

## Отзыв

официального оппонента

на диссертационную работу МАРТИРОСЯН Наиры Седраковны «Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с металлическим железом при температурах и давлениях мантии Земли», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография»

Диссертационная работа Н.С. Мартиросян посвящена установлению особенностей реакционных взаимодействий металлического железа с карбонатами кальция и магния при мантийных  $P$ – $T$  параметрах на основании экспериментов при высоких давлениях и температурах. Широкий диапазон условий экспериментов позволил автору рассмотреть особенности окислительно-восстановительных реакций на различных уровнях глубинности – в верхней мантии, переходной зоне, нижней мантии и на границе мантия–ядро Земли. На основании результатов экспериментов при 6 ГПа и 923–1673 К оценены кинетические параметры реакций в системах  $\text{CaCO}_3\text{–Fe}^0$ ,  $\text{MgCO}_3\text{–Fe}^0$ , гидромагнезит– $\text{Fe}^0$  и определены процессы, лимитирующие скорость протекания этих реакций.

**В основе работы** лежат результаты 33 экспериментов, выполненных автором на многопуансонных аппаратах высокого давления и в ячейках с алмазными наковальнями. Серии закалочных экспериментов при 6 и 16 ГПа были проведены в лабораториях университета Тохоку (Сэндай, Япония) и университета Окаяма (Мисаса, Тоттори, Япония). В распоряжении автора были 72 образца, которые анализировались методами рентгеновской дифрактометрии, электронно-зондового анализа и рамановской спектроскопии. Эксперименты с использованием алмазных ячеек в диапазоне давлений 70–150 ГПа проводились методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии на станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США). После закалки образцы были проанализированы методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

**Актуальность работы** связана с попыткой автора внести вклад в решение одной из важнейших проблем геохимии мантии Земли – эволюции окислительно-восстановительного режима с глубиной и роли в ней мантийно-корового взаимодействия. Несмотря на то, что в мировой научной литературе сложились довольно четкие представления о существенных вариациях окислительно-восстановительных условий в мантии, их природа и кинетика мало изучены в эксперименте. Особенно это касается зон погружения корового, богатого карбонатами материала на глубину, где создаются наиболее контрастные условия для протекания окислительно-восстановительных реакций.

**Научная новизна и практическая значимость работы** не вызывают сомнений. В диссертации впервые проведено комплексное экспериментальное исследование реакций между карбонатами и самородным железом в системах  $\text{MgCO}_3\text{–Fe}^0$  и  $\text{CaCO}_3\text{–Fe}^0$  в широком диапазоне давлений (6–150 ГПа) и температур (800–2600 К), что позволило автору проследить окислительно-восстановительное взаимодействие карбонат– $\text{Fe}^0$  до глубин границы ядро–мантия. Опыты в системе

гидромагнетит–Fe<sup>0</sup> также не имеют аналогов в России и за рубежом. Впервые рассчитаны кинетические параметры реакций карбонат–Fe<sup>0</sup>.

Результаты диссертационной работы Н.С. Мартиросян могут быть использованы для построения моделей окислительно-восстановительного взаимодействия, происходящего в погружающейся плите на контакте с восстановленной мантией, а также на границе ядро–мантия. Полученные в работе данные позволяют говорить, о том карбонаты кальция и магния не стабильны в присутствии металлического железа во всем диапазоне мантийных давлений вплоть до давлений характерных для границы ядро–мантия. Эксперименты в системе гидромагнетит–Fe<sup>0</sup> имеют важное значение для понимания влияния водного флюида на окислительно-восстановительные реакции и на стабильность карбонатных фаз в системах карбонат-железо.

В целом, диссертация Н.С. Мартиросян состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 401 наименования. Объем диссертации составляет 140 страниц, в том числе 37 рисунков и 9 таблиц.

Во **Введении** автор диссертации показывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, характеризует фактический материал и методы исследования, рассматривает научную и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных международных и отечественных конференциях и в публикациях и указывает долю личного вклада в исследование. Далее во Введении формулируются три защищаемых положения, которые доказываются в последующих пяти главах.

В **Главе 1** приведен обзор литературы, посвященной стабильности карбонатов при высоких *P-T* параметрах и их роли в мантийных процессах. В ней рассмотрены оценки привноса карбонатов в мантию через зоны субдукции, свидетельства наличия карбонатов в мантии и их роль в процессах алмазообразования. Автором работы анализируются сведения о физико-химических особенностях карбонатных систем, а также известные экспериментальные данные по реакциям в системах карбонат-железо. Этот раздел работы написан довольно подробно и, в целом, дает хорошее представление о современном состоянии изучаемой автором диссертации проблемы. *В качестве замечаний можно отметить следующее. Во-первых, работа бы только выиграла, если бы автором сразу же было проведено разграничение между относительно редкими сингенетическими включениями карбонатов в алмазах и микровключениями – продуктами вторичной раскристаллизации карбонатитовых флюидов. Небольшой обзор фазовых ассоциаций сингенетических включений карбонатов сделал бы более предметным обсуждение окислительно-восстановительных условий в процессе алмазообразования. Во-вторых, в данной главе совсем не рассматриваются включения карбидов железа в природных алмазах, хотя в литературе последних лет такие данные имеются (например, [Kaminsky, Wirth, 2011; Kaminsky, 2012]), а в последующих разделах автор широко обсуждает эти фазы как продукты взаимодействия в системах карбонат–Fe<sup>0</sup>.*

