

70

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

СТЕНОГРАММА
ЗАСЕДАНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 501.002.06

11 марта 2016 года

Защита диссертации Спивак Анной Валерьевной на тему:
«Генезис сверхглубинного алмаза и первичных включений в веществе нижней
мантии Земли (экспериментальные исследования)»
на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук
по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Москва – 2016 г.

Стенограмма

заседания диссертационного совета Д 501.002.06

11 марта 2016 года

ПРЕДСЕДАТЕЛЬСТВУЕТ – и.о. председателя диссертационного совета д.г.-
м.н., проф. БОРИСОВ М.В.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.г.-м.н. КИСЕЛЕВА И.А.

На заседании присутствовали:

- | | |
|----------------------|---------------------------------------|
| 1. Борисов М.В. | д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки |
| 2. Киселева И.А. | д.г.-м.н., 25.00.05, хим. науки |
| 3. Белоконева Е.Л. | д.хим.н., 25.00.05, хим. науки |
| 4. Боруцкий Б.Е. | д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки |
| 5. Гаранин В.К. | д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки |
| 6. Гричук Д.В. | д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки |
| 7. Гурский Ю.Н. | д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки |
| 8. Еремин Н.Н. | д.хим.н., 25.00.05, хим. науки |
| 9. Костицын Ю.А. | д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки |
| 10. Кусков О.Л. | д.хим.н., 25.00.05, геол.-мин. науки |
| 11. Леонюк Н.И. | д.хим.н., 25.00.05, хим. науки |
| 12. Матвеев А.А. | д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки |
| 13. Осадчий Е.Г. | д.хим.н., 25.00.05, хим. науки |
| 14. Пеков И.В. | д.г.-м.н., 25.00.05, хим. науки |
| 15. Пушаровский Д.Ю. | д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки |
| 16. Рыженко Б.Н. | д.хим.н., 25.00.09, геол.-мин. науки |
| 17. Самойлович М.И. | д.физ.-мат., 25.00.05, хим. науки |
| 16. Спиридонов Э.М. | д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки |
| 17. Ульянов А.А. | д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки |
| 20. Якубович О.В. | д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки |

БОРИСОВ М.В.

Уважаемые коллеги, на заседании диссертационного совета присутствуют 20 членов совета из 27, в том числе докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации – 13.

Кворум имеется, совет правомочен проводить заседание. Сегодня на повестке дня защита диссертации Спивак Анной Валерьевной на тему «Генезис сверхглубинного алмаза и первичных включений в веществе нижней мантии Земли (экспериментальные исследования)» на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте экспериментальной минералогии Российской академии наук. Научный консультант: д.х.н. Литвин Юрий Андреевич (ИЭМ РАН, г. Черноголовка).

Официальные оппоненты: Кадик Арнольд Арнольдович – профессор, доктор геолого-минералогических наук, зав. лабораторией геохимии мантии Земли ГЕОХИ РАН;

Каминский Феликс Витольдович - профессор, доктор геолого-минералогических наук, президент КМ Диамонд Эксплорайшн Лтд., Ванкувер, Канада;

Антонов Владимир Евгеньевич – доктор физико-математических наук, зав. лабораторией физики высоких давлений ИФТТ РАН.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана Российской академии наук.

Мы можем приступить к рассмотрению данной работы. Слово предоставляется ученому секретарю для краткого оглашения материалов дела.

КИСЕЛЕВА И.А.

Спивак Анна Валерьевна в 2001 году закончила Иркутский государственный технический университет и начала работу в городе Черноголовка в Институте экспериментальной минералогии сначала в должности стажера, затем в качестве младшего научного сотрудника. В 2002 году, работая там, она поступила в целевую аспирантуру. В 2005-м она ее закончила и получила ученую степень кандидата геолого-минералогических наук и была переведена на должность научного сотрудника ИЭМ РАН. С 2013 года, и до сих пор она работает там же старшим

научным сотрудником. Ею представлены в совет все необходимые документы, оформленные в соответствии с правилами ВАК. Если имеются вопросы по документам, то я могу ответить.

БОРИСОВ М.В.

Вопросы имеются к ученому секретарю? Вопросов нет. Тогда для доклада слово предоставляется соискателю. Вам дается 40 минут, старайтесь уложиться в это время.

СПИВАК А.В.

Добрый день уважаемые члены диссертационного совета, коллеги. Вашему вниманию предоставляется доклад по диссертационной работе «Генезис сверхглубинного алмаза и его первичных включений в веществе нижней мантии Земли (экспериментальные исследования)». Вопрос о генезисе сверхглубинного алмаза возник, когда среди минеральных включений были обнаружены минералы с глубин переходной зоны и нижней мантии. В последствии, когда был накоплен достаточно большой объем минералогических данных, эти включения были разделены на ультрабазитовую, базитовую и карбонатитовую ассоциации. Первичные включения захватывались во время роста алмазами из одной общей среды. И в связи с этим, становятся актуальными вопросы изучения как химического, так и фазового состава этой материнской алмазообразующей среды, о взаимодействии алмаза и этих первичных включений и генетических взаимоотношений с окружающими породами и минералами самой нижней мантии или переходной зоны Земли.

Состав мантии до глубин 150–250 км достоверно раскрыт по данным из ксенолитов пород верхней мантии. Подобные находки пород переходной зоны и нижней мантии на поверхности земли не обнаружены. Поэтому состав фазовый и химический был определен экспериментально в рамках изохимической модели. Для ультрабазитовых составов были проведены экспериментальные работы по фазовым превращениям пиролита. В условиях нижней мантии была показана стабильная фазовая ассоциация – это ферропериклаз, бриджманит и кальциевый перовскит. Подобные работы были проведены с веществом океанического базальта. И в условиях нижней мантии была показана стабильная ассоциация стишовит,

кальциевый перовскит, бриджманит, а также фазы содержащие алюминий и щелочные компоненты. Нужно отметить, что среди включений в сверхглубинных алмазах были найдены в достаточном количестве необычные включения. Это сростки стишовита – представителя базитовой ассоциации и ферропериклаза – представителя ультрабазитовой ассоциации. Экспериментальными работами была показана возможность формирования такой ассоциации, это когда у нас совместно образуются бриджманит, магнезиовюстит и стишовит. А в более железистой части диаграммы становится стабильной сама ассоциация магнезиовюстит и стишовит. Однако данные исследования проведены в условиях субсолидусных фазовых отношениях, и поэтому раскрыть физико-химический механизм образования данных ассоциаций сложно.

Из всего этого можно сформулировать цели и задачи настоящей работы:

1. изучение фазовых отношений при плавлении простых карбонатов Mg, Ca и Na (представительных минералов во включениях ПЗ и НМ в сверхглубинных алмазах), а также многокомпонентных карбонатитовых составов системы $\text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ в отношении границ плавления, устойчивости частичных и полных расплавов, вероятности их разложения до элементарного углерода;
2. изучение фазовых отношений при плавлении исходного оксид-силикатного вещества НМ с оценкой физико-химических механизмов его ультрабазит-базитовой эволюции;
3. изучение фазовых отношений при плавлении представительной оксид-силикат-карбонатитовой системы материнских сред алмазов и включений периклаз MgO – вюстит FeO – стишовит SiO_2 – бриджменит $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ – Ca-перовскит (CaSiO_3) – карбонатит $(\text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3)$ с оценкой физико-химических механизмов ее ультрабазит-базитовой эволюции;
4. экспериментальное моделирование образования нижнемантийных сверхглубинных алмазов в парагенезисе с ультрабазитовыми и базитовыми минералами первичных включений;
5. изучение роли ультрабазит-базитовой магматической эволюции оксид-силикатной нижней мантии, а также в очагах алмазообразующих расплавов (с

построением схематической «диаграммы сингенезиса» алмазов и первичных включений в режиме фракционной кристаллизации);

6. разработка генетической классификации первичных включений в сверхглубинных алмазах нижней мантии и построение обобщенной диаграммы материнских сред сверхглубинных алмазов и первичных включений.

При выполнении данной работы использовался целый комплекс экспериментального оборудования высокого давления. Тестовые опыты проводились на аппарате с тороидальным уплотнением типа «наковальня с лункой» в городе Черногловка в Институте экспериментальной минералогии. Рабочие давления до 8.5 ГПа. Изучения фазовых отношений при плавлении нижнемантийных систем, а также алмазообразующих систем проводилось на аппарате высокого давления - многопуансонный пресс. Рабочие давления - до 26 ГПа. Эти работы проводились в Баварском геоинституте в городе Байройт. Также большой объем экспериментальных работ был проведен с применением аппаратуры высокого давления с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Рабочие давления - до 90 ГПа. Данная аппаратура использовалась для изучения как простых, так и многокомпонентных систем. Для исследования результатов эксперимента использовались методы сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового анализа, Раман- и рентген-спектроскопии и другие дополнительные методы.

Первой задачей при изучении вещества нижней мантии и алмазообразующих процессов было изучение простые карбонатные системы. Что бы потом нам эти данные помогли понять те процессы, которые происходят уже в многокомпонентных и многофазовых системах. И первый шаг в этой работе был проведен. Изучение фазового состояния кальцита. В результате проведенных экспериментов была определена граница плавления карбоната кальция, а также была определена верхняя граница стабильности карбонатного расплава. На которой происходит уже разложение карбонатного расплава с образованием оксида кальция и сильно сжатого флюида CO_2 , который в последствии претерпевает разложение с образованием твердой фазы углерода – графита или алмаза. Следует отметить, что методически для разделения источника углерода и уверенности правильности результатов

эксперимента использовались карбонаты на основе 13-го изотопа углерода. Таким образом, даже если у нас в экспериментальный образец попадал углерод, источником углерода для которого являлись алмазные наковальни, то мы могли эти результаты четко разделить. И на раман-спектрах полученных образцов можно четко видеть, когда у нас получался алмаз или графит в результате разложения карбоната кальция. Самый главный вывод из данного исследования то, что карбонат кальция плавится конгруэнтно и имеет достаточно широкое поле расплава.

Следующим шагом было изучение магнезита. Использовались те же методики, однако была внедрена еще одна новая методика для определения границы плавления. Это - использование допированного бором сферического алмаза во время эксперимента. Была определена граница плавления. Показано, что магнезит плавится конгруэнтно. Поле расплава достаточно широкое и ограничено границей стабильности этого расплава, на которой происходит разложение с образованием оксида магния и CO_2 с последующим разложением с образованием твердой углеродной фазы – графита или алмаза.

И далее исследования по изучению фазового состояния натриевого карбоната. С натриевым карбонатом работать было достаточно сложно. Но удалось получить достоверные результаты. Была показана граница плавления натриевого карбоната, а также верхняя граница натриевого карбонатного расплава. Выше которого находится поле оксида натрия углерода и кислорода. Также было дополнительно проведено Раман-спектроскопическое исследование самого натриевого карбоната при давлении без нагрева. Изменения структуры обнаружено не было.

