Отзыв на диссертацию **Солоповой Натальи Алексеевны "Кристаллизация алмаза в карбонатных расплавах минералогического значения (эксперимент при 5,5 – 84,0 ГПа)"** на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография»

Образование природных алмазов является одной из наиболее интригующих проблем минералогии и петрологии глубинных зон Земли. Несмотря на то, что алмаз является химически наиболее простой мантийной фазой, а фазовая диаграмма и термодинамические свойства углерода изучены с большой детальностью, механизм образования природных алмазов, среда кристаллизации, связь морфологии и примесного состава с условиями кристаллизации и образование агрегатов алмазов продолжают вызывать активные дискуссии. Интерес в значительной мере подогревается задачами получения синтетических алмазов с заданными свойствами. Несомненно, тема диссертационной работы является весьма актуальной, а применение новых методов исследования позволяет по-новому взглянуть на вопросы происхождения алмазов и реакций между углеродсодержащими фазами в мантии.

Работа состоит из введения, 6 глав и заключения, в которых изложены результаты собственных экспериментов автора, сравнение с данными других исследователей, спектроскопические исследования, приложение к образованию природных алмазов и возможные направления практического применения. Структура работы хорошо продуманна, методы и результаты изложены достаточно подробно, диссертация хорошо иллюстрирована и снабжена обстоятельным литературным обзором.

Прежде чем переходить к разбору достоинств и недостатков отдельных частей работы, хотелось бы высказать два общих замечания. Первое, в работе недостаточно внимания уделено фактору времени, несмотря на то, что многие положения и выводы относятся к кинетике процессов. Это прослеживается начиная с литературного обзора по синтезу алмаза (табл. 1), в которой характерное время экспериментов даже не упоминается. В описанных далее экспериментах выдержки обычно примерно одинаковые и короткие. Это обстоятельство важно для интерпретации и приложения к природным системам, где характерные времена на много порядков выше, чем в экспериментах. Второе, вполне вероятно, что роль карбонатных сред в образовании природных алмазов в авторской концепции преувеличена. Действительно, карбонатные включения были описаны в природных алмазах, но их доля по сравнению с включениями сульфидов и силикатов очень мала. Возможность кристаллизации алмазов совместно с другими характерными минералами является необходимым, но недостаточным условием для обоснования роста природных алмазов в карбонатных расплавах. На сегодняшний день скорее можно считать достоверно установленным, что часть природных алмазов

кристаллизовалась в присутствии карбонатных или карбонатно-силикатных жидкостей. Но существуют, вероятно, и другие ростовые среды, о чем говорит разнообразие морфологии природных алмазов.

Рассмотрим теперь подробно содержание диссертации.

В первой главе приводится краткий обзор экспериментов по синтезу алмазов в карбонат-углеродных системах, а также данных по включениям карбонатных фаз в природных алмазах. Эти результаты используются для обоснования выбора систем для экспериментального изучения. Выбор для экспериментов чистых карбонатов представляется удачным, хотя это создает некоторые проблемы при приложении результатов к природным мантийным системам, о чем будет сказано ниже.

Во второй главе описаны методы исследования. Эксперименты проводились на трех типах установок высокого давления: наковальня с лункой, многопуансонный аппарат и алмазные наковальни. Н.А. Солопова провела большое количество опытов на каждой из этих установок, показав высокую квалификацию и способность к сложной экспериментальной работе. Аппаратура и методы описаны подробно, но некоторые вопросы остаются. Для установки наковальня с лункой упомянута калибровка давления только при комнатной температуре, но для подобных аппаратов необходима калибровка при высокой температуре (более того, насколько мне известно, она проводилась в ИЭМ РАН). При описании калибровки многопуансонного аппарата упоминается калибровка с использованием $MgSiO_3$. Если такие опыты действительно проводились, было бы интересно узнать, какие реакции и при каких параметрах использовались, поскольку, в отличие от Mg_2SiO_4, $MgSiO_3$ не является общепринятым репером давления.

Во второй главе приводятся результаты опытов по кристаллизации алмаза в карбонатных расплавах. Изучены спонтанная кристаллизация и рост алмаза на затравках. Приводятся некоторые количественные характеристики процессов, в частности, плотность нуклеации и скорость роста, а также описание морфологии выращенных кристаллов. Определены характер примесей азота в синтетических алмазах и показано их сходство с природными алмазами. Полученные результаты очень интересны, но есть некоторые замечания. Полученные количественные характеристики обсуждаются только качественно, в то время как было бы очень полезно использовать хотя бы наиболее простую математическую модель кинетики нуклеации и роста. В этом случае можно было бы лучше понять связь измеренных параметров с условиями опытов, например, со "степенью пересыщения" (из текста неясно, как определен этот параметр). Привлечение эффекта "потери объема" для объяснения снижения скорости роста алмазов представляется надуманным, поскольку вряд ли он может привести к значительному

снижению давления. Снижение скорости роста кристаллов со временем достаточно обычное явление и может быть связано со уменьшением концентрации кристаллизующегося вещества (в данном случае, C) или накоплением примесей не растущей грани. Не совсем понятно также применение принципа Кюри для объяснения отклонения формы кристаллов от идеального октаэдра. Расплав - макроскопически изотропная среда, а принцип Кюри действует в данном случае через присутствующие в опытах химические и физические градиенты.

