

Отзыв
официального оппонента
на диссертационную работу ЧЕПУРОВА Алексея Анатольевича
«Экспериментальное исследование кристаллизации и преобразования силикатных
и оксидных минералов мантийных парагенезисов, ассоциирующих с алмазом»,
представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических
наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография»

Диссертационная работа А.А. Чепурова посвящена экспериментальному исследованию кристаллизации силикатных и оксидных минералов, типичных для мантийных алмазсодержащих парагенезисов, в том числе совместно с алмазом в металлическом расплаве, а также изучению взаимодействия силикатных минералов с кимберлитовым расплавом. В диссертации рассматривается целый ряд важнейших проблем, связанных с происхождением алмаза и его минеральных ассоциаций, включающий в себя установление роли металлических расплавов в кристаллизации алмазов и связанных с ними силикатных минералов, реконструкцию условий образования высокохромистых гранатов в мантии Земли, процессы эволюции кимберлитовых расплавов в условиях взаимодействия с мантийными ксенокристаллами. В настоящее время в мире проводится не так много экспериментальных исследований, направленных на решение этих проблем, поэтому **актуальность** диссертационной работы А.А. Чепурова не вызывает сомнения.

В основе работы лежат результаты многолетних (1995-2018) экспериментальных исследований автора при высоких давлениях и температурах (2-7 ГПа, 800-2200°C). В работе содержатся материалы по изучению природных и искусственных алмазов, синтезированных гранатов, оливина, пироксенов и шпинели, а также экспериментальные данные по оценке свойств кимберлитовых расплавов. В процессе работы автором были разработаны новые элементы ячеек высокого давления, усовершенствованы приемы подготовки ячеек и проведения экспериментов. При подготовке диссертации были использованы современные методы исследований, включающие в себя оптическую, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопии, микропарниковый химический анализ, видимую-ИК-спектроскопию, рентгенографию и газовую хромато-масс-спектрометрию.

А.А. Чепуровым сформулированы следующие главные задачи работы:

1. Разработка и совершенствование методик проведения экспериментов при высоких давлениях и температурах, а именно: по кристаллизации алмаза и сопутствующих силикатных фаз в силикат-металл-углеродных системах, по кристаллизации и устойчивости граната в модельных системах.
2. Проведение совместной кристаллизации алмаза и силикатных минералов в силикат-металл-углеродных системах при высоких давлениях и температурах.
3. Кристаллизация высокохромистых гранатов в модельных системах при Р-Т условиях, соответствующих верхней мантии Земли.
4. Экспериментальное исследование устойчивости силикатных минералов при взаимодействии с кимберлитовым расплавом при мантийных Р-Т параметрах.
5. НРНТ отжиг алмазов.

6. Выявление особенностей поверхностных микроструктур на кристаллах природного алмаза с использованием атомно-силовой микроскопии.

7. Анализ и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными по природным образцам.

Все задачи сформулированы четко и понятно и находятся в хорошем соответствии с общей логикой проведенных исследований.

Научная новизна и практическая значимость работы также не вызывают сомнений. Получен целый ряд новых результатов, среди которых можно особо выделить установление возможности кристаллизации алмазов в металлических средах совместно с силикатными и оксидными минералами, близкими по составу к одноименным природным фазам, экспериментальные данные по образованию субкальциевых высокочромистых гранатов и новая информация о скорости осаждения ксенокристаллов мантийных минералов в кимберлитовом расплаве. В ходе работы были усовершенствованы и запатентованы технологические приемы, используемые для выращивания и отжига кристаллов алмаза на аппарате высокого давления БАРС, была разработана и запатентована методика травления поверхности алмазов наночастицами железа, нашедшая применение в промышленных технологиях.

В целом, диссертация А.А. Чепурова состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 524 наименований. Объем диссертации составляет 318 страниц, в том числе 106 рисунков и 43 таблицы.

