

Заключение диссертационного совета МГУ.016.5
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Решение диссертационного совета от «18» октября 2024 г. №70

о присуждении Гаврюшкину Павлу Николаевичу, гражданство РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Кристаллохимия карбонатов при экстремальных давлениях и температурах» по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки) принята к защите диссертационным советом МГУ.016.5 **06.06.2024**, протокол № 66.

Соискатель Гаврюшкин Павел Николаевич, 1984 года рождения, защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук «Кинематическая модель роста регенерационных поверхностей кристаллов» в 2009 году в диссертационном совете, созданном на базе ФГБУН «Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева» СО РАН.

Соискатель работает старшим научным сотрудником в лаборатории фазовых превращений и диаграмм состояния вещества Земли при высоких давлениях ФГБУН Института геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории фазовых превращений и диаграмм состояния вещества Земли при высоких давлениях ФГБУН Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН.

Официальные оппоненты:

Блатов Владислав Анатольевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, заведующий кафедрой общей и неорганической химии,

Гуржий Владислав Владимирович, доктор геолого-минералогических наук, Институт Наук о Земле ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, профессор,

Бобров Андрей Викторович, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, профессор

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их компетентностью в соответствующей отрасли науки и наличием публикаций в сфере исследований диссертации.

Соискатель имеет 75 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 30 статей, из которых все 30 опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по заявленной специальности. Главные из этих публикаций следующие:

1. **Gavryushkin P.N.**, Rečnik A, Katerina G. Donskikh K.G., Maksim V. Banaev M.V, Sagatov N.E., Rashchenko S., Volkov S., Aksenov S M., Mikhailenko D., Korsakov A., Daneu N., Litasov K.D. The intrinsic twinning and enigmatic twisting of aragonite crystals // Proceedings of the National Academy of Sciences, 2024, 121, 6, e2311738121. DOI: 10.1073/pnas.2311738121. **IF 11.1 (JIF)**. Авт.лист 1.1. *Доля участия 40%*.

2. Sagatov N.E., Sagatova D.N., **Gavryushkin P.N.**, Litasov K.D. New High-Pressure Structures of Transition Metal Carbonates with O₃C–CO₃ Orthooxalate Groups // Symmetry, 2023, 15, 2, 421. DOI: 10.3390/sym15020421, **IF 2.7 (JIF)**. Авт.лист 0.8. *Доля участия 30%*.

3. **Gavryushkin P.N.**, Banaev M.V., Sagatov N.E., Sagatova D.N. *R3m*: A New High-Pressure and/or High-Temperature Phase of PbCO₃, SrCO₃, BaCO₃, and Possibly of CaCO₃ // Crystal Growth & Design, 2023, 23, 9, 6474–6483. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00449. **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 0.9. *Доля участия 50%*.

4. **Gavryushkin P.N.**, Sagatov N.E., Sagatova D.N., Bekhtenova A., Banaev M.V., Alexandrov E.V., Litasov K.D. First Finding of High-Pressure Modifications of Na₂CO₃ and K₂CO₃ with *sp*³-Hybridized Carbon Atoms// Crystal Growth & Design, 2023, 23, 9,

6589–6596, DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00507. **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 1.0. Доля участия 50%.

5. Sagatova D.N., **Gavryushkin P.N.**, Sagatov N.E., Banaev M.V. Crystal structures and P–T phase diagrams of SrC_2O_5 and BaC_2O_5 // Journal of Computational Chemistry, 24, 23578–23586. DOI:10.1002/jcc.27210. **IF 3.672 (SJR)**. Авт.лист 0.5. Доля участия 30%.

6. Banaev M.V., Sagatov N.E., Sagatova D.N., **Gavryushkin P.N.** High-Pressure Crystal Structures of Pb_2CO_4 and PbC_2O_5 with Tetrahedral $[\text{CO}_4]$ and Pyrocarbonate $[\text{C}_2\text{O}_5]$ atomic groups // ChemistrySelect, 2022, 7, 32, e202201940. DOI:10.1002/slct.202201940. **IF 2.307 (SJR)**. Авт.лист 0.7. Доля участия 20%.

