



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН ГЕОХИ РАН

чл.-корр. РАН, д.г.-м.н.

Костицын Ю.А.

«07» февраля 2017 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
Тел.: 8(499) 137-14-84, факс: 8 (495) 938-20-54
<http://www.geokhi.ru>; e-mail: director@geokhi.ru

Отзыв

официальной ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии имени В.И.Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
на диссертационную работу ЖИМУЛЁВА Егора Игоревича
«Генезис алмаза: роль серосодержащих металл-углеродных расплавов (по экспериментальным данным)», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 — «Минералогия, кристаллография»

Работа Жимулёва Е.И. посвящена весьма актуальной теме – экспериментальному моделированию образования алмазов при дифференциации силикатной и металлической фаз на этапе формирования мантии и ядра Земли, что позволяет использовать полученные знания для прогнозирования алмазоносности кимберлитовых трубок. К настоящему моменту, несмотря на многолетние построения теоретических моделей и экспериментальных исследований генезиса алмаза, остаётся неясна роль сульфидов в процессе алмазообразования. Наличие большого количества включений сульфидов в алмазах рассматривают в качестве доказательства гипотезы участия расплава сульфидного состава в процессах природного алмазообразования в мантии Земли (Marx, 1972; Haggerty, 1986;

Буланова и др., 1990; Vulcanova, 1995). По экспериментальным данным, P-T параметры синтеза алмазов в сульфидных расплавах (Wentorf, 1974; Чепуров и др., 1994а; Литвин и др., 2002; Пальянов и др., 2003; Шущканова и Литвин, 2008), выше температур и давлений, определенных по сингенетичным минералам-спутникам алмаза (Boyd, Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 2008; Gurney et al., 2010).

В работе представлены результаты экспериментального моделирования, с помощью которого автор показал связь генезиса древних (3.5-3.1 млрд лет) алмазов из кимберлитов ультраосновного парагенезиса с процессами, происходившими на ранних этапах истории Земли – дифференциацией, формированием ядра и мантии; исследованы кристаллы алмаза и сопутствующие им фазы, выращенные в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C и Fe-Ni(Co)-Ti-B-C. Предложена модель генезиса природных безазотных алмазов типа Па в условиях резко-восстановительной обстановки.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации, связана с установлением сложного молекулярного состава флюида с участием тяжелых углеводородов (получен полный набор предельных углеводородов от метана до гексадекана) и их кислородсодержащих аналогов в углеродсодержащих системах. Получены экспериментальные данные по НРНТ отжигу природных и искусственных алмазов с силикатными и оксидными включениями, свидетельствующие об их инертности по отношению к алмазу, что способствует полной сохранности таких включений. Автором работы экспериментально установлена возможность просачивания расплава железа через твердую оливиновую матрицу (со скоростью до 2,5 мм/ч) при высоких P-T параметрах.

Работа состоит из шести глав, введения, заключения, содержит 337 стр., включая 47 таблиц и 87 рисунков, список литературы из 583 наименований.

Во **Введении** автор диссертации обосновывает актуальность работы, формулирует ее цель и задачи, характеризует фактический материал и методы исследования, показывает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, оценивает личный вклад в проведенную работу, а также представляет данные об апробации результатов. Как следует из текста диссертации, результаты исследований докладывались автором на российских и международных конференциях, опубликованы в 31 статье в рецензируемых журналах из перечня ВАК; по результатам проведенных исследований получены 4

авторских свидетельства РФ. Кроме того, в этом разделе формулируются 4 защищаемых положения, которые обосновываются автором в последующих главах.

