

## **ОТЗЫВ официального оппонента**

**на диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук Гаврюшкина Павла Николаевича**

**на тему «Кристаллохимия карбонатов при экстремальных давлениях и температурах»**

**по специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»**

В диссертационной работе П.Н. Гаврюшкина изложены результаты комплексных экспериментальных и кристаллохимических исследований щелочно-земельных и щелочных карбонатов в широком диапазоне температур и давлений вплоть до глубин основания нижней мантии Земли. Как известно, фазовые превращения, происходящие с карбонатами на большой глубине, определяют сценарий их преобразования при субдукционном погружении океанических плит, которые, по некоторым моделям, могут достигать границы между мантией и ядром Земли. При этом в минералогии и кристаллохимии карбонатных фаз высокого давления по-прежнему существуют значительные пробелы. В частности, явного уточнения требуют цепочки последовательного преобразования карбонатных фаз с глубиной. По этой причине тему диссертации можно считать весьма актуальной.

Диссертантом были сформулированы следующие цели работы: (1) установление новых фаз карбонатов, которые могут быть стабильны при  $P$ - $T$  параметрах коры и мантии Земли; (2) построение фазовых  $P$ - $T$  диаграмм карбонатов и выявление общих трендов высокобарических изменений структуры и их сравнение с трендами других соединений.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и 2 приложений. Полный объем работы составляет 331 страницу, включая 202 рисунка и 45 таблиц. Список литературы содержит 247 наименований.

Во **Введении** обосновывается актуальность исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, сформулирована цель и основные задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы четыре защищаемых положения.

В **Первой главе** приводится обзор текущего состояния исследований кристаллических структур карбонатов, как в области высоких давлений и температур, так и при нормальных условиях. Показана дискуссионность ряда результатов и намечена общая проблематика в изучении кристаллохимических особенностей карбонатов при высоких температурах и давлениях. Рассмотрен переход структур в динамически разупорядоченное состояние, перераспределение углерода в тетраэдрическую координацию и появление промежуточных соединений в системах  $\text{Me}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . В целом, данная глава представляет собой добротный литературный обзор, из которого становятся понятны поставленные в работе задачи.

Во **Второй главе** приведено описание теоретических и экспериментальных методов и моделей, использованных в работе. Среди них метод построения фазовых  $P$ - $T$  диаграмм, метод молекулярной динамики, (для моделирования динамически разупорядоченных структур, а также метод автоматизированного поиска топологических аналогов (для анализа предсказанных структур). Немаловажно, что для тестирования полученных результатов автором были проведены *in situ* эксперименты в многопуансонных аппаратах высокого давления и в алмазных ячейках с использованием синхротронного излучения.

В **Третьей главе** рассмотрены структуры щелочноземельных и щелочных карбонатов, характеризующиеся  $sp^2$ -гибридизацией углерода, в которых его атомы находятся в стандартной треугольной координации. Последовательно проанализированы стабильные и метастабильные

структуры  $\text{CaCO}_3$ , представлены результаты расчёта энергий структур  $\text{CaCO}_3$ -II, III, IIIb, VI. излагаются результаты моделирования методом молекулярной динамики, свидетельствующие об образовании модификации  $\text{CaCO}_3$ , структурно близкой арагониту, но с гексагональной симметрией (гексараг). Показано, что, в свою очередь, арагонит, при высоких температурах переходит в динамически разупорядоченное состояние, в котором  $[\text{CO}_3]$ -треугольники демонстрируют вращение вокруг оси третьего порядка (дисараг). Кроме того, в этой главе представлены результаты предсказания структур и расчёта фазовых диаграмм для щелочно-земельных и щелочных карбонатов до давлений 50 и 100 ГПа, соответственно.

К числу наиболее интересных аспектов работы следует отнести результаты исследования микроструктуры кристаллов арагонита из ряда природных образцов, для которых было выявлено наноразмерное полисинтетическое двойникование различной плотности по плоскостям (110) и  $(1\bar{1}0)$ .

В **Четвёртой** главе рассмотрены результаты предсказания и синтеза структур щелочных и щелочно-земельных карбонатов, характеризующихся  $sp^3$ -гибридизацией углерода и проявляющихся при давлениях выше 100 ГПа.

В **Пятой** главе проанализированы результаты предсказания структур и расчёта фазовых диаграмм ортокарбонатов  $\text{Me}_2\text{CO}_4$  и  $\text{Me}_4\text{CO}_4$  и оксиортокарбонатов  $\text{Me}_3\text{CO}_5$ , с характерными изолированными  $[\text{CO}_4]$ -тетраэдрами. Здесь же представлены результаты синтеза и анализа продуктов декомпрессии  $\text{Mg}_2\text{CO}_4$ .

В **Шестой** главе рассмотрены результаты предсказания структур  $\text{Fe}_2\text{CO}_4$  при давлениях 25, 50, 75, 100 ГПа и  $\text{FeCO}_3$  при давлениях 100, 200 и 300 ГПа.

В **Седьмой** главе проанализированы результаты предсказания структур и расчёта фазовых диаграмм соединений состава  $\text{MeC}_2\text{O}_5$  при давлениях 0, 15, 25, 50, 75 и 100 ГПа.

