

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Института геологии и минералогии
им. В.С. Соболева Сибирского
отделения Российской академии
наук,

академик РАН
Похиленко Николай Петрович



« 16 » _____ 2015 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).**

Диссертация « $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (10Å фаза) как резервуар H_2O в мантийных условиях: образование, структура и стабильность по данным экспериментов *in situ*» выполнена в лаборатории метаморфизма и метасоматоза (№440) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель **Рашенко Сергей Владимирович** работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в лаборатории метаморфизма и метасоматоза (№440) в должности младшего научного сотрудника.

В 2012 г. окончил магистратуру геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет») по специальности «геология». В 2015 г. окончил очную аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирском национальном исследовательском государственном университете» по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов №2015/53 от 15.07.15 выдано в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирском национальном исследовательском государственном университете».

Научный руководитель – Серёткин Юрий Владимирович, доктор геолого-минералогических наук, работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в должности ведущего научного сотрудника лаборатории метаморфизма и метасоматоза (№ 440).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Цель диссертационной работы С.В. Ращенко – определение механизма образования, структурных особенностей и пределов стабильности 10\AA фазы *in situ*. **Объектом исследования** является высокобарический водосодержащий силикат магния $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10\AA фаза), устойчивый в мантийных условиях и представляющий интерес как потенциальный транспортёр H_2O в мантию.

Актуальность исследований и постановка научной проблемы.

Проблема транспорта и резервуаров летучих компонентов в глобальной системе «ядро–мантия–внешние оболочки Земли» является одной из главных для современной геохимии. Особый интерес при этом представляют глобальные геохимические циклы воды и углерода. В противовес ранним моделям тектоники плит, предполагающим полную дегазацию субдуцирующей литосферы с освобождением флюидов в ходе островодужного вулканизма, экспериментальные исследования неоднократно демонстрировали возможность сохранения летучих в составе кристаллических фаз даже при мантийных P - T параметрах. Более того, экспериментальными же исследованиями была продемонстрирована способность структур номинально безводных силикатов при высоком давлении аккумулировать гидроксил-анионы в виде дефектов [см. обзор Smyth & Jacobsen, 2006]. Способностью «растворять» в своей структуре значительное (до первых масс. процентов) количество воды по данным экспериментов особенно отличаются номинально безводные модификации $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ переходной зоны мантии.

Тем не менее, вплоть до недавнего времени реальных свидетельств наличия в мантии «океана» из растворённой в силикатах воды не было. Ситуация в корне изменилась, когда в 2014 г. Пирсоном с коллегами [Pearson *et al.*, 2014] было описано включение рингвудита в сверхглубинном алмазе из переходной зоны, содержание H_2O в котором, согласно данным ИК-спектроскопии, составило более 1%. Последнее стало решающим аргументом в пользу сторонников гидратированной (по крайней мере, локально) переходной зоны мантии и подняло очередную волну интереса к вопросам глубинной геохимии H_2O .

Одной из нерешённых проблем глубинной геохимии H_2O является процесс переноса («транспорт») воды из внешних геосфер в глубинные резервуары, способный поддерживать гидратированное состояние переходной зоны несмотря на постоянную дегазацию мантийного вещества через магматизм CO_2 . Основным механизмом такого транспорта является субдукция океанической литосферы, обеспечивающая (1) постоянное поступление в мантию водосодержащих коровых минералов и (2) локальное охлаждение мантии, препятствующее быстрой дегидратации последних. Долгое время основным резервуаром H_2O в субдуцирующей океанической литосфере считались осадочные породы, насыщенные водой как физически, так и в составе водосодержащих минералов. Основным транспортёром воды в мантию при этом рассматривался лавсонит, устойчивый до 1000°C при давлении 6,7 ГПа [Schmidt & Poli, 1994].

Позднее, однако, стало очевидным, что основным резервуаром H_2O в субдуцирующей литосфере являются не маломощные океанические осадки, а гораздо более массивные серпентинизированные литосферные перидотиты [Rüpke *et al.*, 2004; Schmidt & Poli, 2014]. В результате интерес петрологов, изучающих субдукционный транспорт H_2O , сместился в сторону системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, моделирующей упрощённый состав гидратированных перидотитов. Потенциальными резервуарами H_2O в этой системе (помимо OH -содержащих номинально безводных минералов) являются так называемые высокобарические водосодержащие магнезиальные силикаты (DHMS), получившие в экспериментах названия, соответствующие буквам А–Н латинского алфавита. Согласно наиболее распространённой

модели [Komabayashi, 2006], сохранение воды в составе субдуцирующей литосферы при разложении серпентина может происходить за счёт превращения последнего в «фазу А» ($\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$) и затем фазы А в более высокобарические DHMS. Подобная модель реализуема в случае субдукционной геотермы, проходящей ниже точки пересечения кривых дегидратации серпентина и фазы А (600°C при 6 ГПа), т.е. только в ходе достаточно «холодной» субдукции. Последнее ставит под вопрос масштабность описанного процесса и его вклада в геохимический баланс H_2O .

