

## **ОТЗЫВ ОФИЦАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу *Жимулева Егора Игоревича*  
«Генезис алмаза: роль серосодержащих металл-углеродистых расплавов  
(по экспериментальным данным)»,

представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография.

Целью работы диссертационной работы Е.И.Жимулева является 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. В основу работы положены результаты многолетних экспериментальных исследований диссертанта на многопуансонном аппарате высокого давления типа «БАРС». В исследовании полученных образцов использован впечатляющий комплекс современных методов, включающий в себя оптическую и электронную микроскопию, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы, ИК-спектроскопию и хромато-масс-спектроскопию.

Имеет смысл отметить существенный личный вклад докторанта в оппонируемую работу, заключающийся в постановке задач, разработке методики экспериментальных исследований, подготовке и проведению экспериментов на аппаратах высокого давления, анализе результатов исследований, формулировании основных выводов и обоснованию сформулированных защищаемых положений.

В первых двух главах диссертации (Глава 1 «Современные представления о генезисе алмаза (литературный обзор)» и Глава 2 «Аппаратура и методика») материал изложен настолько полно и подробно, что его можно использовать как методические пособия по этим направлениям. Однако его следовало бы дополнить (стр.48) последними достижениями отечественных технологических компаний в выращивании НРНТ методом крупных совершенных монокристаллов алмаза:

- типа IIa – 2 монокристалла размерностью 46 и 48 каратов в одном эксперименте;
- типа IIb – 1 монокристалл весом 52 карата в эксперименте.

Экспериментальные главы диссертации посвящены **актуальным**, как в теоретических, так и практических аспектах проблемам по выяснению роли сульфидов в алмазообразовании, устойчивости алмаза в железо-сульфидном расплаве, генезиса безазотных алмазов типа IIa и IIb, поведению силикатных и оксидных включений в природных алмазах при НРНТ-отжиге, влиянию галогенидного и силикат-галогенидного

расплавов на морфологию алмаза при высоких Р-Т параметрах, возможностям прогнозирования алмазоносности кимберлитовых трубок.

**Практическое значение** работы заключается:

- в новых экспериментальных данных, таких как моделирование дифференциации силикатной и металлической фаз и роль металл-сульфидных расплавов в процессах алмазообразования на раннем этапе истории Земли;
- данные по abiогенному происхождению тяжелых углеводородов могут быть использованы для построения новых теоретических моделей процессов, происходивших в Земле, и способствовать решению фундаментальных проблем геологии;
- разработанные методы выращивания синтетических кристаллов алмаза на многопуансонном аппарате высокого давления типа «БАРС» могут быть использованы для получения алмазов и улучшения их свойств.

Не вызывает сомнений **научная новизна** работы, которая заключается:

- в разработке методик выращивания алмазов в системах Fe-Ni-S-C, Fe-Co-S-C, Fe-S-C на многопуансонных аппаратах высокого давления типа «БАРС»;
- исследовании алмазов и сопутствующих им фаз, выращенных в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C; Fe-Ni(Co)-Ti-B-C с дальнейшим предложением модели генезиса природных безазотных алмазов типа IIa в условиях резко-восстановительной обстановки;
- установлении закономерностей взаимодействия CaCO<sub>3</sub> при 4 ГПа и 1350°C и восстановительных условиях с железом при 4 ГПа и 1350°C и восстановительных условиях, приводящие к образованию графита; а в системах MgCO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-Fe-SiO<sub>2</sub>, Fe-C-серпентин при 2 – 4 ГПа и 1200 – 1400°C, к впервые полученным тяжелым углеводородам парафинового ряда:
- экспериментам по НРНТ-отжигу (7 ГПа и 1800°C) природных и искусственных алмазов с силикатными и оксидными включениями;
- выявлению преобразования в серосодержащем расплаве железа при мантийных параметрах (4 ГПа, 1400°C) плоскогранных октаэдрических кристаллов алмаза в кривогранную форму октаэдроида с морфологическими характеристиками, подобными природным алмазам.
- влиянию силикат-галогенидной (NaCl, NaF) среды в отсутствие водосодержащего флюида на сохранность алмазов при их транспортировке к поверхности Земли.
- экспериментально установленной возможности просачивания расплава железа через твердую оливиновую матрицу при высоких Р-Т параметрах и определению скорости этого просачивания.

В результате решения комплекса подчиненных главной цели задач автор выдвигает и обосновывает четыре основных защищаемых положения.

