

В диссертационный Совет Д 003.067.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск.

### **ОТЗЫВ официального оппонента**

на докторскую диссертацию Жимулева Егора Игоревича на тему «Генезис алмаза: роль серосодержащих металл-углеродных расплавов (по экспериментальным данным)» по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук, представленную диссертационному совету Д 003.067.02.

Диссертация посвящена фундаментальной проблеме экспериментальной минералогии - реконструкции вероятных условий кристаллизации алмазов в сульфидно-силикатных системах варьирующего состава и широком диапазоне РТ-условий и сравнительному анализу с петролого-минералогическими данными по закономерностям нахождения, параметров алмазообразования и особенностям алмазов в природе, в связи с нерешенными вопросами, касающимися генезиса алмаза. Работа базируется на большом фактическом материале, включая более 500 опытов при высоком давлении. При изучении полученных образцов был использован комплекс современных методов.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы из 583 наименований. Объем диссертации составляет 337 страниц, включая 87 рисунков и 47 таблиц. Материалы диссертации опубликованы в 31 статье в рецензируемых журналах по перечню ВАК, получено 4 авторских свидетельства РФ, основные результаты были представлены автором на ряде российских и международных конференций.

Актуальность данной работы не вызывает сомнений, поскольку в настоящее время роль серы, и в более общем аспекте сульфидов, в генезисе природных алмазов во многом не определена, несмотря на широкое распространение сульфидов как в мантийных ксенолитах из кимберлитов, в том числе алмазосодержащих, так и в виде включений в самих алмазах, где они, как правило, преобладают над силикатными. Совершенно не ясен вопрос об особенностях среды и условиях образования в мантии Земли таких редких, но имеющих огромное значение в техническом использовании, алмазов типа IIa и IIb, которые к тому же составляют высокое содержание среди дорогостоящих и уникальных кристаллов. В последнее время в научной литературе уделяется большое внимание флюидному режиму в мантии в процессе образования алмазов, а также при кристаллизации и выносе самих алмазов к поверхности Земли, что, несомненно, требует

сравнительного анализа закономерностей природного алмазообразования с экспериментальными результатами для создания корректной петрологической модели понимания генезиса природных алмазов.

Целью работы являлось экспериментальное моделирование образования алмазов при дифференциации силикатной и металлической фаз на этапе формирования мантии и ядра Земли, а также посткристаллизационного отжига алмазов и их сохранности при выносе к поверхности Земли транспортирующим кимберлитовым расплавом.

В связи с этим автором решались следующие основные задачи: изучение кристаллизации алмаза и сопутствующих фаз в системах Fe-Ni-S-C, Fe-Co-S-C, Fe-S-C при высоких Р-Т параметрах; изучение кристаллизации алмаза и сопутствующих фаз в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C; Fe-Ni(Co)-Ti-B-C при высоких Р-Т параметрах; исследование устойчивости карбонатов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) в восстановительных условиях при Р-Т параметрах верхней мантии; изучение поведение силикатных и оксидных включений в природных алмазах при НРНТ-отжиге; исследование влияния металл-сульфидного расплава на морфологию алмаза при мантийных Р-Т параметрах; исследование влияния галогенидного и силикат-галогенидного расплавов на морфологию алмаза при высоких Р-Т параметрах; экспериментальная апробация механизма просачивания расплава железа через твердую оливиновую матрицу при высоких Р-Т параметрах в контексте дифференциации силикатной и металлической фаз на раннем этапе истории Земли.

Следует отметить, что исследования по изучению кристаллизации алмаза и сопутствующих фаз в системах Fe-Ni-S-C, Fe-Co-S-C, Fe-S-C при высоких Р-Т параметрах, а также в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C; Fe-Ni(Co)-Ti-B-C выполнены корректно и представленные результаты не вызывают сомнений. Е.И. Жимулемым получены интересные данные по изучению устойчивости карбонатов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) в восстановительных условиях при Р-Т параметрах верхней мантии, изучено поведение силикатных и оксидных включений в природных алмазах при НРНТ-отжиге и оценено влияние металл-сульфидного расплава на морфологию алмаза при мантийных Р-Т параметрах. По мнению оппонента, в последнем случае более интересны были бы сведения по влиянию на морфологию алмазов сульфидно-силикатных расплавов, которые, вероятно, были преобладающими в мантийной алмазообразующей среде.

