



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Васильева Евгения Алексеевича на тему
«Дефектообразование в алмазе на разных этапах кристаллогенеза»
представленную на соискание ученой степени доктора геолого-
минералогических наук по специальности 25.00.05 – Минералогия,
кристаллография

Представленная к защите докторская диссертация обобщает результаты спектроскопических исследований природных алмазов с целью определения: 1) закономерностей зонально-секториального распределения структурных дефектов; 2) построения онтогенической модели кристаллогенезиса алмаза на основе выявленных закономерностей ростовой эволюции, термической истории и последовательности изменения морфологии и анатомии алмазных индивидов; 3) определения природы популяционного разнообразия кимберлитовых и туффизитовых алмазов, отражающейся в фундаментальных свойствах кристаллической их структуры.

Актуальность темы исследования. Алмаз уникален разнообразием стабильных дефектов кристаллической структуры. Неравномерности объемного распределения примесей и дефектов кристаллической решетки позволяют визуализировать внутреннее строение кристаллов алмаза и служат основанием для онтогенического анализа и построения моделей его кристаллогенеза. Примесные и собственные дефекты кристаллической структуры трансформируются по сложным механизмам, которые могут лимитироваться разными стадиями. В диссертационной работе Васильева Е.А. выполнена актуальная задача выявления общих закономерностей распределения дефектов кристаллической структуры в объеме кристаллов алмаза и определения механизмов трансформации в природных процессах. Особенности распределения примесного состава и набора дефектов кристаллической структуры в объеме кристаллов алмаза отражают условия его роста и постростовых изменений. Однако, многие

ОТЗЫВ

ВХ. № 483-9 от 28.10.21
АУ УС

аспекты анатомии, морфологического и конституционного разнообразия кристаллов алмаза остаются необъясненными в рамках существующих моделей алмазообразования и формирования кимберлитовых тел. Таким образом, актуальной является проблема повышения информативности генетической интерпретации результатов конституционного и популяционного изучения алмаза.

Значимость полученных автором результатов в области минералогии и кристаллографии алмаза заключается в повышении информативности спектроскопических исследований, расширении возможностей определения природы деформационных и никель-содержащих дефектов, выявлении критериев экспрессной классификации алмаза при проведении геологоразведочных работ, при изучении закономерностей формирования кимберлитовых тел и процессов алмазообразования.

Полученные результаты рекомендуются к применению на предприятиях, ведущих поиски месторождений алмаза (АК «АЛРОСА»), в геммологических лабораториях и центрах сертификации, а так же в организациях, ведущих исследования по минералогии, физике алмаза и формированию его месторождений.

Оценка структуры и содержания работы. Диссертационная работа изложена на 335 страницах, включает введение, 7 глав, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы, включает 539 источников.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ изученности основных дефектов кристаллической решетки алмаза, закономерностей их трансформации, рассмотрены главные типы ростовых неоднородностей в кристаллах. Проведен анализ работ по изучению дефектно-примесного состава для выявления типоморфизма алмаза.

Во второй главе содержится перечень исследованных коллекций, описание использованного оборудования и первичной обработки экспериментальных результатов, методические основы исследований.

В третьей главе приведены результаты изучения впервые выявленных или слабоизученных систем ФЛ и ИК поглощения алмаза.

В четвертой главе представлены результаты исследования ростовых ориентационных и дефектно-примесных неоднородностей.

В пятой главе представлены результаты исследования и анализа зонально-секториального распределения дефектов кристаллической структуры в кристаллах, на их основании выявлены не отмеченные ранее закономерности в трансформации дефектов кристаллической структуры при естественном отжиге. К ним относятся: изменение дефектов кристаллической структуры с поглощением на 1526 см^{-1} и 1550 см^{-1} ; эволюция центров V_2 от зарождения до распада; взаимоотношение N_3 -центров с дефектом, обуславливающим ИК-поглощение 3107 см^{-1} .