7. König J, Spahr D., Bayarjargal L., **Gavryushkin P.N.**, Sagatova D.N., Sagatov N.E., Milman V., Liermann H., Björn W. Novel calcium sp^3 carbonate CaC_2O_5 -I.42d may be a carbon host in Earth's lower mantle // ACS Earth and Space Chemistry, 2022, 6, 1, 73–80. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.1c00284, **IF 3.475 (JIF)**. Авт.лист 0.9. Доля участия 15%.

8. Sagatova D.N., **Gavryushkin P.N.**, Sagatov N.E., Maksim V. Banaev M.V. High-pressure transformations of CaC_2O_5 —a full structural trend from double $[\text{CO}_3]$ triangles through the isolated group of $[\text{CO}_4]$ tetrahedra to framework and layered structures // Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24, 38, 23578–23586. DOI:10.1039/D2CP01748B. **IF 3.676 (JIF)**. Авт.лист 1.0. Доля участия 30%.

9. Sagatov N.E., **Gavryushkin P.N.**, Bekker T.B., Litasov K.D. $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$: the first example of dynamic disorder in a borate crystal // Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24, 27, 16437–16441. DOI: 10.1039/D2CP01846B. **IF 3.676 (JIF)**. Авт.лист 0.5. Доля участия 30%.

10. Sagatova D.N., Sagatov N.E., **Gavryushkin P.N.**, Banaev M.V., Litasov K.D. Alkali metal (Li, Na, and K) orthocarbonates: stabilization of sp^3 -bonded carbon at pressures above 20 GPa // Crystal Growth & Design, 2021 21, 12, 6744–6751. DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00652. **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 0.9. Доля участия 20%.

11. Sagatova D.N., Shatskiy A.F., **Gavryushkin P.N.**, Sagatov N.E., Litasov K.D. Stability of Ca_2CO_4 -*Pnma* against the main mantle minerals from ab initio computations // ACS Earth and Space Chemistry, 2021 5, 7, 1709–1715. DOI:10.1021/acsearthspacechem.1c00065. **IF 3.475 (JIF)**. Авт.лист 0.7. Доля участия 30%.
12. **Gavryushkin P.N.**, Sagatova D.N., Sagatov N.E., Litasov K.D. Orthocarbonates of Ca, Sr, and Ba—the appearance of sp^3 -hybridized carbon at a low pressure of 5 GPa and dynamic stability at ambient pressure // ACS Earth and Space Chemistry, 2021, 5, 8, 1948–1957. DOI:10.1021/acsearthspacechem.1c00084. **IF 3.475 (JIF)**. Авт.лист 0.9. Доля участия 50%.
13. **Gavryushkin P.N.**, Sagatova D.N., Sagatov N.E., Litasov K.D. Formation of Mg-orthocarbonate through the reaction $\text{MgCO}_3 + \text{MgO} = \text{Mg}_2\text{CO}_4$ at Earth's lower mantle *P–T* Conditions // Crystal Growth & Design, 2021 21, 5, 2986–2992. DOI:10.1021/acs.cgd.1c00140. **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 0.8. Доля участия 50%.
14. Spahr D., König J., Bayarjargal L., **Gavryushkin P.N.**, Milman V., Liermann H., Björn W. $\text{Sr}_3[\text{CO}_4]\text{O}$ antiperovskite with tetrahedrally coordinated sp^3 -hybridized carbon and OSr_6 octahedra // Inorganic Chemistry, 2021 60, 19, 14504–14508. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01900. **IF 5.436 (JIF)**. Авт.лист 0.6. Доля участия 15%.
15. Sagatova D.N., A.F., Sagatov N.E., **Gavryushkin P.N.**, Litasov K.D. Calcium orthocarbonate, Ca_2CO_4 -*Pnma*: A potential host for subducting carbon in the transition zone and lower mantle // Lithos, 2020, 370, 105637. DOI: 0.1016/j.lithos.2020.105637. **IF 4.02 (JIF)**. Авт.лист 0.7. Доля участия 20%.
16. **Gavryushkin P.N.**, Belonoshko A.B., Sagatov N.E., Sagatova D.N., Zhitova E., Krzhizhanovskaya M.G., Rečnik A., Alexandrov E.V., Medrish I.V., Popov Z.I., Litasov K.D. Metastable structures of CaCO_3 and their role in transformation of calcite to aragonite and postaragonite // Crystal Growth & Design, 2021, 21, 1 65-74, DOI:10.1021/acs.cgd.0c00589. **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 1.2. Доля участия 40%.
17. **Gavryushkin P.N.**, Sagatov N.E., Belonoshko A.V., Banaev M.V., Litasov K.D. Disordered aragonite: The new high-pressure, high-temperature phase of CaCO_3 // The

- Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124, 48, 26467–26473. DOI:10.1021/acs.jpcc.0c08309. **IF 3.7 (JCI)**. Авт.лист 0.9. Доля участия 50%.
18. **Gavryushkin P.N.**, Rečnik A., Daneu N., Sagatov N.E., Belonoshko A.B., Popov Z.I., Ribic V., Litasov K.D. Temperature induced twinning in aragonite: Transmission electron microscopy experiments and ab initio calculations // Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials, 2019, 234, 2, 79–84. DOI: 10.1515/zkri-2018-2109. **IF 1.2 (SJR)**. Авт.лист 0.5. Доля участия 40%.
19. **Gavryushkin P.N.**, Bekhtenova A., Lobanov S.S., Shatskiy A.F., Likhacheva A.Y., Dinara Sagatova, Sagatov N.E., Rashchenko S.V., Litasov K.D., Sharygin I.S., Goncharov A.F., Prakapenka V.B., Higo Y. High-pressure phase diagrams of Na_2CO_3 and K_2CO_3 // Minerals, 2019, 9, 10, 599. DOI: 10.3390/min9100599. **IF 2.5 (JIF)**. Авт.лист 1.1. Доля участия 40%.
20. Lobanov S.S., Dong X., Martirosyan N.S., Samtsevich A.I., Stevanovic V., **Gavryushkin P.N.**, Litasov K.D., Greenberg E., Prakapenka V.B., Oganov A.R., Goncharov A.F. Raman spectroscopy and X-ray diffraction of sp^3 CaCO_3 at lower mantle pressures // Physical Review B, 2017 96, 10, 104101. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.104101. **IF 3.7 (JCI)**. Авт.лист 1.0. Доля участия 10%.
21. **Gavryushkin P.N.**, Martirosyan N.S., Inerbaev T.N., Popov Z.I., Rashchenko S.V., Likhacheva A.Y., Lobanov S.S., Goncharov A.F., Prakapenka V.B., Litasov K.D. Aragonite-II and CaCO_3 -VII: New high-pressure, high-temperature polymorphs of CaCO_3 // Crystal Growth & Design, 2017, 17, 12, 6291–6296. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00977. **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 0.8. Доля участия 40%.
22. Litasov K.D., Shatskiy A.F., **Gavryushkin P.N.**, Bekhtenova A.E., Dorogokupets P.I., Danilov B.S., Higo Y., Akilbekov A.T., Inerbaev T.M. PVT equation of state of CaCO_3 aragonite to 29 GPa and 1673 K: In situ X-ray diffraction study // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2017, 265, 82–91. DOI:10.1016/j.pepi.2017.02.006, **IF 2.3 (JIF)**. Авт.лист 1.3. Доля участия 25%.
23. Bolotina N.B., **Gavryushkin P.N.**, Korsakov A.V., Rashchenko S.V., Seryotkin Y.V., Golovin A.V., Moine B.N., Zaitsev A.N., Litasov K.D. Incommensurately

