Заключение диссертационного совета Д 501.001.62, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по диссертации СИРОТКИНОЙ ЕКАТЕРИНЫ АНДРЕЕВНЫ на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Диссертация «Хромсодержащие фазы в мантии Земли (по результатам экспериментов в модельных системах $\text{SiO}_2\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3\pm\text{Al}_2\text{O}_3$ при 7–24 ГПа)» в виде рукописи по специальности 25.00.04 – «Петрология, вулканология» выполнена на кафедре петрологии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова и в ФГБУН Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Диссертация принята к защите «08» июня 2015г., протокол № 74/1 диссертационным советом Д 501.001.62 на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы 1).

Соискатель Сироткина Екатерина Андреевна 1991 года рождения, гражданка России, в 2014 году окончила магистратуру геологического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по специальности геология. С октября 2014 г. по настоящее время обучается в очной аспирантуре геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. С декабря 2014 г. работает в ГЕОХИ РАН младшим научным сотрудником в лаборатории геохимии мантии Земли.

Научный руководитель – доктор геолого-минералогических наук, Бобров Андрей Викторович, профессор кафедры петрологии геологического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Официальные оппоненты:

1. Шарков Евгений Витальевич, гражданин России, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, ведущий научный сотрудник;
2. Горбачев Николай Степанович, гражданин России, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) дала положительное заключение (заключение составлено Пальяновым Юрием Николаевичем, доктором геолого-минералогических наук, старшим научным сотрудником, заведующим лабораторией экспериментальной минералогии и кристаллогенеза и Соколом Александром Григорьевичем, доктором геолого-минералогических наук, старшим научным сотрудником, ведущим научным сотрудником лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенеза).

На диссертацию и автореферат поступило 13 отзывов. Все отзывы положительные: 5 – без замечаний, 8 – содержат вопросы и замечания. Отзывы получены от следующих специалистов:

1. **Зедгенизова Д.А.**, доктора геолого-минералогических наук, старшего научного сотрудника лаборатории кристаллогенеза Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) – без замечаний.
2. **Дымшиц А.М.**, кандидата геолого-минералогических наук, научного сотрудника лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) – без замечаний.
3. **Шацкого А.Ф.**, доктора геолого-минералогических наук, старшего научного сотрудника лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенеза и **Литасова К.Д.**, доктора геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) – без замечаний.
4. **Кадика А.А.**, доктора геолого-минералогических наук, заведующего лабораторией геохимии мантии Земли Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (г. Москва) – без замечаний.
5. **Симакова С.К.**, доктора геолого-минералогических наук, генерального директора ООО «Адамант» (г. Москва) – без замечаний.
6. **Гаранина В.К.**, доктора геолого-минералогических наук, директора минералогического музея имени А.Е. Ферсмана (г. Москва). Имеется замечание к заключительной части: в автореферате не хватает проведения параллели полученных экспериментальных результатов с природными данными.
7. **Гирниса А.В.**, доктора геолого-минералогических наук, заведующего лабораторией геохимии Института геологии рудных месторождений, петрографии,

минералогии и геохимии РАН. В качестве замечания отмечено, что в работе принимается без обсуждения присутствие хрома только в трехвалентном состоянии.

8. **Каминского Ф.В.**, доктора геолого-минералогических наук, директора КМ Diamond Exploration Ltd. Имеется пожелание к дальнейшей работе: хотелось бы видеть такое же детальное изучение кубической и орторомбической фаз $(\text{Mg,Fe,Ca})(\text{Cr,Al,Fe}^{3+},\text{Ti})_2\text{O}_4$.

9. **Корсакова А.В.**, доктора геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск). Вопрос относится к первому защищаемому положению: какова степень частичного плавления, чтобы установленный фазовый состав отвечал реститу?