Диссертантом также исследовано влияние галогенидного и силикат-галогенидного расплавов на морфологию алмаза при высоких Р-Т параметрах и экспериментально апробирован механизм просачивания расплава железа через твердую оливиновую матрицу при высоких Р-Т параметрах в контексте дифференциации силикатной и металлической

фаз на раннем этапе истории Земли. Однако, представляется, что оба эти механизма вряд ли реализуются в процессе роста и последующей эволюции природных алмазов.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор существующих представлений о генезисе алмазов и анализ экспериментальных исследований по синтезу и росту кристаллов алмаза в различных системах при высоких давлениях и температурах. Обзор составлен достаточно профессионально, рассмотрены основные гипотезы по генезису алмазов, сделаны необходимые обоснования цели и задач по теме диссертации. Однако представление о возможности кристаллизации алмазов в кимберлитовом расплаве при высоких Р-Т параметрах и сделанный автором вывод, что алмазообразование происходило непосредственно в кимберлитах на глубинах 150–250 км при температурах 900–1400°C представляется нам весьма дискуссионным.

Вторая глава посвящена характеристике аппаратуры и методики исследований. Представлены характеристики ячеек высокого давления и описание аппаратуры высокого давления, на которой проводились опыты, рассмотрены методы определения давления и температуры, варианты сборок образцов, приводятся методы исследования продуктов опытов. Глава написана лаконично и представленные сведения замечаний не вызывают.

Последующие главы являются тематическими. Эти главы заканчиваются защищаемыми положениями. Такая структура диссертации очень удобна для восприятия материала и анализа полученных результатов. Текст диссертации хорошо структурирован. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

#### Защищаемые положения диссертации:

1. Введение серы в системы Fe-Ni-C-S (до 14 мас.-%), Fe-Co-C-S (до 14 мас.-%), Fe-C-S (до 5 мас.-%) не приводит к увеличению Р-Т параметров синтеза и роста алмазов. Совместно с алмазом кристаллизуются графит, карбидные и сульфидные фазы. Присутствие в системе Fe-C серы сопровождается снижением содержания азота в структуре выращенных алмазов, а также сложным составом газовой фазы ростовой системы, включая летучие соединения серы и высокомолекулярные углеводороды (ТУВ).

2. Кристаллы алмаза типа IIa в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C и типа IIb в системах Fe-Ni(Co)-Ti-B-C образуются при 5.5 – 6.0 ГПа и 1350 – 1450 °C при генерации резко-восстановительных условий. НРНТ-обработка алмазов типа IIb при 7 ГПа и 2000°C не приводит к изменению распределения примесных борсодержащих центров в кристаллах.

3. В углеродсодержащих системах: MgCO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-Fe-SiO<sub>2</sub> (3.0 ГПа, 1300°C, буфер Ti-TiO<sub>2</sub>); Fe-C-серпентин (2-4 ГПа 1200°C, буфер IW) C-O-H флюид имеет сложный молекулярный состав, включая тяжелые углеводороды и их

*кислородсодержащие аналоги. В данных системах получен полный набор предельных углеводородов от метана ( $CH_4$ ) до гексадекана ( $C_{16}H_{34}$ ).*

*4. Включения оливина, граната, шпинели, хромита при НРНТ-воздействии (до 7 ГПа, до 1800°C) инертны к алмазу-хозяину, поэтому они не изменяются в постrostовой период нахождения алмазов в мантии Земли. Серосодержащий расплав железа состава Fe - 80 мас.% (~70 ат.-%); S - 20 мас.% (~30 ат.-%) при 4 ГПа и 1400°C является агрессивной средой по отношению к алмазу. При растворении в нем плоскограные октаэдрические кристаллы алмаза преобразуются в кривогранные индивиды с формой октаэдроида и морфологическими скульптурами, подобными природным алмазам из кимберлитов. Вследствие низкой растворимости углерода при 3 ГПа и 1300-1400°C галогенидные ( $NaCl$ ,  $NaF$ ) и силикат-галогенидные ( $NaCl$ -силикатный расплав,  $NaF$ -силикатный расплав) системы являются благоприятной средой для сохранности алмазов.*

Анализ полученных результатов и выводов позволяет утверждать, что защищаемые положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации вполне обоснованы. Новизна исследования, достоверность полученных результатов определяется большим объемом экспериментальных данных и корректным исследованием продуктов экспериментов современными аналитическими методами. Исследование, проведенное автором, имеет большое значение для науки и практики. Полученные данные могут быть использованы для реконструкции условий формирования экономически важных промышленных месторождений и оценки параметров синтеза в процессе искусственного выращивания кристаллов алмаза.

Предпринятое Е.И. Жимулевым комплексное изучение закономерностей роста алмазов в сульфид-карбонат-силикатных системах и сравнение полученных результатов с особенностями алмазов из кимберлитовых трубок Якутской алмазоносной провинции, позволило автору диссертации выявить ряд критерии, благоприятных для кристаллизации алмазов и приблизиться к решению проблемы алмазообразования.

