

Утверждаю

Директор ФГБУН Институт экспериментальной  
минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,  
доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН,  
Сафонов Олег Геннадьевич  
«14» октября 2024 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского Российской академии наук на диссертацию ЛИНА ВЛАДИМИРА ВАЛЕРЬЕВИЧА «Экспериментальное исследование кристаллизации субкальциевого хромистого пиропа, содержащего редкоземельные элементы», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Одной из наиболее острых проблем современной петрологии и геохимии является проблема генезиса природного алмаза и его кристаллизации в парагенезисе с сингенетическими минералами. Особый интерес вызывает генезис так называемого субкальциевого богатого хромом пиропа – одного из важнейших и надежных индикаторов алмазоносности кимберлитовых трубок. Существующие на сегодняшний день модели образования такого граната указывают на его генетическую связь с не только с деплетированными перидотитами верхней мантии Земли, но и с процессами алмазообразования. Одной из уникальных особенностей химического состава такого граната является распределение РЭ, предполагающее возможную роль метасоматических процессов (Griffin et al., 2002; Похilenko и др., 2015). Определяющее значение для выявления физико-химических условий генезиса субкальциевых хромистых гранатов, имеют эксперименты по их синтезу. Этим определяется актуальность экспериментальных исследований, представленных в диссертации В.В. Лина. Их целью является изучение кристаллизации субкальциевого хромистого пиропа в системе гарцбургитового состава, содержащей РЭ.

Основу диссертации составляют результаты 50 экспериментов, проведенных В. В. Лином в ИГМ СО РАН в период 2018 - 2023 годов на беспрессовом аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС), а также аналитические исследования продуктов экспериментов и их физико-химическая интерпретация. В работе использованы разнообразные аналитические методы: микрозондовый анализ, оптическая и электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Это отражает комплексность исследования, необходимая для кандидатской диссертации.

Среди результатов диссертационной работы следующие выводы составляют ее новизну:

1. При Р-Т параметрах, соответствующих верхней мантии, осуществлена кристаллизация субкальциевого хромистого пиропа в ультраосновной системе в присутствии 0.5 и 1.5 мас. % карбонатового расплава, являющегося источником Ca и РЗЭ, и показано, что содержание легких РЗЭ в гранате близко к таковому в природных гранатах из алмазоносных перидотитов.
2. Продемонстрирована возможность вхождения значительных количеств РЗЭ (до 7 мас. %) в структуру субкальциевого хромистого пиропа.
3. Показана реализация менцеритовой схемы замещения РЗЭ катионов в структуре хромистого пиропа с вытеснением РЗЭ двухвалентных катионов с позиции с координацией 8 в октаэдрическую позицию вместо трехвалентных катионов.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что установленные закономерности помогут разобраться с особенностями образования субкальциевого хромистого пиропа, являющегося постоянным минералом-индикатором при поисковых работах новых кимберлитовых трубок, что может способствовать совершенствованию критериев оценки алмазоносности кимберлитов. Данные, приведенные в диссертации, могут использоваться в учебных курсах петрологии, минералогии и геохимии, экспериментальной петрологии и минералогии, роста кристаллов, физической химии, материаловедения.

Диссертация объемом 137 страниц состоит из Введения, пяти глав, Заключения. Диссертация содержит 40 рисунков и 13 таблиц, а список литературы включает 262 наименования, которые отражают научную эрудицию автора диссертации.

В Введении приведены общие необходимые сведения об актуальности, новизне и практической значимости работы, объектах, задачах и целях исследования, фактическом материале, личном вкладе автора в работу и о публикациях автора по теме диссертации. Автор формулирует цель работы как «кристаллизация субкальциевого высокохромистого пиропа в модельной системе гарцбургитового состава в присутствии редкоземельных элементов». На наш взгляд, в данной формулировке цель обозначена слишком узко и больше выглядит как одна из задач исследования.

