

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио директора Института экспериментальной минералогии РАН  
профессор РАН, д.г-м.н. О.Г. Сафонов

4 декабря 2017 года



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт экспериментальной минералогии Российской академии  
наук (ИЭМ РАН), ул. Академика Осипьяна, д.4, г. Черноголовка,  
Московская область, 142432 Тел./факс: 8(496)524-44-25,  
<http://www.iem.ac.ru>

## ОТЗЫВ

официальной ведущей организации Федерального государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН) на диссертационную работу Мартиросян Наиры Седраковны «Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с металлическим железом при температурах и давлениях мантии Земли», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография».

Диссертационная работа Н.С. Мартиросян посвящена одной из наиболее острых проблем петрологии мантии – окислительно-восстановительным реакциям в мантии Земли. На данный момент существуют многочисленные доказательства существенных вариаций окислительно-восстановительных условий в мантии как по глубине, так и по латерали. Фугитивность кислорода заметно снижается с глубиной, и уже на глубинах середины-низов верхней мантии в перidotитовом материале создаются условия выделения свободной металлической фазы (Fe-Ni), которая задает низкие значения окислительно-восстановительного потенциала в глубокой мантии. Об этом свидетельствуют многочисленные находки включений самородного железа, карбидов, метана, водорода, различных углеводородов в алмазах и минералах перidotитов. Но с другой стороны, в мантийных ассоциациях присутствуют карбонаты, в перidotитовом субстрате мантии образуются карбонатитовые и кимберлитовые расплавы, отвечающие областям высокой фугитивности кислорода. Одними из наиболее контрастных по окислительно-восстановительным условиям обстановок в глубинах Земли являются обстановки зон субдукции, а именно границы между субдуцированными литосферными плитами и перidotитовой мантией. Литосферные плиты поставляют в мантию большую часть карбонатного материала. В контакте с

восстановленным материалом мантии осуществляются активные окислительно-восстановительные реакции, природа, условия и кинетика которых мало изучены. Поэтому актуальность тематики диссертационной работы не вызывает сомнения.

Главной задачей диссертационной работы являлось изучение реакций между окисленным материалом, поставляемым в мантию в ходе субдукции – карбонатами, и сильно восстановленным металлическим материалом глубокой мантии. В соответствии с этой задачей главными научными достижениями диссертационной работы Н.С. Мартиросян, часть из которых составляют защищаемые положения, являются следующие исследования, результаты и выводы.

- (1) Впервые проведены экспериментальные исследования реакций  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  с железом в широком интервале давлений и температур, представляющих условия взаимодействия субдуцированных карбонатов с материалом мантии.
- (2) Установлено, что карбонаты кальция и магния не стабильны в условиях глубокой мантии, содержащей металлическую фазу.
- (3) Рассчитаны кинетические параметры реакций карбонатов с железом при мантийных Р-Т параметрах.
- (4) Установлено влияние водного флюида на реакции карбонатов и металлического железа, в частности на процессы образования алмаза.

Эти результаты представляют несомненный интерес для исследователей в областях мантийной петрологии, минералогии, геохимии, синтеза алмаза.

Диссертация Н.С. Мартиросян общим объемом 140 страниц состоит из Введения, 5 глав, Заключения, включает список литературы (401 наименование), 37 иллюстраций и 9 таблиц. Текст диссертации содержит анализ литературных данных, обоснование задач исследований и выбора образцов для исследования. В работе приводятся сведения об использованных аналитических методах. Все фотографии, диаграммы и таблицы вполне наглядно иллюстрируют полученные результаты, а список литературы полно отражает эрудицию автора по тематике диссертации.

Во Введении автор традиционно для диссертаций на соискание степени кандидата наук освещает актуальность работы, ее цель и задачи, фактический материал, личный вклад автора и методы исследования, использованные в работе, характеризует научную новизну и практическую значимость работы, а также приводит сведения об апробации работы. На наш взгляд, **название диссертации сформулировано не совсем удачно**, поскольку в нем необходимо было отразить хоть как-нибудь петрологическую и минералогическую цель работы. Название работы могло бы быть, например, таким: “Экспериментальное исследование ... в связи с окислительно-восстановительными процессами в мантии Земли Р-Т” или что-то в этом роде. На наш взгляд, указанная в Научной новизне возможность «моделирования окислительно-восстановительного взаимодействия карбонат-Fe до глубин границ ядро-мантия» является