В **Заключении** приведены основные результаты и выводы, полученные в ходе проведённых исследований.

Оценивая значение полученных П.Н. Гаврюшкиным результатов, можно заметить, что его работа вносит значительный вклад в развитие кристаллохимии карбонатов при высоких давлениях, который в первую очередь заключается в выявлении общих закономерностей изменения кристаллических структур карбонатов с глубиной, установлении новых минералов-концентраторов углерода в глубинных геосферах. В этом плане результаты работы можно рассматривать как фундаментальную базу данных по кристаллохимическим и термодинамическим особенностям карбонатов при высоких  $P$ - $T$  параметрах. Такие данные, безусловно, могут быть востребованы при уточнении состава мантии Земли на различных глубинах. Вместе с тем, заявленная в разделе «Актуальность темы исследований» важность изучения поведения карбонатов в субдуцирующих плитах очень слабо отражена при обсуждении полученных данных. В тексте практически отсутствует анализ результатов исследований с точки зрения их соответствия природным системам, на  $P$ - $T$  диаграммах не показаны геотермы зон субдукции. В защищаемых положениях следовало бы указать не только диапазоны давлений, но и значения температур, соответствующие этим условиям.

Есть еще ряд замечаний по существу :

1. Второе защищаемое положение ограничивает диапазон давлений в 150 ГПа, что является несколько излишним для мантии Земли (для границы кора/мантия оценка давления составляет 136 ГПа). А структуры  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  предсказывались даже до давлений в 200 ГПа (стр. 127). Возникает вопрос о целесообразности этих расчетов применительно к земным условиям.

2. Раздел 2.1.1. «предсказание структур» излишне компактен. Практически полностью отсутствует описание принципов и алгоритмов используемых пакетов USPEX и AIRSS. Автор никак не комментирует

приведенные «цифровые настройки» своих вычислений. Абсолютно не лишним было бы объяснение о правомочности используемого распределения «35% всех структур генерировались путём наследственности, 20% – атомными мутациями, 10% – перестановками решетки и 35% — случайным образом». Читателю не знакомому с практической работой в пакете USPEX остается только догадываться, что скрывается за терминами «атомная мутация», «наследственность». Наконец, почему автор использовал квантовохимический пакет QE лишь в единичном случае при расчёте КР-спектра фазы  $\text{CaCO}_3\text{-}P\ 21/c\text{-}h$  (стр. 27)?

3. Идеология «выпуклой оболочки», которую автор использует для поиска стабильных и метастабильных структур, также требует более детального описания и обоснования. Возникает вопрос о корректности сравнения структур разного стехиометрического состава по *«величине энергии, приходящейся на 1 атом»*, учитывая, что атомы могут принципиально отличаться друг от друга по своим электронным и, следовательно, энергетическим характеристикам?

4. Стоит констатировать, что оформление работы вызывает большое число вопросов и замечаний. Вот лишь некоторые замечания редакционного характера по работе:

- в большинстве рисунков подписи к осям и поясняющие надписи в теле рисунков приведены на английском языке, хотя есть рисунки (их меньше), на которых все надписи сделаны по-русски;

- во всех таблицах автор называет параметры элементарных ячеек «параметрами решеток». Решетка является элементом симметрии, обеспечивающим трансляционный перенос. Говоря о конкретном химическом соединении, этот термин нельзя использовать;

- в таблицах со структурной информацией для всех сингоний приводит значения всех трех углов элементарных ячеек, что в большинстве случаев является абсолютно излишней информацией;

-на страницах 131-132, говоря про «карты» электронной плотности, автор утверждает, что «накопление заряда наблюдается на серединах отрезков» между атомами углерода и кислорода. Этого не может быть в принципе – даже в случае преимущественно ковалентного характера химической связи избыточная электронная плотность будет неминуемо сдвигаться в сторону более электроотрицательного элемента (в данном случае кислорода) и максимум пика будет не на середине межатомного отрезка. Вообще данные «карты» более правильное было бы назвать «схемами», поскольку карта подразумевает проведение изолиний, позволяющих оценить величины максимумов и минимумов электронной плотности, а не только их пространственное расположение;

-на странице 181 автор утверждает, что коллектив профессора Бьорна Винклера базируется в Гамбурге, хотя он заведует лабораторией во Франкфурте на Майне.

Сделанные выше замечания, хотя и влияют на общее впечатление о работе, но в целом носят характер рекомендаций, которые автор работы может учесть в своих будущих исследованиях. Диссертация П.Н. Гаврюшкина отвечает всем требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Ее содержание соответствует пунктам 2, 8, 9, 11 паспорта специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Работа оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, диссертант Гаврюшкин Павел Николаевич достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности

1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Официальный оппонент:

доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, доцент, профессор кафедры петрологии и вулканологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Бобров Андрей Викторович

23.09.2024

Контактные данные:

тел. +7(495)9394929, e-mail: archi@geol.msu.ru

Специальность, по которой официальная  
диссертация:

25.00.04 – «петрология, вулканология»

Адрес места работы:

119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии

Тел. +7(495)9394929, e-mail: archi@geol.msu.ru