Во **Введении** автор диссертации показывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, характеризует фактический материал и методы исследования, рассматривает научную и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных международных и отечественных конференциях и в публикациях и указывает долю личного вклада в исследования. Далее во Введении формулируются четыре защищаемых положения, которые доказываются в последующих пяти главах:

1. При давлении 5.5 ГПа и температуре 1450 °C в гетерогенной среде, состоящей из расплавов Fe-Ni-C и силикатсодержащего материала основным агентом алмазообразования является Fe-Ni расплав, причем рост монокристаллов алмаза сменяется образованием его расщепленных кристаллов при содержании силикатного вещества более 10 вес.%. Химический состав силикатов и оксидов, кристаллизующихся совместно с алмазом, соответствует минералам мантийных алмазсодержащих парагенезисов.

2. При давлении 5 ГПа и температурах 1100-1300 °C в результате взаимодействия серпентинита и хромита возникают минеральные ассоциации, состоящие из высокомагнезиального оливина, ортопироксена, хромистой шпинели и граната. При этом, в условиях поступления кальция состав граната изменяется в широком диапазоне от самых низкокальциевых (0.3 мас.% CaO) до высококальциевых (20 мас.% CaO) разновидностей, что демонстрирует определяющую роль миграции кальция на кристаллизацию широкого спектра гранатов.

3. При давлении 5 ГПа и температуре 1300°C в системе оливин-ортопироксенхромит-корунд в присутствии водного флюида и до 1.5 вес.% Ca-содержащего субстрата происходит кристаллизация гранатов с содержанием Cr₂O₃ до 14.25 мас.% и CaO не более 3.5 мас.%, сходных по составу с гарцбургитовыми

гранатами из включений в природных алмазах, что демонстрирует принципиальную возможность образования субкальциевых хромистых пиропов мантийных парагенезисов путем метасоматических преобразований гарцбургитов.

4. При давлении 4 ГПа и температурах 1300-1500°С экспериментально установлен ряд устойчивости силикатных минералов перидотитового парагенезиса в кимберлитовом расплаве, а именно оливин >> гранат > ортопироксен > клинопироксен, что указывает на возможный механизм обогащения расплава кремнеземом в мантийных условиях. При этом показана высокая скорость оседания кристаллов силикатных минералов в кимберлитовом расплаве, которая составляет порядка 1 м/час. Преобразование пиропа в пироп-гроссуляровый гранат с высоким содержанием CaO до 24 мас.% служит свидетельством роста природного алмаза с захватом включений субкальциевых гранатов в средах с очень низким содержанием кальция. Ксеногенность монокристаллов алмаза по отношению к кимберлиту подтверждается по данным атомно-силовой микроскопии наноморфологическими признаками растворения поверхности алмазов.

Несмотря на то, что в целом все защищаемые положения можно считать обоснованными, к их формулировке имеется целый ряд замечаний.

Первое и главное замечание связано с излишней конкретизацией Р-Т параметров опытов. Каждое защищаемое положение привязано к определенным сериям опытов, проведенным в очень узких диапазонах условий. Возникает вопрос, а что произойдет, если эти условия изменятся хотя бы незначительно. Если для кандидатской диссертации такого рода формулировки могли бы выглядеть вполне уместно, то докторская работа предусматривает более глубокое обобщение и анализ рассматриваемых процессов в преломлении на природные данные. Вместо узких диапазонов Р-Т условий автору следует оперировать конкретными участками мантии Земли. То же самое касается и составов выбранных для изучения систем – неплохо было привязать их к обобщенным составам мантийных пород.

Второе и третье защищаемые положения очень близки с точки зрения как составов изучаемых систем, так и параметров опытов, поэтому логичнее было бы их объединить.

Еще одно замечание, относящееся не только к защищаемым положениям, но и характеристике фактического материала работы. В самом начале работы делается заявление о более чем 400 индивидуальных опытах в широком диапазоне условий, которые легли в основу работы. Однако при прочтении работы создается впечатление, что за исключением экспериментальных серий, с которыми связано четвертое защищаемое положение, все остальные серии крайне малочисленны. Какие еще эксперименты вошли в эту общую цифру? Насколько подтверждены защищаемые положения результатами экспериментов?