После того как были получены данные по поведению простых карбонатов при давлении и температурах отвечающих условиям переходной зоны и нижней мантии, следующим шагом было изучение многокомпонентных карбонатных систем. Это трехкомпонентные и четырехкомпонентные системы, в состав которых вошли основные карбонатные минералы, которые были обнаружены среди включений в сверхглубинные алмазы. В результате проведенных исследований была определена граница эвтектического плавления, а также полного плавления многокомпонентного карбонатного расплава состава магнезит – сидерит - натриевый карбонат. Фазой

ликвидуса является магнезиально-железистый карбонат, к которому при понижении температуры добавляется твердый раствор состава $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$, состав данного поля определяет состав субсолидусного поля.

Подобные эксперименты были проведены уже для четырехкомпонентной системы кальцит – магнезит – сидерит – натриевый карбонат. Также были определены границы эвтектического плавления и полного плавления системы. Фазой ликвидуса является магнезиально-железистый карбонат. С понижением температуры карбоната с составом является фазой ликвидуса системы. При понижении температуры формируется ассоциация (Mg,Fe)-карбонат + Ca-Na-Fe-Mg-карбонат + расплав. Ассоциация (Mg,Fe)-карбонат + Ca-Na-Fe-Mg-карбонат + Na-Ca-Fe-Mg-карбонат + расплав определяет формирование субсолидусной ассоциации $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3 + (\text{Ca,Na}_2,\text{Fe,Mg})\text{CO}_3 + \text{Na}_2(\text{Ca,Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$. Основной вывод по изучению многокомпонентных карбонатных систем заключается в том, что температура полного плавления системы ниже значений реальных температур при данных давлениях на глубинах переходной зоны и начала нижней мантии. То есть на данных глубинах у нас могут образовываться карбонатные расплавы, и тем самым образовываться алмазообразующие очаги. В результате сказанного и сделанного можно сформулировать первые защищаемые положения:

1. простые карбонаты MgCO_3 , CaCO_3 и Na_2CO_3 (представительные компоненты первичных карбонатных включений в сверхглубинных алмазах и их материнских расплавах) плавятся конгруэнтно с образованием однофазных полей стабильных карбонатных расплавов при PT -условиях ПЗ и НМ (11-73 ГПа/1700-3000°C, 12-80 ГПа/1800-2600°C и 11-46 ГПа/2400-1700°C, соответственно). Высокотемпературные границы фазовых полей карбонатных расплавов CaCO_3 , MgCO_3 и Na_2CO_3 определяются двухступенчатыми реакциями разложения карбонатный расплав = оксид + CO_2 и $\text{CO}_2 = \text{O}_2 + \text{C}$;
2. на PT -диаграмме многокомпонентной системы MgCO_3 - FeCO_3 - CaCO_3 - Na_2CO_3 , включающей главные карбонатные компоненты материнских магм сверхглубинных алмазов, определены эвтектический солидус при 12-23 ГПа/900-1100°C и ликвидус при 12-23 ГПа/1300-1600°C. При полном и частичном

плавлении ее равновесные отношения определяются фазами полностью смесимых расплавов и твердых растворов $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$, $(\text{Mg,Ca,Na}_2,\text{Fe})\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2(\text{Ca,Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$. Температуры первичного плавления Mg-Fe-Ca-Na -карбонатной системы на солидусе ниже геотермальных для ПЗ и НМ, что обеспечивает физико-химические условия генерации оксид-силикат-карбонатных материнских сред сверхглубинных алмазов при данных PT -параметрах.

Следующей частью работы было изучение исходного оксид-силикатного вещества нижней мантии. Предшествующими экспериментальными работами было показано, что система периклаз – вюстит - стишовит имеет субсолидусные поля - $\text{Fbrd} (\pm(\text{Per} \cdot \text{Wus})_{\text{ss}} \pm \text{Sti})$, $\text{Fbrd} + (\text{Per} \cdot \text{Wus})_{\text{ss}} + \text{Sti}$, а в железистой части диаграммы достаточно широкое и обширное поле $\text{Sti} + (\text{Wus} \cdot \text{Per})_{\text{ss}}$. При этом периклаз и вюстит образуют непрерывный ряд твердых растворов, а бриджманит имеет ограниченный ряд твердых растворов с железистым бриджманитом. Было показано, что фазовая ассоциация стишовит и магнезиевюстит может быть стабильна в данных условиях, однако, физико-химический механизм образования данной ассоциации оставался под вопросом. Для изучения данной системы было выбрано два политермических сечения с содержанием оксида железа 30 и 70 %. И в результате изучения данных политермических сечений были предложены следующие фазовые диаграммы, которые вы наблюдаете на данном слайде. Фазами ликвидуса являются ферропериклаз и стишовит. С понижением температуры образуются поля с добавлением бриджманита. Самое интересное в данной системе и в данной ситуации, что есть присубсолидусные поля, в которых мы видим присутствие расплава, ферробриджманита, ферропериклаза и стишовита. Но в результате предложенной перитектической реакции у нас происходит исчезновение ферробриджманита с образованием стабильной ассоциации магнезиевюстита и стишовита. Перитектическая реакция приведена ниже. Таким образом, был показан механизм образования данной ассоциации. При изучении данной системы в политермическом сечении при содержании железистого компонента в 70 % была показана достаточно простая картина, когда мы видим эвтектический тип плавления. Здесь у нас фазой ликвидуса является магнезиевюстит и стишовит. И с образованием в субсолидусе

устойчивой ассоциации магнезиовюстит и стишовит. Теперь, если мы сделаем проекцию поверхности ликвидуса на диаграмму субсолидуса, то мы получим картину, где у нас нанесены поля и фазы ликвидуса — это стишовит, ферробриджманит и ферропериклаз. И действительно, мы можем отследить изменение состава системы. Если мы возьмем некую фигуративную точку, которая соответствует составу мантии в поле стабильности ферропериклаза и ферробриджманита, то при плавлении у нас дальнейшее поведение системы будет контролироваться уже котектикой «ферропериклаза, ферробриджманита и расплава». В перитектике у нас произойдет перитектическая реакция с исчезновением бриджманита и уже с образованием стабильной ассоциации магнезиовюстита и стишовита. Тем не менее, данные изучения были проведены в так называемой модельной трехкомпонентной системе. А реальные системы они достаточно сложны и имеют еще дополнительные компоненты.

Следующим шагом было добавить к ультрабазитовой системе все-таки базитовый компонент — это кальциевый перовскит. То есть, если мы посмотрим на данную схему, то увидим наш уже знакомый треугольник в основании. Для изучения было выбрано сечение с содержанием 50% кальциевого перовскита, в рамках которого было тоже выбрано политермическое сечение, которое и изучалось. Топология данной диаграммы, как и последующих диаграмм, будет похожей, аналогичной. Фазами ликвидуса также являются ферропериклаз и стишовит. Но самое большое внимание мы обращаем на предсубсолидусные поля, в рамках которых у нас формируется ассоциация «ферропериклаза, ферробриджманита, стишовита и уже кальциевого перовскита как представителя базитовой ассоциации», которая в результате перитектической реакции переходит уже в стабильную ассоциацию магнезиовюстита, стишовита и кальциевого перовскита уже в субсолидусном поле с понижением температуры.

То есть, работы были направлены на изучение самого исходного оксид-силикатного вещества нижней мантии и переходной зоны, но по условиям нижней мантии, потому что все исследования проводились при 26 ГПа.

Следующим шагом было изучение фазовых отношений при плавлении в алмазообразующих материнских очагах, в состав которых должны входить карбонатные компоненты. А так как были уже исследованы многокомпонентные карбонатные системы, то и к системе была добавлена многокомпонентная карбонатная составляющая, которая обозначена звездочкой. Состав данной составляющей – это магнезит, сидерит, кальцит и натриевый карбонат. В данном случае основа – изученная уже ранее трехкомпонентная система периклаз-вюстит-стишовит и добавляется многокомпонентный карбонат. Выбирается политермическое сечение с составом 50% карбонатной составляющей. И уже в рамках данной системы выбираются политермические сечения. Как я и говорила, в целом топология диаграмм сохраняется. В зависимости от химического состава меняются только положения фазовых границ. Фазами ликвидуса так же являются ферропериклаз и стишовит. И предсубсолидусные поля... Было экспериментально показано, что ассоциация ферропереклаз, ферробриджманит, стишовит и карбонат в присутствии расплава, конечно же, в результате перитектической реакции ферропериклаз уходит, и остается стабильная ассоциация магнезиевюстита, стишовита в присутствии полного набора карбонатных минералов, полученных в присутствии расплава. Собственно говоря, эти поля уже определяют состав полей субсолидуса. Следует отметить, что первой карбонатной фазой в данном случае появлялся твердый раствор магнезита и сидерита.

Самым сложным и самым наверно интересным этапом было совмещение всех систем. То есть в данной системе у нас присутствует и периклаз, и вюстит, и стишовит, и кальциевый перовскит, и многокомпонентная карбонатная система. То есть, были собраны все представительные компоненты алмазообразующего материнского очага. И были исследованы их фазовые отношения при плавлении. Основой в данной схеме у нас является уже изученная нижнемантийная система периклаз-вюстит-стишовит-кальциевый перовскит, и к этой системе был добавлен кальциевый карбонат. В результате изучения политермического сечения с данным составом была получена следующая картина. Где сразу остановлюсь только на предсубсолидусных полях, в рамках которых образовывались ассоциации

феропериклаз, феробриджманит, стишовит, кальциевый перовскит и карбонатные минералы. В результате перитектической реакции в присутствии расплава происходило исчезновение бриджманита из системы с образованием стишовита и магнезиевюстита, а также кальциевого перовскита и набора карбонатных минералов.

В результате можно сформулировать следующие защищаемые положения:
фазовые отношения при плавлении нижнемантийной системы MgO-FeO-CaO-SiO_2 при 24-26 ГПа характеризуются перитектической реакцией $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 + \text{L} = (\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{SiO}_2$ (возникающей в граничной тройной системе MgO-FeO-SiO_2), соответствующей неинвариантной перитектической точке $\text{L} + (\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 = (\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{CaSiO}_3$. При этом создаются физико-химические условия для образования в магматических условиях парадоксальной ассоциации Mg-Fe-оксидов и SiO_2 , невозможной в условиях верхней мантии и переходной зоны. Показана эффективность режима фракционной кристаллизации в формировании стишовита *in situ* в составе нижнемантийной базитовой ассоциации, тогда как минералы неограниченных твердых растворов периклаз-вюстит $(\text{MgO} \cdot \text{FeO})_{\text{ss}}$ можно отнести к «сквозным» ультрабазит-базитовым;

Фазовые отношения при плавлении оксид-силикат-карбонатных материнских сред сверхглубинных алмазов НМ в системе $\text{MgO-FeO-CaO-SiO}_2\text{-Carb}^*$, где $\text{Carb}^* = \text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, при 24-26 ГПа характеризуются перитектической реакцией $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 + \text{L} = (\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{SiO}_2$ в присутствии CaSiO_3 и Carb^* и соответствующей неинвариантной перитектической точкой $\text{L} + (\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 = (\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{CaSiO}_3 + \text{Carb}^*$. При этом создаются физико-химические условия для образования парадоксальной ассоциации Mg-Fe-оксидов и SiO_2 совместно с CaSiO_3 и карбонатными минералами. Образование стишовита в ассоциации с $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ в материнских расплавах осуществимо исключительно в режиме фракционной кристаллизации.

