

**Отзыв официального оппонента**  
**на диссертацию Новоселова Ивана Дмитриевича «Образование гранатов в реакциях декарбонатизации и их взаимодействие с CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюидами при Р,Т-параметрах литосферной мантии», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.**

Одной из важнейших задач в геологии является исследование роли CO<sub>2</sub>-флюидов и карбонатов в мантийных процессах, таких как фазообразование (в том числе, кристаллизация алмазов) и формирование различных по составу глубинных магм. Декарбонатизация является одним из флюидогенерирующих процессов, реализующихся при субдукции океанической литосферы. Взаимодействие CO<sub>2</sub>-флюидов с мантийными силикатами может приводить к образованию карбонатных расплавов. Метасоматоз является одним из механизмов возникновения геохимической гетерогенности в мантии, а CO<sub>2</sub>-флюиды и карбонатные расплавы являются активными метасоматическими агентами. Кроме того, знание параметров стабильности подвижных и неподвижных фаз углерода в мантии необходимо для понимания глубинного цикла углерода. Одним из главных инструментов реконструкции процессов фазообразования в мантии с участием CO<sub>2</sub>-флюидов и карбонатов является экспериментальное моделирование при высоких температурах и давлениях. Процессы декарбонатизации и реакции CO<sub>2</sub>-флюидов и карбонатов с мантийными силикатами систематически не достаточно изучены. Это определяет актуальность избранной темы работы Новоселова Ивана Дмитриевича, направленной на детальное экспериментальное исследование реакций декарбонатизации с участием различных по составу карбонатов с образованием граната, и реакционных взаимодействий гранатов с CO<sub>2</sub>-флюидами при Р,Т-параметрах литосферной мантии Земли.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, а также их достоверность являются высокими. Основу работы составляют результаты 50 длительных экспериментов при высоких Р,Т-параметрах, проведенных на многопуансонных аппаратах типа «БАРС». Продукты экспериментов изучены с использованием комплекса аналитических методов, таких как сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной спектроскопией, рентгеноспектральный микроанализ, КР-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрия и атомная абсорбция. Следует отметить, что особое внимание в работе уделено методическим аспектам, направленным на поддержание стабильного состава флюида в экспериментах.

Основные научные положения диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых высокорейтинговых журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемых в международных библиографических базах данных Scopus и WoS (в том числе в изданиях, входящих в первый и второй квартили). Результаты докладывались на 5 международных и всероссийских конференциях.

Научной новизной работы является следующие:

- 1) Впервые проведено систематическое изучение и определены Р,Т-параметры реакций декарбонатизации широкого спектра карбонатов (родохрозита, магнезита, магнезиосидерита, смеси сидерита и магнезита в пропорции 1:1, анкерита, доломита, а также карбонатов более сложного состава);

2) Впервые экспериментально установлены индикаторные характеристики гранатов, подвергшихся модельному метасоматическому воздействию  $\text{CO}_2$ - и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -флюидов при Р,Т-параметрах литосферной мантии;

3) Определены граничные условия кристаллизации алмаза и метастабильного графита в системах гранат- $\text{CO}_2$ -С и гранат- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -С, а также скорости роста алмаза в зависимости от температуры.

Диссертация объемом 214 страниц включает введение, 7 глав, заключение, и сопровождается 116 иллюстрациями и 33 таблицами. Список литературы состоит из 289 наименований.

*Введение* включает стандартную информацию, в которой в полной мере отражены актуальность работы, фактический материал, цели и задачи исследования, новизна и практическая значимость полученных результатов, а также приведены сформулированные защищаемые положения. Единственным замечанием является то, что в тексте не раскрыт личный вклад автора в проведение экспериментов и аналитические исследования.

*Первая глава* является литературным обзором. В ней приводится обзор современных представлений о составе и строении мантии Земли и основных мантийных фазообразующих процессах. Отдельные разделы посвящены мантийным углеродсодержащим фазам и метасоматическим процессам с участием  $\text{CO}_2$ -содержащих флюидов. В целом, дается необходимый объем информации, раскрывающий состояние изученности проблемы по выбранной тематике, и позволяющий читателю понимать интерпретацию результатов исследования.

Во *второй главе* дается подробное описание методики эксперимента, обосновывается выбор исходных веществ и их смесей, материала и схем компоновки ячеек высокого давления и ампул с реакционным объемом. В частности, приводятся основания для выбора гематитового контейнера с целью поддержания предельно низких концентраций воды в платиновых ампулах в экспериментах с безводными системами. Детально охарактеризованы методы исследования и последовательность изучения экспериментальных образцов. В целом, глава очень хорошо организована и содержит необходимые иллюстрации и таблицы. Возникли лишь некоторые вопросы.