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 Р-Т 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 °С при генерации резко-восстановительных условий. НРНТ-обработка алмазов типа IIb при 7 ГПа и 2000°С 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°С, буфер Ti-TiO<sub>2</sub>); Fe-C-серпентин (2-4 ГПа 1200°С, 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 (CH<sub>4</sub>) до гексадекана (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>).
4. Включения оливина, граната, шпинели, хромита при НРНТ - воздействии (до 7ГПа, до 1800°С) 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°С является агрессивной средой по отношению к алмазу. При растворении в нем плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза преобразуются в кривогранные индивиды с формой октаэдра и морфологическими скульптурами, подобными природным алмазам из кимберлитов. Вследствие низкой растворимости углерода при 3 ГПа и 1300-1400°С галогенидные (NaCl, NaF) и силикат-галогенидные (NaCl-силикатный расплав, NaF-силикатный расплав) системы являются благоприятной средой для сохранности алмазов.

В целом защищаемые положения и их аргументация не вызывают возражений оппонента. Однако хочется сделать несколько замечаний.

Первое защищаемое положение могло быть намного существеннее, если бы исследования по каталитическим свойствам серы: а именно предположение, что сера могла выступать в роли катализатора образования азотсодержащих ТУВ, не входя в их состав, но связывая азот системы в азотсодержащих ТУВ и таким образом выступая геттером азота, были доведены до логического завершения.

Четвертое защищаемое положение было правильнее разделить на два, или даже три, отдельных защищаемых положения. А то не совсем понятно, как связаны включения минералов, инертных к алмазу-хозяину с морфологическими аспектами растворения алмазов в серосодержащем расплаве железа.

Обращает на себя очень вольной толкование диссертантом разделение алмазов на типы по физической классификации. В частности, к алмазам типа IIa отнесены даже кристаллы с содержанием азота более 30 ppm. Хотя граница разделения алмазов на типа I и II весьма условна, тем не менее, к алмазам типа IIa принято относить кристаллы с содержанием азота не превышающим 3-4 ppm. Возможно, в силу геолого-минералогической специфики это и допустимо, но было бы корректнее кристаллы с содержанием азота от 4 до 40 ppm относить не типу IIa, а описывать их, как «алмазы с пониженной концентрацией азота».

Спектр ИК поглощения на стр. 99 мало информативен, поскольку приведен в диапазоне 1200 - 1400  $\text{cm}^{-1}$ . а следовало привести спектр хотя бы в диапазоне от 1000 до 1500  $\text{cm}^{-1}$ , что дало бы возможность оценить не только содержание азота, но и, по отношению интенсивностей главных полос, кристаллографическое совершенство кристалла.

В Главе 4, наряду с описанием оригинальной методики определения содержания включений в борсодержащих алмазах магнитным методом (п.4.3), в следующем параграфе при описании оптических характеристик и результатов НРНТ отжига выращенных алмазов типа IIb, к сожалению, использованы устаревшие представления о формулах расчета концентрации некомпенсированных ионов бора в кристаллах и системах ИК поглощения, обусловленных бором (например, ассиметричная полоса при 1290  $\text{cm}^{-1}$ , приписывается поглощению комплекса B-N в соседних узлах решетки, хотя она обусловлена некомпенсированными ионами бора), что привело к не совсем корректной трактовке полученных результатов. Однако отмеченные некорректности не повлекли за собой ошибочных выводов, о том, что НРНТ-обработка синтетических алмазов типа IIb не приводит к заметной активации диффузии бора между секторами роста и, соответственно, существенным изменениям в пространственном распределении борсодержащих дефектов, изменению окраски бесцветных и окрашенных зон.

Отдельные недостатки не снижают положительного впечатления о работе в целом, и рецензируемую диссертацию следует рассматривать как детальный труд, который разрешает ряд спорных моментов в вопросах эволюции кимберлитовых алмазов после их образования и выдвигает качественно новые положения и практические рекомендации. Рассматриваемая диссертация является законченной научно-

исследовательской работой, выполненной на высоком экспериментальном и теоретическом уровнях с использованием современных методов исследования. Основные защищаемые положения обоснованы. Результаты и выводы диссертации нашли широкое отражение в авторских работах, опубликованных в печати.

Рассмотренная диссертационная работа Жимулева Егора Игоревича «Генезис алмаза роль серосодержащих металл-углеродистых расплавов (по экспериментальным данным)», соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №-842 и ВАКа, предъявляемым к диссертациям на соискания ученой степени доктора геолого-минералогических наук, а её автор заслуживает присуждения ему искомой ученой степени по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук, директор ООО «ВЕЛМАН»

Винс Виктор Генрихович

Адрес: г. Новосибирск, ул. Зеленая горка 1/3, офис 012; тел. +7-913-928-0574,

e-mail: [ygvins@gmail.com](mailto:ygvins@gmail.com)

*Я, Винс Виктор Генрихович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета и их дальнейшую обработку*

Подпись

В.Г.Винс

Подпись Винса В.Г. удостоверяю

Зам.директора ООО «ВЕЛМАН»

Дата оформления отзыва – 10 февраля 2017 г.



Е.Н.Резников