ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
доктора химическихких наук Гаврюшкина Павла Николаевича
на тему: «Кристаллохимия карбонатов при экстремальных давлениях и температура»
по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поиска полезных ископаемых

Диссертация Павла Николаевича Гаврюшкина посвящена, пожалуй, одной из наиболее интересных тем последнего десятилетия в области геологии – изучению поведения минерального вещества в недрах нашей планеты. Безусловно, значительно бóльшие параметры давления и температуры в мантии Земли будут менять привычную для нас кристаллохимию минералов и схожих с ними синтетических соединений. Понимание того, какие именно химические составы и структурные архитектуры возможны на внутренних оболочках Земли важно не только с точки зрения фундаментальной минералогии и геологии в целом, но не менее важны результаты исследований и для материаловедения. Новые структуры для, казалось бы, давно известных составов обладают новыми свойствами, которые вполне могут найти применение в развивающейся довольно быстрыми темпами промышленности уже в ближайшей перспективе.

Выбор группы соединений тоже можно считать весьма актуальным и интересным для широкопрофильного исследования. Карбонаты одно- и двухвалентных металлов широко распространены в Земной коре, а в процессе субдукции в больших количествах попадают и в мантию, являясь, таким образом, основным источником углерода при различных динамических процессах в недрах Земли.

К несомненным достижениям диссертации можно также отнести то, что автором продемонстрирована структурная идентичность ортокарбонатов и силикатов. А это, в свою очередь, открывает возможности не только для сопоставления структурных архитектур данных соединений, но также для

поиска новых углерод-содержащих структур с потенциально интересными свойствами, построенных по принципам силикатных минералов.

Диссертация Павла Николаевича состоит из семи основных глав: 1. Литературный обзор; 2. Методы исследования; 3-7. Описание кристаллических структур с различными типами гибридизации атомов углерода, а также обсуждение полученных результатов – и соответствует классической структуре диссертационной работы с описанием актуальности проведённых исследований, введением, заключением, приложениями и подробным списком литературы из более чем 240 наименований. В Заключении автор кратко и чётко формулирует 20 выводов, научное обоснование которых изложено в 30 работах диссертанта, опубликованных в журналах, индексируемых наукометрическими базами Web of Science и Scopus. На основании полученных результатов, на защиту вынесены 4 положения, обоснованность которых не вызывает у оппонента существенных замечаний.

Вместе с тем, при знакомстве с диссертационной работой у оппонента возник ряд вопросов различной степени существенности.

Положения 3 и 4 имеют пересечение по диапазону давлений 5-10 ГПа – какой из процессов (реакция с оксидами металлов или с CO_2) можно считать более вероятным (массовым) в недрах Земли? И, соответственно, какие из упоминаемых фаз будут более вероятны к обнаружению?

В Главе 1.1 в контексте карбонатов щёлочноземельных элементов обсуждаются только кальцит и арагонит. Вместе с тем существует и третья, хоть и более редкая, но от того не менее интересная модификация фатерит, которая в историческом экскурсе упоминается только в Главе 1.3, и то вскользь. Хотя именно такие метастабильные фазы могут являться прекурсорами последующих кристаллохимических преобразований, что было бы интересно проследить и оценить, в том числе с использованием теоретических методов. Надо ещё отметить, что в диссертации минерал называется, как «ватерит», хотя более корректно, на взгляд оппонента,

именно написание через «ф». В этой же связи обращает на себя фраза про «метастабильность арагонита». Безусловно, кальцит является финальной из известных нам стадий превращения карбоната кальция при нормальных условиях, но арагонит при таковых может существовать десятки миллионов лет. Такие ремарки хотелось бы видеть при составлении обзора.

Глава 1.3.1 называется «Фазовая диаграмма $CaCO_3$», но сама диаграмма не приводится. А варианты диаграмм для карбоната кальция можно встретить уже только в экспериментальной части (Рис. 3.7 и 3.15), но и они не дают полноценного представления. Так, на Рис. 3.7 не представлен не только фатерит, но даже кальцит.

