

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Жимулева Егора Игоревича  
«Генезис алмаза: роль серосодержащих металл-углеродных расплавов (по  
экспериментальным данным)»  
представленную на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия,  
кристаллография

Представленная работа несомненно актуальна, поскольку все вопросы, которые касаются генезиса алмаза имеют исключительно значение и для решения фундаментальных проблем эволюции Земли и для решения ряда прикладных задач. Автор работы справедливо отмечает, что еще много в этом направлении нерешенных вопросов. Справедливо отмечает и то, что до сих пор не ясна до конца роль сульфидов в алмазообразовании. Здесь у меня маленькое уточнение вот какого рода. Автор работы пишет: **сульфиды являются наиболее распространенными включениями в алмазах из трубок взрыва.** Это не так. Наиболее распространен в качестве включений сам алмаз. Для трубок Якутии и ЮАР широко распространены в качестве включений сульфиды, а вот в Архангельской провинции в качестве включений в алмазе сульфиды не обнаружены. Это, кстати, тоже одна из нерешенных проблем алмазообразования в природе: источник серы в мантии? Почему в одном кратоне сера играет роль в мантийных процессах, а в других нет? В чем здесь причина.

Цель работы - экспериментальное моделирование образования алмазов при дифференциации силикатной и металлической фаз на этапе формирования мантии и ядра Земли, а также посткристаллизационного отжига алмазов и сохранности при выносе к поверхности Земли. Здесь вопрос – а куда пропало то, что стоит в названии работы: **роль серосодержащих металло-углеродных расплавов.....Это в цели или вне цели работы? Это, конечно, должно быть отражено в цели работы.**

Основные задачи исследования достаточно емкие:

1. Изучить кристаллизацию алмаза и сопутствующих фаз в системах Fe-Ni-S-C, Fe-Co-S-C, Fe-S-C при высоких P-T параметрах.
2. Изучить кристаллизацию алмаза и сопутствующих фаз в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C; Fe-Ni(Co)-Ti-B-C при высоких P-T параметрах.
3. Исследовать устойчивость карбонатов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) в восстановительных условиях при P-T параметрах верхней мантии.
4. Изучить поведение силикатных и оксидных включений в природных алмазах при HPHT-отжиге.

5. Исследовать влияние металл-сульфидного расплава на морфологию алмаза при мантийных P-T параметрах.

6. Исследовать влияние галогенидного и силикат-галогенидного расплавов на морфологию алмаза при высоких P-T параметрах.

7. Экспериментально апробировать механизм просачивания расплава железа через твердую оливиновую матрицу при высоких P-T параметрах в контексте дифференциации силикатной и металлической фаз на раннем этапе истории Земли.

Здесь по ходу рассмотрения работы возникает еще один вопрос. В работе большое внимание уделяется влиянию галогенидного и силикат-галогенидного расплавов на морфологию алмаза при высоких P-T параметрах. Это несколько отходит от главного направления работы. При этом и задача и направление – это все интересно и имеет смысл не только генетический, но и практический. В названии работы упор сделан на **«роли серосодержащих металл-углеродных расплавов в кристаллизации и посткристаллизационной истории алмаза»**, а в работе направления посткристаллизационной истории рассмотрены шире за счет рассмотрения других систем (галогенидных и галогенид-силикатных систем). Мне кажется, что название можно было бы дать с учетом ростовых и постростовых ситуаций, тогда бы и галогенидные системы были бы логично вписаны в содержание и материал работы. Но это чисто мое субъективное мнение.

Фактический материал и методы исследования. Совокупность многолетних экспериментальных исследований на многопуансонном аппарате высокого давления типа «БАРС», большого количества опытов, а также комплекса современных аналитических методов исследования вещества на микроуровне. Это все определяет и обосновывает полученные результаты и защищаемые положения.

Автором работы вынесены и сформулированы четыре защищаемых положения. Я вынужден здесь в отзыве привести их полностью, чтобы в последующем провести их анализ на представленном в работе материале.

