

## **Отзыв**

официального оппонента на диссертацию Баталевой Юлии Владиславны  
«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ  
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ  
ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ», представленной на соискание ученой степени доктора  
геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия,  
кристаллография».

Субкратонная литосферная мантия является главной кладовой алмазов на планете. Несмотря на многочисленные исследования, посвященные генезису алмаза в условиях верхней мантии, до сих пор остаются нерешенными многочисленные проблемы, связанные, прежде всего, с источником углерода, метасоматическими агентами, редокс условиями и проч. Ввиду ограниченности природного материала, при решении означенных проблем на первый план выходят экспериментальные исследования. Рассматриваемая экспериментальная работа, в которой представлено множество новаторских подходов и интересных результатов по выявлению роли различных метасоматических агентов и Р-Т-fO<sub>2</sub> условий на преобразование минералов мантии и роста фаз углерода является важной и актуальной.

Диссертация состоит из введения, восьми глав и заключения. Список литературы включает 493 наименования.

Основу диссертации составляют эксперименты, выполненные на многопуансонных аппаратах высокого давления. В ходе выполнения работы были использованы разнообразные аналитические методы: сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, микрозондовый и рентгеноструктурный анализ, рентгеновская дифракция. В итоге исследований Ю.В. Баталевой были получены новые результаты, отсутствующие в литературе или отличающиеся от ранее опубликованных своей новизной и оригинальностью выводов.

В диссертационной работе приводятся результаты многолетних комплексных исследований.

В первой главе приводится содержательный и хорошо структурированный литературный обзор по процессам мантийного метасоматоза и алмазообразования, включающий алмазообразующие агенты, алмазообразующие среды, термодинамические условия образования алмаза, источники углерода в мантии и механизмы алмазообразования.

В этой же главе рассматриваются экспериментальные исследования роста алмаза.

Замечания по главе 1.

В связи с повышенным вниманием к глобальному углеродному циклу хотелось бы уточнить, что в вулканических дугах выделяется менее половины субдуцированного углерода (Plank & Manning, 2019), а не 79 vs 82 мт/год как это указывается в тексте диссертации. Стоит также обратить внимание, что нахождение карбонатов в слэбе контролируется не только термодинамической стабильностью, но и растворением в водных флюидах, способствующих переотложению карбонатов из слэбов в мантию.

При рассмотрении образования карбидов железа не вполне корректно распространять результаты экспериментов Рорбаха (Rohrbach et al. 2011) на верхнюю мантию Земли в диапазоне экспериментальных давлений (глубин). Ведь в этой работе искусственно завышались содержания железа, а значит можно говорить о присутствии карбидов железа лишь в локальных участках мантии с аномальными составами.

Во **второй главе** содержаться сведения об установке высокого давления «разрезная сфера», которая использовались в экспериментах. Детально описываются методики проведения экспериментов по моделированию процессов мантийного метасоматоза с участием окислительных агентов (системы карбонат-металл, карбонат-карбид и карбонат-оксид-металл, карбонат-оксид-сульфид, карбонат-оксид) и поведения карбида в процессах мантийного метасоматоза с участием окислительных и восстановительных агентов (взаимодействие карбида железа с восстановленным серосодержащим флюидом и сульфидными фазами; поведение карбида железа в процессах мантийного метасоматоза с участием окислительных агентов; мантийного метасоматоза с участием восстановленных серосодержащих флюидов и сульфидных расплавов. Каждой экспериментальной серии приводятся составы исходных веществ и параметры экспериментов.

Важно отметить, что автором разработаны и применены оригинальные экспериментальные подходы, позволяющие решать проблемы, сопряженные с минимизацией взаимодействия железо- или серосодержащих соединений с платиной, обеспечением оптимальных условий для изучения процессов метасоматического взаимодействия, а также создания химических и редокс градиентов в образцах.