Менее распространённая модель, рассматривая в данной работе, учитывает участие в транспорте воды в мантию ещё одного высокобарического силиката – « 10Å фазы» (номинально $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), поле стабильности которого «заполняет» низкотемпературную область пересечения кривых дегидратации серпентина и фазы А, а по температуре доходит до 700°C [Pawley *et al.*, 2011]. Таким образом, в случае учёта 10Å фазы как промежуточного между серпентином и фазой А резервуара H_2O , существенно расширяется диапазон субдукционных геотерм, допускающих транспорт воды в мантию. Последний при этом из редкого феномена особо «холодных» субдукционных зон становится глобальным процессом, регулирующим геохимический баланс H_2O .

Несмотря на важность 10Å фазы как резервуара H_2O в субдуцирующей литосфере (помимо этого, она является единственной из фаз DHMS, обнаруженной в природных образцах [Хисина и Вирт, 2008]), её состав, структура и область стабильности изучены крайне плохо. Так, до сих пор дискуссионны водная стехиометрия 10Å фазы и пределы её стабильности при давлении выше 7 ГПа; загадочным явлением остаётся зависимость свойств 10Å фазы от длительности синтеза. Мало известно и о природе не так давно обнаруженных в 10Å фазе Si вакансий [Welch *et al.*, 2006]. Рядом авторов высказывались предположения о метастабильности либо незакаливаемости этой фазы [Wunder & Schreyer, 1992].

Поскольку предшествующие исследования 10Å фазы проводились на закалённых образцах, в свете вышесказанного крайне перспективным является проведение экспериментов по изучению 10Å фазы *in situ* при высоком давлении и температуре. Последнее позволит исключить возможное влияние эффектов закалки, а также изучить как процесс образования 10Å фазы при актуальных *P-T* условиях, так и её равновесное структурное состояние при этих параметрах, важное для понимания роли 10Å фазы как резервуара H_2O в субдуцирующей литосфере. Представляемая диссертационная работа С.В. Ращенко посвящена решению этих проблем.

Наиболее важные научные результаты, полученные соискателем.

1) Для оценки давления в высокотемпературной ячейке с алмазными наковальнями оптимальным является использование сдвига линии флюоресценции $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ допированного самарием тетрабората стронция ($\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$), откалиброванного с привязкой к шкале абсолютного давления.

2) Формирование высокобарического водосодержащего силиката $\text{Mg}_3\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10-4x}(\text{OH})_{2+4x}\cdot 3x\text{H}_2\text{O}$ (10Å фазы) в ходе гидратации талька происходит в два этапа. На первом этапе длительностью в десятки минут молекулы H_2O проникают в межслоевое пространство, увеличивая межплоскостное расстояние d_{001} . Образованная при этом фаза соответствует описанной в литературе « 10Å фазе короткого синтеза». На втором этапе, длительность которого составляет сотни часов, происходит перестройка системы водородных связей в межслоевом пространстве, предположительно связанная с накоплением Si вакансий в тетраэдрическом слое. Фаза, образованная по прошествии второго этапа, соответствует описанной в литературе « 10Å фазе долгого синтеза» и отличается от « 10Å

фазы короткого синтеза» поведением линий ОН-колебаний КР-спектра при высоком давлении.

3) При высоком давлении и температуре (4 ГПа / 450°C) структура 10Å фазы соответствует структуре триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой H₂O, заселенность которой отвечает 1 молекуле воды на формульную единицу, характерной и для закалённых образцов 10Å фазы.

4) Высокобарическим пределом стабильности 10Å фазы при $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$ является давление 11 ± 1 ГПа, выше которого стабилен гидроксоперовскит MgSi(OH)₆ (3,65Å фаза). Температурная стабильность 10Å фазы при этом давлении ограничена температурой $525 \pm 25^\circ\text{C}$, выше которой стабильна безводная ассоциация «энстатит + стишовит» в равновесии с водным флюидом.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации.

Основу диссертации составляют исследования, проведенные автором в период с 2012 по 2015 годы. Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в подготовке и проведении экспериментальных работ, обработке и интерпретации полученных, синтезе полученных результатов, написании текстов статей, тезисов и материалов конференций.

Высокая степень достоверности и обоснованности результатов проведенных исследований.

Результаты диссертационной работы С.В. Рашенко, её научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, представительности и достоверности исходных данных, а также выборе набора методов исследования, оптимального для решения поставленных задач.