слишком далекой экстраполяцией, по крайней мере по температуре, поскольку температуры на границе мантия-ядро превосходят 3000 К. Вызывает недоумение утверждение автора в разделе «Теоретическая и практическая значимость» работы о том, что «результаты исследований позволяют говорить, о том карбонаты кальция и магния не стабильны в присутствии металлического железа во всем диапазоне мантийных давлений...». Но в работе автор постоянно указывает, что при взаимодействии карбонатов и железа образуется «оксид-карбонатный расплав». Более того, в некоторых частях диссертации автор обсуждает влияние равновесного (эвтектического) растворения оксида в карбонатном расплаве, приводящее к снижению температур образования оксид-карбонатного расплава (напр. стр. 80). Но коль скоро образуется такой расплав, то значит карбонаты устойчивы в присутствии металлического железа при некоторых условиях. Вывод о «нестабильности карбонатов кальция и магния в присутствии металлического железа» не вошел в защищаемые положения, он даже не приведен в Заключении. Зачем же его выставлять в значимость работы?

Во Введении автор формулирует 3 защищаемых положения, отражающие суть работы. У нас возникли *следующие замечания к защищаемым положениям.*

- (1) *Первое защищаемое положение* выглядит очень сумбурно, в нем перемешаны результаты экспериментов с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . Их необходимо было если не разделить, то, по крайней мере, сгруппировать. В формулировке этого защищаемого не понятно, что означает «в условиях избытка углерода». Нужно было указать, по отношению к чему этот избыток.
- (2) *Во втором защищаемом положении* не указано, скоростью диффузии какого компонента (или компонентов) лимитируется реакция  $\text{CaCO}_3$  и железа. Последнюю фразу в этом положении следовало бы озвучить в терминах скорости: «Это соответствует скорости разрастания реакционной зоны ... 2 м/млн. лет (или лучше 2 мкм/год)...».
- (3) В защищаемых положениях не нашли свое отражение исследования системы гидромагнезит- $\text{Fe}$ .
- (4) На наш взгляд *третье защищаемое положение* можно было бы объединить с частью про систему  $\text{MgCO}_3\text{-Fe}$  в первом защищаемом положении и выделить в качестве защищаемых положений отдельно результаты исследований систем  $\text{CaCO}_3\text{-Fe}$  и  $\text{MgCO}_3\text{-Fe}$  при разных давлениях.

Основная часть диссертации подразделена на 5 глав. На наш взгляд, существенным недостатком построения диссертации является *отсутствие выводов к каждой главе*. В Главе 1 приводится обзор литературных данных о присутствии и стабильности карбонатов в мантии Земли. В главе затронуты вопросы транспорта карбонатов в мантию в ходе процессов субдукции, обсуждаются находки карбонатов в мантийных ассоциациях, роль карбонатов в вариациях окислительно-восстановительных условий в мантии и в алмазообразовании, рассматриваются экспериментальные данные по стабильности карбонатов в условиях мантии Земли. К литературному обзору у нас возникли *следующее замечание*. Несмотря на то, что

определенную роль в работе являются реакции с образованием карбидов железа, в литературном обзоре нет ни слова о находках этих соединений в природных ассоциациях, в том числе в виде включений в алмазах (Sharp, 1966; Соболев и др., 1989; Буланова, Заякина, 1990; Stachel et al., 1998; Jacob et al., 2004; Kaminsky, Wirth, 2011; Kaminsky, 2012). На наш взгляд, автору следовало бы привести особенности минеральных ассоциаций, в которых обнаружены карбиды, и выводы, которые делались различными авторами по отношению к образованию этих фаз. Это стало бы хорошим петрологическим и минералогическим основанием для экспериментов. Не лишним было бы в этой главе охарактеризовать экспериментальные данные по стабильности карбидов железа. Отсутствие этой информации контрастирует с избытком не всегда нужной для целей диссертации информации о стабильности карбонатов.

