

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу РАЩЕНКО Сергея Владимировича
« $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($10\text{\AA}$ фаза) как резервуар H_2O в мантийных условиях:
образование, структура и стабильность по данным экспериментов *in situ*»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук по специальности
25.00.05 – «Минералогия, кристаллография»

В диссертационной работе С.В. РАЩЕНКО изложены результаты экспериментальных исследований процесса образования мантийной « $10\text{\AA}$ фазы» состава $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ее синтеза, структурного состояния и фазовых превращений в области высокотемпературных границ стабильности при высоких давлениях. Работа выполнена с использованием ячейки высокого давления с алмазными наковальнями до 11.7 ГПа и резистивным нагревом до 550°C . Данное экспериментальное исследование мотивировано современным состоянием проблемы количества и фазового состояния H_2O и водосодержащих минералов в веществе мантии Земли. При этом ключевые научные задачи связаны с поисками решений по вопросам создания в условиях субдукционного транспорта и поддержания гидратированного состояния мантии, в особенности, ее переходной зоны. Эти задачи могут быть решены исключительно методами экспериментальной минералогии и кристаллографии *in situ* на базе ячейки с алмазными наковальнями.

Проблема содержания и форм участия воды в составе мантийного вещества является комплексной, имеет глобальное значение, ее актуальность обусловлена острой потребностью в ее решении со стороны исследователей в областях геохимии, петрологии, геофизики и геотектоники на мантийных глубинах. При этом ключевое значение имеют минералогия и кристаллохимия мантийных водосодержащих фаз, достоверные научные знания о которых возникают благодаря исследованиям фазовых превращений водосодержащих минералов при достаточно высоких давлениях и температурах. В работе всесторонне обосновано актуальное значение экспериментальных исследований « $10\text{\AA}$ фазы» как эффективного резервуара H_2O в субдуцирующей литосфере. Немаловажно, что эта фаза, открытая экспериментально, обнаружена в природных образцах мантийных оливинов (Khisina, Wirth, 2008). Ее состав, структура и область стабильности до исследований, представленных в данной диссертационной работе, являются крайне дискуссионными и недостаточно изученными. Таким образом, **актуальность избранной темы** не вызывает сомнений.

Основное содержание диссертационной работы С.В. РАЩЕНКО изложено во введении, трех главах и заключении.

Во Введении кратко охарактеризована исследуемая проблема, общее состояние ее экспериментальных исследований, обозначены актуальные задачи дальнейших исследований и сформулированы главные задачи диссертационного исследования.

В Главе 1 «Проблема транспорта воды в мантию (литературный обзор)» критический анализ литературных данных позволил прийти к заключению о

предпочтительности серпентинизированного перидотита, подстилающего океаническую кору, в субдукционном транспорте воды в мантию; о возможности низкотемпературных преобразований серпентина (и талька) в «10Å фазу» и ее устойчивого существования в субдуцирующей литосфере, благодаря цепочке превращений «серпентин - 10Å фаза - фаза А»; о проблемах, связанных с оценками содержания H_2O в 10Å фазе, с кинетическими затруднениями при синтезе 10Å фазы из талька и воды в закалочных экспериментах; наконец, о необходимости применения *in situ* экспериментальных методов вместо закалочных и их ожидаемой эффективности в отношении структуры и водной стехиометрии 10Å фазы, кинетики и механизма ее образования из талька.

В Главе 2 «Подготовка методической и приборной базы для проведения петрологических экспериментов *in situ* с использованием аппаратов с алмазными наковальнями» отмечены оптический доступ к образцу различными оптико-спектроскопическими и рентгено-дифракционными методами, возможности резистивного нагрева до 1000°C (для изучения процесса образования 10Å фазы и достижения равновесного содержания в ней H_2O применяется кольцевой нагреватель); сообщается о синтезе флюоресцентного индикатора давления - допированного Sm тетрабората $Sr - Sm: SrB_4O_7$, запатентованного С.В. РАЩЕНКО в соавторстве с Т.Б. Беккер и Л.К. Казанцевой, и успешной калибровке индикатора по давлению с привязкой к абсолютной шкале, выполненной им в соавторстве с А. Курносовым, Л. Дубровинским и К.Д. Литасовым.

