

## ОТЗЫВ

на диссертацию Е.И. Марченко

**«Атомистическое и квантово-химическое моделирование кристаллических структур и физических свойств мантийных фаз переменного состава»  
на соискание степени кандидата химических наук  
по специальности 25.00.05 "минералогия, кристаллография"**

Данная работа посвящена изоморфным замещениям и полиморфным превращениям в минералах земной мантии: бриджманите, CaSiO<sub>3</sub>-перовските, магнизиовюстите/ферропериклазе, мейджорите, алюминате кальция. Получен ряд интересных результатов, в частности, понята структура фазы III CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и определена изоморфная емкость бриджманита по отношению к алюминию, хрому, щелочным металлам, редким землям. Это важные результаты и они получены с использованием современных теоретических методов.

Есть, однако, ряд замечаний:


1. непонятно, почему бриджманит и CaSiO<sub>3</sub>-перовскит изучались при давлениях 18-25 ГПа, тогда как в Земле они существуют лишь при давлениях свыше 24 ГПа (см. рис. 2 в диссертации).
2. стр.9 - фраза про "оставшиеся 10% объема" как приходящиеся на оксидные фазы и стишовит, неверна. Стишовит, если и присутствует, то только в областях субдукции, в локализованных местах с повышенным содержанием кремнезема. В объеме мантии Земли это очень мало. В самом деле, магнизиовюстит прореагирует с SiO<sub>2</sub> с образованием бриджманита.
3. в диссертации проведены расчеты, показывающие очень низкую растворимость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в бриджманите, в то время как эксперименты показывают высокую растворимость, и даже в природных образцах известны концентрации почти до 13 мас.%. Странно, что в диссертации не дается никакого объяснения этому расхождению.
4. рис. 5 - редкоземельными элементами названы никель, стронций, и многие другие нередкоземельные. Название рисунка надо изменить.
5. стр. 15 - можно упомянуть, что квантовые расчеты термодинамики процесса показали, что бриджманит не будет распадаться на оксиды (Oganov & Price, 2005).
6. Рассмотрен в деталях CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а что автор думает о возможности существования в мантии MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>? Кстати, был целый цикл работ про возможность или невозможность присутствия Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в качестве главной алюминиевой фазы в мантии, эти работы стоит упомянуть.
7. хорошо бы привязать термин "марокит" - это феррит или титанит железа? Или же так собирательно называются оба родственные структурные типа?
8. с какой целью изучались фазы-концентраторы хрома?

9. предсказаны несколько новых алюминатов кальция, но непонятно, являются ли они термодинамически стабильными или метастабильными. Для выяснения этого вопроса нужно построить convex hull.

10. на рис. 34 я бы посоветовал дополнительно дать вставку, с увеличением показывающую разность энтальпий между фазой III и другими фазами умеренных давлений.

Данные замечания относятся к представлению результатов и никак не отражаются на качестве работы. Работа безусловно заслуживает высшей отметки, а ее автор - степени кандидата химических наук по специальности 25.00.05 "минералогия, кристаллография".

Профессор Артем Ромаевич Оганов  
Москва, 15 апреля 2019 г.

Я, Оганов Артем Ромаевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертацион  эйшую обработку.