В Главе 1 приведен обзор литературных данных, посвященных фундаментальным основам образования природных алмазов и их минералов-спутников, а также обзор имеющихся в литературе сведений о постrostовой истории мантийных минералов при транспортировке к поверхности Земли кимберлитовым магматизмом. Вполне логичным выглядит разделение этой главы на три части, связанные с тремя крупными блоками рассмотрения

экспериментальных результатов в работе: кристаллизация алмазов в природных условиях и эксперименте, образование субкальциевых хромистых гранатов в мантии Земли и современные взгляды на эволюцию кимберлитовых расплавов. При анализе этой главы видно, что автор неплохо владеет литературным материалом по излагаемым проблемам, однако *несколько смущает избирательность в привлечении литературных источников*. Так, при описании экспериментов по синтезу алмаза автор почему-то очень подробно рассматривает работы 1990-х годов, и совсем мало внимание уделяет более ранним, классическим и, наоборот, более поздним исследованиям. В частности, наиболее значимые исследования группы ИЭМ РАН под руководством Ю.А. Литвина 2000-2010 гг., имеющие прямое отношение к теме диссертации, никак не обсуждаются в этом разделе. Совершенно недопустимо использование таблиц и рисунков на английском языке – в главе 1 доля такого иллюстративного материала весьма значительна!

Глава 2 посвящена характеристике экспериментальных и аналитических методов. В ней приводится подробная характеристика установки БАРС, рассматриваются различные схемы сборки ячеек, ориентированные на решение различных задач, обсуждаются вопросы калибровки и точность определения температуры и давления в экспериментах. Особое внимание уделено рассмотрению использованных в работе аналитических методов. Чувствуется высокая степень компетентности автора в обсуждаемых вопросах. Тем не менее, ряд важных вопросов, напрямую связанных с последующим анализом экспериментальной информации, не нашел отражения в этом разделе. С чем связано использование различных схем сборки ячеек в опытах, проведенных в металл-силикат-углеродной системе и насколько сопоставимы результаты, полученные с использованием различных схем? Какова воспроизводимость результатов экспериментов в этой и других сериях, особенно когда количество опытов невелико?

В Главе 3 приведены результаты экспериментального исследования металл-силикат-углеродных систем, анализ которых позволил автору сформулировать первое защищаемое положение. Значительная часть обсуждения полученных результатов проводится в рамках модели преимущественной кристаллизации алмаза в металлических расплавах. Эта модель уже давно и активно развивается группой, членом которой является докторант (например, [А.И. Чепуров и др., 1997] и целый ряд более поздних работ). Хочется отметить три новых аспекта, которые автор работы внес в развитие этой модели. Во-первых, экспериментально реализована совместная кристаллизация алмаза и силикатных минералов, магнезиальный состав которых оказался весьма близок к составу силикатных включений в природных алмазах. Варьируя стартовый состав силикатных компонентов, автор получил довольно широкий набор силикатных минералов, которые могут быть соотнесены с ультраосновными (богатыми оливином) и основными (гранат-клинопироксеновыми) ассоциациями природных алмазов. Во-вторых, в опытах показано конкретное влияние силикатных компонентов (в случае их большого количества) на морфологические особенности алмазов, вплоть до появления расщепленных кристаллов. В-третьих, в работе, на основе оценки экспериментальных результатов, впервые проведена оценка окислительно-восстановительных условий алмазообразования. По ассоциации высокомагнезиальных силикатов и металлических фаз, автором сделан вывод о

сильно восстановительных условиях. Несмотря на то, что к этому выводу и возможности его приложения к моделям образования природных алмазов пока следует относиться с большой осторожностью, считаю, что докторант развивает очень важный аспект в исследованиях, которые необходимо продолжать. В этой главе мне бы хотелось увидеть дискуссию автора по поводу альтернативных моделей состава среды природного алмазообразования, однако такой элемент в диссертации отсутствует. Есть и некоторые терминологические неточности. И в работе, и в автореферате автор упоминает о получении расплава, по химическому составу близкого к эклогитовому. Что это за расплав? Не лучше ли было о нем писать как о расплаве основного, базальтового состава?