- modulated twin structure of nyerereite $\text{Na}_{1.64}\text{K}_{0.36}\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2017 73, 2, 276–284. DOI: 10.1107/S2052520616020680, **IF 2.1 (JCI)**. Авт.лист 1.8. Доля участия 30%.
24. **Gavryushkin P.N.**, Thomas V.G., Bolotina N.B., Bakakin V.V., Golovin A.V., Seryotkin Y.V., Fursenko D.A., Litasov K.D. Hydrothermal synthesis and structure solution of $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$: “synthetic analogue” of mineral nyerereite // Crystal Growth & Design, 2016 16, 4, 1893–1902. DOI:10.1021/acs.cgd.5b01398 **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 1.2. Доля участия 50%.
25. **Gavryushkin P.N.**, Behtenova A., Popov Z.I., Bakakin V.V., Likhacheva A.Y., Litasov K.D., Gavryushkin A. Toward analysis of structural changes common for alkaline carbonates and binary compounds: prediction of high-pressure structures of Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , and K_2CO_3 // Crystal Growth & Design, 2016, 16, 10, 5612–5617, 2016. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01793, **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 0.5. Доля участия 50%.
26. **Гаврюшкин Р.Н.** Ращенко С.В., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Анчаров А.И. Сжимаемость и фазовые переходы карбоната калия в интервале давления до 30 кбар // Журнал структурной химии, 2016, 57, 7, 1566–1569. DOI:10.15372/JSC20160725, **IF 0.8 (RSCI)**. Авт.лист 0.2. Доля участия 50%.
27. Shatskiy A.F., **Gavryushkin P.N.**, Litasov K.D., Koroleva O.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M., Sharygin I.S., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E. Na-Ca carbonates synthesized under upper-mantle conditions: Raman spectroscopic and X-ray diffraction studies// European Journal of Mineralogy, 2015, 27, 2, 175–184. DOI: 10.1127/ejm/2015/0027-2426, **IF 1.2 (JCI)**. Авт.лист 0.7. Доля участия 15%.
28. **Gavryushkin P.N.**, Bakakin V.V., Bolotina N.B., Shatskiy A.F., Seryotkin Y.V., Litasov K.D. Synthesis and crystal structure of new carbonate $\text{Ca}_3\text{Na}_2(\text{CO}_3)_4$ homeotypic with orthoborates $\text{M}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$ (M= Ca, Sr, and Ba) // Crystal Growth & Design, 2014, 14, 9, 4610–4616. DOI:10.1021/cg500718y. **IF 3.8 (SJR)**. Авт.лист 0.6. Доля участия 50%

29. Shatskiy A.F., **Gavryushkin P.N.**, Sharygin I.S., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Higo Y., Borzdov Y.M., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E. Melting and subsolidus phase relations in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\pm\text{H}_2\text{O}$ at 6 GPa and the stability of $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ in the upper mantle // American Mineralogist, 2013, 98, 11-12, 2172–2182. DOI: 10.2138/am.2013.4418, **IF 3.1 (JIF)**. Авт.лист 1.1. *Доля участия 20%*.
30. Litasov K.D., Shatskiy A.F., **Gavryushkin P.N.**, Sharygin I.S., Dorogokupets P.I., Dymshits A.M., Ohtani E., Higo Y., Funakoshi K. P–V–T equation of state of siderite to 33 GPa and 1673 K // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2013, 224, 83–87. DOI:10.1016/j.pepi.2013.07.011, **IF 2.3 (JIF)**. Авт.лист 1.1. *Доля участия 30%*.

