

Утверждаю

И.о. директора ФГБУН Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской академии наук

член-корреспондент РАН Хамизов Р.Х.

«01» сентября 2022 г.

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу КАРПОВИЧА Захара Алексеевича «Нарастание кристаллов алмаза на лонсдейлитсодержащие фрагменты импактных алмазов Попигайской астроблемы в статических условиях высоких давлений и температур (экспериментальные данные)», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05. – «минералогия, кристаллография»

Работа Карповича З.А. посвящена весьма актуальной теме – изучению импактных алмазов Попигайской астроблемы и конкретно экспериментальному моделированию особенностей нарастания кристаллов алмаза на лонсдейлитсодержащие фрагменты импактных алмазов в статических условиях высоких давлений и температур. Изучение кристаллизации искусственного алмаза на импактных алмазах важно и для практических целей, учитывая огромные запасы алмазов Попигайского месторождения и потребность их использования в народном хозяйстве. Несмотря на многолетние исследования до сих пор остаются вопросы, касающиеся происхождения и эволюции импактных алмазов, их взаимоотношений с кубической фазой и интерпретации обнаруженных мелкокристаллических наростов кубической фазы на импактных алмазах.

В работе представлены результаты экспериментального моделирования, с помощью которого автор показал, что нарастание на кристалл импактного лонсдейлитсодержащего алмаза происходит только посредством кубической фазы алмаза, а нарастания лонсдейлита не происходит. В затравочных кристаллах лонсдейлит сохраняется и соотношение лонсдейлит/алмаз в затравке остается неизменным при параметрах опытов. Установлено, что ориентация нарастающих индивидов кубического алмаза зависит от ряда факторов и в том числе от содержания лонсдейлита в исходном импактном алмазе. Изучены участки взаимодействия поверхности затравки импактного алмаза с Fe-Ni расплавом, где проявляются структуры регенерации этой поверхности.

Высказано предположение, что процесс нарастания кубической фазы углерода на поверхности кристаллов импактных алмазов в природе происходил после импактного события на этапе снижения сверхкритических Р-Т параметров.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации, связана с установлением экспериментального факта нарастания кристаллов кубической фазы на лонсдейлит содержащие алмазы и особенностей взаимодействия подложки импактного алмаза с новообразованными кристаллами алмаза. Автором работы экспериментально установлено, что на импактных алмазах типа 1 (с малым содержанием лонсдейлита) нарастающие индивиды находятся в одной ориентировке, а типа 2 (со значительным количеством лонсдейлита) индивиды разориентированы относительно друг друга. Показано, что в системе Fe-C достаточно 1 мас.% серы от веса металла, чтобы произошло существенное снижение содержания примесного азота в структуре алмаза.

Работа состоит из пяти глав, введения и заключения общим объемом 152 страницы, включая 72 рисунка и 9 таблиц, списка литературы из 230 наименований.

Во **Введении** автор диссертации обосновывает актуальность работы, формулирует ее цель и задачи, характеризует фактический материал, показывает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, оценивает личный вклад в проведенную работу, а также представляет данные об апробации результатов исследования, которые докладывались автором на российских и международных конференциях, опубликованы в 6 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК; по результатам проведенных исследований получен патент РФ. Кроме того, в этом разделе приводится 3 защищаемых положения, которые обосновываются автором в последующих главах.

В **первой главе** диссертации «Литературный обзор» приведен обзор существующих представлений о различных генетических типах алмазов, дана краткая характеристика свойств алмаза и лонсдейлита. Рассмотрены современные методы синтеза и роста искусственных алмазов, аппаратура высокого давления, Приведены фазовые диаграммы систем Fe-Ni-C, Fe-C, Fe- C-S. Глава завершается обсуждением постановки задач исследований.

Замечания к данной главе: 1. Следует отметить недостаточно полное освещение дискуссии о существующих взглядах на природу лонсдейлита. Также следовало бы подробнее осветить известные данные о импактных алмазах других регионов. 2. В разделе 1.3.3. представлены две фазовые диаграммы Fe-C при различных давлениях из разных

источников (рис. 1.1 и 1.2). Желательно было бы кратко сказать о причинах существенных расхождений оценках температур эвтектики ($\text{Fe-Fe}_3\text{C}$) и перитектики ($\text{L-Fe}_3\text{C+C}$) на этих диаграммах.