В первой главе диссертации приведен обзор существующих представлений о происхождении природных алмазов, а также детальное обсуждение экспериментальных данных по моделированию природных процессов алмазообразования. Автор последовательно рассматривает параметры образования литосферных, сублитосферных (ультраглубинных), метаморфогенных и импактных алмазов, обсуждает модели генезиса природных алмазов и их возрастные характеристики. Далее в диссертации рассматриваются результаты экспериментальных работ, посвященных моделированию природных процессов алмазообразования при высоких P-T параметрах в углеродсодержащих системах с различным химизмом. Следующая часть этой главы посвящена детальному разбору фазовых диаграмм Fe(Ni,Co)-C, Fe-S, Fe-C-S, Fe-Ni-C при высоких P-T параметрах. Показано влияние серы на температуры плавления в системах Fe-C и Fe-Ni-C. Глава завершается обсуждением постановки задач исследований. В качестве замечания следует отметить довольно сумбурный характер описания результатов экспериментов по синтезу алмаза в различных средах. Нанесение экспериментальных данных на P-T диаграмму совместно с параметрами образования природных алмазов и кривой равновесия графит/алмаз позволило бы более наглядно проанализировать данные экспериментальных работ. Не вполне понятно, почему, сопоставляя экспериментальные результаты с природными данными, автор рассуждает о минимальных P-T параметрах образования природных алмазов из кимберлитов (с. 47). Подавляющее большинство результатов опытов по синтезу алмаза в различных химических средах вполне соответствует диапазону глубин образования природных алмазов (150-200 км), и нет смысла отдавать предпочтение металлическим расплавам только потому, что синтез алмаза в них осуществляется в нижней части этого диапазона. При обсуждении сульфид-силикат-карбонат-углеродных систем автору уместно было бы сослаться на работу Ю.А. Литвина и др. (2012), в которой включения сульфидов в алмазах были отнесены к ксеногенному типу.

Вторая глава диссертации «Аппаратура и методика» посвящена описанию методики проведения экспериментов по изучению фазовых отношений с

использованием многопуансонного аппарата высокого давления типа «разрезная сфера». Основное внимание уделено описанию схем сборки ампул для постановки экспериментов. Также описана методика измерения и контроля давления и температуры в эксперименте. Подробно описана методика исследования экспериментальных образцов.

Следует отметить ряд замечаний и вопросов, возникающих при прочтении данной главы. Вызывает вопросы вариант № 3 (4 и 5) сборки ампул. Автор использует таблетку из CaCO_3 , которая помещена в платиновую ампулу, при этом она изолирована от стенок ампулы футеровкой из W-фольги толщиной 0.2 мм. Не происходит ли реакция с образованием шеелита, не влияет ли наличие вольфрама в системе на результаты экспериментов? Для описания аналогичных вариантов (варианты № 3,4 и 5) сборок (раздел 2.1.3) следовало ограничиться фразой об изменении исходной смеси, а не приводить все разнообразие схем сборки ампул. В тексте диссертации не приведены графики калибровок давления и температуры, хотя автор неоднократно ссылается на них и даже пишет о экстраполяции при высоких температурах. Также было бы полезно привести графики градиента температур для различных конфигураций ячеек.

В **третьей главе** диссертант описывает результаты экспериментов по синтезу алмаза в системах Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C и Fe-S-C при высоких P-T параметрах. Выбор этих систем обусловлен широкой распространенностью сульфидов в виде включений в природных алмазах, а также теоретическими и экспериментальными данными о роли сульфидных расплавов в алмазообразовании. Наряду с данными по синтезу алмаза обсуждаются сведения о сопутствующих фазах в системах (Fe,Ni,Co)-S-C с доэвтектическим содержанием серы, приведены результаты анализа флюидной составляющей системы Fe-S-C.

Автором приводится детальная характеристика продуктов опытов, в которых совместно с алмазом устанавливается появление графита, карбидов (Fe_3C , Fe_7C_3) и сульфидных фаз. Важным результатом проведенных экспериментов является установление роли серы в снижении содержания азота в структуре выращенных алмазов, а также в появлении в ростовой среде газовой фазы сложного состава, включающей в себя летучие соединения серы и высокомолекулярные углеводороды. В ходе опытов установлено, что введение серы в системы

(Fe,Ni,Co)C (до 14 мас.%) не приводит к увеличению P-T параметров синтеза алмаза. Эти результаты нашли отражение в первом защищаемом положении диссертации.

Здесь вновь возникает вопрос: почему автор ограничил параметры своих опытов давлением 5,5 ГПа? Было бы весьма интересно проследить влияние серы на алмазообразование при более высоких давлениях, попадающих в область P-T параметров кристаллизации природных алмазов. Фактически в опытах диссертанта тестируется алмазообразующая эффективность именно металлической ростовой среды в составе серосодержащих металлических расплавов, а установленная в ряде экспериментальных работ (Литвин и др., 2002; Пальянов и др., 203) способность сульфидных расплавов к нуклеации алмаза не рассматривается.

В **четвертой главе** обсуждаются результаты экспериментов по синтезу алмаза типа IIa и IIb в Fe-Ni-C и Fe-Co-C системах при высоких P-T параметрах. Показано, что безазотные кристаллы алмаза кристаллизуются в резко-восстановительной обстановке, причем низкая фугитивность кислорода в системе может создаваться различными активными химическими элементами (Ti, Al, Zr, Zn, S). Данное экспериментальное наблюдение имеет не только научное значение, но также может быть использовано при совершенствовании методов выращивания синтетических алмазов. При этом возникает вопрос: если синтетические малоазотные алмазы содержат большое количество металлических включений ростовой среды, то почему природные алмазы алмаза типа IIa и IIb не только не содержат таких закаленных металлических расплавов, но оказываются бедны включениями в принципе?