В этом разделе приведены три защищаемых положения, которые, в целом, отражают основные результаты диссертационной работы. Однако мы считаем, что формулировки защищаемых положений не вполне удовлетворительны.

1. В *первом и втором защищаемых положениях* отражены экспериментальные факты, которые сами по себе не нуждаются в защите, например, что гранат кристаллизуется и в нем зафиксировано до 7 мас. % РЗЭ. Первое защищаемое положение было бы уникальным, если бы оно утверждало, что предложен новый механизм образования субкальциевых хромистых пиропов, реализация которого возможна в природных мантийных обстановках. Ультравысокие содержания РЗЭ в гранате также не удивительны, учитывая состав системы с высокими концентрациями РЗЭ, взятой для этой цели в работе.

2. Единственным положением, которое действительно требовало бы защиты, по нашему мнению, является *третье положение* об изоморфной схеме вхождения РЗЭ в структуру граната. Однако из дальнейшего изложения понятно, что предлагаемая схема изоморфизма уже неоднократно рассматривалась в литературе. Что же тогда защищается в данной работе?

В Главе 1 приведен обзор данных о минеральных ассоциациях верхней мантии и гипотезах, предлагаемых для объяснения присутствия в этих ассоциациях субкальциевого хромистого граната. Автор проанализировал существующие гипотезы происхождения таких гранатов, сравнил их и резюмировал, что имеет место генетическая связь этих гранатов с деплетированными перидотитовыми породами верхней мантии, богатыми хромом, которые многократно подвергались влиянию метасоматических флюидов, участвующих также в алмазообразовании. В главе проведен краткий обзор предшествующих экспериментальных исследований, касающихся темы диссертации, и анализ их результатов. В целом эта глава раскрывает научную эрудицию автора диссертации. Однако в этой главе присутствуют отдельные довольно обширные части текста, которые, по нашему мнению, не соответствуют тематике и научным целям диссертации. Примерами могут служить параграфы на стр. 11-12 и стр. 19-21, в котором изложены «школьные» сведения о гранате и редкоземельных элементах, на стр. 27-29, где приведены общие «историографические» геохимические сведения и размышления о важности эксперимента. Они лишь увеличивают объем текста, не внося вклада в раскрытие проблематики и задач исследования. Мы согласны, что текст диссертации не должен быть написан «сухим» языком, но и перебирать с лишней информацией также не следует.

В Главе 2 автор описывает примененные методы экспериментальных и аналитических исследований, проведенных в ИГМ СО РАН. Отметим, что приведенные три схемы сбора ячеек на стр. 43-44 принципиально не отличаются друг от друга, и в работе вполне можно было бы оставить лишь одну схему.

Выбор состава системы для экспериментов – смеси серпентина-антигорита, хромита, корунда и природного карбонатита, вызывает много вопросов. По-видимому, использовался просто набор необходимых для образования граната компонентов, который с тем же успехом, мог бы быть заменен смесью синтетических MgO, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что неоднократно делалось в экспериментальных исследованиях систем с хромсодержащими гранатами. Судя по описанию на стр. 45-46, стратегия выбора системы была такова: раз из смеси серпентина и хромита гранат не получается из-за малого количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то надо в нее поместить корунд. Автор ссылается на работу своего научного руководителя А.А. Чепурова (Chepurov et al., 2016), отмечая, что при «заметном дефиците Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гранат практически не образуется» (стр. 46). Однако в этой работе (а также в статье Чепуров и др., 2013) показано, что субкальциевый, достаточно богатый Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гранат образуется при реакции серпентина со шпинелью с относительно низкой хромистостью. Почему же такая шпинель не была использована? То, что гранат не образуется в