В шестой главе приведены результаты исследования неоднородностей в кристаллах алмаза, которые возникли при постростовых процессах. Показано проявление некоторых ростовых и постростовых неоднородностей в рельефе поверхности кристаллов при растворении.

В седьмой главе приводятся и анализируются результаты исследований методами ФЛ и ИК спектроскопии кристаллов алмаза из различных объектов Якутской алмазоносной провинции, Архангельской алмазоносной провинции, Западного Приуралья.

Общая характеристика работы.

Цель работы – онтогенетическая интерпретация дефектообразования в алмазе на разных этапах кристаллогенеза.

Для достижения цели автором решались следующие задачи:

1. Формирование и изучение представительных коллекций алмаза из объектов Урала, месторождений Архангельской алмазоносной провинции и Якутской алмазоносной провинции, их сравнительный анализ по комплексу спектроскопических характеристик.

2. Выявление закономерностей зонально-секториального распределения дефектов кристаллической структуры в кристаллах разных морфологических типов. Определение конституционных особенностей алмаза, образовавшегося на разных этапах кристаллогенеза. Выявление соответствующей этапам связи морфологии и дефектно-примесного состава кристаллов.

3. Анализ закономерностей зонально-секториального распределения и развитие моделей постростовой трансформации дефектов кристаллической структуры в соответствии с особенностями их распределения в объёме кристаллов. Разработка индикаторов термической истории кристаллов алмаза.

4. Разработка модели кристаллогенеза алмаза, учитывающей закономерности ростовой эволюции, термической истории и морфологического разнообразия кристаллов.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 30 печатных работах, в том числе в 4 статьях – в изданиях из перечня ВАК, в 20 статьях в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования GeoRef и в 6 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования SCOPUS.

В качестве наиболее **важных научных результатов диссертационной работы, определяющих её новизну**, следует отметить следующее:

1. Определены закономерности образования в алмазе планарных комплексов междузельных атомов B_2 , показано наличие предшествующих им дефектов кристаллической структуры, на основе комплексного анализа зонального распределения оптически-активных центров в кристаллах алмаза разработан индикатор их термической истории.

2. Выявлены системы ФЛ в ближнем ИК диапазоне, связанные с пластической деформацией алмаза, с никель- и водород-содержащими оптически-активных центров. Установлена трансформация азотно-вакансионного оптически-активного центра N_3 (N_3V) в водородсодержащий центр N_3VH .

3. Установлены закономерности роста кристаллов алмаза на этапе смены габитусных форм, показана ростовая природа комбинационной штриховки. Показано, что переограничение по регенерационному механизму роста обуславливает отсутствие кубоидов со сложной термической историей. Установлены взаимоотношения деформационной штриховки и инициирующих ее двойников, как индикаторов последовательности постростовых процессов.

4. На основании конституционного и популяционного разнообразия алмаза из коренных и россыпных объектов Архангельской алмазоносной провинции, Якутской алмазоносной провинции, Западного Приуралья разработана обобщенная схема кристаллогенеза, включающая повторение ростовых циклов, этап деформации и растворения кристаллов в твердой флюидонасыщенной среде. Показано, что морфологическое разнообразие и вариации термической истории кристаллов обусловлены многократным повторением циклов кристаллизации.

На защиту выдвинуто четыре научных положения.

1. *При смене габитусных форм кристаллов алмаза, между этапами нормального роста пирамид $\langle 100 \rangle$ и тангенциального – пирамид $\langle 111 \rangle$, реализуется регенерационный рост граней $\{111\}$. Регенерационный рост приводит к переограничению всех ранее образованных кристаллов смешанного*

и кубического габитуса, обуславливает морфологическое разнообразие кристаллов и их зонально-секториальные неоднородности.

