

УТВЕРЖДАЮ:

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

наук
К. В. М. Н.
Реутский Вадим Николаевич

16 » августа 2017 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертация «**Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с металлическим железом при температурах и давлениях мантии Земли**» начата в лаборатории экспериментального исследования вещества при сверхвысоких давлениях (№455) и завершена в лаборатории экспериментальной петрологии и геодинамики (№449) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

В период с 2013 по 2016 год соискатель **Мартиросян Наира Седраковна** работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в лаборатории экспериментального исследования вещества при сверхвысоких давлениях (№455) в должности инженера. С 2017 года работает в должности инженера в лаборатории экспериментальной петрологии и геодинамики (№449).

В 2013 г. Наира Седраковна окончила магистратуру геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет») по специальности «геология». В 2016 г. окончила очную аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 120 от 22.06.2017 г. выдано в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – Литасов Константин Дмитриевич, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории теоретических и экспериментальных исследований высокобарического минералообразования №452 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Объектами исследования являются окислительно-восстановительные реакции карбонатов кальция и магния с металлическим железом.

Актуальность исследований.

Совокупность природных и экспериментальных данных указывает на активное участие карбонатов в мантийных процессах, связанных с зарождением и миграцией расплавов, метасоматозом и образованием алмаза. Поэтому важное значение имеет исследование стабильности карбонатов при высоких давлениях и температурах.

Для большей части мантии характерны восстановительные условия с фугитивностью кислорода понижающейся с глубиной до буфера железо–вюстит. Согласно экспериментальным данным, с глубины 250–300 км мантийные перидотиты будут содержать металлическое железо, образующееся в следствие диспропорционирования Fe^{2+} в силикатах (гранат и пироксены в верхней мантии и бриджманит в нижней мантии).

Область значений фугитивности кислорода, при которых в силикатных системах стабильны карбонаты располагается на 2–4 логарифмических единицы выше буфера железо–вюстит в зависимости от давления. Поэтому в мантийных P – T параметрах на глубинах свыше 250 км в присутствии Fe^0 карбонаты должны восстанавливаться с образованием алмаза или карбида.

В данной работе экспериментально изучены окислительно-восстановительные взаимодействия в системах $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$, $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ при 6–150 ГПа. По полученным данным рассчитаны кинетические параметры реакций карбонат– Fe^0 при 6 ГПа. Выявлено, что карбонаты кальция и магния не стабильны в присутствии металлического железа во всем диапазоне мантийных давлений и на границе ядро-мантий.

Наиболее важные научные результаты, полученные соискателем:

В работе изучены окислительно-восстановительные взаимодействия в системах $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$, $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ при 6–150 ГПа. Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

1) В системе $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ реакционное взаимодействие при 6 ГПа и 1273–1473 К приводит к образованию магнезиовюстита, графита и карбида Fe_3C . Взаимодействие $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ при 923–1473 К при 6 и 16 ГПа происходит с образованием кальциевого вюстита и карбида Fe_7C_3 .

2) В системе $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ при 70–149 ГПа и 800–2600 К в ходе реакции образуются вюстит FeO , ферропериклаз ($\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}$), карбид Fe_7C_3 и алмаз. FeO представлен в трех различных модификациях: кубической В1 при $T = 1100\text{--}2600\text{ K}$, $P = 78\text{--}150\text{ ГПа}$, тригональной rB1 при $T < 1100\text{ K}$, $P < 137\text{ ГПа}$; и В8 при $P = 146\text{--}150\text{ ГПа}$. Наблюдаемая ассоциация вюстита и ферропериклаза говорит о возможном существовании разрыва смесимости в системе FeO--MgO при $P > 70\text{ ГПа}$. Результаты экспериментов позволяют сделать вывод, что карбонаты кальция и магния не стабильны в присутствии металлического железа во всем диапазоне мантийных давлений от 6 до 150 ГПа.

4) Ширина реакционной зоны, образующейся в процессе реакции $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ при 1373 К, 6 ГПа прямо пропорциональна корню квадратному от времени ($t^{1/2}$). Это указывает на то, что кинетика реакции арагонита с металлическим железом лимитируется скоростью диффузии. Изменение константы скорости реакции ($k = \Delta x^2/t$) $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ и $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ при 6 ГПа описывается уравнением Аррениуса: $k [\text{м}^2/\text{с}] = 2.1 \times 10^{-7} \exp(-162 [\text{кДж}/\text{моль}]/RT)$ для $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ и $k [\text{м}^2/\text{с}] = 3.6 \times 10^{-5} \exp(-194 [\text{кДж}/\text{моль}]/RT)$ для $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$. При P – T параметрах горячей субдукционной геотермы (6 ГПа и 1373 К) за миллион лет толщина реакционной зоны, образующейся в реакции $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ составит 2 м, $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ – 6 м.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации.

Работа основана на результатах 33 экспериментов, выполненных автором на многопуансонных аппаратах высокого давления и в ячейках с алмазными наковальнями. Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в подготовке и проведении всех

экспериментальных и аналитических работ, обработке и интерпретации полученных данных, написании текстов статей, тезисов и материалов конференций.

Высокая степень достоверности и обоснованности результатов проведенных исследований.