*1. Введение серы в системы Fe-Ni-C-S (до 14 мас.%), Fe-Co-C-S (до 14 мас.%), Fe-C-S (до 5 мас.%) не приводит к увеличению P-T параметров синтеза и роста алмазов. Совместно с алмазом кристаллизуются графит, карбидные и сульфидные фазы. Присутствие в системе Fe-C серы сопровождается снижением содержания азота в структуре выращенных алмазов, а также сложным составом газовой фазы ростовой системы, включая летучие соединения серы и высокомолекулярные углеводороды (ТУВ).*

*2. Кристаллы алмаза типа IIa в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C и типа IIb в системах Fe-Ni(Co)-Ti-B-C образуются при 5.5 – 6.0 ГПа и 1350 – 1450 °C при генерации резко-восстановительных условий. НРНТ-обработка алмазов типа IIb при 7 ГПа и 2000°C не приводит к изменению распределения примесных борсодержащих центров в кристаллах.*

*3. В углеродсодержащих системах: MgCO<sub>3</sub> -Ca(OH)<sub>2</sub> -Fe-SiO<sub>2</sub> (3.0 ГПа, 1300°C, буфер Ti-TiO<sub>2</sub> ); Fe-C-серпентин (2-4 ГПа 1200°C, буфер IW) C-O-H*

флюид имеет сложный молекулярный состав, включая тяжелые углеводороды и их кислородсодержащие аналоги. В данных системах получен полный набор предельных углеводородов от метана ( $\text{CH}_4$ ) до гексадекана ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ).

4. Включения оливина, граната, шпинели, хромита при НРНТ- воздействии (до 7 ГПа, до 1800°C) инертны к алмазу-хозяину, поэтому они не изменяются в постростовой период нахождения алмазов в мантии Земли. Серосодержащий расплав железа состава Fe - 80 мас.% (~70 ат.%); S - 20 мас.% (~30 ат.%) при 4 ГПа и 1400°C является агрессивной средой по отношению к алмазу. При растворении в нем плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза преобразуются в кривогранные индивиды с формой октаэдроида и морфологическими скульптурами, подобными природным алмазам из кимберлитов. Вследствие низкой растворимости углерода при 3 ГПа и 1300-1400°C галогенидные (NaCl, NaF) и силикат-галогенидные (NaCl-силикатный расплав, NaF-силикатный расплав) системы являются благоприятной средой для сохранности алмазов.

Научная новизна. Перечислять все 7 выдвинутых положений в отзыве нет смысла. Они все значимые.

Практическая значимость легко читаема. Получены новые экспериментальные данные по процессам алмазообразования, по методам выращивания синтетических кристаллов алмаза на многопуансонном аппарате высокого давления типа «БАРС».

Апробация работы достаточно весома. И многочисленны выступления на конференциях, в том числе и международных, и статьи, и патенты. Все публикации высокого уровня.

Структура работы: введение, 7 глав, заключения и списка литературы из 583 наименований. Объем диссертации составляет 337 страниц, включая 87 рисунков и 47 таблиц.

Теперь проведем анализ самой работы и материала диссертации, на основании которого автор работы выдвинул и сформулировал 4 защищаемых положения.

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цели, задачи и выносимые на защиту положения диссертационной работы, отражена научная новизна, практическая значимость, достоверность результатов и личный вклад соискателя.

Импонирует то, что обоснование защищаемых положений логично выстроено от 1 к 4-му строго следует соответствующим главам от Главы 3 до Главы 7. Легко проводить анализ, сопоставление и т.д. Не надо, например, выискивать позиции к первому положению по всей работе.

Как всегда и это логично **Глава 1** посвящена **Современные представления о генезисе алмаза (литературный обзор)**. Вполне грамотный и профессиональный раздел. Здесь и обзор существующих представлений о происхождении природных алмазов, и детальный обзор экспериментальных данных по моделированию природных процессов алмазообразования.

В обзоре по генезису алмаза отмечается, что выявлены архейские, протерозойские и фанерозойские алмазы. Обсуждены вопросы взаимоотношения по времени образования кимберлитов и алмазов. Рассмотрены гипотезы образования алмазов и обращено внимание на то, что в настоящее время одной из устоявшихся моделей образования мантийных алмазов является теория генезиса алмазов в результате реакций метасоматоза с участием флюида в небольших объемах, с небольшой степенью плавления.