Следующим шагом было моделирование процессов алмазообразования во всех изученных системах. Следовало показать, что алмаз может образовываться как в карбонатных, так и в оксид-силикат-карбонатных системах. Поэтому был проведен цикл экспериментов, в которых было показано: алмазообразующая эффективность

простых карбонатных систем – кальцита, магнезита, натриевого карбоната. Так же ради интереса был произведен синтез алмаза, где источником углерода служил изотопно-чистый графит углерод-13 и многокомпонентные карбонатные системы при 18 ГПа. То есть была показана эффективность простых и многокомпонентных карбонатных систем с источником углерода к алмазообразованию.

Следующим шагом следовало показать совместное сингенетичное образование алмаза и основных представителей как ультрабазитовой так и базитовой ассоциации в рамках такой сложной системы. Это магнезиовюстит-ферробриджманит-стишовит-кальциевый перовскит-магнезиально-железистый-кальциевый-натриевый карбонат-углерод. И действительно удалось воссоздать процессы алмазообразования алмаза совместно со стишовитом и магнезиовюститом. Тут плохо видно, но также было воссоздано образование алмаза и бриджманита, магнезиовюститита и стишовита.

Следует отметить, что если чистые простые и многокомпонентные карбонатные системы являются эффективными алмазообразующими средами, то эффективность оксид-силикат-карбонатных систем определяется так называемым концентрационным барьером нуклеации. Дело в том, что при исследовании верхнемантийного алмазообразования было показано, что при 30-35 % силикатной составляющей в карбонатно-силикатных расплавах спонтанная нуклеация алмаза не возможна, так как силикатные компоненты ведут себя в этой системе как ингибиторы. Подобное исследование было проведено и при давлениях соответствующих верхам нижней мантии при 26 ГПа. На данной диаграмме вы видите попытку изобразить данную систему схематично, чтобы это было читабельно и понятно. Один из компонентов – алмаз (углерод), другой - многокомпонентная карбонатная система, и с другой стороны – исходная оксид-силикатная система нижней мантии. Область, которая ограничена котектиками, исходящая их точки температуры плавления данной системы к эвтектике. В системе многокомпонентный карбонат - алмаз у нас происходит эвтектическое плавление и котектика опускается в общую эвтектику. То эта линия ограничивает растворимость алмаза в данной системе и по идее все это большое, огромное поле, где фазой ликвидуса является алмаз, было бы способно к образованию алмаза. Но, так как у нас силикатные, оксид-силикатные

83

компоненты являются ингибиторными в данной системе, то мы просто обязаны провести кинетическую границу – концентрационного барьера нуклеации алмаза, которая разделяет данную область на лабильные растворы, где возможно спонтанное образование алмаза, и там, где у нас будет образовываться в качестве метастабильной фазы графит. И экспериментально было показано, что положение этой границы составляет 65-70 % оксид-силикатных компонентов в данной системе.

В результате можно сформулировать следующее защищаемое положение:

простые и многокомпонентные карбонатные расплавы являются эффективными алмазообразующими средами при РТ-условиях ПЗ и НМ. Нуклеация и кристаллизация алмаза в расплавах гетерогенных оксид-силикат-карбонат-углеродных систем определяется концентрационным барьером нуклеации (КБНА), значение которого составляет 65-70 масс.% оксид-силикатных компонентов в алмазообразующей системе при 26 ГПа. Нижнемантийная материнская система $(\text{Mg,Fe})\text{O} - (\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3 - (\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3) - \text{C}$ при 26 ГПа соответствует критерию сингенезиса и характеризуется сингенетическим формированием алмаза и полного набора парагенных нижнемантийных минералов.

Теперь перейдем к разделу генетической классификации первичных гетерогенных включений в глубинных алмазах, модели алмазообразования в условиях нижней мантии. Здесь как раз показана схематическая диаграмма, когда у нас в одной части присутствуют оксид-силикатная нижнемантийная система, а с другой стороны источник углерода. И мы видим, что у нас углерод не может перекристаллизовываться в данной системе в результате расплав-растворного механизма. В то время как, если мы добавляем карбонатную составляющую к данной систем, то у нас уже работает механизм растворения источника углерода в данной системе при достижении плавления, и его кристаллизация, если соответствуют условия лабильных растворов, то идет кристаллизация алмаза. На данной диаграмме достаточно важной характеристикой является кривая растворимости алмаза, и эта кривая определена экспериментально. Показана последовательность фазовых полей кристаллизации. Это алмаз и ассоциации парагенных включений в алмазе, которые могут образовываться совместно с алмазом, и захватываться алмазов во время роста в

качестве первичных включений. Это магнезиовюстит, затем магнезиовюстит и ферробриджманит, добавляется кальциевый перовскит, набор карбонатных минералов, и в дальнейшем у нас происходит образование полной стабильной ассоциации магнезиовюстит, ферробриджманит, кальциевый перовскит, стишовит, набор карбонатных минералов и алмаз, но, здесь следует остановиться: дело в том, что не зря представлена еще одна схема. Нужно было совместить в рамках одной диаграммы процессы ультрабазитовой-базитовой эволюции данной системы, в результате которой через перитектическую реакцию происходит исчезновение бриджманита и образование стабильной ассоциации магнезиовюстита и стишовита, которую мы видим и на данном фазовом поле. Таким образом, была показана возможность совместного образования парадоксальной ассоциации магнезиовюстита, стишовита вместе с алмазом.

Перейдем к генетической классификации включений в сверхглубинных алмазах. Вы видите схематическое изображение данной классификации, которая включает в себя, в первую очередь, главные компоненты, в которые входят ультрабазитовые, базитовые и карбонатитовые компоненты. Соответственно состав очага алмазообразующего базируется в рамках данной заштрихованной области, которая опирается на данные системы. Состав этого очага ограничен границей концентрационного барьера нуклеации, а состав его может меняться в результате фракционной кристаллизации ультрабазитовой-базитовой эволюции. К главным компонентам присоединены примесные растворимые компоненты, которые могут образовывать полностью смесимые расплавы, а также примесные нерастворимые, которые не растворяются в данной системе, но могут образовываться механически в данном алмазообразующем очаге, механически захватываться наряду с парагенными минералами алмазом, но в данном случае это будут уже ксеногенные включения. А сам углерод был вынесен за пределы диаграммы для удобства восприятия.

В результате можно сформулировать последнее защищаемое положение: обоснована генетическая классификация сингенетических минеральных включений в сверхглубинных алмазах и компонентов алмазообразующей оксид-силикат-карбонат-углеродной материнской среды. Первичные гетерогенные включения отнесены к

парагенным – главным растворимым и примесным растворимым (в материнских расплавах); а также к ксеногенным примесным нерастворимым и несмесимым с материнскими расплавами. На основе генетической классификации разработана обобщенная диаграмма состава многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений в условиях нижней мантии Земли.

Спасибо за внимание!

БОРИСОВ М.В.

Спасибо. Какие вопросы возникли к соискателю? Пожалуйста. Да, Дмитрий Юрьевич.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Анна Валерьевна, очень многоплановая работа, и обоснованная, и разные экспериментальные данные, несомненно. Но я все-таки хотел уточнить кое-что: в работе было перечислено шесть задач главных. В автореферате у Вас есть главные задачи и важнейшая задача. Как Вы сами сформулировали бы основную задачу Вашего исследования.

СПИВАК А.В.

Основная задача заключается в определении фазового и химического состава алмазообразующих систем в условиях нижней мантии. Вот так.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Вообще говоря, можно я свое мнение выскажу? Так сказать, мне казалось, что она сформулирована в названии работы.

СПИВАК А.В.

Да.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Но если бы Вы меня спросили, то я бы его поправил, скажем так: упоминание нижней мантии уже могло бы исключить слово «сверхглубинного». Дальше. Понимаете, это как «Казнить нельзя помиловать», где запятую поставить. Понимаете, от этого много зависит. Потому что, если дальше посмотреть на название, то читается так. Допустим. Кристаллизация алмаза, а дальше, и первичных включений в веществе

нижней мантии Земли. Логичнее было бы, как мне кажется: генезис алмаза и его первичных включений, это же его включения?

СПИВАК А.В.

Это его включения, это и подразумевается...

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Дальше, просто «в нижней мантии». Вещество мне тоже кажется лишним словом. Но это мое отношение, просто, так сказать, для сведения. Сразу же по этой части. По защищаемому положению. Вот мне интересно. Там промелькнула диаграмма, где переход кальцита в арагонит, например. Это при каких давлениях?

СПИВАК А.В.

Переход кальцита в арагонит мы сами не изучали, мы эти данные взяли из литературных источников. Порядка до 10 ГПа.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Дальше по магнезиту или не важно, эти однокомпонентные системы, в итоге приводят к формированию оксида плюс CO_2 , затем графита или алмаза. Все-таки порядок давления 24-26 ГПа, когда алмаз уже образуется, или нет?

СПИВАК А.В.

На самом деле Ваш вопрос не такой простой. Дело в том, что мы находимся по давлению и температурам в поле стабильности алмаза. Вроде бы, и должен везде у нас образовываться алмаз. Так почему же у нас в экспериментах иногда образуется графит. В эксперименте, как я думаю, срабатывают некие кинетические моменты, когда у нас образуется метастабильный графит. И есть экспериментальные исследования, не только нами проведенные, есть всем известная диаграмма Банди, где он показывает достаточно обширное поле стабильности метастабильного графита в поле стабильности алмаза термодинамически.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Область давлений? Порядок?

СПИВАК А.В.

Порядок давлений от 10-11 ГПа и до 80 ГПа у нас были проведены.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Но это вы понимаете, 80 – это уже почти близка зона «Д два штриха». Близко. Это довольно большой диапазон.

СПИВАК А.В.

Да, это большой диапазон.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

10 – это тоже много. Вы не можете однозначно ответить.

СПИВАК А.В.

Мало того, я точно могу сказать, что при 60 ГПа в случае изучения графита, у нас тоже образовывался графит. При 60 ГПа.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Ладно. И еще. Скажите мне, если мы откроем третье защищаемое положение в автореферате. Вы могли бы прочесть вторую фразу?

СПИВАК А.В.

Вы имеете в виду второе предложение?

«При этом создаются физико-химические условия для образования в магматических условиях парадоксальной ассоциации Mg-Fe-оксидов и SiO_2 , невозможной в условиях верхней мантии и переходной зоны».

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

Вам здесь все нравится? Это звучит ужасно, между нами говоря, хотя по смыслу все верно и можно понять. Спасибо. Тогда я пока остановлюсь.

КУСКОВ О.Л.

Так же как и Дмитрий Юрьевич, похвалю Вашу работу. А теперь позвольте три коротких вопроса. Почему нижняя мантия? Чем Вас не устроила, скажем, переходная зона? Тем более, что Вы эксперимент проводили и при 24 ГПа. А это как раз граница. Чем обосновано? У вас была какая-то идея? Или так получилось? Вы поставили какой-то эксперимент, а потом уже подтянули? Мне интересна Ваша логика.

СПИВАК А.В.

На самом деле вся эта работа началась с изучения фазового состояния кальцит - кальциевого карбоната. И так как мы уже начали изучения в пределах до 80 ГПа, то

было уже понятно, что это условия нижней мантии. И было интересно работать при данных высоких давлениях.

