

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Галускина Евгения Вадимовича на диссертацию *Бронзовой Юлии Михайловны* на тему:

«Изоморфизм, структурные деформации и оптические аномалии Li-содержащих турмалинов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография.

Представленная к защите диссертационная работа была реализована соискателем Бронзовой Юлией Михайловной в Санкт-Петербургском Государственном Университете. Тема диссертации хорошо вписывается в современные тренды развития минералогии и касается одной из наиболее исследуемых в последнее время групп минералов – надгруппы турмалина, в которой выделяется около 40 минеральных видов и которая имеет большой потенциал в открытии новых минералов. Последнее находит подтверждение в представленной к защите работе.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и 5 приложений. Общий объем диссертации 134 страниц текста, в том числе 32 рисунка, 42 таблицы и список библиографических ссылок из 115 наименований. По теме диссертации опубликовано 7 статей, в двух из которых Бронзова Ю.М. является первым автором:

1. *Бронзова Ю.М.* Оптические аномалии в природных кристаллах турмалина // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 7. Геология. География. 2005. № 2. С. 98-99.
2. Кузнецова Л.Г., Золотарев А.А., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., *Бронзова Ю.М.*, Spratte J., Ertl A. Химический состав и видовая принадлежность турмалинов из редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува) // ЗРМО. 2011. Т. 140 (№ 1). С. 102-116.
3. Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Золотарев А.А., *Бронзова Ю.М.*, Баннова И.И. Уточнение кристаллических структур трех фторсодержащих эльбаитов // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 981-988.
4. Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Кузнецова Л.Г., Баннова И.И., *Бронзова Ю.М.* Уточнение кристаллической структуры литийсодержащего увита // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 227-231.
5. Рождественская И.В., *Бронзова Ю.М.*, Франк-Каменецкая О.В., Золотарев А.А., Кузнецова Л.Г., Баннова И.И. Уточнение кристаллической структуры кальций-литий-алюминиевого турмалина из пегматитовой жилы Сангиленского нагорья (Тува) // Кристаллография. 2008. Т. 53 (№ 2). С. 250-254.
6. *Bronzova Y.*, Babushkina M., Frank-Kamenetskaya O., Vereshchagin O., Rozhdestvenskaya I., Zolotarev A. Short-range order in Li–Al - tourmalines: IR - spectroscopy, X-ray single crystal diffraction analysis and a bond - valence theory approach // Physics and Chemistry of Minerals. 2019. Vol. 46 (№ 9). P. 815-825.
7. Shtukenberg A.G., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., *Bronzova J.M.*, Euler H., Kirfel A., Bannova I.I., and Zolotarev A.A. Symmetry and crystal structure of biaxial elbaite-liddicoatite tourmaline from the Transbaikalia region, Russia // American Mineralogist. 2007. Vol. 92. P. 675–686.

Работа представлена в двух языках (русский и английский) и неплохо написана, но содержит значительное количество мелких технических неточностей и невысокого качества графику (например, некорректное цитирование авторов литературных источников на стр. 4, здесь же необоснованное использование множественного числа (эльбаиты, фторэльбаиты, даррелгенрииты, фторлиддиокотиты) для обозначения минеральных видов; низкое качество Рис. 12 и т.п.).

Во введении автор подчеркивает актуальность проблемы, описывает цели и задачи работы, объекты и методы исследований, а также представляет защищаемые положения. Я считаю, что уровень научной важности этой работы в области фундаментальной минералогии подчеркивается тем, что в течении последних нескольких лет было описано 7 новых минеральных видов в надгруппе турмалина, в которой на сегодняшний день насчитывается 40 минералов (автор в тексте подчеркивает, что к 2018 году было известно 33 минеральных вида). Вызывает сожаление, что автор диссертации не представляла результаты своих исследований на заграничных конференциях. Преобладающий личный вклад автора в решение поставленной научной проблемы (описан на стр. 7-8) не вызывает сомнения.

Я считаю, что все 5 защищаемых положений доказаны и доказательства в развернутой форме представлены в соответствующих главах (2-6). В первой главе автор приводит основные данные, касающиеся кристаллохимии и классификации надгруппы турмалина на основании литературных данных. Соискатель изучила минеральный состав и изоморфизм Li-содержащих турмалинов из месторождений России и Таджикистана (Сангиленское нагорье, Центральное Забайкалье, Восточный Памир) и исследовала закономерности изоморфных замещений и видовую принадлежность Li-содержащих, преимущественно кальциевых турмалинов, из редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува). Автором были проанализированы особенности распределения OH- и F- ионов, совместно заселяющих $W(O1)$ позицию в структуре турмалина. Соискатель также изучила ближний порядок в Li-Al-турмалинах ($[Li/Al]Y \approx 1$) с различным соотношением Na/Ca в X-позиции и аномальную двуосность Li-Al-турмалинов из различных месторождений и причины ее возникновения. Автором были проанализированы закономерности структурных деформаций Li-Al-турмалинов.

У меня есть замечание/вопрос ко второму защищаемому положению. В этой части работы описывается потенциально новый Ca-минерал надгруппы турмалина. Это первый минерал надгруппы, в котором литий входит в Y-октаэдр вместе с Mg: $Ca(Mg_2Li)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$. Я хотел бы знать причину, почему эта фаза не была представлена в CNMNC-IMA как новый минерал для утверждения.