В этой же главе рассматриваются многочисленные методы аналитических исследований продуктов опытов, включающие оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию и энергодисперсионную спектроскопию, микрозондовый анализ, рентгенофазовый анализ, мёссбауэровскую спектроскопию, рамановскую и фотолюминесцентную спектроскопию, инфракрасную спектроскопию, масс-спектроскопию. Описывается методики определения весовых пропорций новообразованных фаз в минеральных и расплавных фазах с помощью баланса масс, а также термодинамических

расчетов основных реакций для экспериментов по карбонат-оксид-сульфидному взаимодействию.

**В третьей главе** приводятся результаты трех экспериментальных серий, в которых изучались алмазообразующие процессы мантийного метасоматоза с участием окислительных агентов. В этих сериях моделировалось (1) взаимодействие субдуцированных карбонатов с металлсодержащими породами литосферной мантии и редокс механизма образования алмаза (на примере систем карбонат-металл и карбонат-карбид), (2) процессы образования графита и алмаза, а также генерации железистых карбонатно-силикатных расплавов в результате взаимодействия карбонат—оксид—металл; (3) алмазообразующие процессы, сопряженных с окислительно-восстановительными взаимодействиями  $\text{CO}_2$ -флюида и  $\text{Fe}, \text{Ni}$ -сульфидов.

Первая из этих серий приобрела широкую известность, т.к. в ней, наряду и прекрасной иллюстрацией механизма роста алмаза, показывается возникновение на контакте железо-карбонат редокс фронта и даже измерены скорости его продвижения в зависимость от температуры. Заслуживает также внимание установление различных коэффициентов распределения азота при кристаллизации алмаза в металлическом и карбонатном расплавах, а также эффекта изотопного фракционирования при формировании карбида за счёт углерода карбоната. Нельзя не сказать также об экспериментах в системе карбонат-оксид-сульфид, продемонстрировавших важную роль сульфида в качестве восстановительного агента, который способствует декарбонатизации и восстановлению  $\text{CO}_2$  до элементарного углерода с образованием алмаза.

Впечатляют также результаты сравнительного изучения изотопного состава алмазов и исходных углеродсодержащих фаз, а также представленные оптические микрофотографии минеральных, флюидных и расплавных включений в синтезированных октаэдрических алмазах, показывающих соответствие состава фаз, полученных в опытах и захваченных в виде включений.

Материалы этой главы легли в основу первого защищаемого положения.

### *Замечания по главе 3*

Нет убедительного обоснования того, что фугитивность кислорода (системы карбонат-железо, карбонат-карбид) соответствует буферным реакциям IW и CCO на разных концах ампул.

В предлагаемых схемах реакций (напр., 3.1, 3.6 и др.) даются коэффициенты, которые не выравнивают содержания элементов в исходных веществах и продуктах реакции. Отметим, что эта небрежность характерная для всей диссертации.

Корректно ли утверждать, что реакции декарбонатизации и углерод-продуцирующие редокс реакции протекают за «за счет градиента  $f\text{O}_2$ » (стр. 95)? Ведь движущей силой

наблюдаемых в ампулах процессов являются градиенты концентраций по многим компонентам.

Для обоснования того, что карбид железа «обеспечивает градиент  $fO_2$ » (стр. 96) следовало бы привести соответствующую редокс реакцию с участием свободного кислорода.

Не ясно как реакцией 1 (Рис. 3.21) может буферировать фугитивность кислорода в изученной системе, если в ней не участвует кислород в качестве самостоятельной фазы.

При описании механизма образования алмаза при карбонат-оксид-сульфидном взаимодействии высказывается предположение, что « $CO_2$  флюид растворял исходные оксиды, сульфид, карбонат и новообразованные силикаты». При этом ссылок на способность  $CO_2$  флюида к растворению этих компонентов не приводятся.

