

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.067.02 НА БАЗЕ

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

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕРЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19 декабря 2017 г. № 02/9

о присуждении Мартиросян Наире Седраковне, гражданке РФ, ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Диссертация «Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с металлическим железом при температурах и давлениях мантии Земли» по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография», принята к защите 16 октября 2017 г., протокол № 02/8 диссертационным советом Д 003.067.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, д. 3), Приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Мартиросян Наира Седраковна, 1990 года рождения, В 2013 г. окончила магистратуру геолого-геофизического факультета НГУ по направлению «геология». В 2016 г. окончила очную аспирантуру при ФГБУН Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография». В настоящее время работает в лаборатории экспериментальной петрологии и геодинамики (№449) ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН в должности инженера.

Диссертация начата в лаборатории экспериментального исследования вещества при сверхвысоких давлениях (№455) и завершена в лаборатории экспериментальной петрологии и геодинамики (№449) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Научный руководитель – доктор геолого-минералогических наук, **Литасов Константин Дмитриевич**, ведущий научный сотрудник лаборатории теоретических и экспериментальных исследований высокобарического минералообразования (№452) ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Официальные оппоненты: 1) **Бобров Андрей Викторович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва); 2) **Дорогокупец Петр Иванович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией петрологии, геохимии и

рудогенеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института земной коры СО РАН (г. Иркутск), дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН) в своем положительном заключении, подписанном Врио директора ИЭМ РАН, заведующим лабораторией литосферы, доктором геолого-минералогических наук профессором РАН Сафоновым О.Г., ведущим научным сотрудником лаборатории флюидно-магматических процессов, доктором геолого-минералогических наук Спивак А.В., и главным научным сотрудником лаборатории термодинамики минералов, доктором геолого-минералогических наук Персиковым Э.С., указала, что представленная на рассмотрение диссертационная работа весьма актуальна, т.к. посвящена окислительно-восстановительным реакциям в мантии Земли. Важность результатов диссертационной работы связана с приложением полученных данных к развитию моделей химического состава мантии Земли, ее окислительно-восстановительных условий и процессов на границах субдуцированных литосферных плит и глубокой мантии.

Соискатель Н.С. Мартirosян имеет 25 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации - 20 научных работ объемом 8 печатных листов, из них опубликованы в рецензируемых научных изданиях – 5 работ.

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

- 1) Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273-1873 K: Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2015 – 110(2). – P. 49-59.
- 2) Мартirosян Н.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Е. Исследование реакций железа с карбонатом кальция при 6 ГПа и 1273-1873 К и их роль при восстановлении карбонатов в мантии земли // Геология и геофизика. 2015 – 56(9). – С. 1681-1692.
- 3) Martirosyan N.S., Yoshino T., Shatskiy A., Litasov K.D., Chanyshiev A.D. The CaCO₃-Fe interaction: kinetic approach for carbonate subduction to the deep Earth's mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2016. –259. – P. 1-9
- 4) Lobanov S.S., Dong X., Martirosyan N.S., Samtsevich, A. I., Stevanovic, V., Gavryushkin, P. N., Litasov K.D., Greenberg E., Prakapenka V.B., Oganov A.R., Goncharov A.F. Raman spectroscopy and x-ray diffraction of sp³ CaCO₃ at lower mantle pressures // Physical Review B. 2017. – 96. – P. 104101.
- 5) Gavryushkin P.N.; Martirosyan N.S.; Inerbaev T.M.; Popov Z.I.; Rashchenko S.V.; Likhacheva A.Yu.; Lobanov S.S.; Goncharov A.F.; Prakapenka V.B.; Litasov K.D. Aragonite-II and CaCO₃-VII – new high-pressure high-temperature polymorphs of CaCO₃ // Crystal Growth and Design, 2017. - 17 (12). - pp 6291–6296

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва (все положительные, из них 2 без замечаний) от: 1. Н.Ш. Багдасарова, профессора геофизики, доктора-хабилитата Й.В.Гёте Университета во Франкфурте на Майне (Германия); 2) Н.С. Горбачева, д.г.-м.н., главного научного сотрудника Института экспериментальной минералогии РАН; 3) А.В. Курносова, к.х.н, научного сотрудника Баварского исследовательского института экспериментальной геохимии и геофизики университета г. Байройта (Германия); 4) А.Ю. Лихачевой, к.г.-м.н., старшего научного сотрудника ФГБУН, Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. В отзывах отмечено, что полученные результаты имеют важное значение для развития моделей химического состава мантии Земли, ее окислительно-восстановительных условий и процессов на границах субдуцированных литосферных плит и глубокой мантии.

