



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор ФГБОУ ВО МГУ

Профессор

12 октября 2015 г. А.А.Федянин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы
Тел.: 8(495)939-29-70, факс: 8(495)932-88-89;
<http://www.msu.ru>; e-mail: a901@rector.msu.ru

Отзыв

официальной ведущей организации
Геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
на диссертационную работу РАЩЕНКО Сергея Владимировича
« $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (10 Å фаза) как резервуар H_2O в мантийных условиях: образование, структура и стабильность по данным экспериментов *in situ*»,
представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография»

Работа С.В. Ращенко посвящена весьма актуальной теме – экспериментальным исследованиям магнезиальных систем при высоких P-T параметрах, что позволяет моделировать минеральный состав глубинных зон Земли. Именно магнезиальные водосодержащие фазы являются, по мнению ряда исследователей (см. работу Finger et al. Crystal chemistry of phase B and an anhydrous analogue: implications for water storage in the upper mantle, *Nature* **341**, 1989) главным резервуаром, концентрирующим воду, и потому экспериментальные исследования, направленные на изучение их устойчивости при высоких температурах и давлениях, так важны для решения многих теоретических и практических задач петрологии, минералогии и геохимии мантии. Водосодержащие фазы в мантии Земли могут быть представлены разными структурными типами. Их исследование началось с безводной фазы B, в которой октаэдрические слои чередуются со слоями оливинового типа. Затем были изучены еще 3 химически близких фазы - суперводная фаза B, фаза D и фаза E, устойчивая при давлении 17 ГПа и температуре 800-1000°C. Среди других возможных минералов этой группы рассматриваются также амфиболы, флогопит, клиногумит и хондродит, которые тоже устойчивы в условиях, соответствующих верхним частям верхней мантии (Д. Ю. Пушаровский, “Минералы глубинных геосфер”, *УФН*, 2002).

В работе представлены результаты уникальных экспериментальных исследований *in situ* фазовых взаимоотношений $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (10 Å фаза) при давлении выше 7 ГПа, выявлен двухэтапный механизм ее образования в соответствии со схемой Rawley et al., 2011, построены диаграммы состояния для изученных систем, проведено уточнение структуры *in situ* при высоких P-T параметрах.

Работа очень компактная, она состоит из 3 глав, введения и заключения, содержит 89 стр., включая 5 таблиц и 42 рисунка, список литературы – 107 наименований, из которых 102 – иностранных.

В первой главе работы «Проблема транспорта воды в мантию» представлен литературный обзор и рассмотрены 3 основных сценария дегидратации серпентинизированных перидотитов, включая участие 10 \AA фазы $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Здесь же обсуждаются возможные механизмы превращения талька в водосодержащую 10 \AA фазу. Этот раздел работы дает полное представление о результатах экспериментальных исследований минералогически возможных потенциальных резервуаров воды в верхней мантии и переходной зоны. Вместе с тем следует иметь в виду, что характерной структурной особенностью большой группы высокобарических водосодержащих магнезиальных силикатов является смешанная 4-ная и 6-ная координация кремния. Сравнительная кристаллохимия этих чрезвычайно интересных фаз ранее рассматривалась в ряде работ (например, *Finger L.W., Hazen R.M. Crystal Chemistry of six-coordinated silicon: a key to understanding the Earth's deep interior // Acta Crystallogr. 1991. Vol. B 47. P. 561-580;* Пущаровский Д.Ю. Минеральные перестройки в глубинных геосферах. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, № 2, с. 3-10). Ссылки на эти публикации могли бы расширить информативность первой диссертационной главы.

Вторая глава работы «Подготовка методической приборной базы для проведения петрологических экспериментов *in situ* с использованием аппаратов с алмазными наковальнями» посвящена разбору методических проблем, возникающих при проведении экспериментов в двух типах камер высокого давления – многопуассонных аппаратов и ячеек с алмазными наковальнями. Основное внимание уделено корректному определению давления и температуры образца в ходе эксперимента. Для решения выявленных проблем автором предложено использовать флюоресцентный индикатор давления $\text{Sm};\text{SrB}_4\text{O}_7$, для которого проведена калибровка в лаборатории Баварского геологического института (Байройт, Германия) на основе сопоставления с кристаллами $\text{Sm}:\text{YAG}$. На использование этого приспособления получен патент.