присутствии шпинели, обогащенной  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , очевидно, связано с давлением, поскольку растворимость кноррингитовой составляющей в пиропе увеличивается как с температурой, так и с давлением. Возможно, для лучшего образования богатого хромом граната нужны эксперименты при большем давлении. Таким образом, по нашему мнению, добавка корунда в систему для увеличения валового количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ней не аргументирована, и не ясно, как эту добавку сопоставить с составом природных систем. Судя по схемам сборки ячеек на стр. 43-44, хромит и корунд добавлялись в порошок серпентина как отдельные зерна. Но почему не использовались гомогенные, хорошо перетертые смеси серпентина, хромита и корунда? Остается также не ясным, почему при разложении серпентина появляется «флюид С-О-Н» (стр. 46)? Лишь на стр. 71 указано, что такой флюид появляется «на начальной стадии эксперимента при разложении серпентина» и смешении «с продуктами разложения карбонатита, а также взаимодействия с графитом внешней капсулы». Но что это за флюид:  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4$ ? На стр. 74 говорится, что «предварительный анализ флюида указывает на присутствие в нем восстановленных компонентов». Как производился «предварительный анализ флюида»? Об этом не сказано ни в описании методики, ни в описании результатов. Этот состав можно было бы рассчитать, учитывая равновесие с графитом.

В Главе 3 приведены результаты экспериментов по синтезу субкальциевых хромсодержащих гранатов. Диссертанту удалось осуществить кристаллизацию высокохромистого субкальциевого пиропа, по составу очень близкого к природным гранатам, ассоциирующим с алмазом, совместно с минералами, состав которых близок к минералам природных дунитов и гарцбургитов. К этой главе возникли следующие замечания. Из таблицы 3.1, в которой приведены условия проведения и результаты экспериментов, не понятно, чем отличаются между собой эксперименты 1, 2, 3, 4, 9, 10, а также 5, 6, 7. В чем принципиальный смысл проведения 10 экспериментов с одинаковыми исходными составами, условиями и продуктами (как выясняется на стр. 57 и составы фаз близки)? С какой цельюарьировали содержанием карбонатита в пределах 1 мас. %? В данном случае следовало бы перенести информацию из таблицы в текст, который можно представить так: «Проведены эксперименты со смесями серпентин+хромит+корунд, содержащими 0.5 и 1.5 мас. % карбонатита, и в продуктах всех экспериментов выявлены одинаковые ассоциации фаз». Почти страница будет освобождена! С какой целью автор приводит несколько однотипных иллюстраций рис. 3.1 - 3.3, 3.4 – 3.9, каждая из которых занимает по полстраницы?

При описании результатов экспериментов автор не характеризует продукты преобразования карбонатита, размещенного в виде слоя в исходной системе. Лишь на стр. 71 автор упоминает, что «плавления образца в экспериментах не происходило» и «карбонатит разлагался с выделением углекислоты». Что же оставалось на месте карбонатитового прослоя и каковы доказательства того, что он не плавился? При достаточно высокой температуре ( $1300^\circ\text{C}$ ),

и обилии воды, выделяющейся при разложении серпентина, плавление вполне возможно. На рис. 3.5 – 3.7 хорошо различимы дендритные агрегаты, которые могут быть интерпретированы как продукты закалки карбонатно-силикатного расплава.

В разделе 3.2 автор описывает зональность зерен граната в образцах после экспериментов. Появление таких чрезвычайно гетерогенных продуктов не удивительно в продуктах экспериментов, где изначально составляющие (кристаллы хромита и корунда) распределены очень неравномерно по реакционному объему в серпентинитовой матрице, а слой порошка карбонатита находится вне. В этом случае очевидно, что реакции образования бедного Ca граната начинались в контактах серпентина с хромитом/корундом пока карбонатитовый расплав еще не успел просочиться в образец и продолжаются с образованием высоко-Ca граната, когда этот расплав все-таки смог проникнуть в образец. Резкая зональность зерен свидетельствует о значительной степени неравновесности продуктов. Вывод автора о том, что «наблюдаем кристаллизацию одновременно двух типов граната в одном эксперименте» (стр. 65) не верен. Речь идет не об одновременной, а о последовательной кристаллизации гранатов различного состава. Никакого «перемещения» Cr и Al неким «С-О-Н флюидом» не было. Это подтверждается постоянством содержаний  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в отдельных зернах граната (см. табл. 3.4 и рис. 3.12), а вариации содержаний этих компонентов от одного зерна граната к другому – это результат изначально неоднородного распределения хромита и корунда. Варьировал лишь Ca из-за неравномерного проникновения карбонатного расплава.