На основании полученных в работе экспериментальных данных охарактеризованы продукты окислительно-восстановительного взаимодействия карбонат- Fe^0 при 6 и 16 ГПа. Показано образования несмешивающихся оксид-карбонатного и углеродсодержащего металлического расплавов при повышении температуры до 1673-1873К. В экспериментах при Р-Т параметрах границы ядро-мантия выявлено, что в процессе реакции наряду с карбидом железа и алмазом, образуются вюстит и ферропериклаз, что может говорить о разрыве смешимости в системе FeO-MgO при $P > 70$ ГПа. Определены кинетические параметры реакций $\text{CaCO}_3\text{-Fe}$ и $\text{MgCO}_3\text{-Fe}$, и на этой основе оценены масштабы восстановления карбонатов в базальтовом слое океанической коры в зоне субдукции. На основании кинетических расчетов сделан вывод, что из-за кинетики реакций в системах карбонат-железо, восстановление карбонатов металлическим железом не будет оказывать значительного влияния на сохранение карбонатов в погружающейся океанической плите. Основные выводы и выдвинутые защищаемые положения вполне убедительно обоснованы и базируются на обширном фактическом материале.

В отзывах был выделен ряд замечаний и предложений. Отмечено, что в автореферате стоило бы кратко охарактеризовать базовые принципы, лежащие в основе кинетических расчетов (Н.С. Горбачев). Было сделано замечание, что стоит уточнить, диффузией каких частиц контролируется кинетика реакции (Н.Ш. Багдасаров). Отмечено, что в диссертации отсутствует объяснение основных причин, приводящих к различиям в опытах с капсулами разного состава (Fe^0 , VN и MgO) (А.В. Бобров). Было предложено расширить главу литературного обзора подробным описанием включений карбонатов, карбидов и металлического железа в алмазах (А.В. Бобров).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Бобров А.В. и Дорогокупец П.И. являются высококвалифицированными компетентными специалистами в области экспериментальной минералогии и петрологии. Оппоненты имеют ряд публикаций в соответствующей диссертации сфере исследования и способны объективно оценить данную работу.

Выбор ведущей организации (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук,) обосновывается тем, что она проводит фундаментальные и прикладные исследования по основному научному направлению «Физико-химические исследования состава и структуры глубинных зон. Создание новых методов синтеза алмаза». Направление научно-исследовательской деятельности организации полностью соответствует тематике рассматриваемой диссертации. Сотрудники института д.г.-м.н., профессор РАН О.Г. Сафонов, д.г.-м.н. Э.С. Персигов и д.г.-м.н. А.В. Спивак являются признанными высококвалифицированными специалистами в области экспериментальной минералогии. Они, несомненно, способны определить и аргументировано обосновать научную и практическую ценность данной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: определено, что при параметрах верхней мантии (6 ГПа) и переходной зоны (16 ГПа) реакционное взаимодействие в системе $\text{CaCO}_3\text{-Fe}^0$ при 923–1473 К происходит с образованием кальциевого вюститита и карбида Fe_7C_3 . **Установлено**, что в системе $\text{MgCO}_3\text{-Fe}^0$ реакционное взаимодействие при 6 ГПа и 1273–1473 К приводит к образованию магнезиевюститита, графита и карбида Fe_3C . **Выявлены** особенности образования карбидов в системах с магнезиальным и кальциевым карбонатом. **Определено**, что скорость реакции арагонит-железо лимитируется скоростью диффузии. **Рассчитаны** кинетические параметры реакций карбонатов кальция и магния с железом при мантийных Т-Р параметрах. **Установлено** влияние водного флюида на реакции карбонатов и металлического железа. **Выявлены** особенности реакции магнезиального карбоната с железом при давлениях 70-150 ГПа. **Установлено**, что карбонаты неустойчивы в присутствии металлического железа во всем диапазоне мантийных давлений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказаны следующие положения:

1) При давлениях верхней мантии (6 ГПа) и переходной зоны (16 ГПа) в интервале температур 1073-1473 К арагонит реагирует с металлическим железом с образованием кальциевого вюститита и карбида железа. Взаимодействие магнезита и металлического железа при 6 ГПа и 1273-1473 К сопровождается образованием магнезиевюститита, карбида железа и графита. В случае CaCO_3 карбид образуется на контакте с карбонатом в условиях избытка углерода и представлен Fe_7C_3 . В случае магнезита карбид образуется на контакте с железом и представлен Fe_3C .

2) Кинетика реакции арагонита с металлическим железом при параметрах верхней мантии (6 ГПа) лимитируется скоростью диффузии, на что указывает параболическая зависимость толщины реакционной зоны (Δx) на границе $\text{CaCO}_3\text{-Fe}^0$ от времени. Константы скорости реакций Fe^0 с арагонитом и магнезитом имеют экспоненциальную зависимость от температуры и возрастают от 10^{-15} до 10^{-13} м²/сек при 1073-1473 К для $\text{CaCO}_3\text{-Fe}^0$, и от 10^{-13} до 10^{-11} м²/сек

при 1273–1673 К для $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$. Это соответствует толщине реакционной зоны на контакте карбонат-железо 2 м для $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ и 6 м для $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ за миллион лет при $P\text{--}T$ параметрах горячей субдукционной геотермы (6 ГПа, 1373 К).

