

**ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 28 октября 2015 г. № 02/10

О присуждении Ращенко Сергею Владимировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

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*» по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография», принята к защите 28 августа 2015 г., протокол № 02/6 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 Ращенко Сергей Владимирович, 1989 года рождения, в 2012 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2015 году окончил очную аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИГМ СО РАН) в лаборатории метаморфизма и метасоматоза.

Диссертация выполнена в лаборатории метаморфизма и метасоматоза Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель – доктор химических наук, **Серёткин Юрий Владимирович**, ведущий научный сотрудник лаборатории метаморфизма и метасоматоза ИГМ СО РАН.

Официальные оппоненты: 1) **Литвин Юрий Андреевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией флюидно-магматических систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт экспериментальной минералогии РАН»; 2) **Громилов Сергей Александрович** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией кристаллохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (г. Москва) в своем положительном заключении, подписанном доцентом кафедры минералогии Геологического факультета МГУ, кандидатом геолого-

минералогических наук Посуховой Т.В. и профессором кафедры петрологии Геологического факультета МГУ, доктором геолого-минералогических наук Бобровым А.В. указала, что представленная на рассмотрение диссертационная работа посвящена весьма актуальной теме – экспериментальным исследованиям магнезиальных систем при высоких PT -параметрах, что позволяет моделировать минеральный состав глубинных зон Земли. В работе представлены результаты уникальных экспериментальных исследований *in situ* фазовых взаимоотношений 10\AA фазы при давлении выше 7 ГПа, выявлен двухэтапный механизм её образования, построены диаграммы состояния для изученных систем, проведено уточнение структуры *in situ* при высоких PT -параметрах. С использованием самых современных экспериментальных методов автором получены новые результаты, расширяющие научные представления о кристаллизации, структуре и стабильности водосодержащих фаз в глубинных геосферах. Эти данные, безусловно, могут быть применены при построении моделей строения верхней и нижней мантии и субдущированных слэбов, что имеет важное значение для геологии и петрологии. Работа выполнена на высоком научном уровне, все выводы, полученные автором, подтверждены точными аналитическими данными.

Соискатель имеет 53 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации – 8 научных работ (общим объемом 2,5 печатных листа), из них опубликованы в рецензируемых научных изданиях – 3 работы.

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных 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 (соискатель лично участвовал в подготовке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации данных, подготовил текст статьи по этим результатам).

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 (соискатель лично участвовал в подготовке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации данных, подготовил текст статьи по этим результатам).

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 (соискатель лично участвовал в подготовке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации данных, подготовил текст статьи по этим результатам).

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва (все положительные, из них один без замечаний) от: 1. А.И. Анчарова, к.х.н., с.н.с. (ИХТТМ СО РАН); 2. Е.Л. Белоконовой, д.х.н., профессора и Н.Н. Ерёмина, д.х.н., доцента (МГУ); 3. А.С. Крылова, к.ф.-м.н., с.н.с. (ИФ СО РАН); 4. П.И. Дорогокупца, д.г.-м.н., зав. лаб. (ИЗК СО РАН). В отзывах отмечено, что проведение экспериментов по изучению 10\AA фазы *in situ* при высоком давлении представляет большой интерес и актуальность темы работы не подвергается сомнению; достоверность полученных результатов также не вызывает сомнения. Соискатель провел большую работу по подготовке экспериментальной базы для проведения экспериментов при высоких давлениях и температурах. Практическая значимость работы состоит в определении двухэтапного механизма образования 10\AA фазы, уточнении ее кристаллической структуры при высоком давлении и температуре, которая позволила определить содержание в ней воды при актуальных PT -параметрах, ранее определявшихся только для закалённых образцов, а также в

уточнении нонвариантой точки сосуществования 10\AA фазы, гидроксоперовскита $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ и энстатита.

Основные замечания и предложения касаются деталей полнопрофильного анализа дифракционных данных, недостаточно подробно освещённых в работе (д.х.н. Белоконова Е.Л. и Ерёмин Н.Н.), а также недочётов в оформлении автореферата (к.х.н. Анчаров А.И., к.ф.-м.н. А.С. Крылов).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Литвин Ю.А. и Громилов С.А. являются высококвалифицированными компетентными специалистами в области экспериментальной минералогии и кристаллохимии. Оппоненты имеют ряд публикаций в соответствующей диссертационной сфере исследования и способны объективно оценить данную работу.

Выбор ведущей организации (Московский государственный университет) обосновывается тем, что специалисты геологического факультета МГУ академик Д.Ю. Пущаровский, д.х.н. Н.Н. Ерёмин, д.г.-м.н. А.Л. Перчук и др. занимались вопросами кристаллохимии силикатов, в том числе и при высоких давлениях, а также экспериментальной минералогией высоких давлений и температур. Они могут объективно и аргументировано оценить научную значимость диссертационной работы С.В. Ращенко.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований 10\AA фазы впервые методом КР-спектроскопии *in situ* наблюдался процесс её образования в ходе реакции гидратации талька, впервые было зафиксировано структурное состояние 10\AA фазы *in situ* при высоком давлении и температуре, также впервые *in situ* наблюдались фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности 10\AA фазы.

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

Установлено, что формирование высокобарического водосодержащего силиката $\text{Mg}_3\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10-4x}(\text{OH})_{2+4x}\cdot 3x\text{H}_2\text{O}$ (10\AA 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 « 10\AA 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 после второго этапа, соответствует описанной в литературе « 10\AA фазе долгого синтеза» и отличается от « 10\AA фазы короткого синтеза» поведением линий ОН-колебаний КР-спектра при высоком давлении.

