

Утверждаю

Директор ФГБУН Институт экспериментальной
минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН,
Сафонов Олег Геннадьевич

«16» сентября 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации **Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского Российской академии наук на диссертацию НОВОСЕЛОВА ИВАНА ДМИТРИЕВИЧА «ОБРАЗОВАНИЕ ГРАНАТОВ В РЕАКЦИЯХ ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С CO₂-H₂O-ФЛЮИДАМИ ПРИ P,T-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 наиболее актуальных проблем современной петрологии и геохимии является поведение CO₂ и карбонатных компонентов при мантийном магмообразовании и метасоматозе. Эта тематика тесно связана с более общей проблемой глобального цикла углерода в глубинных оболочках Земли. Петрологические и геохимические данные, подкрепленные экспериментальными исследованиями, показывают, что широкий спектр процессов в мантии, в том числе образование разнообразных по составу магм и алмазообразование, тесно связан с участием в этих процессах CO₂ и карбонатных компонентов. Карбонаты непосредственно служат источником CO₂ для глубинных флюидов, мигрирующих из мантии в кору. Однако фазовые соотношения карбонатов и силикатов в условиях мантии Земли изучены недостаточно. Поэтому актуальность проблемы фазовых соотношений карбонатов и силикатов в условиях мантии не вызывает никакого сомнения. Эта тематика находится на передовых рубежах петрологии и геохимии мантии Земли. Тем самым определяется **актуальность работы И.Д. Новоселова**, состоящей в необходимости систематического экспериментального исследования закономерностей минералообразующих процессов с участием CO₂ в петрогенезе в литосферной мантии, в том числе, сопряженных с образованием алмаза.

Основу диссертации составляют результаты 50 экспериментов, проведенных И.Д. Новоселовым в ИГМ СО РАН на беспрессовом аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС), а также аналитические исследования продуктов этих экспериментов и их физико-

химическая интерпретация. В работе использованы разнообразные аналитические методы: микронзондовый и рентгенофазовый анализ, оптическая и электронная микроскопия, КР-спектроскопия, масс-спектрометрия для определения состава флюидной фазы в продуктах экспериментов, атомная абсорбция. Применение различных методов отражает комплексность исследования, необходимая для кандидатской диссертации.

Среди результатов диссертационной работы следующие выводы составляют ее **новизну**:

1. определены P-T параметры реакций разложения родохрозита, магнезита, магнезиосидерита, анкерита, доломита, а также их смесей и твердых растворов;
2. экспериментально установлены индикаторные характеристики гранатов, подвергшихся воздействию флюидов CO₂- и H₂O-CO₂ при P-T параметрах литосферной мантии;
3. выявлены граничные условия кристаллизации алмаза и метастабильного графита в системах гранат-CO₂-C и гранат-H₂O-CO₂-C, а также скорости роста алмаза в этих системах в зависимости от температуры.

Практическая значимость работы заключается в том, что установленные закономерности изменения состава граната могут применяться как маркеры воздействия флюидов CO₂ и H₂O-CO₂ на глубинные породы и использоваться при построении моделей мантийного метасоматоза, которые, в свою очередь, важны для обоснования критериев для поиска месторождений алмаза. Данные, приведенные в диссертации, могут использоваться в учебных курсах петрологии, минералогии и геохимии, экспериментальной петрологии и минералогии, роста кристаллов, физической химии, материаловедения.

Диссертация объемом 214 страниц состоит из Введения, семи глав с выводами по каждой из них, Заключения. Она содержит 116 рисунков и 33 таблицы, а список литературы включает 289 наименований, которые в полной мере отражают научную эрудицию автора диссертации.