В разделе 3.3 особенности распределения РЗЭ в синтезированных гранатах. Автор описывает зональность отдельных зерен по содержанию РЗЭ. На стр. 70 он утверждает, что «содержание всех РЗЭ увеличивается от центра к краю зерен». Однако сопоставление фотографии 3.13, таблицы 3.5 и рис. 3.14 не позволяет убедиться в этом, поскольку не ясно, где располагаются центр и край зерна. Центр представленного ядра, по-видимому, сполирован и не попал на фото. Из рис. 3.14 ясно, что левый край зерна – внешняя зона, а где центр – непонятно.

На рис. 3.15 и 3.16 автор пытается сравнивать спектры РЗЭ синтезированных гранатов со спектрами гранатов, синтезированных в равновесии с различными расплавами, а также с характерными спектрами природных гранатов лерцолитового и гарцбургитового парагенезисов. Ни одно, ни другое сравнение не оказалось успешными: спектры РЗЭ синтезированных гранатов резко отличаются (прежде всего намного более высоким отношением тяжелых и легких РЗЭ) как от экспериментальных, так и от природных примеров. Совпадают лишь участки спектров легких РЗЭ между синтезированными гранатами и природными гранатами лерцолитового парагенезиса, что и отмечает автор. Однако это совпадение нельзя считать важным выводом работы (а он составляет часть первого защищаемого положения), поскольку целью работы был синтез гранатов, близких по составу к гранатам гарцбургитовых ассоциаций, а как раз с характерным «синусоидальным» спектром гарцбургитовых гранатов совпадения совсем нет. Так что

выявленное совпадение можно считать лишь случайным, и его дальнейшее обсуждение не является принципиальным. Тем не менее, автор утверждает, что «полученные результаты дают хороший задел для проведения дальнейших опытов в сложных РЭ-содержащих системах, учитывая различные геологические модели» (стр. 76). В чем он заключается?

В Главе 4 приводятся результаты опытов по кристаллизации субкальциевых хромистых гранатов с высокими концентрациями РЭ. Из введения в эту главу не понятно, почему автор отдельно рассматривает сначала вхождение Sm в гранат, а потом вхождения «широкого набора РЭ», который также включает Sm. Не ясна цель исследования - «изучение внутренней структуры полученных образцов» (стр. 80). С какой целью проводились эксперименты с Sm «в небольших концентрациях» и «в больших концентрациях» (стр. 82). Возможно автор хотел определить предел концентрации Sm в гранате (только не понятно, для чего?). Автор приходит к выводу, что «количество самария в гранате неоднозначно зависит от его хромистости». Делать такой вывод на основе рис. 4.3 нельзя. Зависимость возможно есть, но точек для такого вывода крайне недостаточно.