Сформулировано по материалам главы № 4. Проанализированы механизмы нарастания граней – тангенциальный (нарастание путем присоединения многоатомных кластеров на гладкую поверхность – грани (111) и нормальный (нарастание путем присоединения отдельных атомов к шероховатой поверхности – грани (100)). Оценена роль скоростей нарастания граней на конкуренцию простых форм («переогранение») и конечный габитус кристаллов. Проанализированы возникающие при этом микроскульптуры на растущих и растворяющихся поверхностях, причины возникновения кривизны поверхностей в ходе растворения с образованием в итоге округлых форм – октаэдров и кубов. Разработана схема этапности ростового цикла, введенного в онтогению алмаза Бескровановым, проявляющегося вариацией многих свойств во анатомии кристаллов и обусловленного изменением механизмов и форм роста в последовательности: рост по нормальному механизму с образованием концентрической зональности в пирамидах $\langle 111 \rangle \rightarrow$ то же с образованием волнистой поверхности \rightarrow совместный рост секторов $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ по нормальному и регенерационному механизму \rightarrow переогранение \rightarrow рост по тангенциальному механизму. В рамках такой последовательности происходит захват и трансформация точечных дефектов, образующихся, прежде всего, вследствие образования в алмазе структурной примеси атомов азота. Эта история происходит в последовательности С (одиночный атом N) \rightarrow А (N₂) \rightarrow В1 (N₄V). Показано, что на этапах нормального и регенерационного роста трансформация А \rightarrow В1 не выявляется, а на этапе более медленного тангенциального роста она вполне реализуется, встраиваясь в ростовую зональность.

Рассмотренное защищаемое положение хорошо обосновано и существенных замечаний не вызывает.

2. Доминирование нормального или тангенциального механизма роста алмаза определяет особенности его примесного и дефектного состава, форму зональности, вид включений и морфологию кристаллов. В постростовых условиях первичные ориентационные, зональные и секториальные неоднородности кристаллов всегда сохраняются, но усложняются наложением неоднородностей деформационной и радиационной природы, индуцируемых вторичными процессами.

Выдвинуто на основе материалов глав № 3, 4, 6. Здесь рассмотрено влияние валовой концентрации структурного азота и вариации форм азотных и водородных структурных примесных дефектов на анатомию кристаллов, проявляющуюся в их секториальном и зональном внутреннем строении.

Специально рассмотрены проявления в структурной дефектности особенности ростовой истории и анатомического строения алмазов с оболочками, балласов и микрополикристаллических алмазов (карбонадо) из разных генетических типов месторождений. Отдельно рассмотрены неравномерно окрашенные кубоиды, в истории которых наиболее отчетливо проявилась трансформация азотных структурных дефектов на стадии С→А и зависимость окраски от концентрации и характера распределения никелевых дефектов. В отношении последних рассмотрены механизмы образования, формы и диффузионная подвижность в спонтанном режиме и вследствие облучения. Значительный интерес представляют данные диссертанта о трансформациях структурной дефектности алмазов в ходе син- и постростового отжига и пластических деформаций. Научная ценность этих данных в значительной степени обусловлено умелым применением онтогенического метода, что позволяет наилучшим образом реконструировать историю формирования и изменения реальной структуры алмаза в сочетании с общей историей индивидов, включающей зарождение, рост, механические деформации (например, полисинтетическое двойникование), растворение и регенерацию. В этой связи следует подчеркнуть впечатляющее качество экспериментальной работы диссертанта, выразившееся в частности в открытии множества ранее неизвестных систем дефектов проявляющихся в инфракрасном диапазоне фотолюминесценции. Наконец, следует отметить замечательный вывод диссертанта о достаточно хорошем сохранении на структурном уровне первичные ростовых признаков даже после наложения результатов постростовых преобразований – облучений, деформаций, «перекристаллизации», диффузионной перегруппировки первичных дефектов.

Это защищаемое положение выглядит центральным в работе, очень убедительно обосновано. Принципиальных замечаний не вызывает.