КУСКОВ О.Л.

То есть вас интересовали высокие давления, а не алмаз.

СПИВАК А.В.

Очень изначально интересовала методика работ на аппаратуре высокого давления с алмазными наковальнями.

КУСКОВ О.Л.

Это в Байройте?

СПИВАК А.В.

В Байройте, а в последствии уже и у нас в Черногловке. Так как уже шла работа при высоких давлениях, по изучению поведения вещества при высоких давлениях, то работа продолжалась. А исследования фазового состояния и фазовых отношений при плавлении нижнемантийных систем ... требовался некий объем для исследования экспериментального вещества. И в данном случае мне уже помог многопуансонный аппарат высокого давления, но давление ограничивалось 26 ГПа. Можно делать эксперимент при 30 ГПа, но не выше. Поэтому работа по изучению нижнемантийных систем у нас ограничена верхами нижней мантии 26-24 ГПа.

КУСКОВ О.Л.

В общем, я понял. Спасибо. Теперь следующее. Вот в вашем заключении написано. Цитирую: «Установлено, что полученные автором результаты, являются новаторскими, и в большинстве своем не только не уступают, но и превосходят мировые разработки в этой области». С этим смелым заявлением мой вопрос. Как вы сформулируете свой принципиальный шаг в Науке и конкретно в данной работе? Чтобы в следующий раз Вы думали, что вы пишете.

СПИВАК А.В.

Думать, наверно, надо всегда. Не только когда пишешь, но и когда говоришь тоже.

КУСКОВ О.Л.

Ваш ответ.....?

СПИВАК А.В.

Я думаю, что была проделана большая работа, в результате которой были сделаны выводы, я чувствую и знаю, что они обоснованы. Как по фазовому состоянию простых карбонатных систем, до этого никто не получал такие результаты. И если были расчетные результаты, то в эксперименте никто этого не делал.

КУСКОВ О.Л.

Это не называется принципиальным шагом.

СПИВАК А.В.

Это знание. Принципиальный шаг – это получение знания, которые потом могут использовать другие.

КУСКОВ О.Л.

Ну, хорошо. Хорошо. И последнее. Все ваши защищаемые положения носят вполне законченный характер. У меня нет никаких возражений. Тогда, позвольте, задать вопрос. Если они все так хорошо закончены, что Вы планируете делать после защиты диссертации?

СПИВАК А.В.

Работать. Если в рабочем плане, то хочется теперь вернуться к переходной зоне. И там провести подобные исследования.

ЕРЕМИН Н.Н.

Два небольших вопроса. Первое. В литературе существует масса противоречивых сведений, в каком состоянии находится кальциевый перовскит при высоких давлениях. Ваша точка зрения? Он кубический или тетрагональный?

СПИВАК А.В.

Структурного анализа проведено не было. В первую очередь интересовал только фазовый состав экспериментальных образцов для того, чтобы можно было построить эти фазовые диаграммы, и определить фазовые отношения данных систем. А структурные исследования не проводились.

ЕРЕМИН Н.Н.

Понятно. И второй вопрос. В докладе прозвучало, что ради интереса с ^{13}C побаловались. На какие-либо фазовые отношения изотопный состав повлиял или нет?

СПИВАК А.В.

Нет. Побаловались в простой карбонатной системе, поэтому никаких влияний не было обнаружено. Синтез алмаза произвели в системе кальцит-углерод.

ЕРЕМИН Н.Н.

Понятно. Спасибо.

ПЕКОВ И.В.

Первый вопрос вот к этой рамановской картинке. Почему у вас на разных спектрах полоса с одним и тем же волновым числом, с одинаковым профилем, в общем, как отсюда видно, помечена то алмазом, то графитом? Но это для заправки.

СПИВАК А.В.

К сожалению, размер картинки не позволяет этого увидеть. Но дело в том, когда мы тщательно обрабатывали результаты эксперимента у нас были дополнительные сведения, почему мы обозначали эту фазу так или иначе.

ПЕКОВ И.В.

А какие?

СПИВАК А.В.

В том числе, некоторые опыты были проведены и на синхротроне, когда мы точно знали, что при данных условиях у нас образуется либо графит, либо алмаз, но это были выборочные эксперименты.

ПЕКОВ И.В.

А что именно вы на синхротроне определяли?

СПИВАК А.В.

У нас было буквально несколько экспериментов с кальцитом и с нижнемантийными системами. Когда в ячейке с алмазными наковальнями при нагреве, во время нагрева снималось *in situ*, что происходит внутри. Дифракция, то есть. И когда закалка снималась, была четкая картина, что получилось. Алмаз или графит. Может быть на слайде приведена не удачная картинка

ПЕКОВ И.В.

Картинка-то приведена удачная, интерпретировано не удачно. Теперь вопрос более общий. Немного в продолжение вопроса Николая Николаевича. Вы оперируете на всех диаграммах названиями: ферробриджманит, периклаз, вюстит, карбонаты. Каким способом вы присваиваете им названия? У каждого из этих соединений не один полиморф, а некоторые еще и с упорядочением.

СПИВАК А.В.

Я как раз в предыдущем ответе ответила Вам на это вопрос.

ПЕКОВ И.В.

Вы мне про кальцит ответили.

СПИВАК А.В.

Выборочно в экспериментах был проведен рентгенофазовый анализ. Не было никакой возможности, чтобы каждый эксперимент так проводить, где четко было показано формирование данных ассоциаций. Что это ферробриджманит или бриджманит, стишовит.

ПЕКОВ И.В.

И тогда последний маленький вопрос. Вы в самом начале упомянули феррипериклаз, это оговорка или это действительно так?

СПИВАК А.В.

Ферро. Нет Ферропериклаз.

СИМАКИН А.Г.

У меня тоже несколько вопросов. Вот интересная кривая, где CO_2 разлагается на углерод и кислород. Это конечно не ваша статья. Я знаю. Но вообще как можно себе представить кривую, когда слева один газ, ну не газ, а аморфная субстанция, и справа аморфная субстанция. Не может быть прямой. Очевидно. Ну, потому, что есть константа равновесия. Естественно концентрация кислорода, концентрация CO_2 . Мы нагреваем и тем самым увеличиваем пропорции этих двух компонентов. Поэтому что означает линия? Если это твердофазовое – то это понятно. А что же это такое и как это понимать?

СПИВАК А.В.

Эти данные взяты из литературы. И они приведены на данной диаграмме.

СИМАКИН А.Г.

Понятно. Тогда тоже вопрос. У вас же CO_2 сверху, то не согласуется очевидно.

СПИВАК А.В.

CO_2 . Такое замечание было и в отзывах на автореферат. Я сейчас тогда сразу отвечу. На двух диаграммах. На диаграммах фазового состояния кальцита и магнезита действительно так получилось, что данное поле обозначено как оксид плюс CO_2 . Дело в том, что за основу данных диаграмм были взяты литературные данные. В случае с кальцитом это данные по ударному эксперименту, а в случае с магнезитом это расчетные данные. И, конечно же, было бы более правильно показать это поле как оксид плюс углерод плюс кислород, как было сделано в случае натриевого карбоната.

СИМАКИН А.Г.

Понял. Да. Это же *in situ* рамановский, очевидно? Который уже обсуждали.

СПИВАК А.В.

Здесь, да? Да *in situ*.

СИМАКИН А.Г.

Тогда, когда разлагается с углеродом и кислородом. Кислорода получается в два раза больше. По идее вы должны были найти на спектре соответствующие полосы.

СПИВАК А.В.

Я сейчас Вас огорчу. Я сейчас внимательно посмотрела на спектр. Это не *in situ*. Если бы это было *in situ*, то на 1330 у Вас был бы алмазный пик. А алмазный пик перекрыл бы все. То есть эти спектры, которые приведены, они закалочные. Они приведены для наглядности, и они уже закалочные.

СИМАКИН А.Г.

Тогда понятно. И последнее. Тогда уже по поводу нуклеации. Весь этот параграф по нуклеации. Меня смущает такая ассоциация «ингибиторы» и «метастабильные» вот эти два слова. Не совсем хорошо звучит. Метастабильные — это что означает. То есть две фазы, допустим просто анортиты и гексагональные анортиты. Это для примера. Метастабильно может вырасти фаза, которая потом

перейдет в стабильную. Метастабильная означает, что есть некие две фазы, одна стабильная, другая метастабильная. Что это означает в случае алмаза...это же алмаз.

СПИВАК А.В.

Термодинамически, да, стабилен алмаз, но дело в том, что когда мы попадаем в поле метастабильного графита или в область метастабильных пересыщений, то происходит перекристаллизация метастабильного графита. То есть источник углерода растворяется в карбонатных, или в карбонат-силикатных, или в карбонат-оксид-силикатных расплавах, но кристаллизуется не алмаз, а метастабильный графит. Когда мы с вами выходим в результате закалки на условия реальные, комнатные, то эта фаза становится уже стабильной.

СИМАКИН А.Г.

В том плане ... не совсем все...еще вопрос. Просто когда вы используете затравку, и нуклеационный барьер. Это типичнейшее явление, называется ...при гомогенной нуклеации существуют некие предельные пересыщения...есть во всех явлениях. Есть теория гомогенной нуклеации. Тут не нужны ...никакие ингибиторы...ничего такого. Это просто, потому что у алмаза очень большая поверхностная энергия ... и просто есть некий предел пересыщения, при котором происходит гомогенная нуклеация, если возможно.

СПИВАК А.В.

Совершенно верно. Но в данных опытах затравки не использовались. А как раз ингибиторное влияние оценивалось по возможности спонтанной нуклеации кристаллов алмаза.

БОРИСОВ М.В.

Есть еще желающие задать вопросы? Есть? Больше желающих нет. Товарищи, я хотел посоветоваться. По регламенту полагается устроить технический перерыв. Но может быть мы обойдемся без технического перерыва? Уж больно времени у нас мало. Ладно? Хорошо. Так. С этой процедурой мы закончили.

Слово предоставляется научному консультанту для высказывания своих слов по поводу. Пройдите сюда Юрий Андреевич.

ЛИТВИН Ю.А.

Добрый вечер. За пятнадцатилетний период знакомства с Аней как с исследователем у меня только положительные эмоции по этому поводу. Она целеустремленный исследователь. Она восприимчива к новому. Она хороший тактик в экспериментальных исследованиях. Вы понимаете, что в принципе экспериментальные исследования, в какой то степени, это коллективное творчество. Но когда определена стратегия, то для экспериментатора важно быть хорошим тактиком. То есть в постановке эксперимента, в исследованиях продуктов эксперимента и так далее. Она это показала. Кроме того, я могу только сказать, что человек имеет такой внутренний стержень, которые его правильно ведет по жизни и в данном случае по исследованиям. Есть примеры. Об этом не говорилось, но, благодаря Анне, в России впервые и в Институте экспериментальной минералогии создана отечественная аппаратура. Это алмазные наковальни с лазерным нагревом на самом современном мировом уровне. Конечно в этом ее заслуга. Она все это освоила. Это человек, который уникальный сейчас в России, который владеет всеми способами в эксперименте высокого давления. Это и наши отечественные наковальни с лункой, и малтиэнвил, как говорят, многопуансонный аппарат до 30 ГПа, и алмазные наковальни с лазерным нагревом. Она имела практику с синхротронным излучением. То есть, такого специалиста у нас в России нет. И в этом плане акцент сейчас в ее собственной работе перемещается в сторону с использованием алмазных наковален с лазерным нагревом. И я думаю, что этот опыт не ограничится ИЭМом. Будут, конечно, вовлекаться специалисты из университета, вообще из России, если хотите. Сейчас, наверное, из окрестностей Черноголовки. И таким образом у нее впереди хорошее будущее, интересное и новое. Конечно исследование мантийного вещества, мантийных процессов, в том числе алмазообразования, все-таки стоит продолжать. Так что успехов. И спасибо.