10. **Литвина Ю.А.**, доктора химических наук, заведующего лабораторией флюидно-магматических процессов Института экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка). Замечание относится к формулировке первого защищаемого положения: фазовые отношения систем с переменными составами не могут «моделировать» фазовый состав мантии с близкими к постоянным составами.

11. **Сафонова О.Г.**, доктора геолого-минералогических наук, заведующего лабораторией и **Бутвиной В.Г.**, кандидата геолого-минералогических наук, научного сотрудника лаборатории литосферы Института экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка). Имеются следующие вопросы: почему автор рассматривает изученные системы как модели состава реститовой части мантии? Каков механизм погружения «высокохромистого рестита» с глубин шпинелевой на глубины гранатовой фации глубинности?

12. **Никитиной Л.П.**, доктора геолого-минералогических наук, главного научного сотрудника лаборатории петрологии Института геологии и геохронологии докембрия РАН (г. Санкт-Петербург). Замечание относится к формулировке четвертого защищаемого положения относительно того, что примесь Al_2O_3 в гранате расширяет поле его стабильности в более низкобарическую область, ведь известно, что в системах $\text{SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ гранат является стабильной фазой вплоть до 1,5-2 ГПа.

13. **Расцветаевой Р.К.**, доктора геолого-минералогических наук, главного научного сотрудника и **Аксенова С.М.** кандидата геолого-минералогических наук, научного сотрудника лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН. Замечания: в тесте

автореферата отсутствует таблица структурных данных с информацией о результатах уточнения; нет данных о численном значении длин связей Т-О и М-О.

В дискуссии приняли участие: Гаранин Виктор Константинович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, директор минералогического музея имени А.Е. Ферсмана (г. Москва); Аriskин Алексей Алексеевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; Перчук Алексей Леонидович, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; Старостин Виктор Иванович, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой геологии и геохимии полезных ископаемых геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Соискатель имеет 25 опубликованных работ, из них по теме диссертации опубликовано 25 научных работ общим объёмом 3 печатных листа, в том числе 8 статей в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. *Бобров А.В., Сироткина Е.А., Гаранин В.К., Бовкун А.В., Корост Д.В., Шкурский Б.Б.* Мэйджоритовые гранаты со структурами распада из кимберлитовой трубки Мир (Якутия) // Доклады Академии наук, 2012, Т. 444, № 1, С. 56–60.
2. *Bykova E.A., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Bindi L., Ovsyannikov S.V., Dubrovinsky L.S., Litvin Yu.A.* X-ray single-crystal and Raman study of knorringite, $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{1.58}\text{Mg}_{0.21}\text{Si}_{0.21})\text{Si}_3\text{O}_{12}$, synthesized at 16 GPa and 1600°C // *Phys. Chem. Minerals*, 2014, V. 41, No. 4, P. 267–272.
3. *Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Irifune T.* X-ray single-crystal structural characterization of MgCr_2O_4 , a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600°C // *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, V. 75, P. 638–641.
4. *Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Irifune T.* Chromium solubility in MgSiO_3 ilmenite at high pressure // *Phys. Chem. Minerals*, 2014, V. 41, P. 519-526.
5. *Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Irifune T.* Chromium solubility in perovskite at high pressure: the structure of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{Si}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ (with $x = 0.07$) synthesized at 23 GPa and 1600°C // *Am. Mineral*, 2014, V. 99, P. 866–869.

6. *Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T.* Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system $Mg_4Si_4O_{12}$ – $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ at 10–24 GPa and 1600°C // Contrib. Mineral. Petrol, 2015, V. 169, DOI: 10.1007/s00410-014-1097-0.
7. *Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Irifune T.* Structural and chemical characterization of $Mg[(Cr,Mg)(Si,Mg)]O_4$, a new post-spinel phase with sixfold-coordinated silicon // Am. Mineral, 2015, V. 100, P. 1633-1636.
8. *Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Nestola F., Irifune T.* Chromium solubility in anhydrous Phase B // Phys. Chem. Minerals, 2015, DOI 10.1007/s00269-015-0777-2.
9. *Сироткина Е.А., Бобров А.В., Гаранин В.К., Бовкун А.В.* Первичные составы и условия образования мэйджоритовых гранатов со структурами распада пироксена из кимберлитовой трубки Мир (Якутия) // Сборник публикаций по результатам V и VI ежегодных научных чтений им. Г.П. Кудрявцевой. 2013. С. 106-114.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

