

ОТЗЫВ

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

Представленная к защите диссертационная работа Юлии Михайловны Бронзовой на тему: «Изоморфизм, структурные деформации и оптические аномалии Li – содержащих турмалинов» представляет собой комплексное исследование состава, кристаллической структуры и оптических свойств турмалинов, содержащих атомы лития.

Турмалин – полигенный минерал, который стабилен в очень широком диапазоне P-T-параметров от близ поверхностных условий до глубинных оболочек земной коры. Его химический состав и структурные характеристики являются типоморфными признаками, несущими конкретную информацию об эволюции вмещающей породы, ее флюидной истории, времени и условий формирования. В тех случаях, когда магматические и метаморфические флюиды являются реакционноспособными компонентами горных систем, турмалин реагирует на изменение состава флюидов предсказуемым образом, что позволяет использовать химию турмалинов для интерпретации этих составов.

По данным 2018 года число научных публикаций, касающихся различных аспектов изучения этого минерала, достигло значения более 2500. К настоящему моменту надгруппа турмалина включает более 30 минеральных видов, причем информация об очередном 34-ом её представителе (dutrowite), $\text{Na}(\text{Fe}^{2+}_{2.5}\text{Ti}_{0.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ была опубликована уже в 2023 году.

Области применения турмалинов в материаловедении связаны с синергетическим сочетанием его оптических и электрических свойств и включают такие приложения, как датчики акустических волн, фотокатализ, изменение свойств стекла и восстановление опасных отходов. Все вышесказанное не вызывает сомнений в **актуальности** представленной к защите диссертации.

Достоверность представленных в работе данных базируется на весьма представительном минералогическом материале Li-содержащих турмалинов из редкометальных пегматитов Забайкалья, Восточного Памира и Сангиленского нагорья, а также на использовании различных методов изучения вещества, а именно: рентгеновского микро-спектрального анализа, масс-спектропии вторичных ионов, пламенно-

эмиссионного метода, потенциометрического титрования, «мокрой» химии, монокристалльного рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, определения углов оптических осей методом Малляра. Отметим здесь чрезвычайную сложность химического состава и кристаллической структуры турмалина. Многообразие изоморфных замещений, дефектность, структурные деформации – вот неполный перечень проблем, с которыми пришлось столкнуться Ю.М. Бронзовой в процессе решения поставленных в работе задач. С подавляющим большинством из них диссертант успешно справилась, продемонстрировав необходимый уровень квалификации.

Наиболее значимые научные результаты, полученные соискателем, обладают несомненной **новизной** и состоят в следующем:

1. Установлен оригинальный состав позиций Y , Z , W и V литий содержащих турмалинов кальциевой группы редкометальной пегматитовой жилы в районе Сангиленского нагорья (Тува). Показано, что турмалин желтой окраски из центральной части жилы представляет собой трехкомпонентный твердый раствор, в котором содержание минала оригинального состава, $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ может достигать 66 мол. %. Такая ситуация позволяет интерпретацию обогащенного литием фторувита в качестве нового минерального вида.

2. Очень интересны результаты исследование зонального кристалла турмалина из эндоконтактной части той же жилы, которые показали, что изменение окраски турмалина от желтой в центре кристалла к темно-зеленой кайме коррелирует с изменением заселения структурных позиций как катионами, так и анионами. Кристаллохимический тренд преобразования турмалина от центра кристалла к периферии характеризует смену желтого обогащенного литием фторувита, $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ темно-зеленым предположительно также новым минеральным видом с формулой $\text{Ca}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3[(\text{OH})_2\text{O}](\text{F})$.

3. Весьма убедительной выглядит предлагаемая в работе концепция влияния второй координационной сферы на ближний порядок вокруг анионных W (OH, F) и V (OH) позиций кристаллической структуры. В частности, установлено наличие крупных квазикластеров: $[(\text{OH})^W\text{Y}_3(\text{OH})_3^V\text{Al}_6]$ и $[(\text{F})^W\text{Y}_3(\text{OH})_3^V\text{Al}_6]$, химический состав которых и степень упорядочения в структуре контролируются локальным балансом валентностей.