Авторы приводят следующие основные выводы, отвечающие защищаемым положениям, с которыми я полностью согласен:

- Общей особенностью турмалинов из эндоконтактной части редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува) является доминирование кальция в X-позиции. Состав Y, Z, W и V-позиций исследованных кристаллов не соответствует ни одному из известных минеральных видов данной надгруппы. Эволюция элементного состава зональных кристаллов (от центра к периферии): значительное уменьшение содержания Mg^{2+} и увеличение Al^{3+} , Li^+ и Fe^{3+} в YO_6 -октаэдрах, указывает на изменение видового состава турмалинов в следствии смены химической обстановки в процессе минералообразования.
- Ионы OH- и F-, совместно заселяющие в структуре турмалина W-позицию, стремятся к упорядоченному распределению, что приводит к расщеплению W-позиции и появлению в структуре неэквивалентных октаэдров $[YO_4(OH)_2]$ и $[YO_4(OH)F]$, которые объединены в триады, центры которых находятся на оси третьего порядка или вблизи неё, соответственно.
- Вторая координационная сфера оказывает существенное влияние на ближний порядок в Li-Al-турмалинах вокруг W (OH-, F-) и V (OH-) - позиций. Элементный состав, соотношение и упорядоченность распределения, присутствующих в структуре стабильных кластеров, контролируется требованиями локального баланса валентностей и кристаллической структурой.
- В турмалинах с $2V > 10^\circ$ появление оптических аномалий связано, преимущественно, с понижением симметрии кристалла: от тригональной (пр. гр. $R3m$) до моноклинной (пр. гр. Cm) или триклинной (псевдомоноклинной) (пр.гр. $R1$), что обусловлено частично упорядоченным распределением катионов Li^+ и Al^{3+} по YO_6 октаэдрам. Разница в заселенности Y-позиций увеличивается по мере возрастания углов $2V$ вдоль направления роста $[0001]$, что сопровождается замещением натрия на кальций в X-позиции.
- Увеличение содержания Al^{3+} (уменьшение Li^+) в Y-позиции структуры Li-Al-турмалинов приводит к сближению размеров YO_6 и ZO_6 - октаэдров. Из-за смещения общих вершинных кислородов (O_6 и O_7) искаженность ZO_6 - октаэдров увеличивается, а TO_4 -тетраэдров - уменьшается. В целом, степень деформации структуры уменьшается вдоль ряда: фторлиддикотатит > эльбаит, фторэльбаит > дарреллгенриит, россманиит > Li-содержащий оленит. Значения ПЭЯ находятся в обратной зависимости от содержания Al^{3+} в YO_6 - октаэдрах и V^{3+} в TO_4 -тетраэдрах.

Ниже мои комментарии и замечания:

Интересен эффект смещения аниона из позиции W, которая находится в центре триплета Y-октаэдров на оси симметрии кратности 3. Автор рассматривает только вариант изменения расстояния Y-W в результате вхождения в позицию W фтора или гидроксила. Но на расщепление позиции может оказывать влияние катион в позиции Y. Ионные радиусы Al (0.535), Mg (0.72), Li (0.76) значительно различаются.

Автор пишет: «Трехкратная анионная позиция W » – это неправильный термин, так как речь идет о позиции W которая находится на оси симметрии кратности 3.

Таблица 14: Вызывает вопрос умещение Ti в тетраэдрической позиции желтого турмалина, в структурной формуле.

Табл. 16: Как автор может объяснить аномально короткие интермолекулярные расстояния O-H.

стр. 33: Автор пишет: «Его химический состав может быть описан как трехкомпонентный твердый раствор в системе $Ca(Mg_2Li)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$, $CaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3O$ и $NaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$. Формула натриевого минала соответствует фтордравиту. Формулы двух других миналов не соответствуют ни одному из известных сегодня в группе турмалина минеральных видов». Это утверждение не является актуальным, так как фаза состава $CaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3O$ описана в 2021 году как *magnesio-lucchesiite* (Scribner, E.D., Cempírek, J., Groat, L.A., Evans, R.J., Biagioni, C., Bosi, F., Dini, A., Hålenius, U., Orlandi, P., Pasero, M. (2021). *Magnesio-lucchesiite*, $CaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3O$, a new species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, 106(6), 862-871). Здесь надо отметить, что литиевый минал, потенциально новый минерал с формулой $Ca(Mg_2Li)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$, открывает новую страницу в минералогии минералов группы турмалина, так как впервые отмечается двойное заполнение $Mg+Li$ в позиции Y , тогда как в известных видах это пара $Al+Li$.

стр. 42: $Ca(Al_{1.5}Li_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(F)$ – минал не сбалансирован по заряду. Ниже используется формула $Ca(Al_{1.5}Li_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH_2O)(F)$, которая не является формулой конечного члена, так как содержит две позиции с двойным заполнением.

Табл. 23: $O3-OH...O5 = 3.11\text{Å}$, расчетная позиция пика выше 3500 см^{-1} , но в таблице поданы значения $3380-3170\text{ см}^{-1}$, почему? Мне также не хватило схематических рисунков показывающих предполагаемые водородные связи.

Несмотря на замечания, представленная Бронзовой Ю.М. диссертация и опубликованные по теме научные статьи отражают высокий уровень проведенных исследований и вписываются в тенденции развития современной минералогии. Диссертация Бронзовой Юлии Михайловны на тему: «Изоморфизм, структурные деформации и оптические аномалии Li-содержащих турмалинов» 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 наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета
Профессор, доктор наук в области Наук о Земле,
Галускин Евгений Вадимович,
Силезский Университет, Катовице/Сосновец, Польша



Signed by /
Podpisano przez:

Evgeny Galuskin
Uniwersytet Śląski

Date / Data:
2023-04-17 20:10

E. Galuskin