

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»

Диссертационная работа Гаврюшкина П.Н. посвящена детальному исследованию кристаллических фаз, образующихся в системах с участием карбонатов металлов I и II групп Периодической системы, а также железа. Особое внимание уделено рассмотрению карбонатных фаз при высоких температуре и давлении, что обусловлено значимостью этих соединений для геохимии. Несмотря на то, что карбонаты металлов известны давно и хорошо изучены, в том числе в виде минералов, в их поведении при экстремальных условиях остается много белых пятен. В связи с этим выбор объектов исследования представляется обоснованным, а сама тематика работы **актуальной** для химии, кристаллохимии, геохимии и минералогии.

Работа состоит из введения, списка сокращений, семи глав, заключения, списков рисунков и таблиц и двух приложений. Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель и задачи, обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, перечислены методы исследования и положения, выносимые на защиту. Следует отметить, что в дальнейшем изложение материала дается не совсем обычным образом: непосредственно **обзор литературы**, представленный в **первой главе**, краткий и содержит лишь общее описание условий образования и кристаллохимических особенностей простых карбонатов и родственных фаз. Детальный анализ источников проводится в начале каждой главы, посвященной конкретной группе исследуемых соединений; ссылки на литературу даются также по мере обсуждения особенностей состава и

строения изученных веществ. С одной стороны, этот стиль несколько затрудняет понимание того, что именно сделано автором, а что уже было известно, с другой стороны, каждая глава содержит всю необходимую для обсуждения информацию, что облегчает общее восприятие материала. В любом случае, автор демонстрирует свободное и исчерпывающее владение богатой теоретической и экспериментальной информацией по выбранной тематике.

Вторая глава содержит описание экспериментальных и теоретических методов исследования, использованных автором. Как несомненное достоинство работы, следует отметить гармоничное сочетание богатого и современного экспериментального инструментария для твердофазного синтеза в экстремальных условиях и теоретических подходов к моделированию и прогнозированию кристаллических структур. Автор свободно владеет всеми использованными методами, принимал либо личное участие в расчетах и экспериментах (в большинстве случаев), либо в интерпретации полученных результатов.

Следующие главы посвящены исследованию отдельных классов карбонатных фаз и построены по единой общей схеме: сначала дается обзор литературы, затем результаты моделирования известных соединений и прогнозирования новых фаз, затем данные проведенных автором экспериментальных исследований и в конце – обобщение полученных результатов и сравнение теоретических прогнозов с экспериментом.

В **третьей главе** рассмотрены обычные простые карбонаты с sp^2 -гибридизованным атомом углерода карбонатной группы. Автор сумел получить как новые данные о строении известных фаз, так и обнаружил новые фазы при высоких давлениях. В частности, теоретическими методами детально изучено поведение $CaCO_3$ -арагонита в области высоких давлений и температур, сопровождающееся образованием новых полиморфных модификаций. Новая фаза $CaCO_3$ -VII автором предсказана теоретически и обнаружена экспериментально. Новые фазы в экстремальных условиях также

найжены для карбонатов стронция и свинца; прогноз далее был также подтвержден экспериментом. Анализ систем с карбонатами щелочных металлов также дал новые фазы, из которых экспериментально получены две фазы карбоната натрия.

Последующие главы содержат результаты исследований карбонатных фаз, в которых карбонат-ионы отличаются от стабильных при стандартных условиях изолированных ионов CO_3^{2-} . В четвертой главе рассмотрены карбонаты, формально имеющие обычный состав MCO_3 или M_2CO_3 , но содержащие цепочки связанных ортокарбонатных групп. Здесь особый интерес представляет проведенный автором анализ барических фазовых переходов из метакарбонатной фазы в цепочечную за счет сближения метакарбонатных групп. Сделанные выводы обоснованы теоретически и подтверждены экспериментально. Пятая глава посвящена ортокарбонатам с изолированными ортогруппами. Теоретически обоснована стабильность таких фаз при высоких давлениях, причем некоторые фазы затем получены экспериментально, в том числе важная для геохимии фаза Mg_2CO_4 . Шестая глава содержит сведения о карбонатах, содержащих сдвоенные метакарбонатные группы, связанные через атомы углерода (ортооксалатные группы). Автором теоретически была предсказана новая фаза FeCO_3 , содержащая такие группы, и образующаяся при высоких давлениях. Наконец, в седьмой главе рассмотрены структуры, содержащие метакарбонатные группы, соединенные друг с другом через атом кислорода, которые автор обоснованно называет пирокарбонатными. Автором впервые предсказана стабильность пирокарбонатов кальция и бария в нескольких модификациях.

