



ФАНО России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук
(ИЭМ РАН)

ул. Академика Осипяна, 4, г. Черноголовка, Московская обл., 142432
Телефон/факс: 8(49652)49-687 E-mail: iem_direct@iem.ac.ru
ОКПО 02699808, ОГРН 1035006109984, ИНН/КПП 5031007090/503101001

В Диссертационный совет Д.501.001.62 при
Московском государственном университете
имени М.В. Ломоносова от доктора геолого-
минералогических наук Горбачева Н.С.

Отзыв

на автореферат диссертации Сироткиной Е.А. «Хромсодержащие фазы в мантии Земли (по результатам экспериментов в модельных системах $\text{SiO}_2\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3\pm\text{Al}_2\text{O}_3$ при 7-24 ГПа), представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальностям 25.00.04 «петрология, вулканология»

Диссертационная работа связана с одной из актуальных задач петрологии – фазовым составом глубинных оболочек Земли. Наряду с изучением минералов глубинных ксенолитов, включений в их минералах и природных алмазах геофизическими данными важным источником являются экспериментальные исследования фазовых превращений в экспериментальных моделях мантии при высоких давлениях. В основу работы положены результаты проведенных автором в период 2012-2015 гг более чем 70 экспериментов на многопуансонных аппаратах высокого давления в исследовательских центрах Японии и Германии при P от 10 до 24 ГПа, $T=1600^\circ\text{C}$, и более чем 15 экспериментов на аппарате типа НЛ в ГЕОХИ РАН при $P=7$ ГПа, $T=1500\text{-}1700^\circ\text{C}$ в сочетании с изучением продуктов опытов (состава, структуры) современными методами исследования твердых фаз (микрзонд, метод монокристаллической рентгеновской дифракции, Рамановская спектроскопия).

Выбранная для экспериментального изучения тройная система $\text{SiO}_2\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3\pm\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет рассмотреть наиболее важные фазовые превращения магнезиальных силикатов реститовой мантии. Введение барофильного Cr в состав основных компонентов системы вполне оправдано, учитывая глубинный характер Cr-содержащих фаз системы – гранатов, ортопироксенов, оливина. Для экспериментального изучения выбраны наиболее интересные для петрологии сечения: 1) $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Maj-Knor), моделирующее мэйджорит-кноррингитовую серию твердых растворов, 2) форстерит-магнезиохромит $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ (Fo-MChr), моделирующее фазовые превращения оливина с давлением - оливин-вадслеит-

рингвудит-после рингвудитовые ассоциации – ферропериклаз+MgSiO₃-перовскит, влияние хрома на такие превращения. Выбор P-T экспериментов, (P=7 ГПа, T=1500-1700°C) и P от 10 до 24 ГПа при T=1600°C позволяет рассмотреть фазовые ассоциации верхней мантии, переходной зоны и верхов нижней мантии.

Обращает внимание многодисциплинарный характер проводимых исследований и полученных результатов: экспериментальные – синтез высокобарических синтетических фаз, минералогические – фазовые соотношения и состав фаз, растворимость в них хрома, кристаллохимические – определение параметров элементарной ячейки, расшифровка структур, схемы изоморфизма и его механизм, Рамановская спектроскопия. В целом же результаты исследований весьма внушительны, многие из них являются приоритетными:

- В интервале P, охватывающем диапазон давлений верхней мантии, переходной зоны и верхов нижней мантии построены P-X диаграммы систем форстерит-магнезиохромит Mg₂SiO₄ – MgCr₂O₄ (Fo-MChr) и мэйджорит-кноррингит Mg₄Si₄O₁₂ – Mg₃Cr₂Si₃O₁₂ (Maj-Knor), установлены поля стабильности фаз-концентраторов хрома, оценено влияние давления и хрома на состав и фазовые превращения, кристаллохимические особенности высокобарических синтетических фаз;
- Получены новые данные о растворимости Cr в таких фазах;
- В ряду мэйджорит-кноррингит выявлена высокая, до 90 мол.% кноррингита, взаимная растворимость, оценено влияние Cr параметры элементарной ячейки;
- Получены новые данные о влиянии Al на поле стабильности граната мэйджорит-кноррингитового ряда. Показано, что гранаты мэйджорит-кноррингитового ряда, устойчивые при P большим 8 ГПа, в Al-содержащей системе поле их стабильности смещается в более низкобарическую область, причем доля граната в мантийных фазовых ассоциациях возрастает за счет вхождения пирропа в состав твердого раствора граната с формированием 3-х компонентного твердого раствора граната Pyr-Maj-Knr;
- Изучены структурные особенности высокобарических синтетических фаз, определены параметры элементарной ячейки 4-х фаз, расшифрованы структуру 5 фаз, включая фазы сверхвысокого давления MgSiO₃ бриджманит и периклаза. Показано существенное увеличение параметров их кристаллической решетки при вхождении хрома, в то время как влияние хрома на структуры высокобарических фаз оливина (вадслеит, рингвудит) незначительно. Предложены схемы вхождения Cr в их структуры.

Структура работы наиболее полно отвечает поставленным целям и задачам, изложенным во введении, хорошо иллюстрирована рисунками (до 50) и таблицами (более 10).

Глава первая посвящена обзору существующих данных о Cr-содержащих фазах высокого давления как природных, так и в эксперименте. Приводится краткая, но достаточно полная и информативная характеристика высокобарических фаз: оливин и его модификации, мэйджоритовые и кноррингитовые гранаты, ортопироксены, магнезиохромиты, клинопироксены, ферропериклаз, эсколаит и др. Отдельный раздел посвящен анализу экспериментальному изучению Cr-содержащих фаз (оливина, граната) и их ассоциаций при высоких давлениях.