БОРИСОВ М.В.

Спасибо. Теперь слово предоставляется Ученому секретарю для ознакомления с заключением организации, где выполнялась работа, отзыва ведущего предприятия и отзывов, которые поступили на диссертацию и автореферат.

КИСЕЛЕВА И.А.

аналитической минералогии включений, разработана модель алмазообразования в условиях переходной зоны и нижней мантии. Логично просматривается и практическая значимость. Замечание. В практической значимости многое из того, что имеет отношение к научной новизне. Это легко видно. Несомненно, нужно отметить широкую апробацию работы на различных конференциях и семинарах. Большой список работ впечатляет. Выдвинуто шесть защищаемых положений. Тенденция к увеличению количества защищаемых положений у диссертантов в последнее время несколько тревожит. Скоро возможно дойдет до десяти. А недавно было только 3-4 защищаемых положений». Это некий комментарий. Обсуждаются защищаемые положения в отзыве. Высказывается общее замечание ко всем разделам. Выбор интервалов давлений и температур для исследований. Выбор интервала должен быть четко обоснован.

Замечание ко 2-му защищаемому положению. В работе в разделе 3.2., из которого и вытекает 2-е положение, речь идет об изучении фазовых отношениях при плавлении многокомпонентных систем. «Данные эксперимента при высоких давлениях и температурах демонстрируют, что расплавы многокомпонентных карбонатов так же, как и простых, устойчивы при условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Как полные, так и частичные карбонатные расплавы стабильны, полностью смесимы и являются эффективными растворителями углерода, чем определяется сама возможность генезиса сверхглубинного алмаза». А какие это среды: оксид-карбонатные, или силикат-карбонатные, или оксид-силикат-карбонатные, здесь в этом разделе не обсуждается.

3-е положение убедительно защищено всем приведенным материалом, грамотными и профессиональными суждениями. Само защищаемое положение несколько тяжеловато, можно было бы его сформулировать короче и изящнее. В предложенном варианте защищаемого положения больше видна попытка объяснения фазовых отношений и невозможности образования в магматических условиях парадоксальной ассоциации Mg-Feоксидов и стишовита. А это не совсем защищаемое положение. Можно было бы из двух защищаемых положений 3 и 4 сформулировать одно. Ведь итоговые фразы и в 3-ем и в 4-ом практически одни и те

же. Это формирование стишовита путем фракционной кристаллизации, а твердые растворы периклаз-вюстит можно отнести к «сквозным» ультрабазит-базитовым.

Хочется отметить еще раз достоинства работы. Возможность экспериментальных работ со сложными системами и грамотная интерпретация полученных результатов. Это сильная сторона Спивак и как экспериментатора и как интерпретатора. Полностью принимается пятое защищаемое положение. В шестой главе предпринята попытка на основе данных по физико-химическому эксперименту по алмазообразующим нижнемантийным системам дать некую обобщающую диаграмму состава многокомпонентной материнской среды. Предложенная классификация первичных гетерогенных включений в глубинных алмазах не является генетической, а представляет собой схематическую характеристику физико-химических условий сингенезиса сверхглубинных алмазов и первичных включений в рамках материнской оксид-силикат-карбонатных магм с переменным содержанием ультрабазитовых и базитовых компонентов. Тем не менее, эта глава дает основу для теоретических интерпретаций тех экспериментальных исследований, которые на высоком уровне провела Анна Валерьевна. Разработана и предложена обобщающая диаграмма состава многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетичных включений в условиях нижней мантии Земли. Обобщая все выше сказанное, можно сказать, что это новая современная докторская диссертация. Она является законченным трудом, истинной докторской диссертацией, а ее автор достоин присуждения степени доктора геолого-минералогических наук по специальности минералогия и кристаллография».

Мы получили десять отзывов на автореферат. В четырех из них есть замечания. Все отзывы положительные.

Отзыв Туркина Александра Ивановича старшего научного сотрудника, доктора геол.-мин. наук ИГМ СО РАН.

- стр.17 - погрешность определения давления фазовых переходов для обозначенных автором реперных веществ (кроме висмута) существенно выше заявленной точности измерения давления в экспериментах на многопуансонных аппаратах;

- стр. 21 и далее - сумма мол. % всех компонентов равна 100, по определению. Если она равна единице, то это мольные доли;
- рис.6, 7 - представляется более корректным проводить границы полей на равном удалении от точек опытов, показывающих разный фазовый состав;
- к сожалению, не удалось в полной мере насладиться изяществом представленной автором графики из-за очень мелких, порой неразличимых надписей на рисунках.

Отзыв доктора геол.-мин. наук Чепурова А.И. (зав. лабораторией экспериментальной петрологии, ИГМ СО РАН), доктора геол.-мин. наук Сониной В.М. (ведущий научный сотрудник ИГМСО РАН) и кандидата геол.-мин. наук Жимулева Е.И. (старший научный сотрудник ИГМ СО РАН) – отзыв положительный с замечанием:

в разделе 5.1., посвященном синтезу алмаза в карбонатных системах, не указывается источник углерода для образования алмазной фазы. Приведенные данные изотопии позволяют предположить, что источником углерода является карбонатная фаза. Но в разделе 3.1. установленные температуры разложения карбонатов (рис. 3, 4) много выше по температуре, чем в экспериментах по синтезу алмаза.

Отзыв доктора геол.-мин. наук Арановича Л.Я. (зав. лабораторией метаморфизма и метасоматоза ИГЕМ РАН) – отзыв положительный с замечаниями:

Ряд вопросов, связанных с проведением экспериментов и обсуждением их результатов, раскрыт в автореферате недостаточно полно:

- не охарактеризованы исходные вещества;

- отсутствуют данные о длительности опытов и критериях достижения равновесия;

- совершенно не обсуждается влияние важнейшего, помимо температуры и давления, фактора, определяющего устойчивость железо- и углеродсодержащих соединений – летучести кислорода (fO_2);

- каким, хотя бы приблизительно, было значение этого параметра в проведенных экспериментах?

- Каким значениям fO_2 соответствуют показанная по литературным данным Р-Т кривая разложения CO_2 на рис.3 и 4. Ведь очевидно, что кривая равновесия $CO_2 = C + O_2$ не может быть единственной в Р-Т-проекции.

- Почему поля устойчивости $\text{CaO}+\text{CO}_2$ (рис.3) и $\text{MgO}+\text{CO}_2$ (рис.4) показаны при Р-Т параметрах, где в соответствии с рис 3. не должно быть CO_2 ?
- Кривая плавления Na_2CO_3 имеет отрицательный наклон на Р-Т диаграмме (рис.5). Это довольно необычный результат для плавления чистых веществ и заслуживает обсуждения, тем более, что при умеренных давлениях (до 1 ГПа) наклон хорошо известен и положителен.
- Составы карбонатных расплавов в опытах (ср. 21 и 22) приведены с ошибкой. Вероятно, имелись в виду мольные доли, а не мольные %.
- По данным автора, плавление в карбонатных системах (рис.15, 17) наступает при температуре на 200-300°C ниже значения, соответствующего расчетной мантийной геотерме, что предполагает устойчивое существование расплавов на соответствующих глубинах в мантии, чего, конечно, не наблюдается по геофизическим данным. По-видимому, это связано с очень высоким содержанием карбоната в этих опытах. Однако интересно было бы узнать, какое минимальное количество карбоната возможно без образования расплава ниже примерно 1800°C при 26 ГПа.

Отзыв доктора геол.-мин. наук Костровицкого С.И. (ведущий научный сотрудник Института геохимии СО РАН) – отзыв положительный с замечанием:

- в автореферате не приведены ссылки на исследования новосибирцев, которые успешно проводят эксперименты, в том числе и с карбонатными средами, по выращиванию алмазов.

Отзывы без замечаний.

Доктора геол.-мин. наук Владыкина Н.В. (зав. лабораторией геохимии щелочных пород Института геохимии СО РАН) и кандидата геол.-мин. наук Сотниковой И.А. (научный сотрудник лаборатории геохимии щелочных пород Института геохимии СО РАН) – отзыв положительный без замечаний.

Доктора геол.-мин. наук Горбачева Н.С. (главный научный сотрудник ИЭМ РАН) – отзыв положительный без замечаний.

Отзыв доктора наук, профессор Дубровинский Л.С. (заместитель директора по науке Баварского Геоинститута, Университет г. Байройт) и доктор наук, профессор

Дубровинская Н.А. (руководитель группы физики материалов и технологий при экстремальных условиях лаборатории кристаллографии Университет г. Байройта) – отзыв положительный.

Отзыв доктора геол.-мин. наук Боброва А.В. (профессор кафедры петрологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова) – положительный без замечаний.

Отзыв кандидата геол.-мин. наук Бовкун А.В. (старший научный сотрудник геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова) – положительный без замечаний.

И последний отзыв от доктора геол.-мин. наук Дорогокупца П.И. (зав. лабораторией в Институте Земной коры СО РАН) – отзыв положительный. Все.

БОРИСОВ М.В.

Вам предоставляется возможность ответить на все вопросы и замечания, которые прозвучали в отзыве ведущего предприятия и в отзывах на автореферат.

СПИВАК А.В.

Ответы на замечания в отзыве ведущей организации.

По поводу выбора интервала давлений и, что он должен быть четко обоснован. Дело в том, что разные разделы данной диссертационной работы выполнялось с применением различного оборудования высокого давления, и этот интервал как раз определялся не только целями и задачами, поставленными для исследований, но так же техническими возможностями данного оборудования. Поэтому в разных разделах и существует такой большой разброс по давлению.

По поводу того, что в разделе 3.2., из которого и вытекает 2-е положение, речь идет об изучении фазовых отношениях при плавлении многокомпонентных карбонатных систем и не указано какие это среды: оксид-карбонатные, или силикат-карбонатные, или оксид-силикат-карбонатные, здесь в этом разделе не обсуждается.

Да, действительно, потому что раздел 3.2. посвящен фазовым отношениям при плавлении многокомпонентной карбонатной системы. А вывод сделан уже опираясь на некий экспериментальный опыт, что материнские среды в недрах Земли, они не могут быть чисто карбонатными, они все равно взаимодействуют с окружающим

веществом мантии и уже получают материнские среды силикат-карбонатные или оксид-силикат-карбонатные.

3-е защищаемое положение несколько тяжеловато, можно было бы его сформулировать короче и изящнее. Мало того, 3 и 4 защищаемые положения могли быть сформулированы как одно.

Здесь я хочу сказать, они не могли быть сформулированы как одно. Потому что в третьем защищаемом положении формулировка сконцентрирована на выводах по нижнемантийной системе. А четвертое защищаемое положение включает в себя алмазообразующие системы. Поэтому они как раз и разделены, и сформулированы в разные защищаемые положения.