В **четвертой главе** приводятся оригинальные экспериментальные данные по условиям образования  $Fe^{3+}$ -содержащих мантийных карбонатно-силикатных расплавов/флюидов с графитом/алмазом и образования минералов с высоким содержанием  $Fe^{3+}$  - потенциальных индикаторов метасоматоза мантийных пород с участием окислительных агентов, оценивается влияние  $P-T-fO_2$  параметров на алмазообразующую способность высокожелезистых карбонатно-силикатных расплавов. На основе экспериментов устанавливаются также условия стабильности вюстита, пикроильменита и пикрохромита в присутствии окислительных агентов мантийного метасоматоза. На основе материалов этой главы сформулировано второе защищаемое положение.

Замечания по главе 4.

Утверждение о том, что  $Mg, Fe$ -оксиды «весома распространены в породах верхней мантии» (с.127) является весьма спорным. Ведь находки включений ферропериклаза с оливином в алмазе являются единичными. Возможность существования этих фаз в карбонатизированных дунитах (эти породы нельзя назвать «весома распространенными») в верхней мантии является лишь гипотезой (Brey et al., 2004). В экспериментах использовался не периклаз, а вюстит, ссылки на его находки в подобной верхнемантийной ассоциации обнаружить не удалось.

Желательно объяснить, почему для переноса  $Cr_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $SiO_2$  в ампуле рассматривается только механизм растворения и транспорта  $CO_2$  флюидом, транспортные свойства которого не очевидны. Разве это не может быть реализовано за счет диффузии по границам зерен?

**Пятая глава** посвящена экспериментальному моделированию поведения карбида железа при взаимодействии с восстановительными агентами метасоматоза (системы когенит-серы, когенит-серы-оксид, когенит-пирит, когенит – Ni-пирротин), с умеренно-окисленными метасоматическими агентами (системы  $Fe_3C-SiO_2-MgO$ ,  $Fe_3C-SiO_2-MgO-Al_2O_3$ ) и

окислительными метасоматическими агентами (системы Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>C-SiO<sub>2</sub>-(Mg,Ca)CO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Mg,Ca)CO<sub>3</sub>) при давлениях литосферной мантии. Любопытно, что даже в опытах с окислительными агентами образуется графит ( $\pm$  рост алмаза на затравку), а карбонаты отсутствуют.

Замечания по главе 5.

В предлагаемой минеральной реакции (5.13) для системы Fe<sub>3</sub>C-SiO<sub>2</sub>-MgO участвует молекулярный кислород, попавший с «микропорциями воздуха, адсорбированного на исходных материалах». Откуда известно, что кислород участвовал в реакции, если реакция (5.13, как и 5.14) не сбалансирована по кислороду, хотя коэффициенты перед оксидами и флюидом приводятся? Захватывался ли кислород в других опытах с восстановительными агентами метасоматоза?

В **шестой главе** показаны результаты экспериментов, моделирующих процессы метасоматоза в системах оливин-серы, оливин-пирит, оливин-сульфат-С, а также влияние восстановленных обогащённых серой флюидов (системы (Fe<sub>0</sub>-(Mg,Ca))CO<sub>3</sub>-S и Fe<sub>3</sub>C-(Mg,Ca)CO<sub>3</sub>-S) на процессы алмазообразования в условиях субдукции. Среди прочих интересных эффектов отметим установление увеличения размера зерен оливина с повышением концентрации серы (независимо от T), различие механизмов десульфатизации в системах оливин-сульфат-С и оливин-ангидрит-С, а также механизм образования алмаза за счет снижения концентрации Fe<sup>0</sup> в расплаве Fe-S-C (при взаимодействиях карбид-карбонат-серы и карбонат-железо-серы). Материалы глав 5 и 6 легли в основу третьего и четвертого защищаемых положений.

Замечания по главе 6.