Для выполнения поставленных задач были реализованы эксперименты *in situ* при одновременном воздействии на образец высокого давления и температуры с наблюдением его состояния при актуальных *P-T* параметрах методами КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Внедрение соответствующей методики в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения позволило впервые в России провести исследование петрологически важных фазовых превращений *in situ* при высоком давлении и температуре, что ранее было доступно только на зарубежных источниках синхротронного излучения. Также в методической части работы были предложены важные усовершенствования в части метрологии высокотемпературного эксперимента в ячейках с алмазными наковальнями (способ получения и калибровка высокотемпературного индикатора давления Sm:SrB₄O₇).

Апробация результатов исследования.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российском и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Отдельные положения работы представлялись автором на X Международной эклогитовой конференции (Курмайор, Италия, 2013 г.), LI Международной конференции Европейского сообщества по исследованиям при высоких давлениях (EHPRG) (Лион, Франция, 2014 г.), Международном симпозиуме «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2014 г.) и VII Сибирской научно-практической конференции молодых учёных по наукам о Земле (Новосибирск, 2014 г.). Методическая часть работы защищена патентом РФ №124389 на полезную модель «Индикатор высокого давления».

Научная новизна.

В ходе изучения 10Å фазы впервые методом КР-спектроскопии *in situ* наблюдался процесс её образования в ходе реакции гидратации талька, впервые было зафиксировано структурное состояние 10Å фазы *in situ* при высоком давлении и температуре, также впервые *in situ* наблюдались фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности 10Å фазы.

Научная значимость работы соискателя.

Выявленный двухэтапный механизм образования 10Å фазы, согласующийся с предложенной Pawley *et al.* (2011) схемой накопления в ней Si вакансий позволяет решить давнюю проблему зависимости свойств 10Å фазы от длительности синтеза. Проведённое уточнение структуры 10Å фазы при высоком давлении и температуре позволило определить содержание в ней H₂O при актуальных *P-T* параметрах, ранее определявшееся только для закалённых образцов. Эксперименты при давлениях выше 7 ГПа позволили пронаблюдать фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности 10Å фазы и уточнить положение неинвариантной точки сосуществования 10Å фазы, гидроксоперовскита MgSi(OH)₆ и энстатита при $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$.

Предложенные усовершенствования методики высокотемпературного эксперимента в ячейках с алмазными наковальнями (способ получения и калибровка высокотемпературного индикатора давления Sm:SrB₄O₇) крайне важны для дальнейшего развития и распространения этой методики для решения петрологических задач.

Соответствие диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите.

Диссертационная работа С.В. Рашенко представляет собой законченную научную работу, посвященную определению механизма образования, структурных особенностей и пределов стабильности 10Å фазы *in situ*. Область исследования полностью **соответствует формуле специальности 25.00.05 по геолого-минералогическим наукам 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.11.** Экспериментальная минералогия. **п.18.** Рентгеноструктурный анализ минералов и синтетических веществ, прецизионные методы анализа распределения электронной плотности в кристаллах.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные научные результаты и материалы диссертационного исследования полно изложены в научных публикациях соискателя С.В. Рашенко (с соавторами). По теме диссертации опубликовано более 7 работ, в том числе 3 статьи в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций и один патент (в соавторстве).

Основные публикации соискателя, в которых опубликованы материалы диссертации: (статьи в журналах списка ВАК).

1) Ращенко, С.В., Лихачёва, А.Ю., Чанышев, А.Д., Анчаров, А.И. Использование рентгеновской дифракции *in situ* для изучения минеральных превращений: образование лавсонита при 400°C и 25 кбар // Журнал структурной химии. – 2012. – 53. – С. S46.

2) Rashchenko, S.V., Likhacheva, A.Yu., Bekker, T.B. Preparation of a macrocrystalline pressure calibrant $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ suitable for the HP-HT powder diffraction // High Pressure Research. – 2013. – 33. – P. 720.

3) Rashchenko, S.V., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., Litasov, K.D. Revised calibration of the $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ pressure sensor using the Sm-doped yttrium-aluminum garnet primary pressure scale // Journal of Applied Physics. – 2015. – 117. – P. 145902.

Заключение принято на расширенном заседании лаборатории метаморфизма и метасоматоза ИГМ СО РАН (№440). Присутствовало на заседании 12 человек (из них 6 докторов геол.-мин. наук, а также 4 кандидатов геол.-мин. наук. Результаты открытого голосования по вопросу принятия заключения по диссертации С.В. Ращенко: «за» – 12 чел., «против» – 0, «воздержалось» – 0, протокол №440/2015-1 от «1» июля 2015 г.



Заключение оформили:

Полянский Олег Петрович
доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией метаморфизма и
метасоматоза (№440) ИГМ СО РАН