По поводу классификации, что она не является генетической, а представляет собой схематическую характеристику физико-химических условий сингенезиса сверхглубинных алмазов и первичных включений.

Конечно. Она представлена в виде схемы. И я надеюсь, что эта схема понятна. Но как раз эта схема и показывает генетическую связь, в результате которой мы можем увидеть состав алмазообразующей среды, где может формироваться как сам алмаз, так и все парагенные включения в алмазе. Причем они могут ...не они, а сам очаг может претерпевать ультрабазит-базитовую эволюцию, в результате которой мы можем получать разные наборы включений в сверхглубинные алмазы и разные ассоциации этих включений. Поэтому я считаю, что эта классификация генетическая.

Теперь, по отзывам на автореферат. Прежде всего, я хочу поблагодарить всех авторов отзывов на автореферат. Ряд замечаний в отзывах связаны с ограниченностью объема автореферата и невозможностью достаточно широко остановиться на том или ином вопросе или разделе диссертации. Автореферат включает основные разделы диссертации и выводы, сделанные на основе проведенных экспериментальных работ.

Так, например. Замечания Леонида Яковлевича о том, что:

- не охарактеризованы исходные вещества;
- отсутствуют данные о длительности опытов и критериях достижения равновесия.

И то, что отсутствует обсуждение окислительно-восстановительных условий во время проведения разных экспериментов.

В том числе замечание Леонида Семеновича и Натальи Анатольевны:

- что методические аспекты работы (особенности проведения экспериментов, метод генерации давлений, фазовый и химический анализ материалов) могли бы быть описаны более подробно.

И Туркина Александра Ивановича о погрешности определений давления фазовых переходов. Все эти моменты подробно описаны во 2 главе диссертации. «Методика экспериментальных исследований». Стартовые и исходные вещества - в разделе 2.2. «стартовые материалы»

Следующие замечания Леонида Яковлевича:

Почему поля устойчивости $\text{CaO}+\text{CO}_2$ (рис.3) и $\text{MgO}+\text{CO}_2$ (рис.4) показаны при P-T параметрах, где в соответствии с рис 3. не должно быть CO_2 ?

Я уже отвечала на данный вопрос, потому что за основу данных диаграмм были взяты данные предшествующих исследователей, и, конечно же, мною должны были эти поля быть указаны как «соответствующий оксид, который остается при разложении карбоната, и $\text{C}+\text{O}_2$. Как и было сделано на диаграмме с натриевым карбонатом.

Далее. Кривая плавления Na_2CO_3 имеет отрицательный наклон и это в должной мере не обсуждено. Для данной работы было важно показать, что карбонат натрия плавится конгруэнтно и его расплав стабилен в широком диапазоне P-T-условий. Ну а остальное, тут говорили, чем мне заниматься ...будет, чем заняться потом.

По поводу мольных долей. Прошу прощения. Досадная опечатка.

По данным автора, плавление в карбонатных системах (рис.15, 17) наступает при температуре на $200-300^\circ\text{C}$ ниже значения, соответствующего расчетной мантийной геотерме, что предполагает устойчивое существование расплавов на соответствующих глубинах в мантии, чего, конечно, не наблюдается по геофизическим данным. По-видимому, это связано с очень высоким содержанием карбоната в этих опытах. Однако интересно было бы узнать, какое минимальное

количество карбоната возможно без образования расплава ниже примерно 1800°C при 26 ГПа. Да, конечно это интересно. И возможно это будет в следующих работах. Ответ на замечания доктора геол.-мин. наук Туркина. У него замечания редакционного характера, но я уже не могла внести изменения в автореферат. Но это конечно мне дает лишний повод задуматься, что печатается и лучше проверять свои работы.

Ответ на замечания доктора геол.-мин. наук Костровицкого Сергея Ивановича. Возможно, он не очень внимательно прочитал автореферат, потому что буквально с первой страницы идут ссылки на «новосибирцев». Это на Соболева, на Полянова, Литасова и Шацкого. Конечно же, я не могла пройти мимо таких работ. Это просто не возможно.

Ответ на замечания доктора геол.-мин. наук Чепурова. В разделе 5.1., посвященном синтезу алмаза в карбонатных системах, не указывается источник углерода. В самом автореферате раздел 5.1 стр 32 и 33 указаны системы в которых проводилось образование алмаза, это кальцит-углерод, магнезит-углерод, натриевый карбонат-углерод, многокомпонентная карбонат-углеродная система. Углерод во всех этих системах указан как самостоятельный компонент системы, а значит и источник углерода. Надо было дописать, что источник углерода – графит. Соответственно, в разделе указаны температуры, при которых происходило формирование алмаза. Температуры разложения карбонатов указанные в разделе 3.1. к данной ситуации отношения не имеют.

И замечание доктора геол.-мин. наук Дорогокупца Петра Ивановича. Почему в тексте везде фигурируют «сверхглубинные алмазы», тогда как в названии диссертации этот алмаз только один – «сверхглубинный алмаз»? Это больше похоже на риторический вопрос. Алмаз выступает как имя нарицательное.

БОРИСОВ М.В.

Риторические вопросы давай опускать. Хорошо. Теперь переходим к высказываниям своего заключения официальных оппонентов. Первому предоставляется слово Кадику Арнольду Арнольдовичу для оглашения своего заключения.

КАДИК А.А.

Я хочу сказать, что конечно предметы изучения Анны Валерьевны относятся к одной из самых сложных проблем эволюции Земли. Ее работа посвящена изучению тех минеральных сред глубин нашей планеты, где происходило алмазообразование. Интерес к глубинным алмаза связан с тем, что они, как мы знаем, сохраняют в себе минералы глубинного происхождения и устойчивы к геохимическим воздействиям. Задачи работы определяются спорностью многих сторон процессов, которые ведут к алмазообразованию. И в данном случае рассмотрен Анной Валерьевной вариант, когда алмаз связан с карбонатами. Я думаю, что работа, несомненно, актуальная, и стоит на острие науки, и в этом никаких сомнений нет. Конечно, надо отметить, что работа выполнена при высоких давлениях на разных установках. Это ее особенность.

Это ее большая положительная сторона, особенно если учитывать, что эксперимент связан с большим трудом. Первая глава – это обсуждение предшествующих работ. Анализ проделан обстоятельно. И убедительно сформулированы задачи. Эта глава придала стройность и последовательность последующим главам.

Глава 2 посвящена описанию использованных методов исследования. И здесь надо подчеркнуть, что диссертант использовал многие установки современные, самого высокого уровня. И во многом это обуславливает ее успех в решении поставленных задач, еще, конечно же, использованы современные методы анализа. Все это сделало работу очень важной.

В третьей главе излагаются результаты, связанные с изучением простых карбонатов. Конечно, по карбонатам много есть исследований, но они довольно разрознены. И конечно была необходимость изучить устойчивость карбонатов и фазовые диаграммы. Эта работа проделана убедительно. И я думаю, что защищаемое положение, связанное с этой главой, несомненно, доказано. Если говорить о замечаниях, то за исключением предположения о двухступенчатом разложении карбонатных расплавов при высоких температурах. Это предположение требует дополнительного экспериментального обоснования, возможно с привлечением спектроскопических исследований *in situ* при экспериментальных параметрах.

Дальше идет логичное изучение многокомпонентной карбонатной системы. Это базовые равновесия для данной работы. Они проведены тоже в широкой области температур и давлений. И таким образом диссертант укрепила представление о той среде, с которой связывает алмазообразование. Убедительно показано, что карбонаты могут быть средой, где алмазы образуются. Это тоже входит в положение диссертации, которое тоже обосновано. Хотя желательным было бы более подробное экспериментальное изучение данных систем, в особенности, положения межфазовых границ. Но я думаю, что в дальнейшем это будет сделано.

Четвертая глава – это уже изучение модельных систем карбонат-силикат $\text{MgO-FeO-SiO}_2\text{-Ca-перовскит-карбонат}$, собственно говоря, с которыми связано образование алмаза. Охарактеризованы перитектические реакции, которые сопровождают плавление этих систем. И наиболее парадоксальной стороной этих исследований является установление условий образования ассоциации Mg-Fe-оксидов и стишивита . И диссертант много говорила об этом. Я хотел бы отметить, что построены очень сложные диаграммы. Диссертант очень свободно владеет этим. У нас очень не много исследователей, которые владеют методами топологии сложных диаграмм. Знание этих методов – это характерная черта школы Литвина. Полученные результаты составляют основу третьего и четвертого защищаемых положений. Оба защищаемых положения представляются обоснованным. Относительно четвертого положения было бы интересным иметь аналитические данные о последовательном изменении концентраций характеристических элементов, прежде всего Mg и Fe по мере углубления процесса ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов. Полезно было бы сопоставить полученные результаты с данными для первичных включений.

Пятая глава посвящается конкретно алмазообразованию в сложных карбонат-силикатных системах. Здесь я тоже считаю, что диссертант доказал главное защищаемое положение. И это будет влиять на дальнейшее развитие нашей науки. Завершается работа классификацией сред, в которых идет алмазообразование. Это очень логично. И диссертант предложил новый подход в этом обобщении.

Если говорить о сильной стороне работы, то это эксперимент при высоких давлениях. Все защищаемые положения обоснованы. И никаких вопросов у меня не возникает. Исследования соискателя заслуживают высокой оценки. Они найдут широкое применение в науке о Земле, в понимании мантийных процессов. Я считаю, что работа соискателя заслуживает присуждения степени доктора геолого-минералогических наук.

БОРИСОВ М.В.

Спасибо большое. Если вы не возражаете, то соискатель будет отвечать на вопросы оппонентов сразу.

КАДИК А.А.

Конечно.

БОРИСОВ М.В.

По просьбе присутствующего здесь третьего оппонента заслушаем его последним. Давайте послушаем отзыв доктора наук из Канады Каминского Феликса Витольдовича, который озвучит ученый секретарь.

КИСЕЛЕВА И.А.

Диссертация Анны Валерьевны Спивак посвящена весьма интересной и актуальной проблеме, - генезису алмаза и других минеральных фаз в нижней мантии. Эта проблема стала интенсивно развиваться за последние 10-15 лет в результате обнаружения нижнемантийных минералов в алмазах из нескольких месторождений. Эти уникальные включения, с одной стороны, подтвердили прежние экспериментальные работы Рингвуда, и других исследователей, с другой стороны выявили неожиданные особенности состава нижней мантии, - такие, как, например, присутствие в нижней мантии карбонатитовой ассоциации минералов, стишовита, железистого периклаза. Новые факты потребовали для своего понимания новых экспериментальных работ при соответствующих температурах и давлениях. Исследования были выполнены в Институте экспериментальной минералогии РАН и в Баварском геоинституте университета в г. Байройт при активном определяющем участии автора диссертации.

Рассматривается содержание глав. Глава 3 посвящена результатам экспериментального изучения плавления карбонатов и стабильности карбонатных расплавов в *PT*-условиях переходной зоны и нижней мантии.