На примере хрома **разработан** новый подход к экспериментальному исследованию поведения примесных компонентов в мантии Земли, заключающийся в введении повышенных содержаний изучаемого элемента в модельные системы и позволивший получить качественно новые закономерности влияния примеси на фазовые равновесия и снижение давления полиморфных превращений мантийных фаз.

Доказано, что присутствие хрома существенно влияет на фазовые превращения акимотоит/бриджманит, оливин/вадслеит/рингвудит, смещая их в область более низких давлений по сравнению с системами, не содержащими хром.

Предложены характерные механизмы вхождения трехвалентного хрома в глубинные минералы: акимотоит, бриджманит, вадслеит и рингвудит; выявлены особенности состава хромсодержащих фаз в зависимости от давления.

С использованием данных высокобарного эксперимента **показано** важное значение хромсодержащих фаз в минералогии верхней мантии, переходной зоны и верхних частей нижней мантии Земли; обоснованы топологические особенности диаграмм с участием хромсодержащих фаз.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны следующие положения:

1. Результаты экспериментального изучения фазовых отношений в псевдобинарных системах мэйджорит–кноррингит ($Mg_4Si_4O_{12}$ – $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$) и форстерит–магнезиохромит (Mg_2SiO_4 – $MgCr_2O_4$) при 10–24 ГПа и 1600°C моделируют

фазовый состав реститовой части верхней мантии, переходной зоны и верхних частей нижней мантии Земли в условиях частичного плавления. Добавление 1 мас. % Cr_2O_3 в систему смещает границы фазовых превращений акимотоит/бриджманит на 35 км, оливин/вадслеит на 50 км, вадслеит/рингвудит на 10 км в область более низких давлений по сравнению с системами, не содержащими хром.

2. В ряду твердых растворов мэйджорит–кноррингит ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) при 10–20 ГПа установлен эффект высокой взаимной растворимости компонентов вплоть до состава 90 мол.% $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ с четкой тенденцией снижения концентрации хрома с давлением. По данным рентгеноструктурного монокристалльного исследования, наиболее богатый хромом гранат принадлежит к кубической сингонии (пространственная группа $Ia\bar{3}d$, $a = 11,5879(2)$ Å), и при увеличении содержания мэйджорита параметр ячейки линейно снижается. В отличие от системы мэйджорит–пироп, не наблюдается смены кубической сингонии на тетрагональную даже при очень высоких содержаниях (97 мол.%) мэйджорита.

3. Структурные особенности фаз высокого давления (MgSiO_3 акимотоита и бриджманита) свидетельствуют о существенном увеличении параметров элементарных ячеек в результате вхождения в их состав хрома, в то время как влияние хрома на структуры вадслеита и рингвудита незначительно. Вхождение хрома в акимотоит, бриджманит и вадслеит иллюстрируется схемой $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+}$. Для рингвудита характерен следующий механизм замещения: $2^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + ^{\text{IV}}\text{Mg}^{2+} = 2^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} + ^{\text{IV}}\text{Si}^{4+}$.

4. Гранат мэйджорит-кноррингитового ряда устойчив при давлении выше 8 ГПа. Добавление в систему даже незначительного количества алюминия (1,2 мас. % Al_2O_3) расширяет поле стабильности граната в более низкобарическую область и увеличивает его долю в мантийных фазовых ассоциациях за счет формирования пироп-мэйджорит-кноррингитовых серий твердых растворов.