3) При взаимодействии карбоната магния и металлического железа при 70–150 ГПа и 800–2600 К образуются ферропериклаз ($\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}$), вюстит FeO , карбид Fe_7C_3 и алмаз. Таким образом, карбонат магния не стабилен в присутствии металлического железа в диапазоне мантийных давлений до 135 ГПа. Погружение карбонатов на глубину слоя D'' будет неизбежно приводить к их восстановлению до карбида Fe_7C_3 и/или алмаза.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс методик по проведению экспериментов при высоких $P\text{--}T$ параметрах, а также современных методов исследования вещества, включающих электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ, метод рентгеновской дифрактометрии с использованием синхротронного излучения, спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Изложенные и обоснованные в виде защищаемых положений новые данные в диссертационной работе и их интерпретация вносят существенный вклад в исследования реакций карбонат-железо при мантийных температурах и давлениях. В частности, установлено, что карбонаты кальция и магния не стабильны в условиях глубокой мантии, содержащей металлическое железо вплоть до параметров границы ядро-мантия (135 ГПа). Погружение карбонатов на глубину ниже 250 км и вплоть до слоя D'' будет неизбежно приводить к их восстановлению до карбида Fe_7C_3 и/или алмаза.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные результаты могут быть использованы для построения моделей окислительно–восстановительного взаимодействия, происходящего в погружающейся плите на контакте с восстановленной мантией, а также на границе ядро – мантия. Эксперименты в системе гидромагнетит– Fe^0 имеют важное значение для понимания влияния водного флюида на окислительно-восстановительные реакции и на стабильность карбонатных фаз в системах карбонат-железо.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Результаты работы базируются на большом экспериментальном материале (33 эксперимента), полученном при высоких температурах и давлениях с использованием многопуансонных гидравлических аппаратов высокого давления и в ячейках с алмазными наковальнями. Эксперименты были выполнены в лабораториях ИГМ СО РАН, университета Тохоку (Япония), университета Окаяма (Япония), и на ускорительном комплексе APS (Чикаго, США). Образцы, полученные в ходе закалочных экспериментов в многопуансонных прессах, исследовали с помощью рентгеновской дифрактометрии, электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния в лабораториях

ИГМ СО РАН, Университета Тохоку (Сендай, Япония), Университета Окаяма (Мисаса, Тоттори, Япония). Эксперименты с использованием алмазных ячеек в диапазоне давлений 70–150 ГПа проводили методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии на станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США). После закалки образцы были проанализированы методом просвечивающей электронной микроскопии на оборудовании, установленном в Научно-исследовательском центре геодинамики университета Эхиме (Матсуяма, Япония).

Результаты исследований апробированы на российских и зарубежных конференциях и семинарах, а также опубликованы в высокорейтинговых журналах.

Теория построена на основе анализа результатов экспериментов при высоких P - T параметрах, нацеленных на исследование реакций карбонатов кальция и магния с металлическим железом. **Идеи диссертации базируются** на экспериментальных данных о стабильности карбонатов в мантийных P - T параметрах [Boulard et al., 2011, 2012; Isshiki et al., 2004; Katsura, Ito, 1990; Ono et al., 2005, 2007a], и на термодинамических расчетах и данных по мантийным ксенолитам указывающих на то, что фугитивность кислорода в мантии понижается с глубиной, достигая буфера железо–вюстит на глубинах порядка 200–250 км [Frost, McCammon, 2008].

Установлена согласованность результатов исследования соискателя с данными литературных источников по реакциям карбонат– Fe^0 : $MgCO_3$ – Fe^0 при 14–25 ГПа (Gao et al., 2016; Rohrbach, Schmidt, 2011), и $(Ca,Mg)CO_3$ – Fe^0 при 6–7 ГПа (Palyanov et al., 2013).

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в планировании и проведении в период с 2013 по 2017 гг. экспериментов с использованием многопуансонных гидравлических прессов и ячеек с алмазными наковальнями, а также самостоятельном проведении аналитических работ закалочных продуктов опытов. Постановка задач, формулировка защищаемых положений, научной новизны и практической значимости сделаны лично автором.

На заседании 19 декабря 2017 года диссертационный совет принял решение присудить Мартиросян Наире Седраковне ученую степень кандидата геолого-минералогических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 7 докторов наук по специальности 25.00.05, учувствовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 1.

Заместитель председателя диссертационного совета

В.С. Шацкий

Ученый секретарь диссертационного совета

О.Л. Гаськова

20 декабря 2017 г.