О роли сульфидов в алмазообразовании автор работы отмечает, что по мнению А. Пальянова [2007], сульфиды восстанавливают карбонатный компонент до образования свободного углерода (см. реакцию):

$2\text{FeS} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{FeO} + \text{S}_2 + \text{C}$ . Авторы статьи А. Пальянов утверждают, что участие сульфидных расплавов необходимо для алмазообразования, чем и объясняется широкое распространение их включений в алмазах. **Оговорюсь особо, что не во всех провинциях и субпровинциях.**

И в заключении Е.И. Жимулев справедливо отмечает, что многообразие различных гипотез генезиса алмаза, подчас достаточно противоречивых, свидетельствует о сложной и задаче создания корректной теории генезиса алмаза. В связи с этим он заключает, что решить эти сложные вопросы алмазообразования возможно методом экспериментального моделирования генезиса алмаза.

И далее в этой главе (во второй части) Е.И. Жимулев переходит к анализу экспериментальных исследований синтеза и роста алмазов в различных системах при высоких Р-Т параметрах. Можно отметить большое количество работ в этом направлении. Это прежде всего Ваших коллег (Пальянов, Сокол, Спивак и др.), Ю.Л. Литвина и зарубежных коллег. Экспериментами охвачен широкий спектр давлений: от 3.5 до 11 ГПа и температур: от 1100 до 2450°C. В большинстве работ указывается, что для устойчивого синтеза и роста алмазов требуются параметры более высокие, чем рассчитаны для генезиса алмазов из кимберлитовых трубок.

Отмечается, что наиболее низкие Р-Т параметры получения искусственного алмаза реализованы в расплавах переходных металлов, таких как Fe, Ni, Mn, Co (рассмотрены системы Fe-Ni-C, Fe-Co-C, Fe-Co-Ni-C, Fe-Mn-C, Ni-C). Отдельно проводится анализ получения безазотных алмазов типа Па в системе металл-катализатор. При введении в данную систему борсодержащего компонента были получены синтетические кристаллы алмаза типа Пб.

Далее Е.И. Жимулев переходит к анализу, детальному разбору фазовых диаграмм Fe(Ni,Co)-C, Fe-S, Fe-C-S, Fe-Ni-C при высоких Р-Т параметрах, в том числе и параметрах поля устойчивости алмаза в интервалах давлений 5.5–6 ГПа и температур 1300–1450°C. Отмечено, что введение в металл-углеродную систему серы приводит к снижению температуры плавления, это хорошо показано на примере систем Fe-C-S и Fe-Ni-C-S в работах Дасгупта.

Этот анализ экспериментальных работ позволил Е.И. Жимулеву выработать методологию экспериментов, которая близка к основным работам по данной теме Кохерзинского, Сугано, Дасгупта и др.

В **Главе 2** рассмотрены аппаратурные возможности и методика экспериментов. Материал этой Главы не вызывает вопросов. Она работает и применяемая методика отражена в нескольких патентах, в которых один из соавторов – Жимулев Е.И.

Теперь перейдем к анализу материалов, на основе которых автор работы выдвинул и сформулировал 4 защищаемых положения.

В **Главе 3** дана доказательная база первого защищаемого положения. Это материал к экспериментам по кристаллизации алмаза в Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C, Fe-S-C системах при высоких P-T параметрах.

Экспериментальными работами до Е.И. Жимулева, посвященными исследованию участия сульфидного расплава в генезисе алмаза, был охвачен широкий спектр систем – от чистой серы (система S-C) до более сложных систем. В работе на этот счет приведен большой список работ. Так вот ранее было установлено, что при давлении 5-6 ГПа и температурах 1200-1600°C в сульфидных расплавах кристаллизуется только графит. А геологически обоснованным интервалом давлений и температур для алмазообразования являются, по мнению Е.И. Жимулева, давления 5-6 ГПа и температуры порядка 1300-1400°C.

**Первый вопрос к температурному интервалу.** Отмечается, что «ранее было установлено, что при давлении 5-6 ГПа и температурах 1200-1600°C в сульфидных расплавах кристаллизуется только графит». А далее, он выбирает интервал температур **1300-1400°C. Но он же лежит в интервале 1200-1600°C. В чем здесь дела, недостаточно был изучен этот интервал ранее?**

Здесь у меня вопрос к Е.И. Жимулеву: на основании каких данных он пишет, что «геологически обоснованным интервалом давлений и температур для алмазообразования являются давления 5-6 ГПа и температуры порядка 1300-1400°C». Что значит геологически обоснованным.