Глава 2 диссертации посвящена описанию использованных экспериментальных и аналитических методов исследования. *Вопросы к этой главе следующие.*

1. Чем обусловлено использование трех типов капсул (Fe, BN, MgO) в экспериментах? Как показывает анализ полученных данных, результаты экспериментов в железных капсулах отличаются от таковых с использованием капсул BN и MgO (см. ниже).
2. Из описания схемы сборки октаэдрической ячейки с кассетой на 12 образцов (рис. 6) не понятно, закладывались ли стартовые вещества напрямую в контейнеры-углубления в кассете или в эти контейнеры помещались маленькие капсулы из Fe, MgO или BN. Судя по размерам ячейки, диаметры углублений составляют порядка 1-1.5 мм. Какого же размеры капсулы и с какой толщиной стенки помещались в эти контейнеры-углубления, и как такие микроскопические капсулы заполнялись веществом? Если вещества помещались напрямую в графитовые кассеты, то почему результаты опытов «в графитовых капсулах» не приведены. Однако в таблицах 1 и 3 не указаны серии из 12 опытов с одними значениями температуры, давления и времени. Похоже, что ячейки «второго типа» вообще не использовались.
3. В вопросе температурного градиента в экспериментальном объеме автор ссылается на предшествующие определения градиента в используемых стандартных ячейках при температурах 1373 К и 1673 К, хотя экспериментальные исследования проводились в гораздо большем температурном диапазоне 923-1873 К, и точность измерения для низких и высоких температур не указана.
4. Согласно описанию на стр. 40, весь объем отверстия в прокладке между каллетами алмазных наковален заполнялся непосредственно исследуемым веществом, и оно само являлось средой передающей и распределяющей давление в объеме. На сколько в этом случае давление в объеме образца гидростатично и какова погрешность определения давления?
5. Почему в качестве стартового вещества для экспериментов использовался природный магнезит с составом  $Mg_{0.975}Fe_{0.015}Mn_{0.006}Ca_{0.004}CO_3$ , а не синтетический  $MgCO_3$ , также как  $CaCO_3$  и гидромагнезит?

6. На сколько возможно «загрязнение» экспериментального образца углеродом от алмазных наковален?

В Главе 3 приводятся результаты экспериментального изучения систем  $MgCO_3$ -Fe,  $CaCO_3$ -Fe и гидромагнезит-Fe при давлениях 6 и 16 ГПа. В целом описания экспериментов и их результатов достаточно подробны и аргументированы. *Однако к главе 3 у нас появились следующие замечания и вопросы.*

1. Автор не объясняет почему в продуктах опытов с использованием железных капсул не образуются ни карбонатный, ни металлический расплавы даже при 1673 К. В опытах же с использованием капсул из BN и MgO при той же температуре появляются оба расплава. Эта особенность проявлена как в опытах в системе  $MgCO_3$ -Fe, так и  $CaCO_3$ -Fe.

2. Не объяснено, почему расплавы присутствуют в опыте T1870 при 1673 К, но отсутствуют в опыте T1871 при 1873 К. Означает ли это, что расплавы в этой системе метастабильны и с увеличением длительности эксперимента исчезнут при температуре 1673 К?

3. При описании опытов в системе  $MgCO_3$ -Fe с капсулами из BN автор допускает путаницу, называя «зернами карбида» глобулы металл-углеродного расплава при температуре 1673 К. Только при дальнейшем чтении становится ясно, что автор подразумевала не кристаллический карбид, а продукты закалки металл-углеродного расплава.

4. Не понятен термин «железомагниевый карбонатсодержащий расплав». Означает ли это, что карбонатная составляющая не является преобладающей в этом расплаве? В анализах продуктов закалки этого расплава присутствует около 11 мас. % углерода, что не многим меньше содержания этого компонента в магнезите (14.25 мас. %). Кстати, в примечаниях к таблице 2 автор называет этот расплав «карбонатным», что ближе к истине. Еще ближе к истине термин «оксид-карбонатный» расплав, используемый автором далее на стр. 57, где тут же несколькими строками ниже присутствует термин «карбонат-содержащий расплав». Множество терминов, означающих одно и то же, создает трудности в чтении текста работы.

5. Почему состав магнезиовюстита в опытах магнезит-Fe и гидромагнезит-Fe зависит от расстояния до железной капсулы, а состав кальциевого вюстита в опытах арагонит-Fe не зависит? Связано ли это с особенностями твердых растворов  $MgO$ - $FeO$  и  $FeO$ - $CaO$ ?

Необходимо также отметить несколько важных редакционных замечаний к главе 3.

