

## 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».

Актуальность диссертационной работы определяется колоссальной важностью мантийного метасоматизма для минералогии и петрологии процессов в литосферной мантии. В настоящее время образование природных алмазов нередко рассматривается именно с позиций метасоматических реакций. Экспериментальное моделирование процессов метасоматизма при высоких давлениях и температурах является нетривиальной задачей, требующей не только адекватного технического оснащения, но и высокого мастерства исследователя. Многие из рассматриваемых метасоматических агентов представляют собой вещества с высокой реакционной способностью, что значительно затрудняет проведение экспериментов.

В настоящей диссертационной работе представлен впечатляющий своей глубиной и обширностью материал. Детально изучено поведение геохимически-важных углеродсодержащих составов, которые, как показано в работе, могут играть определяющую роль в процессах природного алмазообразования. Отдельно следует подчеркнуть систематический подход соискателя к исследованию: работа очень цельная, в ней с единых методических позиций детально изучен обширный ряд составов в широком диапазоне температур и давлений.

Работа изложена на 350 страницах, состоит из восьми глав, включает большое количество рисунков и таблиц. Список литературы включает 493 наименования.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор, в котором дан глубокий анализ современного состояния исследований процессов алмазообразования в природе и мантийного метасоматоза. Хотя общий уровень изложения несомненно очень высок, к данной главе имеется ряд **замечаний**, часть из которых распространяется и на другие части работы.

1) Из ознакомления со списком литературы возникает впечатление, что до начала 21 века в области исследования мантийного метасоматизма и алмазообразования практически не было работ (это замечание относится и к другим главам). Очевидно, что это неверно. Конечно в диссертационной работе не стоит цель сделать полный обзор литературы, но ряд цитированных работ

вызывает удивление. Например, зачем ссылаться на работу аж 2007 года при обсуждении многократных эпизодов роста-растворения природных алмазов (конец стр. 298)? Этот факт установлен и изучен в многочисленных серьезных исследованиях, датированных еще серединой 20 века.

2) Стр. 16 – обсуждение включений «чистого CO<sub>2</sub>». На самом деле, в большинстве таких включений флюид заведомо содержит большое количество примесей (например, вода, азот и т.п.), что следует из детального анализа ИК-спектров поглощения (см. Varannik et al., 2021). Данное замечание относится и к ряду других глав.

3) Стр. 26, обсуждение состава мантии Земли. Не следует писать «известно, что мантия содержит 20% FeO». Слово «известно» будет применимо, когда появятся представительные образцы из данной области. А до этого момента следует писать «считается» или что-то аналогичное. Считать включения в алмазах представительными конечно можно, но сразу возникает вопрос о том, насколько область алмазообразования отражает общую картину.

4) Стр. 33. Отождествление элементарного углерода с графитом. Графит – четко определенная полиморфная форма углерода. Очевидно, что далеко не весь обнаруженный в природе углерод с sp<sup>2</sup>-гибридизацией можно отнести именно к графиту. Существует очень широкий спектр графитоподобных материалов и в огромном количестве случаев речь надо вести именно о «графитоподобном» углероде. Для идентификации степени упорядоченности можно, в частности, использовать спектроскопию комбинационного рассеяния с широким диапазоном возбуждающих длин волн. Конечно «графит» - традиционный термин в минералогии, но все же следует стараться использовать более корректные термины.

Это замечание относится к очень многим экспериментальным результатам диссертации. Конечно в ряде экспериментов автором получен именно качественный графит, но в большом количестве случаев это не так очевидно.

5) Стр. 37. Синтез алмазов в карбонат-содержащих системах продемонстрирован еще в начале 70-х годов (патенты Шульженко и Гетмана). Синтез алмаза при разложении углеводородов впервые был систематически исследован в ИФВД АН СССР в группе Яковлева еще в середине 80-х. Более того, в настоящее время именно аналогичные подходы активно используются для контролируемого легирования субмикронных алмазов.

В **Главе 2** приводится детальное описание экспериментальной методики. При непосредственном участии автора сделан ряд оригинальных экспериментов, которые заведомо находятся на передовом уровне в мировом масштабе.

Принципиальных замечаний нет, но есть вопрос/рекомендация:

6) В последующих главах работы часто обсуждается влияние следовых количеств адсорбированных газовых примесей на результаты экспериментов. Делали ли авторы попытку удаления основной части адсорбата, например, отжигом в вакууме/инертной атмосфере? Такая обработка несомненно увеличит и без того значительную трудоемкость экспериментов, но ее имело бы смысл провести в качестве контрольных опытов.