Таким образом, по мнению Е.И. Жимулева, не охваченной экспериментами по синтезу и росту алмазов остается только доэвтектическая область диаграммы (Fe,Ni,Co)-S. По этой причине в главе рассмотрены результаты исследований по кристаллизации алмаза и сопутствующих фаз в системах (Fe, Ni, Co)-S-C с доэвтектическим содержанием серы, приведены данные анализа флюидной составляющей системы Fe-S-C. В работе в соответствующих разделах подробно рассматриваются системы Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C, Fe-S-C, а также летучие соединения серы в системе Fe-S-C при 5.3 ГПа и 1300°C и роль серы в этих системах. А в заключении Главы 3, и нам это очень импонирует, подводиться итог в соответствующих выводах, которые, по существу и являются основой первого защищаемого положения, который и заключает первую Главу. Здесь все построено логично и понятно.

Проведем анализ полученных результатов для каждой системы. Условия и результаты опытов по синтезу и росту кристаллов алмаза в системе **Fe-Co-S-C** ( $5.5 \pm 0.2$  ГПа;  $1300 \pm 25$ °C) приведены в табл. 1. В экспериментах с содержанием серы менее 14 мас.% были выращены бесцветные и светло-желтые кристаллы алмаза массой 0.1-0.8 карата. По данным ИК-спектроскопии, алмазы,

выращенные с геттером азота титаном, относятся к типу малоазотных, с концентрацией азота менее 40 ppm, близкие к типу IIa. Также исследованы и основные фазы ростовой шихты.

Для системы **Fe-Ni-S-C** в качестве металла-катализатора использовали железоникелевый сплав (никель 36%). Исследования проводились также при 5.5 ГПа, 1300°C по двухампульной методике с контрольным образцом (см. табл. 2). И здесь с содержанием серы менее 14 мас.% были выращены бесцветные и светло-желтые кристаллы алмаза массой 0.1-0.8 карата. Кристаллы имели октаэдрический габитус с дополнительными гранями куба, ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра. Также получены интересные данные и по основным фазам ростовой шихты. И в предыдущем опыте и в этом зафиксированы моносulfидный твердый раствор, (Fe,Ni) или (Fe,Co)-карбид и прочее минеральные фазы.

Для системы Fe-S-C исследования проводили также при 5.5 ГПа, 1350°C по двухампульной методике с контрольным образцом. Здесь также были получены кристаллы алмаза октаэдрического габитуса с крайне низким содержанием азота. И во всех опытах с серой в шихте обнаружен перекристаллизованный графит. Основные фазы практически те же, что и в предыдущих опытах.

Очень интересны результаты анализа состава флюида в системе Fe-C-S при 5.3 ГПа и 1300 °C. Состав флюида сложен и многообразен: установлены соединения серы - SO<sub>2</sub> , CS<sub>2</sub> , COS, (вместе с тем сульфид водорода (H<sub>2</sub>S) не обнаружен); кроме неорганических газов (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) обнаружены углеводороды, в том числе высокомолекулярные соединения (парафины, олефины, арены).

**Это очень сильный результат! Синтез ТУВ подтверждает их термодинамическую устойчивость при высоком давлении.** Также были обнаружены кислородсодержащие производные углеводородных соединений (спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, эфиры).

Таким образом, показано и доказано, что флюидная фаза в системе Fe-C-S при P – 5.3 ГПа и T – 1300 °C имеет сложный состав, характеризующийся не только наличием неорганических компонентов (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> , CS<sub>2</sub>, COS), но и органических соединений, включая ТУВ и их кислородсодержащие аналоги.

Это большое достижение автора.

По мнению Е.И. Жимулева, введение серы в металл-углеродную систему, с одной стороны, благотворно влияет на алмазообразование, снижая параметры, в частности, температуру плавления в системе, с другой – в силу конкуренции серы с углеродом снижает его растворимость в металле-катализаторе, в результате чего снижаются алмазогенерирующие свойства расплава. И он делает важный вывод, что синтез и рост алмаза возможен только в расплаве (Fe,Ni,Co)-S-C с доэвтектическим содержанием серы при минимальных P-T параметрах (P – 5.5-6.0 ГПа, T – 1300-1350°C).