1. В таблицах, представляющих условия и результаты экспериментов, в едином ряду представлены как исходные фазы, так и продукты реакций. По нашему мнению, следовало бы разделить эти группы фаз или не указывать исходные фазы вообще.
2. В этой главе стоило разделить информацию о фазовых соотношениях и составах фаз, в том числе расплавов.

В небольшой Главе 4 характеризуются результаты экспериментов в системе  $MgCO_3$ -Fe при давлениях 70-150 ГПа в алмазных ячейках с лазерным нагревом. *В качестве замечания к*

*этой главе* укажем лишь то, что на рисунках 22 и 27 магнезит обозначен как “Mgt”, не “Mst”, принятый повсеместно в работе.

В Главе 5 автор обсуждает особенности реакций карбонатов с металлическим железом. В целом глава написана подробно и объясняет многие результаты, описанные в главах 3 и 4. Однако к материалам, представленным в этой главе, возникли *следующие замечания*.

1. Термин «восстановление карбоната» в заглавии раздела 5.1 неудачный. Восстанавливаются/окисляются компоненты, а не фазы. В данном случае идет речь о восстановлении углерода и окислении железа.
2. Автор отмечает, что «карбид Fe<sub>3</sub>C образуется в условиях избытка железа» (стр. 79). Является ли это объяснением того факта, что карбид не найден в продуктах большинства опытов с капсулами BN и MgO? Какое минимальное соотношение карбонат/Fe необходимо, чтобы карбид начал образовываться?
3. Согласно утверждению автора (стр. 80), «увеличение длительности опытов от 20 до 180 мин при 1673 К сопровождается полным исчезновением Fe<sub>3</sub>C и образованием углеродсодержащего металлического расплава». Однако это утверждение основано на экспериментах в капсулах разного типа, поскольку нет экспериментов при 1673 К и 180 мин в железных капсулах, также как нет опытов с длительностью 20 мин с использованием капсул BN (Табл. 1). Правомерно ли такое сравнение? Понятно, что исчезновение карбида и образование метал-углеродного расплава с повышением температуры «согласуется с эвтектикой Fe-Fe<sub>3</sub>C» (стр. 80)? Но как с этой эвтектикой согласуется «увеличение длительности опытов от 20 до 180 мин» при одной и той же температуре (1673 К)?
4. Автор утверждает на стр. 80, что «в ряде опытов при 1873 К карбонатный и углеродсодержащий металлический расплавы полностью замещаются магнезиовюститом и графитом». Это происходит лишь в одном опыте T1871 в капсулах из MgO. Последовательность ассоциаций в этих опытах и схема 24 на стр. 80 не понятна: как повышение температуры на 200 К приводит к исчезновению расплавов. Означает ли это, что при 1673 К оба расплава не являются равновесными фазами? Надо отметить, что такое несоответствие наблюдается лишь в опытах с капсулами MgO. В опытах же капсулами BN схема фазовых ассоциаций при плавлении вполне нормальная: кристаллические фазы при 1473 К, расплавы появляются и равновесны с кристаллическими фазами при повышении температуры до 1673 К, а при 1873 К остаются лишь расплавы и один графит. Что же не так в опытах с капсулами MgO? Надо отметить, что в системе CaCO<sub>3</sub>-Fe такого «замещения» расплава ассоциацией кристаллических фаз с повышением температуры не наблюдается.
5. Автор объясняет появление карбид Fe<sub>3</sub>C в системе MgCO<sub>3</sub>-Fe со стороны железа, а в системе CaCO<sub>3</sub>-Fe карбida Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> со стороны карбоната тем, что Fe<sub>3</sub>C образуется при избытке железа, а Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> – при избытке углерода, ссылаясь на топологию системы Fe-C. Однако этот вывод не

подтверждается результатами опытов в системе гидромагнезит-Fe, где  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  образуется по железу, а не по карбонату.

6. Какие «особенности состава металлического расплава в системах карбонат-Fe», упомянутые на стр. 89, подавляют «его катализическую способность к нуклеации алмаза»?