В совокупности полученные результаты представляют собой полный обзор всех возможных вариантов формирования фаз простых карбонатов, причем автор внес существенный вклад в химию и кристаллохимию каждого класса таких соединений, что определяет научную новизну работы. Следует особо отметить, что работа представляет собой хорошую иллюстрацию гармоничного сочетания теоретических и экспериментальных методов и

эффективной связки «прогноз–эксперимент». Во всех случаях автором проводилось моделирование кристаллических фаз с использованием полного спектра кристаллохимических и квантово-механических подходов, справедливость которого неоднократно подтверждалась результатами экспериментов, проведенных на современном прецизионном оборудовании. Особо следует отметить широко используемый автором топологический метод анализа как всей структуры, так и катионной подрешетки в ней, что позволило в ряде случаев проследить структурные корреляции между разными классами соединений. Очень эффективно были использованы эволюционные алгоритмы прогнозирования, позволившие найти, в том числе экспериментально, множество новых карбонатных фаз и построить фазовые диаграммы изученных систем. Таким образом, основные научные положения, выносимые на защиту, сформулированные в заключении результаты работы, достоверны и всесторонне обоснованы.

В целом диссертация написана хорошим профессиональным языком, рисунки понятны и в достаточной мере иллюстрируют текст. Опечатки присутствуют в минимальном количестве и не влияют на восприятие материала. Вместе с тем, при чтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. Автор сосредоточился на рассмотрении простых карбонатов и почти не упоминает структуры двойных карбонатов, которые могут быть структурно родственны рассмотренным соединениям, а также иметь большое значение для геохимии и минералогии, например, доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Проводился ли анализ такого родства, и можно ли ожидать существования сложных карбонатов с анионами необычного строения, отличного от метакарбонатной группы?

2. Было бы полезно рассмотреть преобразование молекулярных орбиталей метакарбонатной группы при переходе к ортокарбонатной. Как меняется энергия этих групп при увеличении внешнего гидростатического

давления? Не будут ли ортокарбонатные группы более устойчивы при высоком давлении также и в растворе?

3. Проводилось ли сравнение длин связей C–O в ортокарбонатах и органических соединениях, например, в спиртах или простых эфирах? Сходство геометрии было бы дополнительным аргументом при обсуждении природы связи C–O в ортокарбонатах.

4. Наблюдались ли в экспериментах фазовые переходы «монокристалл-монокристалл»? Поскольку во многих случаях фазовый переход осуществляется без существенной реконструкции структуры, можно было ожидать, что монокристалличность образца будет сохраняться.

5. Стр. 50, 51 – тип **tcj/hc** упомянут неправильно. Это тип 4-слойной плотнейшей упаковки, в которой КЧ атомов равно 12. Очевидно, имеется в виду подсетка, производная от **tcj/hc**, с уменьшенными координационными числами.

6. Стр. 51 – непонятно, что означают топологические индексы 77TS?

7. Стр. 121 – Говорить о том, что в фазе $\text{CaCO}_3\text{-C222}_1$ цепочки ортокарбонатных тетраэдров закручены именно вправо не совсем корректно. Если бы эта фаза существовала, можно было бы ожидать, что, помимо таких кристаллов, будут кристаллы с закрученными влево цепочками, т.е. образец представлял бы собой рацемическую смесь двух оптических изомеров.

8. Стр. 155-156 и 176 – проводится анализ зарядов на атомах по «Баадеру (Baader)». Наверное, имеется в виду заряд на атоме по Бейдеру (Bader)? На стр. 155 утверждается, что заряд на атоме углерода ортокарбонатной группы (3.109) ниже, чем заряд кремния в ортосиликатной группе (1.914). Очевидно, на самом деле приведенное для углерода значение не ниже, а выше – значения в тексте перепутаны, и правильные значения даны в табл. 9 на следующей странице.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, широко представленного в 30 публикациях высокого уровня и апробированного на многочисленных международных и

российских научных конференциях. 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 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, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете 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 поисков полезных ископаемых».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия»
химико-технологического факультета
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
Блатов Владислав Анатольевич

30 сентября 2024 г.

Контактные данные:

тел.: 7(927)6031439, e-mail: blatov.va@samgtu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.01 – неорганическая химия

Адрес места работы:

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244,
ФГБОУ ВО «СамГТУ», кафедра «Общая и неорганическая химия»
Тел.: 7(927)2424546; e-mail: baschem@samgtu.ru



Подпись Блатова В.А. 30 сентября
Ученый секретарь федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Самарский государственный
технический университет»
Малиновская