В настоящем исследовании автором работы с коллегами впервые получены относительно крупные кристаллы алмаза в системах Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C при содержании серы в системе до 14 мас.%, а в системе Fe-S-C впервые проведен успешный синтез и рост алмазов при содержании серы в системе 5

мас.%. Эти эксперименты проведены при минимальных P-T параметрах образования алмаза в металл-углеродных системах (5,5 ГПа и 1300- 1350°C).

Завершая анализ материала к первому защищаемому положению мы приходим к твердому убеждению, что оно доказано и нет никаких сомнений в том, что была проделана большая экспериментальная работа, которая привела к синтезу алмаза из графита и росту алмаза на затравочный кристалл в доэвтектических составах в системах Me-S-C.

Перейдем к анализу материала ко второму защищаемому положению.

Весь материал изложен в **Главе 4 Кристаллизация алмаза типа Па и Пб в Fe-Ni-C и Fe-Co-C системах при высоких P-T параметрах.** Материал к этой главе, конечно, представляет большой интерес, т.к. касается перспектив получения синтетических безазотистых алмазов, а кроме того может открыть новые данные к обсуждению кристаллизации подобных кристаллов в природных объектах. Материал также прекрасно структурирован и логично выстроен. У нас нет каких-либо серьезных замечаний к этому материалу, и он вполне доказывает второе защищаемое положение. Здесь большое внимание уделяется самому алмазу, его морфологии, цвету, окраске. По этой причине мы остановимся только на тех моментах, которые важны, интересны и, в некоторой степени, могут вызвать вопросы.

Алмазы типа Па. Мы уже знаем, что в системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C при 5.5 – 6.0 ГПа и 1350 – 1450°C получены кристаллы алмазов весом 0.2-1 карат (максимальный размер 6 мм). Кристаллы представляют собой комбинацию граней октаэдра и куба, осложненную гранями ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдров {311}, {511}. В качестве геттера использовали Ti и при этом была установлена зависимость цвета и содержания азота от количества введенного в систему титана. При 5-7% титана от количества первоначальной шихты содержание азота в кристаллах было минимальным и их можно отнести к типу Па. Было также установлено, что с увеличением скорости роста и уменьшением концентрации азота в кристалле алмаза (увеличение количества титана в системе) количество включений увеличивается.

Алмазы типа Пб. В системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C при 5.5 – 6.0 ГПа и 1350 – 1450 °C выращены кристаллы алмаза весом от 0.1 до 2 карат. В качестве геттера использовали Ti, источником бора служил B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Автором работы детально рассмотрены все возможные детали скорости роста кристаллов, оттенки цветов от добавления в шихту оксида бора. Было выявлено, что с увеличением количества бора в шихте контраст в окраске усиливается: бесцветные зоны сохраняются, окрашенные становятся более насыщенными по цвету (от голубых – к синим и почти непрозрачным участкам). Общим признаком природных и искусственных алмазов является голубая окраска, которая обусловлена вхождением бора в структуру алмаза. Для искусственных кристаллов алмаза наблюдается прямая корреляция интенсивности голубой окраски от количества бора в шихте.

В работе также было показано, что НРНТ-обработка малоазотных борсодержащих кристаллов синтетического алмаза не приводит к существенным

изменениям в пространственном распределении борсодержащих дефектов и, соответственно, окраски бесцветных и окрашенных зон, что свидетельствует об отсутствии заметной диффузии бора между секторами роста. Это очень важная информация, которая проясняет некоторые детали генезиса борсодержащих природных кристаллов.

Конечно, интерес представляет вопрос влияния титансодержащих фаз (рутил, ильменит) на генезис малоазотных алмазов типа IIa. Кристаллы алмаза типа IIa характеризуются малым или почти полным отсутствием азота в его структуре. И в эксперимента Е.И. Жимулев остановился на влиянии титана как элемента, активно связывающего азот. Тем более, что титансодержащие фазы – рутил, ильменит, титаноильменит – характерные минералы кимберлитов и мантийных ксенолитов. Были проведены исследования влияния оксида титана и титана на рост малоазотных алмазов. Алмазы, выращенные в системах Fe-Co-C и Fe-Co-TiO<sub>2</sub>-C, имеют желтую окраску, а в системе Fe-Co-Ti-C был получен бесцветный кристалл. Кристалл из опыта с добавлением металлического титана имеет в значительной степени более низкую концентрацию азота (9.25 ppm) и относится к типу IIa. Таким образом, Е.И. Жимулевым было установлено, что если титан присутствует в окисленной форме, то кристаллизуются алмазы типа Ib. В присутствии металлического титана кристаллизуются малоазотные алмазы типа IIa. На основании рассмотренных выше фактов Е.И. Жимулевым было сделано предположение, что безазотные кристаллы алмаза кристаллизуются в резко-восстановительной обстановке. Причем низкая фугитивность кислорода в системе может создаваться различными активными химическими элементами: Ti, Al, Zr, Zn, S.