В предлагаемой схеме (5.1), возможно, следует поменять местами [S-Fe-Ni-O-Si-Mg]<sub>расплав</sub> и S<sub>расплав</sub>, т.к расплав чистой серы был исходным веществом, а не продуктом реакции. В расплаве после опыта есть Fe & Ni (табл. 6.3).

Как устанавливается присутствие в расплаве кислорода, и какие его количества?

В **седьмой главе** приводятся результаты экспериментального исследования образования Fe<sup>3+</sup>-содержащего магнезиовюстита в ассоциации с графитом или алмазом в системах карбонат-железо, карбонат-оксид-металл, карбонат-оксид, карбид-гематит, карбонат-железо-серы. На основе экспериментальных данных и непростых аналитических исследований были установлены основные реакции, состав расплавов и fO<sub>2</sub>, способствующие образованию Fe<sup>3+</sup>-содержащего магнезиовюстита. На основе материалов этой главы сформулировано пятое защищаемое положение.

Замечание по главе 7. Знак равенства в реакции 7.1 неуместен, т.к. содержания С и О в ней не выровнены. В противном случае было бы интересно увидеть участие флюида О<sub>2</sub> в этой реакции.

**В заключительной главе** диссертации рассматриваются многочисленные приложения полученных экспериментальных результатов к природным процессам таким как, например, алмазообразование, генерация CO<sub>2</sub>-флюида и высокожелезистых карбонатно-силикатных расплавов, сульфидизация силикатных ультраосновных пород литосферной мантии, образование мантийных сульфидов и др.

Замечания по главе 8.

Интересно узнать, каким видится соискателю масштаб рассмотренных процессов в литосферной мантии, где сульфиды, хромиты, а тем более карбиды и самородное железо находятся в акцессорных количествах. Могут ли существовать в природе на границе слэба и мантии градиенты химических потенциалов, если они задаются со стороны мантии акцессорными минералами?

В настоящее время имеются теоретические и экспериментальные данных по фазовым отношениям в субдукционных осадках и карбонатизированных метабазитах, показывающие, ограниченность декarbonатизации в погружающихся плитах (особенно холодных). Вместо этого карбонаты растворяются в восходящем водном флюиде. В этой связи расчеты «кривой декарбонатации полученного нами твёрдого раствора граната Alm<sub>70</sub>Prp<sub>20</sub>Grs<sub>10</sub>» едва ли стоит связывать с погружающимися плитами, где подобные высокожелезистые гранаты, если и встречаются, то являются экзотикой.

Принципиальная схема сульфидизации оливинсодержащих пород в условиях субдукции выглядит эффектно. Но для ее обоснования необходимы оценки количеств в слэбе серы, способной отделиться и сегрегироваться в «эфемерном» флюиде/расплаве.

Объем и качество представленного материала в полной мере соответствует докторской диссертации.

Несмотря на сделанные замечания, диссертация оставляет благоприятное впечатление. Наряду с отмеченными выше важными научными результатами, нельзя не сказать о красочных и убедительных схемах, иллюстрирующих процессы в ампулах для разных экспериментальных серий. Диссертация и автореферат написаны ясным научным языком, хорошо иллюстрированы и оформлены. Структура диссертации и порядок изложения материала логически оправданы, характер выводов соответствует приводимым материалам. Защищаемые положения обоснованы и доказаны, работа полностью соответствует выбранной специальности. Результаты диссертационного исследования докладывались на

научных конференциях и были многократно опубликованы в ведущих отечественных и международных журналах. Автореферат соответствует тексту диссертации.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Баталева Юлия Владиславна, заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Заведующий кафедрой  
петрологии и вулканологии  
геологического факультета МГУ  
доктор геол.-мин. наук

*Ю. / -*

Перчук Алексей Леонидович

26 января 2022 г.



Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
геологический ф-т 1 19234 Москва, Ленинские  
горы, д.1  
тел. (495)939-13-05, alp@geol.msu.ru

Я, Перчук Алексей Леонидович, согласен на включение персональных данных в  
документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку