

**Отзыв официально оппонента,
доктора геолого-минералогических наук Титкова Сергея Васильевича
на диссертацию Васильева Евгения Алексеевича «Дефектообразование в алмазе на
разных этапах кристаллогенеза», представленную на соискание учёной степени
доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия,
кристаллография.**

Диссертационная работа Е.А.Васильева посвящена весьма актуальной теме исследования дефектообразования в природных алмазах и его онтогенической интерпретации. Изучению различных типов дефектов в природных алмазах посвящены тысячи работ многих известных исследователей. Большой интерес к этой проблеме связан с тем, что различного типа дефекты в структуре алмазов являются индикаторами условий роста и последующих посткристаллизационных изменений алмазов на больших глубинах Земли, оказывают заметное влияние на их уникальные физические свойства, позволяют проводить надёжную идентификацию природных, синтетических и облагороженных алмазов в геммологических лабораториях, что в настоящее время стало невозможным без привлечения спектроскопических методов. Тем не менее, многие проблемы дефектообразования и геологической истории алмазов остаются предметом дискуссии.

Представляется весьма знаменательным тот факт, новая большая работа, посвящённая онтогении алмаза подготовлена в Санкт-Петербургском горном университете, в стенах которого работал один из самых известных минералогов XX века – профессор Д.П.Григорьев, создатель научного направления онтогения минералов.

Автор имел доступ к уникальным коллекциям алмазов, в которых были представлены образцы из большинства отечественных промышленных кимберлитовых месторождений Сибирской платформы и севера Восточно-Европейской платформы, из россыпей Урала и северо-востока Сибирской платформы, а также из месторождений Бразилии. Всего было изучено около 15000 образцов алмаза. Исследования в целом проведены на высоком научном уровне с использованием современных спектроскопических, микроскопических и дифракционных методов, что свидетельствует о достоверности полученных результатов. Большая часть экспериментальных данных получена лично автором – известным специалистом в области спектроскопии алмазов.

Научная новизна работы определяется тем, что автором был выявлен ряд ранее неизвестных оптически активных центров в структуре алмаза, установлены закономерности образования пластинчатых комплексов межузельных атомов, получены данные о связи механизмов роста с распределением структурных дефектов в некоторых типах алмаза,

ОТЗЫВ

ВХ. № 478 -9 от 19.10.21
АУ УС

изучена природа некоторых типов посткристаллизационной окраски алмазов, проведён анализ популяций алмаза из различных отечественных месторождений.

Диссертация состоит из оглавления, введения, семи глав, заключения, списка сокращений и условных, списка литературы, включающего 539 источников, изложена на 335 страницах машинописного текста, содержит 173 рисунка и 8 таблиц.

В первой главе диссертации приведён обзор литературных данных по основным дефектам в кристаллической структуре алмаза. Основное внимание автор уделил результатам, полученным с использованием метода ИК-спектроскопии. Эти данные проанализированы на очень высоком научном уровне. К сожалению, результаты изучения точечных дефектов с использованием оптической спектроскопии, люминесценции и ЭПР-спектроскопии практически не включены в обзор. Весьма кратко рассмотрены линейные и объёмные дефекты ростового и деформационного происхождения. Многие фундаментальные работы А.Лэга, М.Мура, С.Сузуки, Ю.Л.Орлова, В.П.Мартовицкого и многих других отечественных исследователей не упоминаются.

Во второй главе рассмотрены образцы и использованные методы исследования – ИК-спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия, спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазонах, оптическая и катодолюминесцентная микроскопия, дифракция обратнорассеянных электронов. Приведены интересные авторские методические разработки, в частности способ регистрации интенсивности люминесценции N3 центра с нормированием на интенсивность линии КР.

В третьей главе приведены результаты исследования центров фотолюминесценции, проявляющихся в ближнем ИК-диапазоне. При этом для возбуждения люминесценции автор использовал 5 различных лазеров, в том числе лазер с длиной волны 787 нм, который очень редко используется для изучения природных алмазов, что позволило выявить ряд новых линий в спектрах фотолюминесценции алмазов. Данные линии были приписаны деформационным, никелевым и водородным центрам. Были также проанализированы малоизученные центры в ИК-спектрах природных алмазов.

В четвёртой главе рассмотрены ростовые неоднородности в кристаллах алмаза. Приведены интересные данные о разориентированных субиндивидах в двойниках и балласах, о строении поликристаллических агрегатов. Проведено исследование различных типов зонального и секториального строения кристаллов природного алмаза. Исследования проведены с использованием как топографических, так и высоколокальных спектроскопических методов, что позволило получить новые данные о связи механизмов роста и распределением точечных дефектов структуры.

Следует отметить, что срезы многих изученных пластин не проходят через центр кристаллов, поэтому интерпретация некоторых секториальных структур алмазов не всегда однозначна. В частности, не очевидно появление секторов роста ромбододекаэдра.

Большое внимание уделено рассмотрению смены габитусных форм роста природных алмазов, т.е. их кристалломорфологической эволюции, и анализу механизмов роста. При этом наиболее подробно рассмотрены формы переогранения кубоида в октаэдр, приведена подробная схема изменения зональности кристаллов алмаза в зависимости от доминирующего механизма роста. Показано, что зональность, связанная с различным содержанием азотных дефектов не характерна для зон кристаллов с нормальным механизмом роста. На основании этих материалов сформулировано первое защищаемое положение.