Весь рассмотренный материал Главы 4 полностью лежит в основе второго защищаемого положения и вполне является доказательной базой выдвинутых и сформулированных идей этого положения.

Теперь перейдем к Главе 5. **Образование свободного углерода (графита) при разложении CaCO<sub>3</sub> в восстановительных условиях при высоких P-T параметрах. Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системах: CaCO<sub>3</sub> - Ca(OH)<sub>2</sub> -Fe; MgCO<sub>3</sub> -Ca(OH)<sub>2</sub> -Fe-SiO<sub>2</sub> ; Fe-C-Серпентин при высоких P-T параметрах.** Очень сильная и интересная глава. Материал безусловно новый и оригинальный. В самом начале главы Автор работы обращает внимание на то, что условия кристаллизации алмаза мантийного генезиса в основном должны характеризоваться резко восстановительными условиями, причем, наиболее вероятным механизмом алмазообразования является восстановление карбонатных компонентов [Рябчиков, 2009]. Эти компоненты могли поступать в область кристаллизации алмазов как из восходящих мантийных плюмов, так и вместе с океанической корой в зонах субдукции [Добрецов и др., 2001; Рябчиков, 2009; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Litasov et al., 2013; Wood et al., 2013]. Поэтому устойчивость карбонатов в восстановительных условиях представляет несомненный интерес как при изучении процессов алмазообразования, так и в рамках глобального цикла углерода [Dasgupta, Hirschmann, 2010].



И далее Е.И. Жимулев проводит последовательно цикл экспериментов. В начале это разложение  $\text{CaCO}_3$  в восстановительных условиях при высоких Р-Т параметрах. Во всех экспериментах в контрольных ампулах присутствовал синтезированный алмаз, причем в трех опытах переход графит–алмаз был полным, и только в опыте № 4–60–10 – частичным, с наличием перекристаллизованного графита.

В работе экспериментально показано, что  $\text{CaCO}_3$  устойчив при указанных выше Р-Т (Р – 3.0–5.5 ГПа, Т – 1300–1400°С ) параметрах в восстановительных условиях [Чепуров и др., 2011]. Разложение  $\text{CaCO}_3$  происходило только в случаях химического взаимодействия с железом.

В закрытой системе твердый углерод выделялся в виде графита. Как известно, выделение графита – первая стадия в процессе образования алмаза [Чепуров и др., 1997]. В работе [Palyanov et al., 2013] при более высоких параметрах – 6.5-7.5 ГПа и 1273-1923 К в системе  $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$  -Fe зафиксировано образование алмазов.

Далее о синтезе тяжелых углеводородов (ТУВ) в системах  $\text{CaCO}_3$  -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - Fe и  $\text{MgCO}_3$  -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - Fe- $\text{SiO}_2$  при высоких Р-Т параметрах.

При исследовании процесса разложения  $\text{CaCO}_3$  в восстановительной обстановке с образованием тяжелых углеводородов Е.И. Жимулевым было поставлено 3 опыта, различавшихся по Р-Т параметрам, исходному составу реакционного объема и режиму охлаждения (см. табл. 8 автореферата). Исходные составы герметизировали в платиновых ампулах. Так вот в опыте № 4–10–13 обнаружены углеводородные компоненты (рис. 18): н-алканы (парафины) и их производные, альдегиды, предельные одноатомные спирты, кетоны. Среди углеводородов и их производных н-алканы составили 25.3 %, альдегиды – 56.2 %, предельные одноатомные спирты – 9.4 %, кетоны – 0.8 % и неидентифицированные углеводороды – 8.3 %.

Термодинамическое моделирование показало устойчивость ТУВ, в том числе кислородсодержащих, в условиях верхней мантии. Чрезвычайно важный результат. В работе экспериментально впервые осуществлен синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) при 1400°С и 3 ГПа из карбоната магния в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$ . И этим все сказано.