Эти исследования особенно важны, поскольку экспериментальные данные о поведении карбонатов и продуктов их разложения при высоких давлениях до последнего времени были достаточно фрагментарны и дискуссионны, и эксперименты А.В. Спивак являются первыми систематическими работами в этой области. В качестве пожелания для дальнейших исследований можно рекомендовать более детальное изучение структуры CaCO_3 в этой области, поскольку, вопреки теоретическим и экспериментальным данным, в природной ассоциации с CaSi -перовскитом присутствует не арагонит, а кальцит.

В главе 4 диссертант правильно отмечает, что ассоциация стишовит + ферропериклаз невозможна в условиях верхней мантии, где эти минералы реагируют с образованием энстатита и ферросилита. Тем не менее, эта ассоциация постоянно присутствует в нижнемантийных алмазах, и кремнезём (стишовит или пост-стишовитовые фазы) составляет от 2,5 % до 20 % всех минеральных фаз, включённых в алмаз. Загадка этого «стишовитового парадокса» была успешно решена Ю.А. Литвиным и А.В. Спивак, которые показали перитектический механизм кристаллизации стишовита в ассоциации с ферропериклазом, железистым бриджменитом, Ca -перовскитом и карбонатом и доказали это экспериментально.

В главе 5, на основании выполненных экспериментальных работ, приводятся результаты изучения алмазообразующей эффективности расплавов карбонат-углеродных и оксид-силикат-карбонат-углеродных систем. В последние годы на основании геологических наблюдений и экспериментальных данных становится ясным, что образование природных алмазов происходило в карбонатной среде.

К главе 6 есть замечание. Оппонент не может согласиться с классификацией, согласно которой минеральные фазы разделяются на «(1) парагенные к алмазу, которые растворимы в материнских карбонат-оксид-силикатных расплавах; (2) ксеногенные к алмазу, нерастворимые и несмесимые по отношению к главным и примесным растворимым фазам. Прежде всего, отметим, что силикаты в нижней

мантии отсутствуют; эту зону, в отличие от верхней мантии, следует называть не «силикатной», а «оксидной». Далее, разделение на «парагенные» и «ксеногенные» минеральные фазы в алмазонасной нижней мантии, по нашему мнению, искусственно. Все минералы, образовавшиеся в нижней мантии и находящиеся в ассоциации с алмазом, парагенны с ним. Можно лишь говорить о различном характере этого парагенезиса.

Высказанные замечания ни в коей степени не умаляют общего высокого уровня докторской диссертации. Значение выполненной А.В. Спивак работы трудно переоценить. Работа имеет определённое практическое значение для использования в промышленном синтезе алмаза. Основные положения диссертации прошли хорошую апробацию на многочисленных Российских и международных конференциях и в ряде статей, опубликованных в ведущих международных журналах. Диссертант, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени доктора геолого-минералогических наук.

БОРИСОВ М.В.

И третий оппонент это Антонов Владимир Евгеньевич зав. лабораторией физики высоких давлений.

АНТОНОВ В.Е.

Я должен сказать, что я самый обычный физик экспериментатор. В основном буду говорить, что правильно, что не правильно с точки зрения физики. Для начала просто сформулирую те достижения диссертанта, которые мне особенно понравились, и, по-моему, характеризуют ее как уже ставшего доктором наук.

Первое это плавление простых карбонатных соединений CaCO_3 , MgCO_3 и Na_2CO_3 , которые она изучила в рекордных диапазонах давления и температур. Тут висела долго картинка давление до 80 ГПа и 3000°C, стоят экспериментальные точки. Это просто приятно посмотреть. Она установила, что имеется достаточно широкая область однородных расплавов. И определила высокотемпературную границу областей однородных расплавов. Поскольку эти системы являются основой для всех остальных карбонатных систем, то такой шаг вперед кажется очень важным.

Теперь экспериментально исследованы фазовые отношения при плавлении многокомпонентной карбонатной системы $\text{MgCO}_3\text{--FeCO}_3\text{--CaCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, состав которой максимально приближен к карбонатной составляющей ростовых сред сверхглубинных алмазов. Самое интересное и важное, что она сделала. Это то, что она показала наличие эвтектики. И установила область существования однофазового расплава этой системы. Самый важный результат проведенного исследования – то, что температуры эвтектического плавления системы $\text{MgCO}_3\text{--FeCO}_3\text{--CaCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ значительно – на $500\text{--}700^\circ\text{C}$ – ниже геотермальных. Это однозначно доказывает возможность формирования карбонатных расплавов (в том числе, алмазообразующих расплавов) в условиях нижней мантии.

Затем экспериментально изучены фазовые отношения при плавлении «простой» трехкомпонентной системы MgO--FeO--SiO_2 . Она ответственна за образование определяющих минералов нижней мантии – ферропериклаза, бриджманита, магнезиовюстита и стишовита. Самое любопытное, что обнаружена псевдо-нонвариантная перитектическая реакция. Это явно достижение диссертанта. Об этом раньше и речи не было. Так вот наличие этой перитектики, позволяет в случае фракционной кристаллизации прямым образом перейти из ультрабазитовых составов в базитовые. И решить то, что Юрий Андреевич называет «стишовитовым парадоксом». Как такое может быть, чтобы алмаз образовывался вместе со стишовитом и магнезиовюститом. Так вот может, и она это показала.

Далее она изучила более сложные системы с добавкой других компонентов, карбонатов и силикатов. И показала, что там тоже обязана быть эта перитектика. И возможность перехода от ультрабазитового состава к базитовому, и образование алмаза, магнезиовюстита и стишовита.

Я должен сказать, что мне стоило огромного труда понять саму траекторию этой фракционной кристаллизации. И я пропитался уважением к уровню пространственного воображения. Потому что мне было трудно понять, а она это придумала, да еще и объяснила.

Теперь экспериментально исследована совместная кристаллизация алмаза с минералами всех трех ассоциаций, которые обнаружены в качестве включений в алмазах. И определены физико-химические условия, при которых все это образуется. В моем понимании, сделан большой шаг в понимании, как же растут эти сверхглубинные алмазы, которые находят.

Необходимо также отметить целеустремленность и хорошие деловые и организаторские качества диссертанта. Она значительную часть результатов получила, работая в университете Байройта – Баварском Геоинституте по выигранным ею молодежным грантам Президента РФ и РФФИ. Она самым эффективным способом их использовала. Баварский институт – один из лучших мировых центров по экспериментальным исследованиям в алмазных наковальнях с лазерным нагревом при рекордных значениях давления и температуры. А потом, приобретенный там опыт она весьма эффективно использовала для развития новых методик в ее родном Институте экспериментальной минералогии РАН, внося большой вклад в создание на базе ИЭМ РАН первого отечественного комплекса аппаратуры с алмазными наковальнями, лазерным нагревом и *in situ* Рамановской микроспектроскопией.

Мои критические замечания по диссертации носят непринципиальный характер и относятся только к интерпретации и форме представления полученных экспериментальных результатов.

1) Вывод диссертанта о двухступенчатом характере реакции разложения карбонатов MgCO_3 , CaCO_3 и Na_2CO_3 в условиях переходной зоны и нижней мантии с образованием CO_2 на промежуточной стадии согласуется с правилом фаз Райнза, но нуждается в дополнительном экспериментальном подтверждении.

2) В качестве одной из вершин концентрационного треугольника на рис. 5.14 выбран эвтектический состав смеси $(\text{MgO})_x(\text{FeO})_y(\text{SiO}_2)_z$. Этот необычный выбор не указан в тексте диссертации, а эвтектическая температура названа температурой плавления граничного состава $(\text{MgO})(\text{FeO})(\text{SiO}_2)$, что эффективно препятствует пониманию читателями приведенной на рис. 5.14 фазовой диаграммы.

3) На политермических сечениях рис. 4.2 (стр. 126), рис. 4.9 (стр. 134) и рис. 4.13 (стр. 143) три фазовых поля смыкаются в точке на вюститовой стороне диаграммы, а на рис. 4.17 (стр. 148) таких полей даже четыре. С точки зрения термодинамики, это допустимая, но очень маловероятная ситуация. Для более корректного представления необходимо «раздвинуть» эти точки в короткие отрезки. Желательно также придать определенные наклоны горизонтальным линиям, ограничивающим некоторые солидусные фазовые поля на рис. 4.3 (стр. 126), рис. 4.9, 4.13, 4.17 и нескольких других политермических сечениях, чтобы не создавать у читателей впечатление, что эти линии описывают инвариантные равновесия.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации. Она сделана на прекрасном уровне и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям. И я призываю всех присутствующих проголосовать «За» присуждение искомой диссертантом степени. Спасибо за внимание.

БОРИСОВ М.В.

Спасибо. Отвечайте, пожалуйста на замечания.

СПИВАК А.В.

Большое спасибо все оппонентам. И коротко по замечаниям. Большинство замечаний Арнольда Арнольдовича, и Владимира Евгеньевича, и Феликса Витольдовича выражаются в рекомендационном характере. Своего рода советы. Конечно же, большое спасибо за эти замечания, потому что они нужны и будут полезны в дальнейшей моей работе.

Теперь по существу. По замечанию, сделанному разными оппонентами, по двухступенчатому механизму разложения карбонатов. И почему эта граница показана одной линией на фазовых диаграммах.

Дело в том что, эта граница располагается в области, где уже CO_2 не может быть стабильным. То есть, как только расплав подходит к этой границе существования стабильного расплава, когда происходит первая стадия разложения с образованием сильно сжатого флюида, он практически сразу же претерпевает

дальнейшее разложение. В эксперименте не возможно «поймать» CO_2 , и мы этого не видели. Мы видим уже конечный результат второй стадии – это углерод и кислород.

По поводу того, что в первой главе диссертации можно было бы рассмотреть большее количество гипотез о том, как карбонаты появляются в нижней мантии. Наверно, да, можно было бы. На самом деле. Этот вопрос широко дискуссионен. О том, как они там появляются, как они там существуют, в каких фазовых состояниях. Как раз сама диссертация и была направлена на решение части этих вопросов.

Детальное изучение структуры CaCO_3 . Да, конечно, это интересно. И возможно этим займутся какие-то другие исследователи, не обязательно я.

По поводу классификации, что искусственное разделение на парагенные и ксеногенные, потому что они все находятся в ассоциации с алмазом, а значит они все парагенны. Да, она находится в ассоциации с алмазом, но тогда они получают все сингенетичны с ним. И деление на парагенные и ксеногенные было необходимым.

БОРИСОВ М.В.

Переходим к свободной дискуссии. Кто бы хотел высказаться? Да, Дмитрий Юрьевич.

ПУЩАРОВСКИЙ Д.Ю.