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

1. В *первом защищаемом положении* автор смешивает установленные эффекты состава и давления на реакции разложения карбонатов с образованием граната. При каждом значении давления проявляется «композиционная» закономерность увеличения температуры в ряду Mn-Fe-Mg-Ca при том, что температура также увеличивается с давлением в каждой отдельной системе. Поэтому указанный интервал «от 875 до 1500°C» не отражает ни композиционную зависимость при одном давлении, ни барическую зависимость в каждой системе. Установленная «композиционная» зависимость температуры образования граната из карбоната хорошо известна для любых групп минералов: марганцевые минералы всегда наименее стабильны по температуре, чем их железистые аналоги, которые, в свою очередь, менее стабильны чем, магнезиальные и кальциевые аналоги. В чем же новизна? Второе утверждение в первом защищаемом положении

не относится к «карбонатизации» граната, т.е. реакции граната с CO_2 , поскольку зиждется на результатах экспериментов по образованию граната сложного состава из смеси карбонатов Mg, Fe, Mn и Ca (см. разделы 3.1.8 и 3.1.9). В многокомпонентной системе P-T условия начала реакций (смесь карбонатов) + $\text{Ky} + \text{Coe} = \text{Grt} + \text{CO}_2 \dots$ и $\text{Grt} + \text{CO}_2 = \text{карбонаты} + \dots$ будут совершенно разные (в отличие от моновариантных реакций с участием простых карбонатов). В защищаемом положении следовало бы указать «минимальная температура начала образования граната...».

2. В первом утверждении во *втором защищаемом положении* отражены экспериментальные факты, которые сами по себе не нуждаются в защите. Понятие «мантийный парагенезис» широко: в защищаемых положениях следовало бы конкретизировать реакции каких гранатов исследовались. На наш взгляд, *второе и третье защищаемые положения* можно объединить, поскольку эффекты взаимодействия граната с CO_2 и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ похожи. Но именно сопоставление этих двух систем вполне могло быть защищаемым положением.

3. *Четвертое защищаемое положение* фактически перекликается с третьим пунктом Научной новизны лишь с приведением P-T параметров. Опять же, в этом защищаемом положении указаны экспериментальные факты, которые сами по себе не нуждаются в защите.

В Главе 1 приведен обзор данных о минеральных ассоциациях верхней мантии, роли граната и углеродсодержащих фаз и соединений в них. В главе проведен обзор предшествующих экспериментальных исследований, касающихся темы диссертации, и анализ их результатов. В целом у нас не возникло существенных замечаний к этой главе. Она раскрывает научную эрудицию автора диссертации. К сожалению, автор в обзоре Главы 1 не упоминает работы Ю.А. Литвина по влиянию CO_2 и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ на фазовые отношения в некоторых силикатных системах, относящихся к ассоциациям верхней мантии (напр. Литвин, Кузюра, 2021, Геохимия, 66, 771-798; Litvin et al., 2023, Minerals, 13, 1040).

К Главе 2, где описаны примененные методы экспериментальных и аналитических исследований, проведенных в ИГМ СО РАН, также нет существенных замечаний. Дальнейшее описание и анализ полученных результатов в диссертации не вызывает сомнения в высокой квалификации соискателя. И все же укажем следующие замечания. В экспериментах по декарбонатизации с железосодержащими системами авторы использовали платиновые капсулы, где вещество непосредственно находится в контакте со стенками капсулы (напр. рис. 2.5а). Оценивал ли автор влияние вхождения Fe в Pt при высоких температурах? Почему в этих экспериментах не использовалась сборка с внутренней графитовой капсулой (рис. 2.5б, в)? Автор указывает (стр. 37), что рентгенофазовый анализ применялся лишь для определения фазового состава буферизирующих контейнеров. Но в работе упоминаются фазы высокого давления, такие как коэсит и арагонит, как продукты экспериментов. Каким методом определялись эти фазы?