В качестве замечания, для лучшего восприятия столь обширной информации следовало бы привести P-T диаграмму, характеризующую фазовые ассоциации мантии Земли (как на рис.40 из главы обсуждения результатов).

В главе 2 «Методика эксперимента и изучения образцов» показано, что исходные составы краевых и промежуточных фаз 1 и 2 сечений системы с шагом 10-20 мол.%, задавались необходимым соотношением оксидов Si, Mg, Cr, которые служили (после перетирания и просушки) исходным веществом для экспериментов. Детально, с иллюстрациями описаны устройство экспериментальных ячеек, с калибровочными графиками оценки давления и температуры.

В качестве замечания, менее детально изложена процедура микрозондового анализа, в части количества точек анализа (сканирования), статистическая обработка результатов, поэтому некоторые таблицы (например б) названы просто «составы фаз, синтезированных в системе...». Не ясно, по какому принципу определялся приведенный состав, близостью к задаваемому составу или ... ? Между тем средние значения состава и его отклонения были бы полезными для понимания условий сухого синтеза высокобарических фаз, учитывая «заторможенную» кинетику твердофазовых реакций, возможность образования промежуточных продуктов при синтезе, небольшую длительность экспериментов (4-5 час, а при P=7 ГПа – меньше часа).

В главе 3 детально описаны результаты экспериментальное изучение системы SiO_2 - $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\pm\text{Al}_2\text{O}_3$ и ее 2-х сечений $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ при P 10-24 ГПа, T=1600°C. После небольшого, полезного обзора и постановки задачи приводится детальное описание фазовых соотношений, с диаграммами типа состав-парагенезис и P-X диаграммы, характеризующие фазовые соотношения в изучаемом сечении системы. Приводятся микрофотографии закалочных образцов, таблицы условий и результатов экспериментов, состава фаз, диаграммы, характеризующие корреляционные соотношения элементов Cr-Si, Cr-Mg и др. Наблюдаемые фазовые соотношения и превращения объясняются соответствующими реакциями. Структура главы и ее содержание в максимальной степени позволяют показать полученные результаты и способствует их интерпретации.

Отдельный раздел посвящен изучению структур Cr-содержащих фаз. Исходный материал – специально отобранные из закалочных образцов кристаллы различных фаз. Методом монокристалльной рентгеновской дифракции определялись сингония, структура, параметры элементарных ячеек, кристаллографические параметры, размер кристаллов, сведения о приборе и условиях съемки. Все эти параметры сводятся в таблицу. Результаты иллюстрировались диаграммами зависимости параметр решетки-состав, кристаллохимической моделью фазы. Cr-содержащие гранаты изучались Раман спектроскопией.

В главе 4 «Обсуждение результатов» суммируются результаты исследований и обзора имеющихся геологических данных. С их использованием рассматривается фазы-концентраторы хрома в мантии и влияние хрома на структурные особенности мантийных фаз.

Работа выполнена в области фундаментальных исследований, а полученные экспериментальные данные носят фундаментальный характер. Практическая значимость ее результатов достаточно детально и убедительно изложена автором. Данные об особенностях состава и структуры Cr-содержащих фаз, влиянии давления на их ассоциации, предлагаемые модели фазовых превращений, изоморфизма, влияние хрома на смещение фазовых границ и др. могут использоваться при рассмотрении широкого круга проблем петрологии глубинных зон мантии Земли, геодинамики. Результаты высококачественных экспериментов при сверхвысоких давлениях могут служить базой для дальнейших термодинамических расчетов и построения физико-химических моделей формирования глубинных парагенезисов.

Диссертация в целом отличается строгим научным языком, лаконичным стилем изложения. Однако приводимые автором результаты исследований столь впечатляющие, что хотелось бы более строго использовать термины, характеризующие личный вклад диссертанта, учитывая, что, судя по публикациям, в работе принимали участие и другие исполнители. Например, вариант из текста диссертации «В основу работы положен материал, полученный автором (от кого?) в период 2012-2015гг на многопуансонных аппаратах высокого давления типа Каваи в... Выполнено более 70 опытов...(кем?)» вызывает вопросы. Снимает вопросы формулировка «В основу работы положены результаты проведенных автором в период 2012-2015гг более чем 70 экспериментов...». Не лишним было бы указать, что в работе использованы результаты более чем (количество) микронзондовых анализов синтетических фаз. Однако, это замечание, как и другие, не является критическими и не снижает высокую оценку проведенным исследованиям.

Основные результаты Сироткиной Е.А. отраженные в четко сформулированных защищаемых положениях, обоснованных экспериментальным материалом, обладают научной новизной и вносят весомый вклад в понимание фазовых превращений в мантии Земли. Они иллюстрируют широкие возможности физико-химического эксперимента в исследовании

строения мантии Земли и протекающих в ней фазовых превращений. Опубликованные работы полностью характеризуют тематику диссертации.

Представленная Сироткиной Е.А. работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Горбачев Николай Степанович, доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник Института экспериментальной минералогии РАН.
142432 г. Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипяна 4, тел. 8-49652-49-487,
gor@iem.ac.ru

15 сентября 2015 г.

Горбачев
ПОДПИСЬ *Горбачев* ЗАВЕРЯЮ
ЗАВ.КАНЦЕЛЯРИЕЙ ИЭМ РАН
Е.В.Тихомирова Е.В.ТИХОМИРОВА