В то же время следует отметить некоторые замечания:

-В работе почти не обсуждаются возможность роста и закономерности образования алмазов в процессе метасоматоза, что принято сейчас большинством российских и зарубежных исследователей и, что, в свою очередь, требует сопоставления с экспериментальными данными по синтезу алмаза, в присутствии флюидных компонентов. Нам представляется также, что не совсем корректно рассматривать рост алмазов в сульфидно-карбонатном расплаве, так как, судя по составу включений в алмазах и сведений по росту алмазов при метасоматозе и частичном плавлении в алмазоносных эклогитах, присутствующих во всех промышленных месторождениях Якутии и

высокоалмазоносных кимберлитах других провинций, рост алмазов в эклогитовом субстрате осуществляется в сульфидно-силикатном флюид/расплаве. Следует отметить, что отчасти за пределами интереса диссертанта осталась и проблема оценки условий и среды алмазообразования в мантийном субстрате, представленном в кимберлитах или лампроитах алмазосодержащими перidotитами, пироксенитами и эклогитами, которые, несомненно, являются исходными материнскими породами, где алмазы образовались и откуда они после дезинтеграции попадают в кимберлиты.

-По убеждению оппонента и, судя по многочисленным работам о связи морфологии кристаллов и их сохранности с составом содержащих их кимберлитов, роль последних определяет условия сохранности алмазов в процессе их транспортировки к поверхности и никоим образом не связана и ростом алмазов, за исключением возможного формирования оторочек на алмазах в "рубашках" (coated diamonds) на начальных губинных этапах кимберлitoобразования. Однако, диссертант придерживается другой точки зрения, отводя кимберлитовому расплаву роль возможной среды алмазообразования.

-Возникает вопрос (Глава 3), если в выполненных диссидентом экспериментах ограниченной длительности алмаз кристаллизуется только в доэвтектической части металл-углерод-сульфидных систем, то в природных условиях с «неограниченным» временем процесса может быть другая ситуация. Не исключено, что в природных условиях рост алмаза может осуществляться в составах с более высоким содержанием серы, чем в выполненных экспериментах. Тогда более понятным становится захват алмазами включений сульфидов, которые столь распространены в природных алмазах.

-Хотелось бы глубже понять роль высоко-восстановительной обстановки (глава 4) в генезисе алмазов типа IIa и IIb. Не может ли быть связан рост таких алмазов в среде с низким  $f_{O_2}$  с присутствием каких-либо флюидных комплексов, которые связывают азот, например, в углеводородных соединениях, о которых говорится в оппонируемой работе, поскольку высоко-восстановительная среда создается в экспериментах различными химическими элементами?

-В 5-ой главе диссертации приведены очень интересные экспериментальные данные по синтезу тяжелых углеводородов (ТУВ). Но в тоже время из работы не ясно - что представляют собой ТУВ в природных процессах. Это источник углерода для роста алмаза или среда, которая способствует росту алмаза или же что-то еще?

-Несколько расплывчатым и перегруженным представляется 4-ое защищаемое положение. В целом, в главе 6 приведено много разнородного экспериментального материала. Конечно, жалко удалять интересные результаты собственной работы, но по

нашему мнению, было бы целесообразно исключить из работы рассмотрение галогенидных систем.

Высказанные замечания имеют непринципиальный характер в отношении защищаемых положений, отнюдь не умаляют и не снижают общей высокой оценки работы и носят характер пожеланий в дальнейших исследованиях автора при разработке вопросов кристаллогенезиса алмаза. Представленные в работе экспериментальные данные, несомненно, помогут в создании новых более достоверных моделей и гипотез роста алмазов и решении проблемы генезиса алмазов в природе. Диссертационная работа Жимулева Егора Игоревича на тему «Генезис алмаза: роль серосодержащих металлуглеродных расплавов (по экспериментальным данным)», представленная на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором экспериментальных исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует требованиям п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 30.01.2002 г. № 74 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20.06.2011 г. № 475), а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени.

Официальный оппонент,

доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией «Минералогии и петрографии алмазных месторождений» Комплексного отдела минералогических исследований Научно-исследовательского геологоразведочного предприятия НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО) Специус Здислав Витольдович

Адрес: г. Мирный, Чернышевское шоссе, 16, тел. 841136-91287, spetsiuszv@alrosa.ru

Я, Специус Здислав Витольдович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Подпись

З.В.Специус

Подпись Специуса З.В. удостоверяю.

Начальник отдела кадров

Л.Б. Пронина

Дата оформления отзыва -13 февраля 2017 г.