1) Метод масс-спектрометрии использовался для исследования состав флюидной фазы после экспериментов. В описании алгоритма пробоподготовки образцов не описан этап, на котором производилось прокалывание ампулы. Это были те же ампулы, которые далее использовались для изучения твердых фаз? Или это были дублирующие эксперименты? Насколько деформировались ампулы при прокалывании и насколько это критично для дальнейших исследований?

2) На рис. 2.6 для общей информации можно было привести положение линии буфера WM, так как это обсуждается в тексте. Что обозначает пунктирная линия С +  $\text{H}_2\text{O}$ ?

3) В экспериментах в системах гранат- $\text{CO}_2$ -С и гранат- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -С использовалась внутренняя графитовая капсула. Это позволило избежать потери железа из реакционного объема в платиновую ампулу, а также контролировать фугитивность кислорода внутри ампулы на уровне выше буфера ССО. Почему автор отказался от идеи использования внутренней графитовой капсулы при проведении серии экспериментов по декарбонизации? В этих экспериментах, где использовались железистые карбонаты, автор также мог столкнуться с потерей железа в реакционном объеме, особенно где состав стартовой смеси содержал 24.6 масс.% FeO.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования реакций декарбонатизации, сопровождающихся формированием гранатов. Эксперименты выполнены с использованием карбонатов 9 различных составов: родохрозита, магнезита, магнезиосидерита, смеси сидерита и магнезита в пропорции 1:1, доломита, анкерита, кальцита, а также карбонатов ECI и ECII, отвечающих катионному составу гранатов из модельных эклогитов I и II типа. Установлено, что карбонаты Mg, Fe, Ca, Mn претерпевают декарбонатацию в диапазонах температур 875-1100 °C (3,0 ГПа), 1075-1300 °C (6,3 ГПа) и 1200-1500 °C (7,5 ГПа). Показано, что повышение в гранате содержания альмандинового компонента расширяет поле его стабильности в присутствии CO<sub>2</sub>-флюида в область более низких температур, а гроссулярового – напротив, сужает. Как данная глава, так и главы 4-6, демонстрирующие результаты экспериментов, содержат достаточный объем фактического материала, хорошо проиллюстрированы и сопровождаются необходимыми таблицами.

Имеются замечания к данной главе:

1) На рисунках автор пишет – РЭМ фотографии. При этом используются как изображения в обратно-рассеянных электронах, так и во вторичных. Следовало это указать.

2) Для системы CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> количество поставленных экспериментов недостаточно для однозначного проведения положения линии декарбонатации. В тексте следовало привести больше оснований, почему линия проведена именно так.

3) Автор пишет, что в данной главе представлены результаты экспериментального исследования реакций декарбонатации по схеме: 3(Mg,Fe,Ca,Mn)CO<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3SiO<sub>2</sub> = (Mg,Fe,Ca,Mn)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> + 3CO<sub>2</sub>. Однако на рисунках линия реакция декарбонатации выглядит как: Карбонат + Коэсит + Кианит = Гранат + CO<sub>2</sub>. Применительно к природным составам, вероятно, такая реакции и имеет место быть. В эксперименте есть промежуточная реакция коэсита с корундом с образованием кианита, которая не протекает до конца из-за длительности экспериментов. Вероятно, более приближенным к природным объектам было бы использование смеси кианита с коэситом в экспериментах. Хорошим дополнением было бы, если бы автор по тексту привел примеры – в каком типе протолита могли бы происходить такие реакции с участием коэсита и кианита.

В четвертой главе изложены результаты экспериментов по взаимодействию гранатов эклогитового и лерцолитового парагенезисов с углекислым флюидом при давлении 6,3 ГПа в интервале 950-1550 °C. Экспериментально установлены две схемы взаимодействия гранатов с CO<sub>2</sub>-флюидом. Первая схема включает частичное растворение, карбонатацию и перекристаллизацию гранатов в CO<sub>2</sub>-флюиде в интервале температур 950-1250 °C, при этом формируются коэсит, кианит и карбонат. Перекристаллизованный гранат обогащается гроссуляровым компонентом относительно исходного. В температурном диапазоне 1350-1550 °C взаимодействие гранатов с CO<sub>2</sub>-флюидом реализуется по схеме Grt<sub>1</sub> + CO<sub>2</sub> = Флюид + Grt<sub>2</sub>, при этом содержание гроссулярового компонента в перекристаллизованном гранате снижается. Установленные тренды изменения состава перекристаллизованных гранатов, можно рассматривать как индикаторные характеристики их взаимодействия с CO<sub>2</sub>-флюидом. Данные тренды заключаются в увеличении содержания гроссулярового компонента в диапазоне температур 950-1250 °C и снижении в интервале 1350-1550 °C. Также в качестве таких характеристик можно назвать наличие включений в гранате, содержащих карбонаты, кианит, коэсит и CO<sub>2</sub>.

