды в бериллах различного происхождения, приведенные в диссертации. Изученные бериллы продемонстрировали большой разброс значений и создается впечатление, что их вариации могут иметь причины, кроющиеся в генезисе. Следует заметить, что калибровка использованного в работе прибора не распространяется в область высоких содержаний воды. Автору следовало заверить полученные величины другим методом. Например, методом ИК или КР спектроскопии. Оба метода дают возможность количественного определения воды в берилле. Кроме этого можно было бы установить, как варьируют в зависимости от состава соотношения воды I и II типов. Такие данные, полученные на подобном обширном материале в рамках единой методики, в литературе мне не известны и могли бы внести существенный вклад в развитие представлений о кристаллохимии берилла.

В конце 4 главы приводятся результаты статистической обработки полученных данных методами факторного анализа. В результате определения главных компонент удалось выделить группы элементов и кластеризовать поля составов бериллов с разной окраской. Полученная информация могла бы быть использована для решения широкого круга задач. К сожалению, автор ограничился только генетической характеристикой выделенных кластеров. Сделанные выводы не выглядят достаточно обоснованными, так как никаких детальных сведений о происхождении изученных бериллов у автора не было, а имеющаяся информация о происхождении изученных кристаллов чересчур поверхностна.

В заключении к главе 4 формулируются все защищаемые положения и делаются дополнительные выводы.

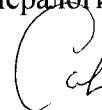
8. Заключение по диссертации

Диссертация Гаврильчик Александры Константиновны, представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, является законченным научным трудом и содержит принципиально новую информацию о составах кристаллов берилла, имеющих различную окраску и происхождение. Сделанные многочисленные замечания обусловлены сложностью решаемой задачи и обилием рассматриваемых параметров. В результате получен уникальный массив данных, работа с которым имеет перспективу развития и открытия новых закономерностей химизма берилла и

изоструктурных с ним минералов. Таким образом, полученные Гаврильчик Александрой Константиновной результаты являются существенным вкладом в развитие представлений о геохимии берилла и процессов его образования.

Диссертация Гаврильчик Александры Константиновны, полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-Петербургского горного университета Екатерины II от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор **Гаврильчик Александра Константиновна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Официальный оппонент
заместитель директора по научной работе
доктор геолого-минералогических наук



Смирнов Сергей Захарович

20.03.2025



Подпись, ФИО оппонента заверяю

 *В.В. Шитова*
Зав. кафедрой

Сведения об официальном оппоненте:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

Почтовый адрес: 630090 г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, д.3

Официальный сайт в сети Интернет: <https://www.igm.nsc.ru/>

эл. почта: ssmr@igm.nsc.ru телефон: +7 (383) 373-05-26