Результаты диссертационной работы Н.С. Мартиросян, её научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, представительности исходных данных. Для выполнения поставленных задач были проведены эксперименты при 6 и 16 ГПа в лабораториях университета Тохоку (Сэндай, Япония) и университета Окаяма (Мисаса, Тоттори, Япония). Было получено 72 образца, которые анализировались методами рентгеновской дифрактометрии, электроннозондового 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 (Университет Эхиме, Матсуяма, Япония).

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Результаты исследований были представлены в тезисах, докладах и материалах ряда международных и всероссийских конференций.

Научная новизна.

Впервые экспериментальное исследование реакций $MgCO_3-Fe^0$ и $CaCO_3-Fe^0$ проведено в широком диапазоне давлений и температур 6–150 ГПа и 800–2600 К, что позволяет моделировать окислительно-восстановительное взаимодействие карбонат– Fe^0 до глубин границы ядро–мантия. Впервые рассчитаны кинетические параметры реакций карбонат– Fe^0 . Выявлено, что карбонаты кальция и магния не стабильны в присутствии металлического железа во всем диапазоне мантийных давлений и на границе ядро–мантия.

Практическая значимость и ценность научной работы соискателя:

1) Полученные экспериментальные данные в системах карбонат– Fe^0 могут быть использованы для построения моделей окислительно–восстановительного взаимодействия, происходящего в погружающейся плите на контакте с восстановленной мантией, а также на границе ядро – мантия.

2) Результаты исследований позволяют говорить о том, что карбонаты не стабильны в присутствии Fe^0 вплоть до давлений характерных для границы ядро – мантия и будут восстанавливаться с образованием алмаза и карбида.

3) При $P-T$ параметрах горячей субдукционной геотермы (6 ГПа и 1373К) за миллион лет толщина реакционной зоны, образующейся в реакции $CaCO_3-Fe^0$ составит 2 м, $MgCO_3-Fe^0$ – 6 м. Рассчитанные кинетические параметры позволяют говорить о незначительном влиянии реакции карбонат–железо на сохранность карбонатов в мантии.

Соответствие диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите.

Результаты работы Н.С. Мартиросян соответствуют формуле специальности 25.00.05 по геолого-минералогическим наукам по следующим пунктам: *n.1. Состояния минерального вещества в различных термодинамических и геодинамических условиях. n.2. Минералогия земной коры и мантии Земли, ее поверхности и дна океанов. n.11. Экспериментальная минералогия. n.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 достаточно полно изложены в научных публикациях соискателя Мартиросян Н.С. (с соавторами, авторские). По теме диссертации опубликовано 17 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 14 работ в материалах всероссийских и международных конференций.

Основные публикации соискателя, в которых опубликованы материалы диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

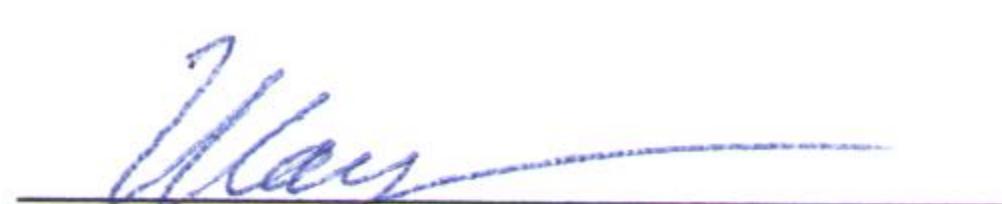
- 1) Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273-1873 K: Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2015 – 110(2). – P. 49-59.
- 2) Мартиросян Н.С., Литасов 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., Chanyshhev 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

Избранные тезисы докладов:

1. Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. Fe-metal – Mg-Ca-carbonate interaction at 6.5 GPa and 1000-1600°C, IIIrd International Conference “Crystallogenesis and Mineralogy”, Abstract Volume, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, Sep 27-Oct 1, 2013, 306-307.
2. Martirosyan N 2015 Reduction of magnesite at mantle conditions and influence of water-containing fluid on the reaction rate. Abstracts of the GSA Annual Meeting. Paper №. 132-4 - Baltimore, Maryland, USA. 1-4 November
3. Martirosyans N. S, Yoshino T., Shatskiy, A., Litasov, K.D., Chanyshhev, A.D. Carbonate–Iron Interaction: Kinetic Approach for Carbonate Subduction Down to the Mantle Transition Zone. American Geophysical Union (AGU), San Francisco, United States
4. Martirosyans N. S, Lobanov S.S., Litasov, K.D., Goncharov A. F., Prakapenka V. B., Shatskiy A. 2016. Mg-carbonate interaction with metallic iron in the lower mantle and at the core-mantle boundary. American Geophysical Union (AGU), San Francisco, United States

Диссертация «Экспериментальное исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с металлическим железом при температурах и давлениях мантии Земли»
Мартиросян Наиры Седраковны **рекомендуется** к защите на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография».

Заключение принято на расширенном заседании лабораторий экспериментальной петрологии и геодинамики (№449) и теоретических и экспериментальных исследований высокобарического минералообразования (№452) ИГМ СО РАН. Всего присутствовало 26 человек, из них докторов геол.-мин. наук – 10, докторов хим. наук – 1, кандидатов геол.-мин. наук – 11. Результаты открытого голосования по вопросу принятия заключения по диссертации Н.С. Мартиросян: «за» – 26 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 449/2017-1 от 20 июня 2017 г.



Заключение оформил:

Шацкий Антон Фарисович,
доктор геолого-минералогических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории теоретических и
экспериментальных исследований
высокобарического минералообразования (452)
ИГМ СО РАН