В Главе 3 приведены результаты экспериментального моделирования реакций магнезита, твердого раствора магнезит-сидерит, родохрозита, кальцита, доломита и сложных по составу карбонатов с Al_2O_3 и SiO_2 , ведущих к образованию граната. У нас нет сомнений в надежности полученных экспериментальных данных, но при этом возникли серьезные замечания к их

интерпретации. В главе присутствуют несоответствия между информацией, представленной в тексте, таблицах и на P-T диаграммах. Например, для системы $MgCO_3-Al_2O_3-SiO_2$ (стр. 43) сказано, что «декарбонатизация происходит при $1100\pm 20^\circ C$ (3.0 ГПа), $1150\pm 20^\circ C$ (6.3 ГПа), и $1400\pm 20^\circ C$ (7.5 ГПа)». Однако на рис. 3.2 линия реакции при 6.3 ГПа лежит на $\sim 1250^\circ C$. При $1200^\circ C$ показана ассоциация $Mgs+Ky+Coe\pm Ctn$, в то время как в табл. 3.2 при этой температуре показан Prp. Какой информации верить? Для системы $CaMg(CO_3)_2-Al_2O_3-SiO_2$ данные для давления 6.3 ГПа на рис. 3.14 и табл. 3.12 также разнятся. При описании экспериментов в системе $CaCO_3-Al_2O_3-SiO_2$ автор признается, что «установить точные температуры декарбонатизации в данной системе не удалось». С чем это связано и зачем нужно было приводить эти данные?

Главное замечание к интерпретации результатов экспериментов касается формы кривых реакций карбонатов с Al_2O_3 и SiO_2 (или кианитом, как интерпретирует их автор). Согласно обобщающему рис. 3.25 и рисункам, иллюстрирующим отдельные реакции (рис. 3.2, 3.4, 3.7, 3.9, 3.12, 3.14, 3.16, 3.19, 3.22), dP/dT наклон линий реакций становится более пологим с повышением давления, причем в некоторых случаях (напр., рис. 3.19) очень заметно. Такое поведение линий реакций не согласуется с общей закономерностью для реакций с участием флюидной фазы: у таких реакций обычно наклон становится бóльшим с повышением давления, что связано с уменьшением объемного эффекта реакций за счет бóльшей сжимаемости газового компонента по сравнению с кристаллическими фазами. Для реакций с участием CO_2 такое изменение наклона их линий менее проявлено, чем для реакций с участием H_2O , но оно все же есть. Для реакции $3Mgs + Ky + 2Coe = Prp + 3CO_2$ в работе Knoche et al. (1999) (Fig. 2 в этой работе) показан «правильный» наклон (небольшой рост наклона с давлением). Такой же наклон имеют расчетные линии этой реакции на рис. 1.8. Температуры для нее при 3 ГПа ($\sim 1100^\circ C$) и 7.5 ГПа ($\sim 1400^\circ C$), полученные автором диссертации, близки к данным Knoche et al. (1999), но при 6.3 ГПа – более, чем на $100^\circ C$ ниже. С чем связаны различия? На стр. 87 автор пишет, «...что методический подход с применением внешнего гематитового буфера ограничивает продолжительность экспериментов, поэтому в образцах реализуется лишь частичная, а не полная декарбонатизация». Могли ли эти методические особенности повлиять на интерпретацию положения линий реакций?

Вопросы к интерпретации экспериментальных данных по реакциям карбонатов переменного состава и двойных карбонатов, прежде всего, касаются представления исходных систем. Так на стр. 47. из написания « $Mg_{0.5}Fe_{0.5}CO_3$ » не понятно, брался ли в экспериментах твердый раствор магнезит-сидерит или эквимольярная механическая смесь $MgCO_3$ и $FeCO_3$. На рис. 3.4 сидерит (Sd) и магнезит (Mgs) показаны отдельно с левой стороны линии реакции. Но в реакцию все-таки вступал именно твердый раствор, не так ли? При этом на стр. 51 для другой системы приведена формула $(Fe, Mg)CO_3$. А это твердый раствор? Какое в нем было изначальное отношение $Fe/(Fe+Mg)$? Чем системы $Mg_{0.5}Fe_{0.5}CO_3-Al_2O_3-SiO_2$ и $(Mg, Fe)CO_3-Al_2O_3-SiO_2$ принципиально отличаются? Линии реакции на рис. 3.4 и 3.7 похожи и по форме, и по абсолютным температурам.