К сожалению, в работе не рассмотрены формы переогранения октаэдров в кубы. Такие формы встречаются в некоторых кубических алмазах разновидности III по классификации Ю.Л.Орлова, центральные зоны которых представлены октаэдром. Не упомянуты некоторые более сложные формы кристалломорфологической эволюции алмазов, описанные в литературе.

Следует также отметить, что формы переогранения кубов в октаэдры были детально исследованы ещё в 70е годы XX века с использованием метода дифракционной рентгеновской топографии (Lang, 1974; Suzuki S., Lang A.R 1976), который является более информативным по сравнению с методом дифракции обратнорассеянных электронов, использованным в рецензируемой работе. К сожалению, результаты этих работ автор не рассматривает.

Предложенная интерпретация форм переогранения кубов в октаэдры как результат регенерационного роста представляется, на наш взгляд, не достаточно обоснованной, поскольку явных доказательств перерыва в процессе роста не представлено.

Трудно согласиться с утверждением о том, что зарождение кристаллов алмаза происходило только на этапе нормального роста. Кубические центральные зоны с нормальным механизмом роста наблюдаются у небольшого количества кристаллов природных алмазов. У подавляющего большинства природных алмазов рост начался как раз путем развития октаэдрических секторов с тангенциальным механизмом роста.

В пятой главе рассмотрены некоторые закономерности трансформации дефектов в структуре алмазов. Показано, что образование пластинчатых дефектов, представляющих собой сегрегации межузельных атомов углерода в плоскостях $\{100\}$, протекает через промежуточные стадии и может быть описан по механизму распада твёрдого раствора. Большой интерес представляют рассмотренные в главе данные о распределении азотных

дефектов по зонам роста кристаллов алмаза. Эти данные свидетельствуют о том, что трансформация азотных А-дефектов в В-дефекты может происходить при отжиге в процессе роста, что хорошо согласуется с представлениями Е.В.Соболева, Н.А.Клюева и других отечественных исследователей, высказанных ещё в 70е годы XX века, в отличие от получившей в настоящее время широкое распространение среди исследователей гипотезы об образовании агрегированных азотных дефектов в структуре алмаза исключительно в результате посткристаллизационного отжига в течение миллиардов лет. Также рассмотрена трансформация азотных центров N_3V в азотно-водородные центры N_3VH . На основании материалов, приведённых в 5-ой главе, сформулировано третье защищаемое положение.

В шестой главе приведены результаты изучения посткристаллизационных изменений кристаллов алмаза, которые происходят в результате пластической деформации, радиационного облучения и растворения. В качестве замечания к этой главе можно указать, что при изучении пластических деформаций в алмазах автор основное внимание уделил рассмотрению механического двойникования. В то время как пластические деформации по механизму скольжения дислокаций остались почти не проанализированными, в автореферате они вообще не упоминаются, хотя именно этот тип деформаций наиболее широко распространён в природных алмазах. Наиболее интересными в этой главе представляются результаты изучения чёрных алмазов, окраска которых связана с очень высокой концентрацией радиационных дефектов GR1. Изучение изготовленных тонких пластин показало, что в действительности эти алмазы являются темно-зелёными и темно-коричневыми. При этом в первых наблюдается гораздо более высокая интенсивность непрерывного поглощения, начинающегося в области 500 нм.

На основании материалов, изложенных в 3-ей, 4-ой и 6-ой главах сформулировано второе защищаемое положение.

В седьмой главе рассмотрены особенности дефектов в кристаллах алмазах из конкретных месторождений – Сибирской алмазодобывающей провинции, Архангельской алмазодобывающей провинции и Западного Приуралья. При этом автор использует понятие популяция алмаза и показывает, что только в уникальных по алмазодобывающей трубках Мир и Интернациональная присутствуют алмазы одной популяции. На основании материалов данной главы сформулировано четвёртое защищаемое положение.

Несмотря на отмеченные недостатки в целом диссертационная работа Е.А.Васильева является заметным вкладом в познание различных типов дефектов в кристаллах природного алмаза и понимание онтогении алмаза. Полученные результаты имеют важное значение для реконструкции условий образования и последующих посткристаллизационных изменений алмазов природе, для выявления особенностей алмазов из различных месторождений,

совершенствования методики геологоразведочных работ, а также для проведения идентификации природного происхождения камня в геммологических лабораториях.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 30 печатных работах, в том числе в 24 статьях в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, и в 26 статьях в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования SCOPUS и GeoRef, включая авторитетные международные журналы “Mineralogical Magazin”, “Physics and Chemistry of minerals”. Автором также получено 5 патентов.

Диссертация «Дефектообразование в алмазе на разных этапах кристаллогенеза», представленная на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография, соответствует требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 19.12.2019 № 1755 адм, а ее автор – Васильев Евгений Алексеевич – заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Ведущий научный сотрудник

ИГЕМ РАН

доктор геолого-минералогических наук

Титков С.В.

Тел.: 8-499-230 82 48

E-mail: titkov@igem.ru

01.10.2021 г.

119017, г. Москва, Старомонетный пер. д. 35, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