В главе 4 автор обсуждает результаты опытов по синтезу субкальциевых хромистых гранатов и формулирует сразу два защищаемых положения, которые, как было показано выше, очень близки между собой. В первом разделе образование малокальциевых хромистых гранатов моделируется при 5 ГПа и температуре 1100–1300°C взаимодействием серпентинита с хромитом, которое происходит ступенчато, через дегидратацию серпентина с образованием оливина, ортопироксена и воды. Изученная система моделирует протолит с очень высоким отношением Cr/Al, так что кристаллизация высокохромистых гранатов вполне ожидаема. Привлечение второй системы «оливин-ортопироксен-хромит-корунд в присутствии водного флюида и до 1.5 вес.% Ca-содержащего субстрата» вызывает целый ряд вопросов. Причем здесь корунд? Понятно, что добавляя его в стартовый состав, автор пытается насытить систему алюминием, но введение корунда в название системы дает совершенно экзотическую минеральную ассоциацию, не имеющую отношения к природе! Кроме того, не считая корунда и «1.5 вес.% Ca-содержащего субстрата», две изученные системы идентичны. На мой взгляд, результаты проведенных опытов во второй серии не являются свидетельством «принципиальной возможности образования субкальциевых хромистых пиропов мантийных парагенезисов путем метасоматических преобразований гарцбургитов». Заключительный раздел этой главы, посвященный рассмотрению зональности синтезированных в опытах гранатов, представляется весьма интересным и перспективным для дальнейшего изучения.

Глава 5 посвящена подробному обсуждению экспериментальных данных по взаимодействию пиротового граната с кимберлитовым расплавом, особенностям кристаллизации высококальциевого граната, оценкам скоростей осаждения и гравитационному фракционированию силикатных минералов в кимберлитовом расплаве. Сформулировано четвертое защищаемое положение, которое очень хорошо обосновано результатами экспериментов и содержит большой объем важной и интересной информации. Нужно отметить, что, например, данные по различным скоростям оседания кристаллов в зависимости от плотности могут найти неплохое приложение к интерпретации неравномерного распределения мантийных ксенокристаллов в некоторых кимберлитовых трубках. Не менее важны новые данные автора, позволившие ему представить ряд устойчивости мантийных минералов в кимберлитовом расплаве. Данная глава хорошо организована, содержит богатый иллюстративный материал, и поэтому существенных замечаний к ней не имеется.

В целом, следует отметить, что защищаемые положения хорошо обоснованы результатами проведенных автором исследований, а также глубоким

теоретическим анализом литературных данных. По теме диссертационной работы опубликована 31 статья в рецензируемых журналах из перечня ВАК и получено 4 патента на изобретение РФ. Апробация данной работы не вызывает сомнений, так же как и научная квалификация Чепурова А.А. Диссертация соответствует формуле специальности 25.00.05 по следующим пунктам: п.1. Состояния минерального вещества в различных термодинамических и геодинамических условиях; п.3. Физика минералов и современные методы исследования морфологии, внутреннего строения, структурного несовершенства, фазово-химической неоднородности и связанных с ними свойств реальных минералов, изучение их вариаций в зависимости от условий образования и изменения в природных и технологических процессах; п.4. Термодинамика минералов; п.11. Экспериментальная минералогия; п.18. Рентгеноструктурный анализ минералов и синтетических веществ, прецизионные методы анализа распределения электронной плотности в кристаллах.

Большинство сделанных в отзыве замечаний носит дискуссионный и рекомендательный характер и в целом не влияют на общее, весьма неплохое впечатление о работе. Считаю, что диссертационная работа «Экспериментальное исследование кристаллизации и преобразования силикатных и оксидных минералов мантийных парагенезисов, ассоциирующих с алмазом», соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждении ученых степеней», а ее автор, Чепуров Алексей Анатольевич, заслуживает присуждении ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - «минералогия, кристаллография».

Отзыв составил:

Бобров Андрей Викторович – профессор кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент, доктор геолого-минералогических наук; адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, МГУ; тел. +7(495)939-49-29; e-mail: archi@geol.msu.ru

Я, Бобров Андрей Викторович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

03.12.2018