В Главе 3 «Исследование структурных особенностей 10Å фазы и поля ее стабильности» раскрываются центральные задачи диссертационной работы С.В. РАЩЕНКО, которые сфокусированы на синтезе чистой 10Å фазы, насыщенной H_2O , методом гидратации талька $Mg_{2.94}Fe_{0.05}Al_{0.05}Si_{3.97}O_{10}(OH)_2$ в ячейке с алмазными наковальнями при 8 ГПа и 500°C. При этом ход реакции контролировался *in situ* Раман-спектроскопически, что позволило отследить медленное достижение в течение 7 часов выдержки равновесного состояния 10Å фазы в отношении расположения межслоевых молекул воды. Существенные данные получены при анализе положения молекул H_2O в структуре 10Å фазы. В результате предложено лучшее соответствие экспериментальных данных варианту с расщепленной водной позицией (контакты H_2O только с одним шестерным кольцом тетраэдрического слоя, при этом заселенность позиции близка к 0.5, что соответствует одной молекуле воды на формульную единицу). Предложенная С.В. РАЩЕНКО усовершенствованная двухэтапная модель формирования 10Å фазы внутренне согласована и имеет принципиальные преимущества перед структурной моделью, предложенной ранее Pawley et al. (2010). Особое значение для проблемы транспорта воды в мантию имеет определение высокобарической (11 ± 1 ГПа) и высокотемпературной ($525 \pm 25^\circ C$) границ ее стабильности в экспериментах *in situ* с использованием источника синхротронного излучения SPRING-8 на линии BL10XU (в Японии) при давлениях выше 7 ГПа. Исследования выполнялись на основе обратимой реакции 10Å фаза $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ + вода H_2O = гидроксоперовскит $3MgSi(OH)_6$ + стишовит SiO_2 . Определены границы фазового поля стабильности 10Å фазы в интервале давлений 4 – 12 ГПа и температур 300 - 700°C. По границе 4 ГПа/~700°C - 11.7 ГПа/525°C 10Å фаза испытывает дегидратацию, и становится стабильной ассоциация безводных фаз энстатит + стишовит в равновесии с водным флюидом. Также сообщается об определении положения тройной невариантной точки ассоциация 10Å фаза + гидроксоперовскит (3.65 Å фаза) + энстатит в присутствии водного флюида при 12 ГПа, 525°C и $a[H_2O] = 1$.

В Заключении суммированы главные итоги диссертационной работы, состоящие в усовершенствовании двухэтапного механизма образования 10Å фаза в отношении уточнения ее структуры и определения в ней содержания H_2O по данным *in situ* эксперимента с алмазными наковальнями, в определении Р и Т параметров области стабильности 10Å фазы, в обосновании ее важной роли в транспорте воды в глубинные оболочки Земли. Отмечены и важные методические достижения диссертанта.

В Публикациях по теме диссертации приведены 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также 1 патент РФ, приравняемый к ним по рекомендации ВАК, а также 4 тезиса докладов на международных и Российских конференциях.

С.В. РАЩЕНКО выполнены трудоемкие экспериментальные *in situ* исследования структурно-кристаллохимического и физико-химического планов в интервале давлений до 11.7 ГПа, что отвечает глубинам верхней мантии и приграничным условиям с переходной зоной мантии Земли.

Защищаемые положения диссертационной работы С.В. РАЩЕНКО отличаются научной и методической новизной.

1-ым положением отмечена значимая методическая разработка стронций-тетраборатового индикатора давления (имеющая патентную защиту).

2-е положение характеризует научно-методическое достижение, состоящее в осуществлении целенаправленного двухэтапного синтеза $10\text{\AA}$ фазы с равновесным содержанием воды из талька при 8 ГПа и 500°C в ячейке с алмазными наковальнями и резистивным нагревом (при *in situ* Раман-спектроскопическом и рентгено-структурном контроле ее структурных изменений в процессах формирования). В результате принципиально усовершенствована двухэтапная модель формирования $10\text{\AA}$ фазы.

3-е положение уточняет равновесную структуру $10\text{\AA}$ фазы, исследованную при 4 ГПа и 450°C , в модели триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой H_2O , когда молекула H_2O контактирует только с одним шестерным кольцом тетраэдрического слоя. Молекулы H_2O проникают в межслоевое пространство талька при давлении более 5 ГПа, в результате межслоевое расстояние возрастает от 9 до $10\text{ \AA}$. Заселенность в такой позиции отвечает одной молекуле воды на формульную единицу. Полученные результаты позволяют снять имеющуюся в литературе дискуссию и использовать их в расчетах минеральных равновесий с участием водно-магнезиальных силикатов для РТ-условий субдукции серпентинизированных перидотитов.