В пятой главе приведены результаты серии экспериментов по взаимодействию гранатов эклогитового и лерцолитового парагенезисов с водно-углекислым флюидом при давлении 6,3 ГПа в интервале температур 950-1550 °С. Установлено, что при взаимодействии гранатов мантийных парагенезисов с водно-углекислым флюидом происходят их частичное плавление, растворение, перекристаллизация и карбонатизация, формируются кианит, коэсит, магнезиальный карбонат, корунд-эсколаитовый твёрдый раствор и карбонатно-силикатный расплав. Характерными признаками перекристаллизованных гранатов являются включения карбонатов, CO<sub>2</sub> и корунд-эсколаитового твёрдого раствора, а также специфическая зональность по кальцию и магнию. Тренды изменения составов перекристаллизованных гранатов в зависимости от температуры заключаются в увеличении содержания гроссулярового компонента при T = 950 °С, и в его уменьшении – при T ≥ 1050 °С (P = 6,3 ГПа).

Имеется общее замечание к главам 4 и 5. Автор предполагает использовать ассоциацию минералов, полученою в экспериментах, как признаки метасоматических изменений в гранатах. Для перidotитов, такие минералы, как корунд, кианит, коэсит и эсколаит являются не характерными. Существуют ли примеры находок перidotитов с такой ассоциацией минералов? В главе 7 автор отмечает, что эсколаит описан в ксенолитах гроспидитов (эти породы состоят из гроссулярового граната, пироксена и кианита). С учетом того, что в экспериментах увеличивается доля гроссулярового компонента в гранате, возможно ли применить данные, полученные, автором как обоснование модели образования гроспидитов при метасоматозе CO<sub>2</sub>-флюидом?

В шестой главе рассматриваются особенности кристаллизации фаз элементарного углерода в экспериментах по взаимодействию гранатов с H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюидами. Дано детальное описание морфологии затравочных кристаллов алмаза, полученных в системах гранат-CO<sub>2</sub>-C и гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C. Приводятся скорости роста алмаза на затравках для каждой системы. Установлено, что устойчивой формой роста алмаза для обеих систем является октаэдр. Средой кристаллизации в системе гранат-CO<sub>2</sub>-C является CO<sub>2</sub>-флюид с растворёнными компонентами, а в системе гранат-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-C – карбонатно-силикатный расплав. Установлено, что при давлении 6,3 ГПа кристаллизация метастабильного графита осуществляется в диапазоне температур 950-1550 °С. Использование этих данных позволило автору в главе 7 сделать вывод, что совместное нахождение графита и алмаза в природных образцах способно являться следствием кристаллизации графита как метастабильной фазы.

Седьмая глава является обобщающей. В ней обсуждаются основные закономерности, установленные в экспериментах, проведенных автором, и выполнено их сопоставление с результатами предыдущих экспериментальных работ и исследований природных объектов, а также с существующими представлениями о фазообразовании в мантии Земли, включая кристаллизацию алмаза и метастабильного графита.

В заключении представлены обобщенные выводы, сделанные по результатам работы, и которые были использованы для обоснования защищаемых положений.

Суммируя обзор работы, следует отметить, что автором получен большой объем новых данных, проведена их грамотная интерпретация. Результаты работы могут быть использованы другими исследователями для построения различных мантийных петрологических моделей, в частности, при интерпретации данных полученных в ходе изучения природных образцов. Высказанные замечание не оказывают критического влияния на общий высокий уровень работы и не препятствуют ее защите.

Работа Новоселова Ивана Дмитриевича «Образование гранатов в реакциях декарбонатизации и их взаимодействие с CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-флюидаами при P,T-параметрах литосферной мантии», представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, в том числе соответствует пп. 9-14 раздела II Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 25.01.2024). Автореферат отражает основные положения диссертации. Считаю, что Новоселов Иван Дмитриевич заслуживает искомой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Шарыгин Игорь Сергеевич

Кандидат геолого-минералогических наук.

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией

ФГБУН Институт земной коры Сибирского отделения Российской Академии наук

Лаборатория петрологии, геохимии и рудогенеза

Почтовый адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128

E-mail: isharygin@crust.irk.ru

Телефон: р.т. 8(3952)423454

Я, Шарыгин Игорь Сергеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

01 октября 2024 г.

Шарыгин Игорь Сергеевич