4. На основании экспериментального определения величин углов оптических осей в 28 образцах эльбаитов и фторлиддиккоатитов зафиксированы значительные вариации этих значений, в том числе в пределах одного зонального кристалла при изменении

ориентировки оптических осей. Предположено, что оптические аномалии в турмалинах с углами $2V > 10^\circ$ обусловлены понижением симметрии кристаллов при частичном упорядочении атомов Li и Al в октаэдрических позициях.

Основные результаты диссертации опубликованы в виде статей в периодических научных изданиях (7 публикаций) из списка ВАК, 5 из которых включены в международные системы цитирования Web of Science и Scopus. Работа также апробирована докладами на национальных и международных конференциях различного уровня. Материал хорошо изложен, однако у оппонента имеется существенное **замечание** к описанию части проведенных экспериментальных исследований.

В диссертации приведены результаты анализа методом монокристалльной дифрактометрии пяти кристаллических структур литийсодержащих турмалинов Памира и Тувы. В диссертации, к сожалению, отсутствует какое-либо описание методики их уточнения, хотя все структуры характеризуются высочайшей степенью дефектности (наличие вакансий в структурных позициях) и наличием изоморфных замещений, иногда в тех же самых позициях. Когда в составе соединения присутствуют атомы с очень низкой рассеивающей способностью (в данном случае речь идет о Li), стратегия уточнения их распределения в структуре, тем более, должна быть понятна. Это имеет принципиальное значение для турмалинов, поскольку, как было показано в работе А. Эртла (A. Ertle. Mineral. Petrol., 2023, <https://doi.org/10.1007/s00710-023-00815-4>), обогащенные Al турмалины могут содержать существенное количество вакансий в Y позициях. Автор этой публикации предлагает рассчитывать содержание Li в составе эльбаита, фтор-эльбаита, фтор-лиддиккоатита и россманита для $Y=2,8$ а.е. или для $Y+Z+T=14,8$ а.е., поскольку такой расчет должен давать более точные результаты, чем определение содержания лития как разницу от 3 а.е. в Y-позиции. Учитывая изложенные проблемы, с которыми столкнулась соискатель при определении количества лития в составе турмалинов, и значительных вариаций его содержания, полученных различными методами анализа в одних и тех же образцах, именно уточнение структуры на основе монокристалльных дифракционных экспериментов может быть основанием для получения наиболее достоверных данных. Вот почему так важно привести в диссертации детали этих уточнений.

В качестве замечания отметим также отсутствие стандартных отклонений в значениях расстояний и углов, описывающих водородные связи, установленные в процессе уточнения позиций атомов водорода (Табл.8, стр.19). Аналогично не приведены стандартные отклонения в данных табл. 16, где к тому же значения межатомных расстояний H – O приводятся до третьего знака после запятой.

Пояснения требует также факт отсутствия данных о локальном балансе валентностей структуры турмалинов на катионах. Результаты этих расчетов приведены в табл. 9 только для анионов.

Несмотря на замечания, которые в целом не влияют на положительное впечатление от работы, отметим, что диссертация Ю.М. Бронзовой представляет собой законченное научное исследование, содержащее значимые достоверные данные изучения литий-содержащих турмалинов из различных минералогических проявлений. Работа хорошо написана, прекрасно иллюстрирована и почти не содержит опечаток. Квалификация соискателя не вызывает сомнений поскольку подтверждается приведенными результатами экспериментов и теоретических расчетов, в которых автор принимал непосредственное участие.

Таким образом можно заключить, что диссертация Юлии Михайловны Бронзовой 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 Юлия Михайловна Бронзова заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по научной 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 геол.- мин. наук,
доцент, ведущий научный сотрудник

27.04.2023

Ольга Всеволодовна Якубович

*отдел кадров
геологического факультета МГУ
спец. по кадров*