4-е положение суммирует экспериментальные исследования РТ-фазовых отношений и условий стабильности $10\text{\AA}$ фазы, при этом по появлению критически значимых фаз – гидроксоперовскита, энстатита и стишовита впервые определены предельные значения давления (11.1 ГПа) и температуры (525°C) для поля стабильности $10\text{\AA}$ фазы.

Защищаемые положения опубликованы в рецензируемых изданиях.

В целом формулировки защищаемых научных положений, а также выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, раскрывают их достоверность и новизну.

В диссертационной работе С.В. РАЩЕНКО обнаруживаются некоторые недостатки. Прежде всего, не вполне убедительно сформулировано 2-е защищаемое положение (стр. 10), поскольку в нем конкретными результатами и достаточно убедительно не раскрывается, в чем состоит научно-методический вклад автора, чем он отличается от литературных данных. Представляется, что такой вклад должен быть предметно охарактеризован конкретными физическими параметрами, структурными и спектроскопическими деталями.

Трудно согласиться также с вариантом фазового состава определенной диссертантом «тройной точки» сосуществования $10\text{\AA}$ фазы, гидроксоперовскита $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ ($3,65\text{\AA}$ фазы) и энстатита (!) в присутствии водного флюида ($a[\text{H}_2\text{O}] = 1$) при 11 ГПа и 525°C (стр. 80). Этому противоречит присутствие стишовита в сопряженном фазовом поле при более низкой температуре 400°C , для которой при этом же давлении экспериментально определена граница перехода $10\text{\AA}$ фазы в $3,65\text{\AA}$ фазу и стишовит. Вместе с тем при температуре 550°C устойчива ассоциация энстатит + стишовит + вода (рис. 35, стр. 76). Это позволяет предположить, что «тройная точка» диссертанта на самом деле является реакционной вследствие гидратации энстатита MgSiO_3 с образованием гидроксоперовскита $\text{MgSi}(\text{OH})_6$, а ее фазовый состав соответствует ассоциации « $10\text{\AA}$ фаза + стишовит + энстатит + гидроксоперовскит + H_2O » с

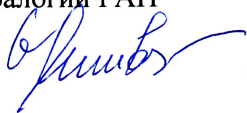
исчезновением энстатита при понижении температуры, т.е. на самом деле обнаруженная нонвариантная точка является 5-фазовой.

В заключение отметим, что защищаемые положения представительно обобщают результаты исследований, выполненных автором диссертационной работы РАЩЕНКО С.В. Полученные новые результаты и выводы свидетельствуют о решении значимой научной задачи в области минералогии и кристаллографии водосодержащей мантийной $10\text{\AA}$ фазы, состоящем в определении ее равновесной структуры и концентрации в ее составе H_2O , что является существенным вкладом в развития ключевой проблемы наук о Земле - состояния и транспорта H_2O в мантийном веществе при высоких давлениях и температурах. Вместе с тем методические разработки автора важны в методическом отношении для развития актуальных экспериментальных разделов геохимии, петрологии и геофизики глубинных оболочек Земли. РАЩЕНКО С.В. опубликованы 3 печатных статьи в рекомендованных ВАК российских и зарубежных рецензируемых журналах, а также получен 1 патент РФ. Результаты работы докладывались на 4 российских и международных конференциях. Приведенные в отзыве замечания являются рекомендательными для последующих исследований. Автореферат и опубликованные работы отражают содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа *соответствует критериям, установленным ВАК для кандидатских диссертаций*, и ее автор РАЩЕНКО Сергей Владимирович заслуживает присуждение ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография».

23 сентября 2015 г.

Заведующий лабораторией флюидно-магматических процессов
Института экспериментальной минералогии РАН
доктор химических наук, профессор



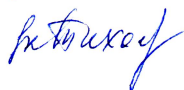
ЛИТВИН Юрий Андреевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии Российской Академии наук (ИЭМ РАН)
142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Акад. Осипяна, 4.
Тел. 8-496-5225876

E-mail litvin@iem.ac.ru

Подпись  ЗАВЕРЯЮ

ЗАВ.КАНЦЕЛЯРИЕЙ ИЭМ РАН

 Е.А. ТИХОМИРОВА