Далее в работе охарактеризован оригинальный метод оценки количества включений ростовой среды (Fe-Ni сплава) в непрозрачных цветных синтетических кристаллах алмаза типа IIb. В основу метода положены магнитные свойства железо-никелевого сплава, используемого в качестве металла-катализатора. В заключительной части этой главы диссертант экспериментально показал, что НРНТ-обработка малоазотных борсодержащих кристаллов синтетического алмаза не приводит к существенным изменениям в пространственном распределении борсодержащих дефектов и, соответственно, окраски бесцветных и окрашенных зон, что свидетельствует об отсутствии заметной диффузии бора между секторами

роста. Результаты, описанные в этой главе, легли в основу второго защищаемого положения диссертации.

В **пятой главе** работы автор рассматривает процесс образования свободного углерода (графита) при разложении карбоната в восстановительных условиях, а также результаты экспериментов по синтезу тяжелых углеводородов в системах $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-Fe}$, $\text{MgCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-Fe-SiO}_2$ и Fe-C-серпентин при высоких P-T параметрах.

Образование графита в экспериментальных образцах, полученных в системе $\text{CaCO}_3\text{-Fe}$ при 5,5 ГПа и 1300-1400°C в сильно восстановительных условиях, является интересным, хотя и вполне прогнозируемым результатом. Автор отмечает, что содержание графита в продуктах опытах оказывается существенно ниже тех концентраций, которые рассчитываются исходя из реакций разложения карбоната. В работе это объясняется частичной потерей углерода в составе газовой фазы. В этой связи, автору было бы полезно подумать о совершенствовании экспериментальной методики с целью минимизации такой потери, а также избавления от «побочных» продуктов опытов (шеелита).

Не менее значимым достижением диссертационной работы является впервые реализованный синтез тяжелых углеводородов при 1400°C и 3 ГПа из карбоната магния в присутствии воды, причем этот результат был получен по самому сложному варианту – из кислородсодержащих соединений (CO_2 и H_2O), использованных в качестве источников углерода и водорода. Кроме того, в системе Fe-C-серпентин при 1200°C и 2-4 ГПа были впервые экспериментально получены предельные углеводороды парафинового ряда вплоть до гексадекана ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$).

Эти результаты были сформулированы в качестве третьего защищаемого положения. Следует отметить, что полученные автором работы экспериментальные данные находятся в полном соответствии с результатами термодинамического моделирования (Чекалюк, 1986; Зубков, 2005), согласно которым тяжелые углеводороды стабильны в условиях мантии Земли, а также с представлениями о роли углеводородов в алмазообразующих процессах. Опыты с участием серпентина позволили совместно с тяжелыми углеводородами получить силикатные и оксидные фазы мантийных алмазоносных ассоциаций – оливин, ортопироксен, гранат, хромит и др. Характерно, что включения углеводородов

были ранее установлены в гранатах из кимберлитовой трубки «Мир» (Гаранин и др., 1991). В качестве рекомендации можно предложить автору провести опыты, направленные на установление условий разделения углеводородов на легкую и тяжелую фракции.

Шестая глава диссертации посвящена экспериментальному моделированию процессов посткристаллизационной истории алмаза в ходе отжига силикатных и оксидных включений в природных и синтетических алмазах. В специальной серии опытов автором устанавливается устойчивость алмаза в системах: алмаз-Fe-S; алмаз-NaCl (NaF); алмаз-NaCl (NaF)-силикатный расплав при высоких P-T-параметрах.

Эксперименты по изучению поведения силикатных и оксидных включений были проведены при 7 ГПа и температурах 1800-2000°C, которые существенно превышают значения для посткристаллизационного нахождения алмазов в мантии Земли. В результате проведенных опытов было установлено, что включения оливина, пироксена, граната, шпинели и хромита в алмазах остались неизменными, что свидетельствует об инертности силикатных и оксидных включений по отношению к алмазу в посткристаллизационный период в мантии Земли.