Глава 3 «Исследования структурных особенностей 10 \AA фазы и поля ее стабильности» - основная кристаллохимическая и минералогическая часть работы. В этой главе рассмотрены результаты высокобарных экспериментов, проведенных автором. В первом эксперименте в ячейке с алмазными наковальнями результаты гидратации талька фиксировались методом КР-спектроскопии, что позволило выявить двухэтапный механизм превращения. Во втором эксперименте результаты превращения фиксировались по данным дифракции СИ. Интерпретация полученных рентгенограмм позволила предположить флогопитовую модель структуры 10 \AA фазы $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, определить заселенность и локализовать положение воды в межпакетном пространстве, а также изучить фазовые переходы 10 \AA фазы $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при давлениях до 11.7 ГПа.

В заключении к работе подведены ее главные итоги, к числу которых относится новый уровень понимания двухэтапного механизма образования 10 \AA фазы, связанного с накоплением в ней вакансий Si и позволяющего решать проблему зависимости свойств этой фазы от длительности синтеза. Обоснована ее важная роль в транспорте воды в глубинные оболочки Земли.

К работе имеется несколько замечаний.

1. Проведенные автором эксперименты, безусловно, уникальны, но они, как следует из текста работы - единичны и не повторялись, поэтому не ясно насколько они воспроизводимы.
2. В качестве стартового вещества в эксперименте взят тальк, но исходной фазой петрологических построений является серпентин. Кристаллохимически они весьма различны, но в работе это никак не обсуждается.

3. Оформление глав 2 и 3 проведено недостаточно корректно. Представлены таблицы, в которых не проставлены единицы измерения (табл. 2 и 3), даны рисунки (рис. 11) с английскими названиями отдельных частей экспериментальной установки, плохое качество представленных дебаграмм (рис. 29) не позволяет оценить достоверность данных для 313 рефлексов, представленных в табл. 4. Кроме того, встречаются и опечатки (небольшое сдвиги) и неудачные подстрочники с английского языка. Не очень удачен термин «исходная структура» в методе Ритвельда, лучше было бы использовать термины «эталонный спектр» или «спектр сравнения».
4. Не все полученные результаты обсуждены. Например, остается неясной природа изменения положения линий на КР-спектрах 10 Å фазы при сбросе давления (стр. 54, рис. 26). Также не обсуждается влияние на процесс примесей Fe и Al, которые присутствовали в исходном тальке.
5. При уточнении структуры 10 Å фазы методом Ритвельда отмечается, что добавление в расчет ~5% талька снижает факторы расходимости на «несколько процентов». В связи с этим нужно напомнить, что РСА кристаллов – наука точная, требующая определенных количественных оценок.
6. Не хватает раздела о конкретных возможных применениях полученных кристаллохимических зависимостей в современных петрологических моделях.

В заключение необходимо отметить, что защищаемые положения убедительно обоснованы результатами проведенных автором исследований, а также глубоким теоретическим анализом литературных данных. С.В. Ращенко является автором 7 печатных работ, из них трех статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также одного патента. 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. Работа соответствует паспорту специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография и полностью отвечает требованиям ВАК. Она является законченным научным исследованием, выполненным по актуальной проблеме на высоком международном уровне и ее автор, Ращенко Сергей Владимирович, заслуживает искомой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Доцент кафедры минералогии
Геологического факультета МГУ,
кандидат геолого-минералогических наук



Посухова Т.В.

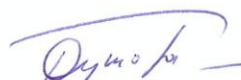
Профессор кафедры петрологии
Геологического факультета МГУ,
доктор геолого-минералогических наук



Бобров А.В.

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании Ученого совета Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова 24. 09.2015, протокол № 5.

Председатель Ученого совета
геологического факультета МГУ, Академик



Пушаровский Д.Ю.

Ученый секретарь совета, доцент



Успенская М.Е.