И последнее. Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системе Fe-С-серпентин при высоких Р-Т параметрах. Эксперименты проведены в герметичных платиновых ампулах при давлениях 4.0 и 2.0 ГПа и температуре 1200°С. Здесь зафиксировано образование предельных углеводородов парафинового ряда до гексадекана ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ).

**В экспериментах, охлаждение которых проводили закалкой, количество летучих компонентов заметно больше по номенклатуре. При этом получен полный набор предельных углеводородов от метана ( $\text{CH}_4$ ) до гексадекана ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ). В то время как при медленном охлаждении имел место ярко выраженный разрыв – присутствовали предельные углеводороды от метана до октана ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) и ряд тетрадекан ( $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ ) – гексадекан ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ).**

**Возможно, при медленном охлаждении происходило разделение системы на легкую и тяжелую фракции (рис. 19).**

Таким образом, в системе Fe - C - Серпентин при 1200 °C и 2-4 ГПа впервые экспериментально получены предельные углеводороды парафинового ряда вплоть до гексадекана (C<sub>16</sub> H<sub>34</sub>) [Tomilenko et al., 2015]. Присутствие кислородсодержащих углеводородных соединений в наших экспериментах вызвано избытком кислорода при недостатке водорода в исследуемой системе.

Все доказано и третье защищаемое положение убедительно и принимается.

И, наконец, перейдем к обоснованию 4 защищаемого положения. Материал представлен в **Главе 6. Отжиг силикатных и оксидных включений в природных и синтетических алмазах. Постростовые изменения алмаза – устойчивость алмаза в системах алмаз-Fe-S; алмаз-NaCl (NaF); алмаз- NaCl (NaF)-силикатный расплав при высоких P-T параметрах.** Здесь рассматриваются вопросы экспериментального моделирования процессов посткристаллизационной истории алмаза, а именно – периода нахождения его в мантии Земли. Параметры экспериментов – 7.0 ГПа и 1800-2000°C – были выбраны значительно выше температур и давлений, которые предполагаются для посткристаллизационного периода нахождения алмазов в мантии Земли, следовательно, скорость возможных изменений включений в алмазах при P-T параметрах экспериментов должна быть на порядки выше. При этом было установлено, что включения оливина, пироксена, граната, шпинели, хромита в алмазах при этих очень высоких P-T параметрах экспериментов остались неизменными, что свидетельствует о неизменности силикатных и инертных к алмазу оксидных включений в посткристаллизационный период в мантии Земли.

Это очень важный результат, и его, конечно, необходимо учитывать при анализе ситуации в посткристаллизационной системе в достаточно длительном периоде нахождения алмаза в мантии Земли.

**Здесь возникает только один вопрос, и он очень важен. Мантия неоднородна, и она активно прорабатывается глубинными флюидами на протяжении сотен миллионов лет. Где-то горячие зоны, где-то холодные, где-то метасоматоз и т.д. И что, все на протяжении длительного времени остается неизменным? Мы так не думаем.**

Далее во второй части этой главы рассмотрена устойчивость алмаза в металл-сульфидной, галогенидной и галогенид-силикатной системах при высоких P-T параметрах. Для экспериментов использовали искусственные алмазы, выращенные в лаборатории, где работает Е.И. Жимулев. И вот что получилось и это интересный и практически важный результат.

В металл-сульфидной системе состава Fe - 80 мас.% (~70 ат.%); S – 20 мас.%. (~30 ат.%) при 4.0 ГПа и 1400°C отмечено изменение микроморфологии и потеря веса кристаллов алмаза. Максимальная потеря веса составила 34%, при этом плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза преобразовывались в кривогранную форму октаэдроидов с морфологическими характеристиками, подобными природным алмазам.

**Но мы знаем, что изменение микроморфологии может быть связано и с другими процессами, например, для алмазов из месторождения им. А.Е. Ферсмана не характерны подобные металл-сульфидные системы. Мы делаем эксперимент, подбираем составы, параметры, время, но это еще не значит, что в природе, которая гораздо сложнее, могут иметь место эти процессы.**

Скажем так, там процессы в сто крат сложнее, и нам необходимо критически трезво смотреть на результаты экспериментальных работ. Об этом необходимо никогда не забывать.