В Главе 3 обсуждаются результаты экспериментального моделирования процессов окислительного метасоматоза. **Следует упомянуть не совсем корректное использование термина «метастабильный графит», так как во многих случаях речь скорее идет про  $sp^2$ -C** (см. замечание 4 выше).

7) В описании рис. 3.13а, г на стр. 92 упомянуты дендриты оливина. Дендриты этого минерала конечно известны, хотя и редко встречаются. Но на приведенных изображениях их наличие совершенно не очевидно.

8) Стр. 102, обсуждение мейджоритового граната. Следует ли из полученных данных вывод о том, что поле стабильности мейджоритового граната распространяется в область (сравнительно) низких давлений?

9) Стр. 115 и 121. Обнаружение включений «алмаз в алмазе». По текстурным соображениям (захваченные алмазы покрыты карбонатной пленкой) можно предположить, что было две генерации этого минерала. Хотелось бы увидеть обсуждение этих событий.

10) Стр. 116. Включения  $CO_2$ -флюида. Для положения рамановских пиков приведены значения, совпадающие со спектром  $CO_2$  при нормальных условиях. Приведенные цифры реальны или просто даны для идентификации? Есть ли барический сдвиг линий и каково остаточное давление во включениях?

11) Стр. 120. Наличие силикатных включений в алмазах из металлических систем отмечался в работах Дорошева и др., 1996, Lang et al., 1995. В упомянутых случаях такие включения явно представляли собой части среды, передающей давление. В некотором смысле аналогичная ситуация могла складываться в использованной в работе схеме ампулы.

12) В свете обнаружения пузырей  $CO_2$ -флюида было бы крайне интересно сделать исследование их реального состава методами масс-спектрометрии и/или спектроскопии. Вполне вероятно, что флюид не является «чистым».

Глава 4 описывает процессы генерации высокожелезистых метасоматических агентов. Данные несомненно важны для современной геохимии. Принципиальных замечаний нет.

К Главе 5, описывающей крайне интересные эксперименты по поведению карбида железа при взаимодействии с метасоматическими агентами, есть не столько замечание, сколько вопрос:

13) Как объяснить столь регулярные структуры распада, изображенные на рис. 5.6б (стр. 168)? Похоже на сверхструктуру. Ясно, что есть кристаллографический контроль ориентации включений, но все же строгая упорядоченность выглядит очень необычной.

14) Общий вопрос по многим главам работы, который можно проиллюстрировать на примере рис. 5.16е: грань октаэдра абсолютно гладкая, грань куба покрыта новым алмазным материалом. Наблюдались ли различия (по толщине, эффективности нуклеации и т.п.) между новообразованными слоями на гранях (111) и (100) затравочных алмазов? Или способ закрепления затравок не позволяет исследовать такие процессы?

К Главам 6-8, содержащим описание экспериментов в сульфид-содержащих системах, изучение формирования вюститита с примесью трехвалентного железа, и общее обсуждение процессов метасоматоза в углеродсодержащей мантии замечаний нет.

Диссертация написана очень грамотным языком и практически не содержит опечаток. Замечание редакторского плана – не следует заменять слово «поглощение» на англицизм «абсорбция» в подписях осей на Мессбауровских и инфракрасных спектрах поглощения.

По мнению рецензента, представленная диссертационная работа «Экспериментальное моделирование метасоматических минералообразующих процессов в углеродсодержащей литосферной мантии» является выдающимся научным достижением мирового уровня в области экспериментального моделирования процессов алмазообразования и мантийного метасоматизма. Таким образом, работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к докторским диссертациям. Ее автор – Баталева Юлия Владиславна – заслуживает присуждения искомой

степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Рекомендую издать представленную диссертационную работу в виде монографии.

Ширяев Андрей Альбертович

Доктор химических наук

Специальности: «Химия твердого тела» 02.00.21 и «Физика конденсированного состояния» 01.04.07

Профессор РАН

Главный научный сотрудник лаборатории

новых физико-химических проблем

Института Физической химии

и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

119071, г. Москва, Ленинский пр. 31, к. 4

Тел. 4959554664, email: shiryaev@phyche.ac.ru

Я, Ширяев Андрей Альбертович, автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

17 января 2022 г.

А.А. Ширяев

*Подпись Ширяева А.А. завершено.  
Зав. кафедрой физ. химии Ширяев А.А.*