Вторая глава диссертации «Аппаратура, методика исследования» посвящена описанию методики проведения экспериментов как по росту алмаза в системе Fe-Ni-S-C с минимальным содержанием серы, так и методик по кристаллизации алмаза в системе Fe-Ni-C на затравочных кристаллах лонсдейлитсодержащих импактных алмазов Попигайской астроблемы. Описаны схемы сборки ампул для постановки экспериментов, методик измерения и контроля давления и температуры. Приведено описание методов исследования экспериментальных образцов. Довольно подробно охарактеризованы исходные образцы импактных алмазов для последующих экспериментов.

Замечания и вопросы, возникающие при прочтении данной главы: 1. Следовало бы более подробно описать методику извлечения довольно мелких образцов и подготовки их для дальнейшего исследования различными методами. 2. В тексте диссертации не приведены графики калибровки давления и температуры. Желательно было бы привести графики градиента температуры для использованной ячейки.

В третьей главе «Кристаллизация алмаза в системе Fe-C-S (содержание серы 1 мас.% по отношению к железу)» диссертант описывает результаты экспериментов по росту кристаллов алмаза в системе Fe-C-S при высоких Р-Т параметрах при исходном минимальном содержании серы. Выбор данной системы обусловлен широкой распространностью сульфидов в виде включений в природных алмазах, а также возможным присутствием серы в породах Попигайского кратера. В результате проведенных экспериментов были выращены бесцветные прозрачные кристаллы алмаза. Проведенные оценки концентрации атомов одиночного азота в различных областях кристаллов находятся в интервале 38-33 ppm, что позволяет относить их к малоазотным алмазам. Важным результатом проведенных экспериментов является то, что даже небольшие добавки серы в системе существенно снижают содержание азота в структуре кристаллизующихся алмазов. Авторы предлагают обоснованное объяснение этого эффекта, которое, по мнению автора, связано с образованием во флюидной фазе азотсодержащих углеводородов и других летучих соединений, содержащих легкие элементы (O, S и N), при понижении летучести кислорода в условиях проведения опытов. Следует отметить, что среди импактных алмазов Попигайской астроблемы, как описано в литературе (Kvasnytsya, et.al., 2013), встречаются параморфозы импактного алмаза желтоватого цвета, что свидетельствует о присутствии в них примеси азота и

требует дальнейших исследований. Полученные результаты нашли отражение в первом защищаемом положении.

Вопросы и замечания к данной главе. 1. Почему не проводились опыты с затравками импактных алмазов в металл-углеродных системах с серой? 2. Следовало бы также рассмотреть вопрос вхождения или не вхождения азота в структуру импактных алмазов и если вхождение азота все же имело место, то на каком этапе эволюции процесса это могло происходить?

В четвертой главе «Зоны регенерации на кристаллах импактного алмаза Попигайской астроблемы в контакте с металлическим Fe-Ni расплавом» обсуждаются результаты экспериментов по наращиванию кристаллов алмаза на лонсдейлитсодержащие фрагменты импактных алмазов Попигайской астроблемы. Детально рассмотрены зоны регенерации на кристаллах импактного алмаза в контакте с металлическим Fe-Ni расплавом при давлении 5,5 ГПа и температуре 1450°С. Установлено последовательное растворение поверхности образцов импактных алмазов и нарастание слоев кубического алмаза. Лонсдейлит в новообразованных кристаллах не обнаружен. Данные съемки XRD свидетельствуют о закономерной ориентации нарастающих кристаллов алмаза в локальных участках. По данным КР-спектроскопии лонсдейлит в условиях экспериментов в затравочных кристаллах сохранился и исходное соотношение лонсдейлит/алмаз не изменилось.

Результаты экспериментального изучения зон регенерации на кристаллах импактного алмаза Попигайской астроблемы вызывают значительный интерес. Несмотря на отсутствие полной аналогии природных и экспериментально полученных образцов (в том числе, из-за очень мелких размеров новообразованных индивидов), автору удалось воспроизвести морфологические особенности зон регенерации, возникающих в ходе импактного процесса на этапе снижения сверхкритических Р-Т параметров. Последнее утверждение диссертанта, безусловно, является важным, и его более надежное обоснование потребует дополнительных исследований, в том числе с привлечением экспериментальных данных.

Результаты, описанные в этой главе, легли в основу второго защищаемого положения.

При чтении данной главы возникает вопрос: почему автор ограничил свои опыты одной системой? Было бы весьма интересно проследить влияние серы на алмазообразование с использованием импактных кристаллов в качестве подложек в металл-углеродных системах с серой.

В пятой главе «Результаты исследования нарастания кристаллов кубического алмаза на паракристаллы импактного алмаза» автор диссертации рассматривает особенности нарастания кристаллов кубической фазы на паракристаллы импактного алмаза в зависимости от содержания в нем лонсдейлита. Установлено, что на затравках импактного алмаза 1 типа (содержание лонсдейлита менее 20 %) образовывались сростки кристаллов кубической фазы в параллельной ориентировке индивидов. На затравках импактного алмаза 2 типа (содержание лонсдейлита от 40 до 55 %) образовывались сростки кристаллов, где индивиды были разориентированы друг относительно друга (незакономерные сростки). Отмечено, что характерной особенностью новообразованных кристаллов алмаза было двойникование, которое, как полагает диссертант, связанно с микродвойниковым строением исходной подложки импактного алмаза.

Интересное сопоставление наблюдаемых экспериментальных фактов нарастания кристаллов алмаза на импактные кристаллы сделано с наблюдениями подобных нарастаниях на природных образцах. Так, описаны субпараллельные нарости микрокристаллов на природных импактных алмазах Попигайской астроблемы с малым содержанием лонсдейлита (Kvasnytsya, et.al., 2016). В работе сделано предположение, что микрокристаллы в субпараллельной ориентировке образовывались после импактного события на этапе снижения сверхкритических Р-Т параметров по механизму перекристаллизации. Эти результаты нашли отражение в четвертом защищаемом положении.

В качестве замечания следует заметить, что перенос результатов экспериментального моделирования на природный процесс требует определенной осторожности.

В заключении приведены основные выводы, полученные на основе анализа результатов экспериментальных исследований. Выводы достаточно надежно обоснованы материалами проведенных работ.

Заканчивая рассмотрение основных разделов диссертации, следует отметить, что работа написана грамотным научным языком, хорошо оформлена, содержит необходимые иллюстрации, таблицы и ссылки на литературные источники. Автореферат соответствует тексту диссертации, сохраняет структуру диссертации и отражает ее основные положения. Основные результаты исследований, позволяющие сформулировать защищаемые положения, опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

В целом, сделанные замечания не умаляют научную ценность диссертационной работы З.А. Карповича и во многом имеют редакционный и рекомендательный характер.

Актуальность темы исследований, новизна и значимость результатов, а также высокий научный уровень результатов, показанный автором, и его вклад в решение поставленных задач не вызывает сомнений. Диссертация З.А. Карповича соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор **Карпович Захар Алексеевич**, заслуживает присуждения искомой ученой степени **кандидата геологоминералогических наук** по специальности 25.00.85 – минералогия, кристаллография.

Отзыв ведущей организации подготовил Луканин Олег Александрович, доктор геологоминералогических наук по специальности 04.00.02 – геохимия, главный научный сотрудник, руководитель Лаборатории геохимии мантии Земли ГЕОХИ РАН 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

Email: lukanin@geokhi.ru Телефон: +7(499) 137-30-55



О.А. Луканин

Отзыв был рассмотрен и одобрен в качестве официального отзыва ведущей организации на совместном семинаре Лаборатории геохимии мантии Земли и Лаборатории геохимии и рудоносности щелочного магматизма Института геохимии и аналитической химии им. Вернадского 30 августа 2022 г. (протокол № 2).

Я, Луканин Олег Александрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



О.А. Луканин



Согласие
Олега Александровича
Луканина