3. Образование и трансформация планарных комплексов межузельных атомов В2 происходит по механизму распада твердого раствора. Межузельные атомы углерода возникают при трансформации азотных дефектов на стадии А→В1 и их поведение подчиняется закономерностям эволюции твердого раствора. Концентрация центров В2 зависит от температуры роста алмазного слоя и концентрации в нем азота. Комплексный анализ распределения в объеме кристаллов алмаза дефектов В2, А и В1 позволяет определять относительное изменение температуры роста кристаллов.

Сформулирована на основе материалов главы № 5. Посвящено истории образования и трансформации планарных дефектов В2, представляющих собой сложные сегрегации межузельных атомов углерода, появляющихся в межузельных пространствах в результате вхождения в структуру алмаза атомов азота. Согласно диссертанту, собственно образование дефектов В2 происходит по двум механизмам: 1) массового образования дефектов В1 путем трансформации дефектов А-типа (с появлением множества межузельных атомов углерода) и 2) сброса атомов углерода в межузельное пространство вследствие образования структурных вакансий. Показано, что перед образованием собственно планарных дефектов появляются предшествующие минисегрегации атомов углерода, отмечающиеся в спектрах ИКС особыми полосами Е и F. Возникшие в ходе роста кристаллов дефекты В2 в дальнейшем могут увеличиваться в размерах за счет свободных атомов углерода, появившихся в межузельном пространстве в результате постростового отжига. При этом положение соответствующей полосы ИК-поглощения несколько варьируется, что дает возможность оценивать температуру естественного отжига алмазов на ростовой стадии. Большой интерес в этой связи представляет анализ автора истории возникновения водородной разновидности центра N3, возникающие путем захвата диффундирующих атомов водорода. Диссертант считает, что рост концентрации дефектов N₃VH происходит на фоне повышения температуры в среде кристаллизации алмаза, что обеспечивает дополнительную возможность для энергетической оценки соответствующего геологического процесса.

Рассмотренное защищаемое положение прекрасно обосновано.

4. На одном цикле кристаллизации образуется популяция алмаза, которая характеризуется нормальным характером распределения концентрации примесного азота, минимальным морфологическим и конституционным разнообразием кристаллов. Из всех коренных месторождений Якутской и Архангельской алмазоносных провинций, максимальной популяционной однородностью характеризуется алмаз кимберлитовых трубок Мир и Интернациональная. Алмаз этих месторождений отражает естественное разнообразие кристаллов одной популяции, имеющих общую термическую историю, подвергнувшихся минимальным постростовым изменениям.

Защищаемое положение основано на материалах главы № 7. Является обобщением минералого-кристаллохимических результатов исследований диссертанта, сгруппированных по важнейшим алмазоносным провинциям.

Для **Якутской АП** установлен факт присутствия в кимберлитовых и россыпных месторождениях нескольких генераций (популяций) алмазов, каждая из которых образовалась в рамках собственного «цикла кристаллизации», но при этом проявляющая значительную неоднородность по морфологии (доля октаэдрических кристаллов), валовой концентрации структурной примеси азота, параметрам полосы ИК-поглощения на центрах В2. В части алмазоносных россыпей выделяются коррелирующиеся по свойствам алмазов с кимберлитовыми трубками и, напротив, некоррелирующиеся. Последнее может свидетельствовать о наличии в провинции потенциала еще не открытых коренных месторождений.

Месторождение им. М. В. Ломоносова (Архангельская АП) – отличается от большинства кимберлитовых месторождений повышенной концентрацией кубоидов и других форм мантийного растворения. Здесь алмазы подразделяются на три самостоятельные «популяции»: 1) октаэдры и октаэдрониды; 2) додекаэдрониды; 3) кубоиды и тетрагесаэдрониды (формы растворения кубооктаэдрических кристаллов). Выявленные популяции алмазов близки по валовой концентрации структурной примеси азота, но существенно различаются по ассортименту и пропорциям в концентрациях конкретных азотных дефектов. Кроме того, они не совпадают по распределению водородных дефектов (система 3107 см^{-1}). В целом, по мнению диссертанта, упомянутые популяции алмазов образовались в разных условиях и отличаются особенностями постростовой истории.