Реакции кристаллических Mg-Fe и Mg-Fe-Ca карбонатов, а также доломита и анкерита, с образованием твердых растворов (гроссуляр)-пироп-альмандинового граната не являются

моновариантными (как реакции с Mgs, Rds и Cal). Поэтому представление их как линий и приведение точных (в пределах погрешностей измерений) температур не корректно. Для таких систем реакции будут представлять собой дивариантные поля, где составы карбоната и граната будут сопряженно меняться в соответствии с коэффициентами распределения Mg, Fe, Ca, которые не рассматриваются в работе.

На рис. 3.25 все реакции представлены как взаимодействие карбоната с коэситом (Coe) и корундом (Crn). Но на всех предыдущих «отдельных» диаграммах (рис. 3.2, 3.4, 3.7, 3.9, 3.12, 3.14, 3.16, 3.19, 3.22) реакции показаны как взаимодействие карбоната с коэситом (Coe) и кианитом (Ky). Считает ли автор, что реакции $\text{карбонат} + \text{Ky} + \text{Coe} = \text{Grt}$ и $\text{карбонат} + \text{Crn} + \text{Coe} = \text{Grt}$ идентичны? Какая же Al-фаза все же участвует в реакциях? Согласно термодинамическим расчетам, параметры экспериментов находятся в области стабильности кианита.

В качестве важного замечания по представлению материала в этой главе укажем то, что в таблицах автор не приводит пересчеты фаз, прежде всего граната, на формульные количества и миналы, хотя в тексте автор оперирует понятиями «гроссуляровый и пироповый компоненты», а также описывает вариации формульных единиц Si с давлением и температурой (напр. стр. 44).

В Главах 4 и 5 рассматриваются результаты экспериментального изучения реакций взаимодействия гранатов различного состава с флюидами CO_2 и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Эти главы можно было бы объединить. Изученные системы, так и результаты близки и различаются лишь тем, что в системе с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ появляется карбонатно-силикатный расплав (возможно, что он есть и в безводной системе, см. ниже). Эффекты в зональности граната, которые появляются в обеих системах, очень похожи, различаясь лишь диапазоном вариаций состава. Из важных замечаний отметим следующие.

На наш взгляд, автор слишком вольно оперирует представлениями о растворимости компонентов в чистом CO_2 и богатых CO_2 флюидах. На основе анализов закалочных дендритных агрегатов карбонатов, силикатов и коэсита на стр. 94 автор делает заключение, что компоненты этих фаз были «растворены в CO_2 -флюиде при P-T параметрах экспериментов». На стр. 109-111 автор подразумевает высокие концентрации Al_2O_3 и SiO_2 во флюиде, предполагая, по-видимому, конгруэнтное растворение граната в CO_2 (об этом свидетельствует утверждение: «при растворении граната во флюиде валовый состав закалочных фаз должен отвечать гранатовому»). Такие выводы противоречат экспериментальным данным об исчезающе низкой растворимости силикатов в CO_2 даже при высоких давлениях (напр. Newton, Manning, 2000). Не могут ли быть закалочные агрегаты в системе гранат- CO_2 при температурах 1450-1500°C продуктами малой степени инконгруэнтного плавления в этой системе, а не растворения во флюиде? Об этом свидетельствует также поведение состава граната (снижение гроссуляровой составляющей), аналогичное (только в меньшем диапазоне) закономерностям, выявленным в системе с $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, где наличие расплава более очевидно. Составы «закаленного флюида» FL_q в таблицах 4.2 и 4.3 очень даже напоминают карбонатно-силикатные расплавы, но более бедные силикатной составляющей, чем в системе с водой, из-за меньшей степени плавления.