**Глава 2** посвящена характеристике экспериментальных методов с использованием многопуансонных аппаратов и ячеек с алмазными наковальнями. Для каждого метода подробно рассмотрены строение и приемы сборки экспериментальных ячеек, подходы к калибровкам давления и температуры и техника эксперимента. В этом разделе также охарактеризованы аналитические

методы изучения экспериментальных образцов, включающие в себя сканирующую электронную микроскопию с системой микроанализа, микрофокусную рентгеновскую дифракцию, спектроскопию комбинационного рассеяния и просвечивающую электронную микроскопию. Значительная часть этой главы посвящена детальному описанию экспериментов при 70–150 ГПа с использованием алмазных ячеек с лазерным нагревом и *in situ* синхротронного излучения. *Несмотря на детальность изложения, из текста этой главы остается неясной причина использования в работе на многопуансонном прессе трех типов ампул: Fe<sup>0</sup>, MgO и VN. Этот один из принципиальных моментов экспериментальной методики не получил никакого объяснения автора! Кроме того, непонятно, почему в качестве стартовых веществ были выбраны как синтетические, так и природные материалы.*

В **Главе 3** приведены результаты экспериментального исследования систем MgCO<sub>3</sub>–Fe<sup>0</sup> и CaCO<sub>3</sub>–Fe<sup>0</sup> и гидромагнезит–Fe<sup>0</sup> при 6 и 16 ГПа. В результате проведенных исследований в каждой из систем автором работы установлены фазовый состав и особенности строения реакционных зон в зависимости от продолжительности эксперимента и температуры, рассмотрены уравнения протекающих в ходе опытов химических реакций. Эта, безусловно, основная глава, обосновывающая первое защищаемое положение, написана очень четко и последовательно. *Вместе с тем, считаю, что глава смотрелась бы еще лучше, если бы после изложения результатов изучения каждой из систем, автором приводились краткие итоги, суммирующие основные полученные данные. Еще одно, более существенное замечание к этому разделу связано с тем, что автор не делает попытку объяснить, почему в опытах в ампулах разного состава при одних и тех же P-T параметрах были получены разные результаты (отсутствие карбонатного и металлического расплавов в случае использования капсул Fe<sup>0</sup>, и, наоборот, их появление в капсулах из VN и MgO). Возникает вопрос: в какой мере можно сопоставлять результаты опытов, проведенных в разных ампулах?*

В **главе 4** автор обсуждает автор характеризует результаты экспериментов в системе MgCO<sub>3</sub>–Fe в алмазных наковальнях с лазерным нагревом при 70–150 ГПа. В результате проведенных исследований Н.С. Мартиросян показала, что карбонат магния не стабилен в присутствии металлического железа в диапазоне мантийных давлений до 135 ГПа. Автором сделано предположение о том, что погружение карбонатов на глубину слоя D'' будет приводить к их восстановлению до карбида Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и/или алмаза. Материал этой главы послужил основой третьего защищаемого положения диссертации.

**Глава 5** посвящена подробному обсуждению реакций между карбонатами и металлическим железом. Одним из наиболее ярких достижений представленной работы является получение кинетических характеристик реакций между карбонатом и Fe<sup>0</sup>. Проведена (и выражена в характеристике геологического времени) оценка скоростей реакций и установлены факторы, влияющие на скорости взаимодействия. Кроме того, в этой главе автором проведено интереснейшее обсуждение возможности реакций между карбонатом и Fe<sup>0</sup> в зонах субдукции в ходе корово-мантийного взаимодействия. Данный раздел, послуживший основой второго защищаемого положения, вне всякого сомнения, **является одним из наиболее важных в диссертации и имеет большое научное и прикладное значение.** *К сожалению, как уже было отмечено выше, некоторые*

выводы, как например, о связи исчезновения карбида  $Fe_3C$  и появлении металлического расплава с увеличением длительности опытов при 1673 К, опять же могут быть подвергнуты сомнению, так как эти опыты проводились в ампулах разного состава.

В целом, следует отметить, что защищаемые положения хорошо обоснованы результатами проведенных автором исследований, а также глубоким теоретическим анализом литературных данных. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи и значительное количество тезисов докладов на конференциях. Апробация данной работы не вызывает сомнений, так же как и квалификация Мартиросян Н.С. Диссертация соответствует формуле специальности 25.00.05 по следующим пунктам: п.1. Состояния минерального вещества в различных термодинамических и геодинамических условиях. п.3. Физика минералов и современные методы исследования морфологии, внутреннего строения, структурного несовершенства, фазово-химической неоднородности и связанных с ними свойств реальных минералов, изучение их вариаций в зависимости от условий образования и изменения в природных и технологических процессах. п.4. Термодинамика минералов. п.5. Космическая минералогия. п.11. Экспериментальная минералогия. п.18. Рентгеноструктурный анализ минералов и синтетических веществ, прецизионные методы анализа распределения электронной плотности в кристаллах.

Считаю, что работа «Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с металлическим железом при температурах и давлениях мантии Земли», соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Мартиросян Наира Седраковна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - «минералогия, кристаллография».

Отзыв составил:

**Бобров Андрей Викторович** – профессор кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент, доктор геолого-минералогических наук; адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, МГУ; тел. +7(495)939-49-29; e-mail: archi@geol.msu.ru

Я, Бобров Андрей Викторович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

28.11.2017