О положительных моментах диссертации уже говорилось много. Я лишь отмечу, что, конечно же, главное это эксперимент, современный эксперимент. Это результаты, которые были доложены. И которые все поняли. Это важно тоже. И, безусловно, Анна Валерьевна заслуживает степени доктора наук. Но, теперь два слова о том, что у меня вызвало неудовлетворенность. Как Юрий Андреевич, как Олег Львович, которые профессионально занимались на протяжении своей научной карьеры кристаллохимии и структурными трансформациями при высоких давлениях. Мне тоже довелось работать в свое время..... Мы все впитали тогда ясную и очень четкую форму изложения представления результатов. Вспомним Ревью оф минералоджи, посвященное высоким давлениям, ведь вступительные слова там и Рассела и Мао, это все, в общем, были прекрасные обзоры. Так вот я хочу сказать, Анна Валерьевна, вы начинаете свою работу в качестве рейнджера - самостоятельную научную карьеру. Конечно, автореферат с этой точки зрения

нуждался бы в очень сильной и серьезной шлифовке. Я сейчас не буду акцентировать внимание на деталях. Вы уже сами это почувствовали. И как это было сказано в отзыве Гаранина, нужно было это сделать элегантнее. Так, теперь. Наш совет присваивает степень по специальности минералогия и кристаллография. В свое время у меня четыре года ушло на отшлифовку моей рукописи, моей диссертации, которая защищалась в ИГЕМе. Если бы я там вышел с неправильными названиями минералов, то я не знаю, чем бы это закончилось. В то время «бриджманит» писался через «а», не через «е». и это надо иметь в виду. В целом, я не буду много говорить, я сказал, что хотел. Я, конечно же, призываю всех проголосовать «За» присуждение искомой степени.

КУСКОВ О.Л.

Все было сказано и об объекте. Я конечно хочу подчеркнуть, что объекты очень сложные. В нашей стране не так много работ, которые были бы посвящены таким глубинам. Все это сделано очень толково, энергично. На высоком экспериментальном уровне. Это так сказать официальные слова. А теперь я хотел бы обратиться к ретроспективе, друзья. Значит 30 лет назад в городе Киеве, в Советской Украине проходила конференция по высоким давлениям. Вилен Андреевич Жариков был председателем оргкомитета, а мне поручил вести секцию наук о Земле. Приехало очень много уже в ту пору известных людей. Был там так же человек из Австралии. Многим хорошо известный, человек который первым открыл магнезиальный перовскит. Слова бриджманит тогда не существовало. И Жариков тогда еще молодому Литвину и еще более молодой Люде Чудиновских поручил производство аппарата с алмазными наковальнями. Особого энтузиазма это не вызывало у них. И вот смотрите, прошло 30 лет. Как все дается трудно в нашей стране. Поэтому я хочу поздравить и Анну Валерьевну и Юрия Андреевича с этим высоким достижением, учитывая те трудности, о которых я рассказал. Удачи Вам.

БОРИСОВ М.В.

Спасибо. Кто хотел бы еще высказаться.

ОСАДЧИЙ Е.Г.

Я хотел бы свое выступление совместить с обсуждением заключения. Здесь в заключении на 2 и 3 странице в отзыве от Дубровинского и Дубровинской существует небольшое замечание. «Методические аспекты работы могли бы быть описаны подробнее». Немножко, так скажем, обидно замечание. Я хочу пояснить. Я думаю, что подавляющее большинство присутствующих, просто не догадываются, какими экспериментальными возможностями Вы обладаете. Потому что публикации того же Дубровинского касаются одного вещества и заканчиваются уравнением состояния. Но вы геолог. Вам трудно. Мне, кажется, вы правильно выбрали трудные системы, на которых модельно можно показать что-то очень важное и интересное. Еще у меня есть конкретные замечания. На странице, где «доказано» два раза повторяются «фазовые отношения». Нужно сказать так. «Доказана перспективность использования полученных экспериментальных данных по фазовым отношениям карбонатных систем...». И дальше в том же самом предложении. Это длинное предложение. «По условиям образования алмаза...» в конце я бы добавил «...и вещества в сверхсжатом состоянии». И дальше такая фраза «проведена модификация ряда традиционных методик...», давайте лучше напишем «эффективно использовались современные методы...»

БОРИСОВ М.В.

Евгений Григорьевич, передайте замечания секретарю. Кто еще хотел бы высказаться? Желающих нет. Все спасибо. Аня, тебе очень короткое слово.

СПИВАК А.В.

Я хочу поблагодарить всех присутствующих в этом зале. Большое спасибо за то, что выслушали меня, задавали мне вопросы, выслушивали мои ответы. Все. Всем спасибо.

БОРИСОВ М.В.

Предложение такое. Состав счетной комиссии предлагается такой. Члены дис. совета Самойлович Михаил Исаакович, Якубович Ольга Всеволодовна и Пеков Игорь Викторович.

Члены диссертационного совета прошу проголосовать. За состав счетной комиссии. Кто «За»? Ясно. Кто «против»? Нет. «Воздержавшихся»? Нет.

(Состав счетной комиссии принимается единогласно).

Приступаем к процедуре тайного голосования. И технический перерыв само собой.

(Идет процедура тайного голосования).

(После перерыва)

БОРИСОВ М.В.

Счетная комиссия закончила работу. Слово предоставляется председателю счетной комиссии Самойловичу Михаилу Исааковичу.

САМОЙЛОВИЧ М.И.

Состав совета – 27 человек. Присутствовало на заседании 20 членов дис. совета, в том числе докторов наук по профилю – 13. Роздано бюллетеней - 20, осталось не розданных – 7, в урне оказалось – 20. «За» -20, «против» – нет, «недействительных» - нет.

БОРИСОВ М.В.

Прошу утвердить результаты голосования. Кто «За»? Да. Кто «против»? Нет.

(Протокол счетной комиссии утверждается единогласно).

Таким образом, на основании рассмотрения материалов диссертации и результатов тайного голосования диссертационный совет присуждает Спивак Анне Валерьевне ученую степень доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Поздравляем Вас с успешной защитой, Анна Валерьевна! (Аплодисменты).

И последнее мероприятие, которое нам осталось. Это замечания по проекту заключения, которое роздано членам совета. Есть предложение принять заключение в целом с теми поправками, которые были предложены. Кто «За»? Да. Кто «против»? Нет. (Заключение принимается единогласно).

Таким образом, прослушав и обсудив материалы диссертации, диссертационный совет пришел к заключению, что на основании выполненных соискателем исследований:

введена новая мантийно-карбонатитовая концепция генезиса сверхглубинных алмазов и первичных включений в веществе нижней мантии Земли;

разработана генетическая классификация первичных включений в сверхглубинных алмазах нижней мантии и построение обобщенной диаграммы материнских сред сверхглубинных алмазов и первичных включений;

предложен физико-химический механизм ультрабазит-базитовой эволюции исходного оксид-силикатного вещества нижней мантии и гетерогенного оксид-силикат-карбонатного вещества нижнемантийных алмазообразующих очагов;

доказана перспективность использования полученных экспериментальных данных по фазовым отношениям карбонатных систем и по условиям образования алмаза в гетерогенных оксид-силикат-карбонат-углеродных системах при сверхвысоких давлениях (до 80 ГПа) в науках о Земле, а так же, и на стыках таких наук как физика и химия вещества в сверхсжатом состоянии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны физико-химические механизмы генезиса алмаза и парагенных минералов в процессе непрерывной ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих материнских расплавов;

изложены критерии определения фазового и химического состава алмазообразующего очага;

раскрыт физико-химический механизм образования стишовита в веществе нижней мантии;

показана эффективность режима фракционной кристаллизации в формировании стишовита *in situ* в составе нижнемантийной базитовой ассоциации, тогда как минералы неограниченных твердых растворов периклаз-вюстит $(\text{MgO} \cdot \text{FeO})_{ss}$ можно отнести к «сквозным» ультрабазит-базитовым;

изучены фазовые отношения при плавлении нижнемантийных оксид-силикатных систем и оксид-силикат-карбонатных систем алмазообразующих очагов, и предложен ряд соответствующих фазовых диаграмм;

эффективно использованы современные методы изучения фазовых отношений в многофазных и многокомпонентных системах, позволившие решить загадку «стишовитового парадокса».

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны и внедрены оригинальные методы по использованию в качестве стартовых материалов химических реактивов карбонатов и углерода, полученные на основе изотопа углерода ^{13}C для предотвращения искажения экспериментальных результатов при использовании аппаратов высокого давления с алмазными наковальнями, состав которых - изотоп углерода ^{12}C (99,9 %), а также использование допированного бором алмаза (ДБА) сферической формы в качестве поглотителя лазерного нагрева при определении границы плавления магнезита;

определены условия образования алмаза и парагенных минералов в гетерогенных оксид-силикат-карбонат-углеродных системах при давлениях отвечающим глубинам переходной зоны и нижней мантии;

создан и внедрен экспериментальный комплекс по изучению веществ при экстремальных давлениях с использованием аппаратов с алмазными наковальнями и лазерным нагревом.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ — накоплен большой статистический материал экспериментальных данных, суммарно проведено свыше 300 опытов с использованием комплекса дополняющих друг друга современных методов исследования при высоких давлениях и температурах, а также диагностики вещества; теория соответствует многочисленным опубликованным экспериментальным данным по данной тематике;

идеи базируются на анализе современных достижений в областях экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии;

установлено, что полученные автором результаты являются новаторскими и в большинстве своем не только не уступают, но и превосходят мировые разработки в этой области.

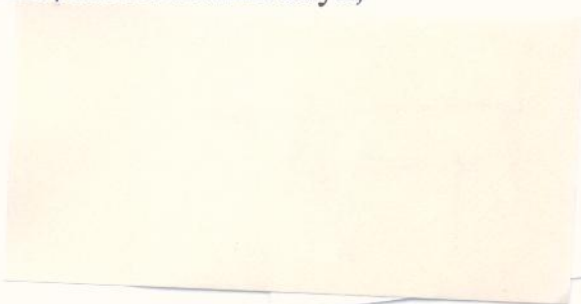
Личный вклад соискателя состоит в непосредственном проведении экспериментальных работ в лаборатории флюидно-магматических процессов ИЭМ РАН, а также в Баварском Геоинституте университета г. Байройта (Германия).

Соискатель принимала непосредственное участие в подготовке и постановке описанных в диссертации экспериментов, а также выступала инициатором работ, выполненных в соавторстве. Соискателю принадлежит ведущая роль в интерпретации аналитических данных и формулировке теоретических заключений и выводов.

БОРИСОВ М.В.

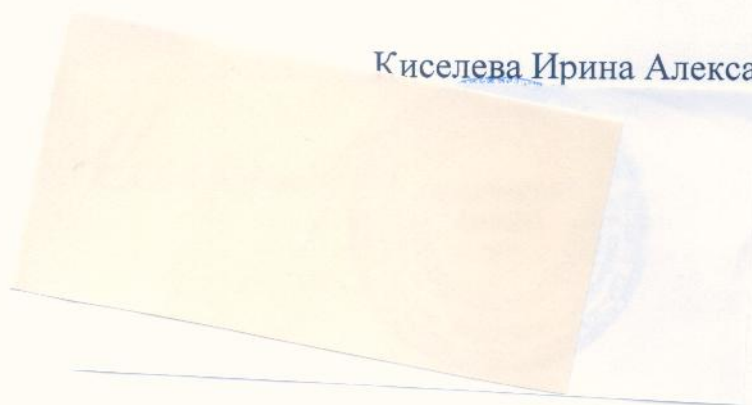
Если у членов диссертационного совета какие-либо замечания по порядку ведения заседания? Нет. Тогда на этом можно считать заседание закрытым. Большое спасибо.

И. о. председателя диссертационного совета
ктор геолого-минералогических наук,
профессор



Борисов Михаил Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук,
ведущий научный сотрудник



Киселева Ирина Александровна