Глава 6 посвящена экспериментальному исследованию кристаллизации алмаза и метастабильного графита, сопряженной со взаимодействием гранатов эклогитового и лерцолитового парагенезисов с флюидами CO_2 и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, описанными в главах 4 и 5. Автор делает вывод, что водосодержащая система является более эффективной, «что объясняется катализирующим влиянием воды на рост и нуклеацию алмаза» (стр. 167). Однако такая формулировка не дает представления о том, связана ли эта эффективность с большей растворимостью элементарного углерода во флюиде $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ по сравнению с CO_2 или с тем, что в водосодержащей системе провоцируется образование большего количества карбонатно-силикатного расплава, который является активным растворителем углерода. В этом отношении также важен такой параметр, как соотношение карбонатных и силикатных компонентов в системе, поскольку хорошо известна ингибиторная роль силикатных компонентов на нуклеацию алмаза. К сожалению, мы не нашли в диссертации обсуждения этого вопроса.

В Главе 7 рассматриваются петрологические и геохимические приложения результатов проведенных экспериментов. В этой главе довольно много повторений из предыдущих глав.

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

Перечисленные замечания не снижают уровень представленной работы и не являются препятствием к защите ее на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Работа актуальна, выводы и результаты достаточно обоснованы, новые данные, полученные в результате исследований являются перспективными для дальнейшего развития. Результаты исследований имеют международное признание, что подтверждается шестью статьями в международных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых системами РИНЦ, Web of Science и Scopus, в том числе входящим в квартили Q1 и Q2, а также докладами на отечественных и международных конференциях. Представленное количество публикаций является достаточным для защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Исследования в разные годы осуществлялись в рамках базовых НИР ИГМ СО РАН, грантов РФФИ и РФИ. Текст автореферата полностью отражает содержание всей диссертационной работы, написан кратко, но емко. Диссертация «ОБРАЗОВАНИЕ ГРАНАТОВ В РЕАКЦИЯХ ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С CO_2 - H_2O -ФЛЮИДАМИ ПРИ P,T-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ», представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых полностью отвечает требованиям, предъявляемым к подобным квалификационным работам. Результаты работы соответствуют пунктам 1, 3 и 15 паспорта указанной научной специальности. Автор диссертации, **Новоселов Иван Дмитриевич**, 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 совместном заседании лаборатории мантии и лаборатории метаморфизма, магматизма и геодинамики литосферы ИЭМ РАН, одно из направлений научно-исследовательской деятельности которых соответствуют тематике диссертации. Отзыв организации на диссертацию И.Д. Новоселова «ОБРАЗОВАНИЕ ГРАНАТОВ В РЕАКЦИЯХ ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С CO₂-H₂O-ФЛЮИДАМИ ПРИ P,T-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ» заслушан и утвержден в качестве официального на заседании Ученого Совета ФГБУН Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН) № 5 от 16 сентября 2024 г.

Ученый секретарь ИЭМ РАН,
кандидат геолого-минералогических наук


Т.Н. Ковальская

Подпись Ковальской Т.Н. заверяю.

*зав. лабораторией ИЭМ РАН
В.Г. Бутвина (С.С. Спивак)*

Составители отзыва:

Доктор геолого-минералогических наук,
ведущий научный сотрудник, и.о. заведующего Лабораторией
мантии ИЭМ РАН,
Спивак Анна Валерьевна




А.В. Спивак

Кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник, и.о. заведующего Лабораторией
метаморфизма, магматизма и геодинамики литосферы ИЭМ РАН,
Бутвина Валентина Григорьевна



В.Г. Бутвина

Подписи авторов отзыва, Спивак А.В. и Бутвиной В.Г., заверяю.

*зав. лабораторией ИЭМ РАН
В.Г. Бутвина (С.С. Спивак)*



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственной 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://www.iem.ac.ru>