Во второй серии опытов было установлено, что при мантийных параметрах (4 ГПа, 1400°C) в серосодержащем (20 мас. % S) расплаве железа плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза преобразуются в кривогранную форму октаэдроида с морфологическими характеристиками, подобными природным алмазам. На этой основе автором работы сделан вывод о том, что именно серосодержащие металлические расплавы вплоть до сульфидных (как предельных составов данного ряда, обладающих при этом минимальной растворимостью углерода) могли быть природными растворителями алмазов в мантийных условиях. В результате опытов в галогенидной и галогенид-силикатной системах при 3 ГПа и 1300-1400°C было установлено, что эти системы являются благоприятными для сохранности алмаза, а введение в них водосодержащего компонента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вызывает травление кристаллов, причем с увеличением содержания воды тип травления меняется с тангенциально-послойного на нормальный. Эти результаты нашли отражение в четвертом защищаемом положении.

В **седьмой главе** с использованием полученных в работе новых экспериментальных данных автор рассматривает гипотезу образования древних алмазов ультраосновного парагенезиса на этапе дифференциации силикатной и металлической фаз в ранней истории Земли. В этом разделе обсуждаются также результаты экспериментов, моделирующих просачивание расплава железа через твердую оливиновую матрицу при высоких P-T параметрах. Автор предполагает, что присутствие алмаза не должно мешать этому процессу и допускает, что в момент образования алмаза концентрация включений расплавов металлов в нем могла быть довольно высокой.

Далее следует наиболее важный, но самый дискуссионный раздел, в котором автор обосновывает ведущую роль металл-сульфидных расплавов в природном алмазообразовании, анализируя распространенность сульфидных включений в алмазах и результаты проведенных экспериментов по изучению алмазообразующей эффективности сульфидно-металлических расплавов с растворенным углеродом. Считаю необходимым обратить внимание на следующие спорные моменты. Во-первых, нельзя говорить о повсеместной значительной доли сульфидных включений в природных алмазах. Во-вторых, в развиваемой автором модели не находится объяснения не менее широкой распространенности силикатных включений в алмазах. Согласно критерию сингенезиса (Litvin, 2007; Бобров, Литвин, 2009), алмазообразующая среда должна быть равно эффективной для кристаллизации как самих алмазов, так и ростовых включений в них. В-третьих, хотя параметры синтеза алмаза в сульфидных расплавах довольно высокие (6-8 ГПа), часть из них, тем не менее, попадает в диапазон глубин кристаллизации природных алмазов. Таким образом, по нашему мнению, сульфидно-металлическая среда может рассматриваться в качестве материнской лишь для определенной доли природных алмазов, в частности, содержащих включения «центрального» типа.

Заканчивая рассмотрение основных разделов диссертации, следует отметить, что работа написана грамотным научным языком, хорошо оформлена, содержит необходимые иллюстрации, таблицы и ссылки на литературные данные. Автореферат соответствует тексту диссертации, информативен, сохраняет структуру диссертации и отражает ее основные положения. Основные результаты

исследований, позволившие сформулировать защищаемые положения, опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

В целом, сделанные замечания не умаляют научную ценность диссертационной работы Е.И. Жимулева и во многом имеют рекомендательный характер. Актуальность темы исследований, новизна и значимость результатов, а также высокий научный уровень результатов, показанный автором, и его вклад в решение проблемы не вызывают сомнений. Диссертация Е.И. Жимулева соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, **Жимулев Егор Игоревич**, заслуживает присуждения искомой ученой степени **доктора геолого-минералогических наук** по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Отзыв рассмотрен и одобрен в качестве официального на заседании Ученого совета по геохимии ГЕОХИ РАН 02 февраля 2017 г. (протокол № 1).

Председатель Ученого совета
по геохимии ГЕОХИ РАН,
доктор геолого-минералогических наук
тел. (499)1373055; e-mail: lukanin@geokhi.ru

О.А. Луканин

Старший научный сотрудник Лаборатории
геохимии мантии Земли ГЕОХИ РАН,
доктор геолого-минералогических наук
тел. (499)1374472; e-mail: archi3@yandex.ru

А.В. Бобров

Старший научный сотрудник Лаборатории
геохимии и рудоносности щелочного
магматизма ГЕОХИ РАН,
кандидат геолого-минералогических наук
тел. (495)9397063; e-mail: skatty.ea@gmail.com

Е.А. Сироткина



Подпись удостоверяю
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН

Александровна Боброва, Александровна Боброва, Викторовна Боброва, Викторовна Боброва, Викторовна Боброва
и Сироткиной, Викторовна Боброва, Викторовна Боброва, Викторовна Боброва