Ну и теперь эксперименты в галогенидной, и галогенид-силикатной системах, которые были выполнены при 3.0 ГПа и 1300-1400°C. Самое главное, что получено - галогенидная система является благоприятной для сохранности алмаза. А вот введение в галогенидную систему водосодержащей фазы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вызывает травление алмаза с образованием дитригональных слоев и отрицательных тригонов, что является признаком травления в присутствии водного флюида.

Ну, и наконец, последняя Глава 7. Ранняя история Земли. Модель дифференциации силикатной и металлических фаз путем просачивания расплава железа сквозь оливиновую матрицу. Образование алмазов в этот период.

Это попытка Е.И. Жимулева рассмотреть вопросы образования древних алмазов ультраосновного парагенезиса на этапе дифференциации силикатной и металлической фаз в ранней истории Земли. Скажем так, это некоторый теоретический, гипотетический взгляд автора данной работы на процессы, происходящие на ранней стадии истории Земли. Он достаточно корректно и профессионально рассмотрел разные гипотезы образования Земли. И особое внимание обратил на просачивание металлических расплавов через матрицу твердых силикатных зерен при участии углерода. Экспериментально Автору работы удалось показать, что при 5- 5.5 ГПа и 1600°C. В эксперименте с участием участия графита удалось добиться просачивания расплава железа в оливиновую матрицу вследствие растворения углерода.

И последнее, о роли металл-сульфидных расплавов в алмазообразовании. В продуктах экспериментов в данной работе при кристаллизации алмаза из металл-углерод-S системы зафиксированы соответствующие сульфиды: тенит, высокотемпературный пентландит, пирротин. Первое, Е.И. Жимулев обращает внимание на то, что включения сульфидов в алмазах достаточно устойчивы при высокотемпературном отжиге, что подтверждено экспериментально (Чепуров и др., 2008б). И второе, в природных условиях при длительном процессе кристаллизации (в отличие от времени экспериментов), алмаз мог расти из эвтектического металл-сульфидного расплава (при 7 ГПа эвтектика в системе Fe-FeS при S 20.7 мас. % [Fei et al., 1997]). В этом случае совместно с алмазом и другими минералами кристаллизовались и сульфидные минералы, при этом они могли быть захвачены кристаллами алмаза в виде включений.

В заключении Е.И. Жимулев совершенно правильно замечает, что экспериментальное моделирование – лишь первое приближение к сложным процессам, происходившим в недрах Земли за миллиарды лет. При этом очевидно, что ни один эксперимент не может воссоздать всего того природного многообразия параметров, условий, процессов, что происходили в глубинах Земли, да и в окружающем мире.

Апробация работы вполне отвечает всем требованиям ВАК,а. Работа логично построена, интересна и несомненно несет научную новизну. Работа направлена на решение одной из фундаментальных проблем петрологии и минералогии, а именно генезиса природного алмаза. Все задачи логично сформулированы, четкие и отражают существо работы. Диссертация полностью соответствует разделу 4 паспорта научной специальности 25.00.05.

Таким образом, в целом, работу можно признать весьма актуальным, имеющим генетическое значение и практическую значимость, исследованием. Представленная диссертация полностью соответствует требованиям ВАК,а, предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Достаточный список опубликованных работ, в том числе и в реферируемых научных журналах. Автореферат полностью отражает суть представленной работы. Работа написана ясным и понятным русским языком.

Автор данной работы, Егор Иванович Жимулев, крупный специалист в области экспериментальной минералогии и, несомненно, заслуживает присвоения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Научный руководитель Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана,  
Лауреат Премии Правительства в области науки и техники,  
Лауреат Премии им. А.Е. Ферсмана РАН,  
профессор, доктор геол.-мин. наук



Виктор Константинович Гаранин

Отзыв утвержден на Заседании Ученого Совета Минмузея

19.01.2017, протокол 12

Ученый секретарь Совета, кандидат геол.-мин. наук Е.Н. Матвиенко



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ им. А.Е.ФЕРСМАНА Российской академии наук



Ленинский пр-т, дом 18, корпус 2, Москва, 119071

Телефон (495) 952-00-67; факс (495) 952-48-50. E-mail: [mineral@fmm.ru](mailto:mineral@fmm.ru); [vgaranin@mail.ru](mailto:vgaranin@mail.ru)