В Главе 5 обсуждается схема вхождения РЭ в структуру граната. Автор приходит к выводу о реализации в синтезированных гранатах, богатых РЭ, так называемой менцеритовой схемы изоморфизма, по которой РЭ размещаются в додекаэдрической позиции структуры граната с одновременным вытеснением части двухвалентных катионов (прежде всего, Mg и Fe) в октаэдрическую позицию. Эта глава на удивление чрезвычайно короткая, всего 9 страниц, из которых 4 страницы занимают таблицы анализов, а 3 – «предыстория вопроса» (которой место в начале работы). В качестве доказательства реализации указанной схемы изоморфизма автор приводит лишь отрицательную корреляцию суммы ф.е. Al+Cr+Ti с суммой ф.е. РЭ (рис. 5.1). По нашему мнению, эта корреляция никак не отражает менцеритовую схему, поскольку подразумевает, что РЭ размещаются в позиции VI вместо трехвалентных катионов. Для демонстрации этой схемы изоморфизма нужны, по крайней мере, диаграммы, вовлекающие двухвалентные катионы, но в работе их нет. В главе (да и вообще, в работе) отсутствует упоминание метода пересчета формул граната (кислородный или катионный метод), не оценивается содержание  $\text{Fe}^{3+}$  (если его нет, то это надо продемонстрировать), отсутствуют пересчеты состава граната на миналы, не принимается во внимание возможное присутствие мэйджоритовой составляющей (во всех приведенных формулах есть избыток Si по отношению к 3 ф.е.). Все это указывает на недостаточный профессионализм автора в написании главы, которая посвящена кристаллохимическим проблемам, и вызывает сомнения в доказанности выводов, которые составляют третье защищаемое положение.

В Заключении автор суммирует главные выводы работы. Они соответствуют информации, приведенной в предыдущих главах работы, и отражают защищаемые положения диссертации.

Перечисленные в отзыве замечания не являются препятствием к защите работы на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Тематика, затронутая в работе, актуальна, выводы и результаты в целом обоснованы и перспективны для дальнейшего развития. Результаты исследований опубликованы в семи статьях, рекомендуемых ВАК РФ, в том числе четырех статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в ядре РИНЦ и системами Web of Science и Scopus. Исследования в разные годы осуществлялись в рамках тем НИР ИГМ СО РАН и гранта РНФ. Автор диссертации является соавтором патента на изобретение. Представленное количество публикаций в целом достаточно для защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Однако среди соавторов в приведенных публикациях в ведущих российских и международных журналах автор диссертации фигурирует обычно последним, что вызывает вопрос о его научной роли в этих публикациях. Одна из приведенных публикаций (Bogdanov et al., 2018) не относится к тематике диссертационной работы и поэтому не ясно, зачем она размещена в списке публикаций в автореферате. В автореферате приведены ссылки лишь на тезисы на Всероссийском семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВСЭМПГ). По нашему мнению, аprobация результатов исследования только на одном научном мероприятии не достаточна для уровня диссертационной работы.

Текст автореферата полностью отражает содержание всей диссертационной работы. Диссертация «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ПИРОПА, СОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ», представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых отвечает требованиям, предъявляемым к подобным квалификационным работам. Результаты работы соответствуют пунктам 1 и 4 паспорта указанной научной специальности. Автор диссертации, **Лин Владимир Валерьевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Обсуждение диссертации состоялось на заседании лаборатории мантии ИЭМ РАН, направление научно-исследовательской деятельности которой соответствуют тематике диссертации. Отзыв организации на диссертацию В.В. Лина «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ПИРОПА, СОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ» заслушан и утвержден в качестве официального на заседании Ученого Совета ФГБУН Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН) № 7 от 14 октября 2024 г.

Ученый секретарь ИЭМ РАН,  
кандидат геолого-минералогических наук

Подпись Ковальской Т.Н. заверяю.

## Составители отзыва:

Директор ИЭМ РАН,  
доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН,  
Сафонов Олег Геннадьевич

Старший научный сотрудник Лаборатории мантии ИЭМ РАН,  
кандидат геолого-минералогических наук,  
Кузюра Анастасия Витальевна

Подписи авторов отзыва, Сафонова О.Г. и Кузюры А.В. заверяю.

## **Сведения о ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН

Почтовый адрес: 142432 г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4.

тел. 8(496)5244425

e-mail: iem direct@iem.ac.ru

официальный сайт <http://wwwием.ру>

наук

Т.Н. Ковальская



H,  Clegg

О.Г. Сафонов

A. D. K. S. Jayaratne

А.В. Кузюра

зеб. калмыцким  
и зеб. даан. языком  
(E. I. МХО-ССР по Сая)