В главе 5 также приведены интереснейшие данные по кинетике реакций карбонатов с железом. Автором получены уравнения зависимостей скоростей этих реакций от температуры и приведено их сравнение с зависимостями коэффициентов самодиффузии Fe в вюстите и C в карбидах железа. Из этого сравнения автор делает вывод о том, что скорости реакций в системах магнезит-Fe и гидромагнезит-Fe лимитируются скоростью самодиффузии Fe в вюстите, а скорости реакций в системе арагонит-Fe - скоростью самодиффузии C в карбиде. Однако при анализе зависимостей скоростей реакции от температуры на рис. 34 и 35 *возникает вопрос*. Несмотря на то, что при высоких температурах зависимости сходятся, наклоны этих зависимостей для систем магнезит-Fe и гидромагнезит-Fe заметно отличаются. Для системы гидромагнезит-Fe они действительно близки к зависимостям коэффициентов самодиффузии Fe в вюстите, но для системы магнезит-Fe они имеют заметно больший наклон и совпадают (при экстраполяции на низкие температуры) с зависимостью коэффициентов самодиффузии C в карбиде, так же, как и для системы арагонит-Fe. Итак, для сухих систем карбонат-Fe реакции лимитируются самодиффузией C в карбиде, но добавление  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к смене фактора, контролирующего скорость реакции.

В последнем разделе 5.4.2. главы 5 автор обсуждает значение и реальность реакций карбонат-Fe на контактах карбонатсодержащих субдуцированных пород и металлсодержащего материала мантии. В этой части диссертации опять же не хватает упоминаний природных данных, в том числе о находках карбидов в мантийных ассоциациях, связанных с субдукционных обстановками (Jacob et al., 1998).

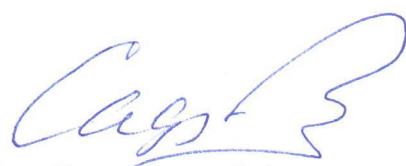
В Заключении Н.С. Мартиросян суммирует главные результаты и выводы работы. Они соответствуют информации, приведенной в соответствующих главах работы, и в целом отражают защищаемые положения. В Заключении следовало бы не только перечислить проведенные работы, но и сформулировать их значение и перспективы.

Несмотря на замечания, достоверность экспериментальных и аналитических результатов, изложенных в диссертации не вызывает сомнений. Полученные результаты имеют международное признание, что подтверждается публикациями в ведущих международных рецензируемых журналах (рекомендуемых ВАК РФ) и докладами на отечественных и международных конференциях высокого уровня. Возможности использования результатов диссертационной работы связаны с приложением полученных данных к развитию моделей химического состава мантии Земли, ее окислительно-восстановительных условий и процессов на границах субдуцированных литосферных плит и глубокой мантии. Материалы

диссертационной работы Н.С. Мартиросян представляют интерес для использования в учебных курсах петрологии, геохимии, минералогии, кристаллохимии, материаловедения.

Диссертация Н.С. Мартиросян в целом производит хорошее впечатление. Отмеченные в отзыве замечания свидетельствуют о сложности решаемых задач и множественности подходов к интерпретации экспериментальных данных и их приложений к природным процессам. Они не влияют на общую оценку работы. Диссертация Н.С. Мартиросян является законченной научно-исследовательской работой, основанной на большом объёме экспериментальных и аналитических данных. Уровень исследований и защищаемых положений заслуживают высокой оценки. Автореферат соответствует содержанию диссертации и отражает логику всей работы. Диссертация «Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с металлическим железом при температурах и давлениях мантии Земли», соответствует квалификационным требованиям Положения ВАК о присуждении ученых степеней, а её автор Мартиросян Наира Седраковна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография».

Врио директора ИЭМ РАН, заведующий лабораторией литосферы ИЭМ РАН, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН



Олег Геннадьевич Сафонов

Ведущий научный сотрудник лаборатории флюидно-магматических процессов ИЭМ РАН, доктор геолого-минералогических наук



Анна Валерьевна Спивак

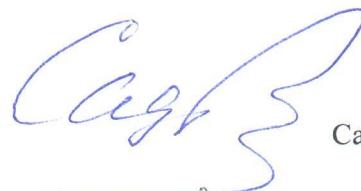
Главный научный сотрудник лаборатории термодинамики минералов ИЭМ РАН, доктор геолого-минералогических наук



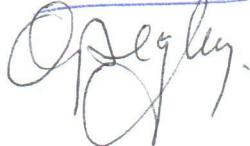
Эдуард Сергеевич Персиков

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании Ученого совета ФГБУН Института экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН) 4 декабря 2017 года, протокол № 6.

Председатель ученого совета ИЭМ РАН профессор РАН, д.г.-м.н.



Сафонов О.Г.



Федькин В.В.

Ученый секретарь совета, к.г.-м.н.