

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации

Гаврюшкина Павла Николаевича «Кристаллохимия карбонатов при экстремальных давлениях и температурах», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Актуальность диссертационной работы Гаврюшкина Павла Николаевича, несомненно, **актуальна**: она направлена на создание сопоставительной (сравнительной) кристаллохимии карбонатов – прогнозирование и определение кристаллической структуры карбонатов высоких давлений, стабильных при переменных *P-T* параметрах (коры и мантии Земли), построение фазовых *P-T* диаграмм карбонатов, выявление закономерностей и трендов структурных преобразований карбонатов с повышением *P-T* параметров и их сравнение с трендами других соединений. Для достижения этих целей диссертантом разработан обобщенный теоретико-экспериментальный подход, в основе расчетов которого лежат первопринципные методы предсказания структур и построения их фазовых диаграмм при переменных *P-T* параметрах; достоверность полученных расчетных данных проверяется и подтверждается экспериментально при высоких давлениях по *in situ* данным поли- и монокристалльной дифракции с использованием источников синхротронного излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Научная новизна и значимость полученных результатов определяется, прежде всего, тем, что подобное систематическое исследование разнообразными взаимодополняющими методами – расчетными и экспериментальными – ранее не проводилось, в результате выявлены общие закономерности изменения структур карбонатов с увеличением давления. В результате с использованием современных программных пакетов и подходов рассчитаны при переменных *P-T* параметрах стабильность, спектры комбинационного рассеяния фаз предсказанных карбонатов (при различных давлениях), построены предсказанные структуры фаз и фазовые диаграммы с каскадами полиморфных переходов в карбонатах. Диссертант не останавливается на расчетном прогнозировании и существование многих полиморфов подтверждено экспериментально. На основе разработанного подхода обнаружены новые высокобарические полиморфы CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , PbCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 и FeCO_3 , а также показано существование пирокарбонатов CaC_2O_5 и BaC_2O_5 . Показаны закономерно изменяющиеся анионные группы в CaC_2O_5 с повышением давления: от образования изолированных треугольных пиро групп $[\text{C}_2\text{O}_5]$ в полиморфе $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-Cc}$ до слоев из тетраэдрических $[\text{CO}_4]$ -групп в $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-C2}$. Изюминками работы можно считать определение новых структурных типов фаз высокого давления, в частности содержащих ортооксалатные $[\text{O}_3\text{C}-\text{CO}_3]$ -группы и тетраэдрические $[\text{C}_4\text{O}_{10}]$ -группы, построенные полимеризацией четырех тройных колец из тетраэдров и ранее встреченные при повышенном давлении только в боратах, эти боратные группы проф. Х. Хуппертцем были названы супертетраэдрами.

Естественно, что к интересной работе появляются вопросы, остановимся на некоторых из них:

1. **С. 5, положение 1.** Формулировка этого положения неясна. Сопоставление понятий «энергии ... структуры» и «энергии монокристалла», по-видимому, неудачно:

«...сдвойникованная структура становится менее энергетически выгодной чем монокристалл ...».

2. **С. 5, положение 4, с. 31, рис. 20.** Просьба пояснить какой тренд высокобарических превращений выявлен для CaC_2O_5 : по мере повышения давления сначала размерность аниона не меняется (0D), хотя координационное число углерода и степень конденсации кластеров возрастает вплоть от пирогрупп до супертетраэдра, затем повышается размерность аниона до каркаса (3D) и понижается до слоев (2D).

В целом, работа и автореферат оставляют прекрасное впечатление, принципиальных замечаний нет. Материалы диссертации опубликованы в 30 статьях в очень авторитетных высокорейтинговых журналах и доложены на многочисленных конференциях разного уровня. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная работа соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, предъявляемым к работам на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, а ее автор, *Гаврюшкин Павел Николаевич*, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Бубнова Римма Сергеевна

доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,

Главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов,

Филиал ФГБУ "Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт"-Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

199004, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Контактные данные:

Тел. (812)328-97-11; e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

07 октября 2024 г.

Бубнова Р.С.

Подпись &
удостоверен

Д.В. Крутлова