

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Марченко Екатерины Игоревны**  
**на тему: «Атомистическое и квантово-химическое моделирование**  
**кристаллических структур и физических свойств мантийных фаз**  
**переменного состава»**  
**по специальности 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография»**

Представленная на рецензию диссертационная работа Марченко Екатерины Игоревны состоит из 3-х глав, первая из которых приходится на состояние вопроса, вторая посвящена методам теоретического моделирования структур и третья содержит практическую часть работы. Заключение и основные выводы выделены в отдельный раздел, как и список литературы содержащий 226 источников.

Во введении приводятся аргументы об актуальности исследований, описаны цели и задачи работы, охарактеризована научная новизна работы и приведены защищаемые положения. Там же описаны теоретическая и практическая значимость работы, личный вклад автора, публикация и апробация работы и благодарности.

Глава 1 содержит литературный обзор современных данных о строении мантии Земли и основных её минералах.

Глава 2 посвящена современным методам теоретического моделирования кристаллических структур и содержит описание оригинальной собственной разработки модели межатомных потенциалов для моделирования вхождения редкоземельных элементов в перовскитоподобные структуры.

Глава 3 содержит результаты расчётов с применением разработанной модели для наиболее распространённых мантийных минералов в диапазоне мантийных РТ-условий по вхождению редкоземельных и примесных элементов и упорядочения катионов Fe и Si по октаэдрическим позициям.

В конце работы на 2-х страницах сформулированы заключение и основные выводы, сведённые в 8 пунктов.

Что касается актуальности исследования, то можно согласиться с автором, что в отношении строения и состава мантийных оболочек Земли на сегодняшний день остаётся много неизвестного. Теоретическое моделирование, способное закрыть информационные лакуны в области структуры и составов минералов в условиях высоких давлений и температур мантии, несомненно, является мощным аналитическим инструментом. Таким образом, с помощью теоретических расчётов появилась возможность бесконтактных измерений и натурных экспериментов существенно обогатить наши представления о составе и структуре мантии Земли.

Помимо этого я бы к актуальности этой работы, наряду с практической значимостью, отнёс бы разработку модели межзональных потенциалов для моделирования вхождения редкоземельных элементов в структуры мантийных перовскитов. Актуальность в данном случае определяется возросшей значимостью редкоземельных элементов как стратегического сырья, имея в виду, что подобная модель позволит создавать более полные модели миграции и концентрации этих элементов.

Ну а к практической значимости следует отнести разработанные методические курсы читаемые бакалаврам кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Указанная выше модель, несомненно, является оригинальной разработкой, что существенно дополняет имеющийся комплекс программного обеспечения по расчёту кристаллических структур. Эта модель, а также полученные с её применением результаты, безусловно, имеют научную значимость.

Описанные в работе цели и задачи исследований полностью коррелируют с содержанием самой работы.

В качестве защищаемых положений выдвинуты пять тезисов.

Текст, посвящённый защищаемым положениям, приведён в Главе 3 разбитый на пять подпунктов по числу защищаемых положений. При этом текст, описывающий разработанную модель, явным образом в защищаемых положениях не отражён – в тексте Главы 3 упор делается на результаты моделирования, тогда как самая предлагаемая модель подробно описана во втором пункте Главы 2 явно не коррелируя ни с одним защищаемым положением. При этом сами защищаемые положения приведены в Главе 1. На мой взгляд, такая организация структуры диссертационной работы является недостатком, поскольку приведённые обоснующие тексты получаются оторванными от защищаемых положений, что затрудняет их восприятие.

Что касается литературного обзора и описания изученности проблемы, изложенной в Главе 1 и в первой части Главы 2, то эта часть работы выполнена полноценно и на большом объёме литературного материала включающей как современные, так и более ранние работы по теме.

Вторая часть Главы 2 посвящена описанию разработанной авторской модели межатомных потенциалов для моделирования вхождения редкоземельных элементов в структуры мантийных перовскитов. Разработанная модель позволяет существенно повысить точность и достоверность расчётов выполняемых в рамках программы USPEX, что дало возможность автору получить оригинальные данные, описанные в Главе 3.

Пять подпунктов в Главе 3 связанные с соответствующими пятью защищаемыми положениями их обосновывают:

- выполнен расчёт характера распределения редкоземельных элементов в перовскитах и магнезиовюстите – потенциальных концентраторов редкоземельных элементов, которым показано различие поведения лёгких и тяжёлых РЗЭ. Доказано, что тяжёлые лантаноиды аккумулируются в основном в  $\text{MgSiO}_3$ , а лёгкие – в  $\text{CaSiO}_3$ ;
- определена зависимость упорядочения катионов Fe и Si по октаэдрическим позициям в твёрдом растворе скиагит - Fe-мейджорит от

структуры. Приведены зависимости объёма от состава твёрдого раствора во всем диапазоне содержаний. Показано, что эффект разупорядочения приводит к заметному увеличению объёма элементарных ячеек;

- на количественном уровне оценены возможности вхождения ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в структуру  $\text{CaSiO}_3$  и  $\text{MgSiO}_3$  при мантийных РТ-условиях. Это позволило установить, что для этих структур изоморфная ёмкость  $\text{K}^+$  на несколько порядков выше, чем  $\text{Na}^+$  и может достигать  $10^{-5}$  мол.%;
- рассмотрено вхождение в структуру  $\text{CaSiO}_3$  и  $\text{MgSiO}_3$  микропримесей Cr. Показано, что вхождение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  энергетически более выгодно для структуры  $\text{MgSiO}_3$ , чем  $\text{CaSiO}_3$ ;
- моделирование для различных мантийных РТ-условиях позволило выполнить уточнение фазовой диаграммы для  $\text{CaAlO}_4$ . Показано, что образуются две новые ранее неизвестные туннельные модификации с пространственными группами  $Pnma$  и  $C2/m$  и обнаружены экспериментально не расшифрованные низкобарные модификации со слоистой структурой и пространственной группой  $P2_12_12_1$ . Также предсказано появление ещё нескольких потенциально стабильных туннельных структур.

Текст диссертационной работы выполнен с соблюдением всех требований ВАК и содержит 114 страниц с рисунками и таблицами.

Помимо указанного выше неудобства компоновки текста диссертации к её содержанию образовалось несколько вопросов.

- Какова точность приводимых в работе расчётов?
- На рис. 35, где представлено сравнение теоретической дифрактограммы с экспериментальной для «Са-III» фазы видно, что не все теоретические пики совпадают с экспериментальным спектром. Чем это можно объяснить?
- Рассчитывалась ли сумма валентных усилий вершинах октаэдров  $\text{AlO}_6$  среди предсказанных структур в системе Ca-Al-O?

Вместе с тем, указанные замечания 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 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография» (по химическим наукам), а также критериям, определённым 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 Марченко Екатерина Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография».

Официальный оппонент:

Доктор геол.-мин. наук,  
Зав. лаб. кристаллохимии минералов  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии»  
Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

Мохов Андрей Владимирович



18

15.04.2019

Контактные данные:

тел.:

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография»

Адрес места работы:

117019, г.Москва, Старомонетный пер. д.35, ИГЕМ РАН, лаб. кристаллохимии минералов. Тел.: +7(499) 230 8255 e-mail: avm@igem.ru