На диссертацию и автореферат поступило 11 дополнительных отзывов:

-ведущего научного сотрудника лаборатории кристаллохимии ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН д.х.н., профессора **Солодовникова С.Ф.**;

-ведущего научного сотрудника отдела физико-химических методов исследования на молекулярном уровне ФГБУН Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН д.х.н. профессора **Болдыревой Е.В.**;

-ведущего научного сотрудника лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» д.ф.-м.н. **Болотиной Н.Б.** и ведущего научного сотрудника лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» д.ф.-м.н. **Макаровой И.П.**;

-заведующего лабораторией молекулярного моделирования Центра НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э.Баумана д.х.н., **Александрова Е.В.**;

-главного научного сотрудника лаборатории структурной химии оксидов, Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. константинова НИЦ «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова д.х.н., **Бубновой Р.С.**;

-ведущего научного сотрудника ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН д.ф.-м.н., **Базарова Б.Г.**;

-старшего научного сотрудника лаборатории орогенеза ФГБУН Институт земной коры СО РАН к.г.-м.н. **Дымшиц А.М.**;

-заведующего лабораторией моделирования геохимических процессов ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН) д.х.н. **Таусона В.Л.**;

-ведущего научного сотрудника лаборатории метаморфизма и метасоматоза Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН д.х.н. **Сереткина Ю.В.**;

-ведущего научного сотрудника Центра компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов ИБХФ РАН к.ф.-м.н. **Попова З.И.**;

-ведущего научного сотрудника лаборатории роста кристаллов (447), Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева д.г.-м.н. **Кох К.А.**;

Все отзывы положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена крупная научная проблема по стабилизации структур карбонатов с тетраэдрической координацией углерода в области высоких давлений и температур.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. В области низких давлений и температур энергия периодически sdвойникованной структуры арагонита (CaCO_3) несущественно отличается от энергии монокристалла, что приводит к появлению разупорядоченных серий двойниковых поверхностей на наноуровне. При повышении давления sdвойникованная структура становится менее энергетически выгодной, чем

монокристалл, который в области высоких температур и давлений переходит в динамически разупорядоченное состояние.

2. В интервале давлений 75–150 ГПа щелочные и щелочно-земельные карбонаты Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 образуют стабильные структуры с sp^3 -гибридизованным углеродом и цепочками $[\text{CO}_4]$ -тетраэдров.

3. В интервале давлений 5–70 ГПа щелочные и щелочно-земельные карбонаты реагируют с оксидами металлов с образованием ортокарбонатов состава M_2CO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{M}'_4\text{CO}_4$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

4. При давлении выше 5–10 ГПа, карбонаты щелочно-земельных элементов, CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , реагируют с CO_2 с образованием пирокарбонатов состава MC_2O_5 , которые при дальнейшем сжатии трансформируются в структуры с $[\text{CO}_4]$ тетраэдрами, полимеризованными по различным мотивам. Наиболее полный тренд высокобарических превращений наблюдается в случае CaC_2O_5 , для которого по мере увеличения давления сначала реализуется переход от структуры с пирокарбонатными группами к структуре с комплексным тетраэдром, затем — к структуре с разорванным каркасом, и затем — к слоистой структуре высокобарических превращений наблюдается в случае CaC_2O_5 .

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (по химическим наукам), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 19, против -0, недействительных бюллетеней -0.

Председательствующий:

Председатель диссертационного совета МГУ.016.5

доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корр. РАН

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.016.5

доктор химических наук, профессор

18.10.2024

Белоконева Е.Л.

Также после защиты поступил еще 1 дополнительный отзыв на автореферат от главного научного сотрудника лаборатории №453 ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН) д.г.-м.н. **Сокола А.Г.** главного научного сотрудника лаборатории №440 ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН) д.г.-м.н. **Сокол Э.В.** Отзыв положительный без существенных замечаний.

Председательствующий:

Председатель диссертационного совета МГУ.016.5

доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корр. РАН



/Пеков И.В./

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.016.5

доктор химических наук, профессор



Белоконева Е.Л.

18.10.2024