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс экспериментальных методик на аппаратах высокого давления: тороидный аппарат высокого давления типа «наковальня с лункой» (ГЕОХИ РАН) (более 15 экспериментов); установка типа «разрезной цилиндр» (исследовательский центр Университета Мацуямы, Япония) (более 70 экспериментов), и кроме того различные аналитические методы изучения продуктов опытов: сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ, рамановская спектроскопия и монокристалльный рентгеноструктурный анализ;

Впервые **изучены** фазовые отношения в простых модельных системах $Mg_4Si_4O_{12}$ – $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ и Mg_2SiO_4 – $MgCr_2O_4$ при давлении 10–24 ГПа и постоянной температуре (1600°C), захватывающих широкий диапазон мантийных глубин.

изложены новые данные о растворимости хрома в глубинных минералах – оливине, вадслеите, рингвудите, акимотоите и бриджманите, а также получены новые данные о влиянии хрома на кристаллохимические особенности глубинных фаз; установлена схема, согласно которой хром входит в структуры глубинных минералов; обнаружено существенное изменение параметров элементарных ячеек при увеличении содержания хрома и принципиально различная реакция полиэдров акимотоита и бриджманита на вхождение хрома в их структуру.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены предельные содержания хрома в глубинных минералах, получены экспериментальные данные о влиянии состава хромсодержащих минералов высоких давлений на параметры их элементарных ячеек, что может быть использовано для уточнения фазового и химического состава мантии Земли.

установлена зависимость состава синтезированных фаз от давления, которая может быть задействована для усовершенствования существующих термобарометрических оценок формирования мантийных минеральных ассоциаций.

Результаты работы имеют значение для развития представлений о химическом и фазовом составе глубинных оболочек Земли.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные данные получены в ведущих российских и зарубежных лабораториях с использованием современного сертифицированного оборудования: тороидальный пресс типа «наковальня с лункой» НЛ-13Т, «многопуансонный пресс» Sumitomo UHP-2000, для которых приведены калибровки по температуре и давлению. В работе изложены методики эксперимента на различных установках высокого давления, методы подготовки стартовых составов, а также характеристики использованных аналитических методов исследования продуктов опытов. Аналитические измерения выполнены на высокоточном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем высокую воспроизводимость результатов анализов: сканирующий электронный микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония), оснащенный энергодисперсионным анализатором INCA Energy-350 и волновым дифракционным спектрометром INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания);

монокристалльный рентгеноструктурный анализ проводился на автоматическом дифрактометре Enraf Nonius – CAD4 и на дифрактометре типа Bruker-Enraf MACH3, мелкие кристаллы дополнительно изучались с использованием аппарата Oxford Xcalibur 3 с сапфировым 2 CCD детектором.

Использованы такие приемы, как физико-химический эксперимент при высоких давлениях и температурах, анализ топологии модельных систем и построение фазовых Р-Х диаграмм

Личный вклад соискателя состоит в: 1) участии в постановке задач исследования; 2) изучении научной литературы по тематике диссертационной работы; 3) непосредственном участии в подготовке и проведении всех научных экспериментов (около 90); 4) подготовке и анализу экспериментального материала; 5) обработке и интерпретации экспериментальных данных; 6) совместно с соавторами опубликованных работ проведена интерпретация полученных данных, написаны тексты статей, тезисов докладов для конференций. Соискатель принимал личное участие в апробации результатов исследований.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 30 января 2002 г. № 74 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 г. № 475), и принял решение присудить **Сироткиной Екатерине Андреевне** ученую степень кандидата геолого-минералогических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности 25.00.04 «Петрология, вулканология» и 11 докторов наук по специальности 25.00.11 «Геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения», участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 18, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

05.10.2015

Председатель
диссертационного совета

Старостин Виктор Иванович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Зиновьева Нина Георгиевна
Подпись: Зиновьева Н. Г. 13. 21.
Ученый секретарь
геологического факультета МГУ
О. М. Байцева