Выявлено, что при $P = 4$ ГПа и $T = 450^\circ\text{C}$ структура 10\AA фазы соответствует структуре триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой H_2O , заселенность которой отвечает 1 молекуле воды на формульную единицу, характерной и для закалённых образцов 10\AA фазы.

Обосновано, что высокобарическим пределом стабильности 10\AA фазы при $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$ является давление 11 ± 1 ГПа, выше которого стабилен гидроксоперовскит $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ (3,65 \AA фаза). Температурная стабильность 10\AA фазы при этом давлении ограничена температурой $525\pm 25^\circ\text{C}$, выше которой стабильна безводная ассоциация «энстатит + стишовит» в равновесии с водным флюидом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказаны следующие положения:

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 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10\AA 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 « 10\AA 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 « 10\AA фазе долгого синтеза» и отличается от « 10\AA фазы короткого синтеза» поведением линий ОН-колебаний КР-спектра при высоком давлении.

3) При высоком давлении и температуре (4 ГПа / 450°C) структура 10\AA фазы соответствует структуре триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой H_2O , заселенность которой отвечает 1 молекуле воды на формульную единицу, характерной и для закалённых образцов 10\AA фазы.

4) Высокобарическим пределом стабильности 10\AA фазы при $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$ является давление 11 ± 1 ГПа, выше которого стабилен гидроксоперовскит $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ ($3,65\text{\AA}$ фаза). Температурная стабильность 10\AA фазы при этом давлении ограничена температурой $525 \pm 25^\circ\text{C}$, выше которой стабильна безводная ассоциация «энстатит + стишовит» в равновесии с водным флюидом.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования вещества *in situ* при актуальных *P-T* параметрах с наблюдением его состояния 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 $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$).

Изложенные и обоснованные в виде защищаемых положений новые данные, представленные в диссертационной работе, и их интерпретация вносят существенный вклад в понимание кристаллохимии высокобарических силикатов. В частности, выявленный двухэтапный механизм образования 10\AA фазы, согласующийся с предложенной ранее схемой накопления в ней Si вакансий позволяет решить проблему зависимости свойств 10\AA фазы от длительности синтеза. Проведённое уточнение структуры 10\AA фазы при высоком давлении и температуре позволило определить содержание в ней H_2O при актуальных *P-T* параметрах, ранее определённое только для закалённых образцов. Эксперименты при давлениях выше 7 ГПа позволили пронаблюдать фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности 10\AA фазы и уточнить положение неинвариантной точки сосуществования 10\AA фазы, гидроксоперовскита $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ и энстатита при $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные результаты данного диссертационного исследования могут послужить основой для построения уточнённых моделей баланса H_2O в зонах субдукции, включая процессы дегидратации и связанной с ними сейсмичности, а также транспорта воды в глубинные геосферы Земли. Материалы диссертации представляют интерес для использования в учебных курсах геохимии, петрологии, минералогии и кристаллохимии. Предложенные усовершенствования методики высокотемпературного эксперимента в ячейках с алмазными наковальнями (способ получения и калибровка высокотемпературного индикатора давления $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$) крайне важны для дальнейшего

развития и распространения этой методики для решения петрологических задач.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Результаты **экспериментальных работ** получены на современном сертифицированном оборудовании аналитического центра ИГМ СО РАН (КР-спектрометр LabRam Horiba Jobin Yvon), Баварского геоинститута (КР-спектрометр Jobin-Yvon DILOR) и двух центров синхротронного излучения: ЦКП СЦСТИ при ИЯФ СО РАН (IP-детектор MAR345) и SPRING-8 (IP-детектор Rigaku RAXIS-IV). Полученные в разных научных центрах результаты хорошо согласуются друг с другом.

Теория построена на основе ряда экспериментов по синтезу высокобарических фаз в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ с параллельным их исследованием методами КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции *in situ*. **Идеи диссертации базируются** на общепринятых моделях и концепциях кристаллохимии высокобарических силикатов и фазовых равновесий при высоких температурах и давлениях. Результаты не противоречат ранее опубликованным экспериментальным данным по этой теме, являются научно обоснованными и аргументированными.


Установлена согласованность результатов диссертационной работы с данными литературных источников по указанной тематике, отражающих результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ (Ходырев, Агошков, 1968; Bose, Navrotsky, 1998; Dvir *et al.*, 2011; Fumagalli, Poli, 1999, 2005; Kawamoto *et al.*, 1995, 1996; Ulmer, Trommsdorff, 1999; Schmidt, Poli, 2014 и др.), а также кристаллохимических исследований фаз этой системы (Bauer, Sclar, 1981; Chinnery *et al.*, 1999; Comodi, 2005; Comodi *et al.*, 2006, 2007; Fumagalli *et al.*, 2001; Fumagalli, Stixrude, 2007; Pawley, Wood, 1995; Pawley *et al.*, 2010, 2011; Pawley, Welch, 2014; Welch *et al.*, 2012; Welch, Wunder, 2012; Wunder *et al.*, 2011, 2012 и др.).

В ходе работ были **использованы** современные методики исследования вещества *in situ* при высоких *PT*-параметрах в ячейках с алмазными наковальнями: КР-спектроскопия *in situ*, а также рентгеновская дифракция *in situ* с использованием синхротронного излучения.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в период с 2010-2015 гг. в отработке методик исследования вещества *in situ* при высоких *PT*-параметрах методами КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции, а также в проведении экспериментов, составивших основу представленной работы. Совместно с соавторами проведена интерпретация полученных данных, написаны тексты статей и материалов тезисов. Соискатель принимал личное участие в апробации результатов исследований.

На заседании 28 октября 2015 года диссертационный совет принял решение присудить Ращенко Сергею Владимировичу 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, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 18, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета  В.В. Ревердатто

Ученый секретарь диссертационного совета  О.Л. Гаськова

28 октября 2015 г.

