

**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  $10\text{\AA}$  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. Белоконевой, д.х.н., профессора и Н.Н. Ерёмину, 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  $10\text{\AA}$  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  $10\text{\AA}$  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  $10\text{\AA}$  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**  $10\text{\AA}$  фазы впервые методом КР-спектроскопии *in situ* наблюдался процесс её образования в ходе реакции гидратации талька, впервые было зафиксировано структурное состояние  $10\text{\AA}$  фазы *in situ* при высоком давлении и температуре, также впервые *in situ* наблюдались фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности  $10\text{\AA}$  фазы.

**Показано,** что 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.

**Установлено,** что формирование высокобарического водосодержащего силиката  $\text{Mg}_3\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10-4x}(\text{OH})_{2+4x}\cdot 3x\text{H}_2\text{O}$  ( $10\text{\AA}$  фазы) в ходе гидратации талька происходит в два этапа. На первом этапе длительностью в десятки минут молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  проникают в межслоевое пространство, увеличивая межплоскостное расстояние  $d_{001}$ . Образованная при этом фаза соответствует описанной в литературе « $10\text{\AA}$  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 « $10\text{\AA}$  фазе долгого синтеза» и отличается от « $10\text{\AA}$  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  $10\text{\AA}$  фазы соответствует структуре триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой  $\text{H}_2\text{O}$ , заселенность которой отвечает 1 молекуле воды на формульную единицу, характерной и для закалённых образцов  $10\text{\AA}$  фазы.

**Обосновано,** что высокобарическим пределом стабильности  $10\text{\AA}$  фазы при  $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$  является давление  $11\pm 1$  ГПа, выше которого стабилен гидроксоперовскит  $\text{MgSi}(\text{OH})_6$  (3,65  $\text{\AA}$  фаза). Температурная стабильность  $10\text{\AA}$  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 флуоресценции  ${}^5D_0$ - ${}^7F_0$  допированного самарием тетрабората стронция ( $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ ), откалиброванного с привязкой к шкале абсолютного давления.

2) Формирование высокобарического водосодержащего силиката  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $10\text{\AA}$  фазы) в ходе гидратации талька происходит в два этапа. На первом этапе длительностью в десятки минут молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  проникают в межслоевое пространство, увеличивая межплоскостное расстояние  $d_{001}$ . Образованная при этом фаза соответствует описанной в литературе « $10\text{\AA}$  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 « $10\text{\AA}$  фазе долгого синтеза» и отличается от « $10\text{\AA}$  фазы короткого синтеза» поведением линий ОН-колебаний КР-спектра при высоком давлении.

3) При высоком давлении и температуре (4 ГПа /  $450^\circ\text{C}$ ) структура  $10\text{\AA}$  фазы соответствует структуре триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой  $\text{H}_2\text{O}$ , заселенность которой отвечает 1 молекуле воды на формульную единицу, характерной и для закалённых образцов  $10\text{\AA}$  фазы.

4) Высокобарическим пределом стабильности  $10\text{\AA}$  фазы при  $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$  является давление  $11 \pm 1$  ГПа, выше которого стабилен гидроксоперовскит  $\text{MgSi}(\text{OH})_6$  ( $3,65\text{\AA}$  фаза). Температурная стабильность  $10\text{\AA}$  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  $10\text{\AA}$  фазы, согласующийся с предложенной ранее схемой накопления в ней Si вакансий позволяет решить проблему зависимости свойств  $10\text{\AA}$  фазы от длительности синтеза. Проведённое уточнение структуры  $10\text{\AA}$  фазы при высоком давлении и температуре позволило определить содержание в ней  $\text{H}_2\text{O}$  при актуальных *P-T* параметрах, ранее определённое только для закалённых образцов. Эксперименты при давлениях выше 7 ГПа позволили пронаблюдать фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности  $10\text{\AA}$  фазы и уточнить положение невариантной точки сосуществования  $10\text{\AA}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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.