В **Западной структурной зоне Урала** и на **Тимане** сравнительно исследованы алмазы из условно современных аллювиальных россыпей и коренного туффизитового месторождения Рассольнинская депрессия. Полученные результаты показали, что в туффизитовом месторождении алмазы характеризуются относительно низкой валовой концентрацией структурного азота, преобладанием дефектов В1 и В2 типов, примесью около 3 % безазотных алмазов (IIa), 14 % алмазов типа IaA и 3 % алмазов типа IaB. В целом по ассортименту и характеру распределения структурных дефектов алмазы в Рассольнинской депрессии могут быть отнесены к единой популяции. В россыпях (Ичетью, Вишерской, Щугорской, Уьвинской) встречаются низкоазотные алмазы и алмазы относительно высокоазотные с широким пределом вариации параметра N_{BS} – от низких значений до 90 %. Для проявлений в Вишерском районе характерны кристаллы V–VII разновидностей, довольно высокоазотные. В целом алмазы из речных россыпей в рассматриваемой провинции не слишком отличаются от алмазов в Рассольнинской депрессии. На основании полученных данных диссертант разработал единую схему кристаллогенезиса алмаза, элементами которой

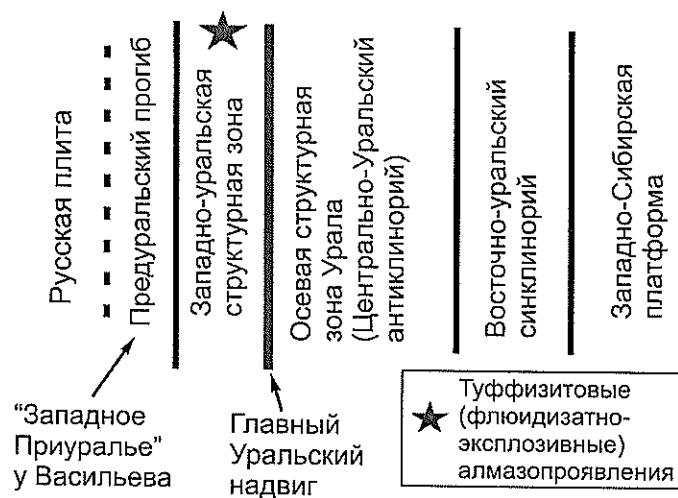
являются: 1) многократная смена условий кристаллизации с образованием отдельных популяций; 2) различия в температуре и длительности постростового отжига кристаллов разных популяций; 3) пластические деформации и акты растворения части кристаллов. Сам автор считает, что выдвинутая схема соответствует модели движения замкнутой трещины и приводит к выводу о многообразии вариантов геологической истории образования коренных месторождений алмазов.

В целом рассмотренное защищаемое положение не вызывает возражений. Некоторые замечания к нему мы приводим ниже.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Научные положения, выносимые на защиту, и полученные в работе выводы в целом представляются нам достаточно обоснованными большим объемом замечательных экспериментальных данных, хорошо апробированными на множестве российских и международных научных конференций и достаточно полно опубликованными в полноценных научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы цитирования WOS и Scopus.

В качестве некоторых замечаний к представленной диссертации мы выдвигаем следующее.

1. Необходимо подчеркнуть, что используемые диссертантом применительно к уральской алмазности определения «Западное Приуралье» и месторождения «флюидно-эксплозивного типа» являются очевидно ошибочными. В первом случае ошибочность обусловлена тем, что все уральские алмазопоявления располагаются не на территории «Приуралья» (это прилегающие к Уралу края Русской плиты и Западно-Сибирской платформы), а именно на Урале, точнее на территории Западной структурной зоны Урала. Соответствующее пояснение мы приводим ниже в виде рисунка.