Начиная с Главы 1.3.2, автор нередко использует термин «карбонат» для соединений, в структуры которых входят тетраэдрические комплексы $[CO_4]$, тогда как правильнее их называть ортокрабонатами (т.е. солями ортоуголной кислоты).

В Главе 3.1.7 приводятся сведения о химическом составе природных арагонитов. Во всех образцах содержится Sr. Не оценивалось ли распределение этого примесного элемента по плоскостям двойникования? Кроме того, существует теория, согласно которой микропримеси Sr ответственны за стабильность арагонита при нормальных условиях. Не пробовал ли диссертант оценить энергетический вклад вхождения Sr в структуру арагонита?

С. 8: «Достоверность полученных теоретических результатов подтверждается … результатами сторонних теоретических исследований». Подтверждение одних теоретических данных другими вряд ли можно считать объективным доказательством.

С. 18. «Расчёты показывают, что карбонат кальция также переходит в *Fm*-3*m*-фазу, но в силу разложения образца, наблюдать эту фазу в эксперименте невозможно». Почему тогда есть уверенность действительного существования подобной фазы?

С. 19. «Ватерит встречается в качестве прекурсора при гидротермальной кристаллизации $CaCO_3$». Не очень понятно, прекурсор для какой именно модификации автор имел здесь в виду.

С. 28. «…использовали только полностью расшифрованные кристаллические структуры без ошибок в определении межатомных связей или химического состава». О каких ошибках идёт речь: высокие погрешности, разупорядочение или опечатки в структурных файлах? Если, например, разупорядочение, то такой эффект может быть определяющим в кристаллохимии структур при нестационарных условиях.

И вероятно, одно из основных замечаний по тексту диссертации – это отсутствие итогового обобщения по всей группе исследованных соединений в контексте нахождения данных структур на внутренних оболочках Земли. Например, какие тенденции в области симметрии кристаллических структур можно проследить, и как они соотносятся с высказывавшимися ранее теориями (В.В. Доливо-Добровольский, 1984; и др.).

Можно также отметить, что представленные в работе результаты теоретических исследований основываются на соединениях без примесей, тогда как именно небольшие включения могут существенно менять не только проявление свойств, но также и кристаллохимию соединения в целом. Но этот комментарий скорее относится не к самому диссертанту, а к существующим на сегодняшний день компьютерным возможностям и технологиям, применяемым в работе.

Вместе с тем, указанные замечания ни в коем случае не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4. - Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поиска полезных ископаемых (по химическим), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном

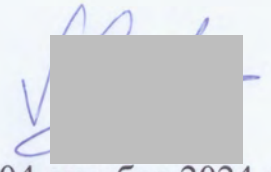
университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Гаврюшкин Павел Николаевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.6.4. - Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поиска полезных ископаемых (по химическим).

Официальный оппонент:

Доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры кристаллографии
Института наук о Земле
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

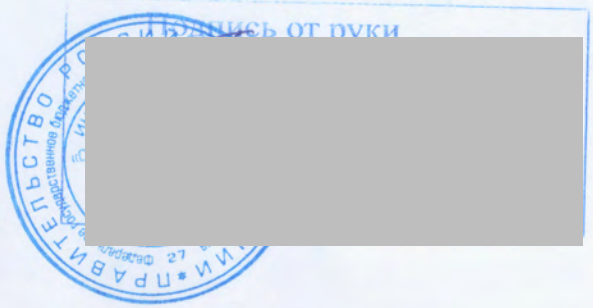
ГУРЖИЙ Владислав Владимирович



04 октября 2024 г.

Контактные данные:

тел.: 7(911)9749592, e-mail: vladislav.gurzhiy@spbu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
1.6.4. - Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Адрес места работы:

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Тел.: +7(812)363-62-03; e-mail: spbu@spbu.ru