Во втором случае, следует подчеркнуть, что использованное диссертантом определение в переводе на русский язык означает образование месторождений в результате взрывного (эксплозивного) выделения высокотемпературных газов. В действительности же, как это считают уральские специалисты-алмазники, включая и А.Я Рыбальченко, на которого ссылается диссертант, коренные алмазные месторождения уральского типа образовались в результате взрывного выхода к земной поверхности не газов, а твердой минеральной массы в так называемом псевдосжиженном (флюидизатном) состоянии. Поэтому соответствующие месторождения и относят к флюидизатно-эксплозивному или туффизитовому типу.

2. У нас создалось впечатление, что диссертант везде индексы кристаллографических плоскостей приводит в фигурных скобках, что неверно. В общепринятой кристаллографической традиции принято индексы направлений в кристаллах помещать в квадратные скобки – $[hkl]$, индексы секторов (пирамид нарастания граней) – в угловые скобки $\langle hkl \rangle$, индексы плоскостей (граней) – в круглые скобки (hkl) , индексы простых форм – в фигурные $\{hkl\}$.

3. Странное впечатление производит идея диссертанта о возникновении удлиненных индивидов алмаза в результате «протогенетического разрушения монокристаллов, да еще сопровождаемого пластической деформацией и последующим растворением. Однако монокристаллы алмаза не могут претерпевать «протогенетическое разрушение» по той простой причине, что «протогенетические» явления в минералогическом понимании потому так называются, что происходят еще до зарождения соответствующих индивидов. В минералогии определение «протогенетические» употребляют, например, в отношении включений в минерале-хозяине минералов,

образовавшихся до появления минерала-хозяина и захваченных в процессе роста последнего.

4. Диссертант иногда злоупотребляет англицизмами, например, непосредственно в своем тексте приводит выражение «mixed-habit», что совсем лишнее, поскольку соответствует давно принятому в отечественной литературе по алмазам термину «промежуточные формы».

5. Диссертант почему-то назвал исследование морфологических и других свойств алмаза «стандартной минераграфической» практикой. В действительности такие исследования называются просто минералогическими, поскольку минераграфия – метод оптического изучения непрозрачных (например, рудных) минеральных объектов.

6. Наконец, следует порекомендовать автору не ограничиваться на своих графиках точками значений тех или иных параметров, сильно рассеивающимися в плоскости рисунка с перекрытием областей сопоставляемых объектов. Было бы разумно добавить на графики статистические центры распределений в пределах «среднее \pm СКО», что гораздо информативнее в деле сопоставления статистических множеств.

Заключение

Подводя итоги, мы приходим к следующему выводу. Представленная к защите докторская диссертация является законченной и выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне. Работа написана литературным языком, грамотно, стиль изложения доказательный. Диссертация содержит достаточное количество исходных данных, имеет пояснения, рисунки, графики. По каждой главе в работе в целом имеются выводы. Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате, который соответствует содержанию диссертации «Дефектообразование в алмазе на разных этапах кристаллогенеза», представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография. Диссертация полностью отвечает 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.

Васильев Евгений Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Васильева Евгения Алексеевича обсужден и утвержден на Заседании лаборатории экспериментальной минералогии Института геологии Коми НЦ УрО РАН, протокол № 1 от 01.10.2021.

Составитель отзыва:

Главный научный сотрудник лаборатории экспериментальной минералогии,
Доктор геолого-минералогических наук, Академик РАН

Асхабов Асхаб Магомедович

Заведующий лабораторией экспериментальной минералогии
Института геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,

К.г.-м. н.

Камашев Дмитрий Валерьевич

Секретарь заседания

Старший научный сотрудник лаборатории экспериментальной минералогии
Института геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,

К.г.-м. н.

Шанина Светлана Николаевна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), Институт геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Почтовый адрес: 167982, Сыктывкар, Первомайская, 54

Официальный сайт: <https://geo.komisc.ru>

E-mail: institute@geo.komisc.ru

Тел./факс: (8222)24-09-70