Четвертая глава посвящена исследованию фазовых диаграмм карбонатов при давлениях до 46 ГПа. Эта глава является, пожалуй, наиболее интересной в диссертации, а ее результаты являются во многом пионерскими. Эксперименты на многопуансонном аппарате и на алмазных наковальнях позволили предположить существование границы разложения простых карбонатных расплавов (Na_2CO_3 и $MgCO_3$) с образованием оксидов, кислорода и алмаза. Этот результат чрезвычайно интересен и может иметь большое значение для понимания поведения углерода в переходной зоне и нижней мантии. Интерпретация результатов опытов при таких высоких давлениях и температурах представляет собой трудную задачу, и эксперименты Н.А. Солоповой не являются исключением. Описание результатов, хотя и довольно детальное и снабженное Рамановскими характеристиками продуктов, оставляет много вопросов. (1) Как установлена природа оксидов и алмаза, наблюдавшихся в продуктах закалки? Могут ли они быть закалочными? Другими словами, насколько надежно установлено прохождение реакции разложения карбонатного расплава при параметрах эксперимента? (2) Что из себя представляет продукт такого разложения? В каком виде присутствуют оксиды и кислород? (3) Откуда выводится наличие промежуточной стадии разложения с образованием CO_2, и почему реакция не может идти в одну стадию? Сложности с интерпретацией результатов иллюстрируются экспериментами по плавлению $MgCO_3$, в которых наблюдались крупные зерна магнезита, окруженные мелкозернистым (закалочным) агрегатом вдоль контакта с Re капсулой. Предлагаемое автором объяснение (существование горячей зоны по периферии и холодной в центре образца) кажется наименее правдоподобным, поскольку такое распределение температуры не может сохраняться в течение сколь-нибудь продолжительного времени. На самом деле, более мелкозернистая структура закалочных агрегатов на контакте с ампулой - довольно обычное явление и связано с высокой эффективностью теплоотвода на границе с металлической капсулой. Другие возможные объяснения - недостаточно длительные выдержки для полного плавления исходного магнезита и отклонение состава расплава от чистого $MgCO_3$. Выбор подходящего варианта требует дополнительных экспериментов.

В пятой главе приводятся результаты опытов по кристаллизации сферических агрегатов алмаза при высокобарном изменении стеклоуглерода. Проведена Рамановская спектроскопия при давлении до 60 ГПа и комнатной температуре, не подтвердившая обратимого изменения в типе связи и образования «аморфного алмаза», что предполагалось некоторыми исследователями. Превращение стеклоуглерода в поликристаллический алмаз было получено при высоких температурах и давлениях до 20 ГПа. При этом сохранялась морфология сфер исходного стеклоуглерода, что свидетельствует о твердофазовом механизме превращения. Измерение физических характеристик полученного агрегата показало, что по прочностным свойствам он превосходит кристаллический алмаз. Последнее весьма интересно и открывает возможности практического использования.

В шестой главе обсуждаются некоторые приложения полученных экспериментальных результатов. Рассмотрены особенности кристаллизации алмазов в карбонатных расплавах в сравнении с алмазами, полученными в металлических системах, а также природными алмазами. Показано, что некоторые свойства алмазов из карбонатных систем близки к преобладающим разновидностям природных алмазов, в то время, как алмазы, выращенные в металлических сплавах, обладают заметно отличными свойствами. Отмечено, что эксперименты по исследованию фазовых диаграмм карбонатов указывают на два возможных механизма образования алмазов при давлениях >20 ГПа. Первый механизм - растворение углерода в расплаве и кристаллизация из пересыщенных растворов - реализуется и при меньших давлениях. Второй механизм - разложение карбонатов - может быть специфическим для глубинных алмазов. Такой механизм установлен пока только экспериментально, и поиски свидетельств его проявления в природе представляют специальную задачу. Необходимо также выяснить, могут ли подобные реакции реализоваться в силикатно-карбонатных системах. В этой же главе указано на возможное применение алмазных агрегатов, полученных из стеклоуглерода, для техники высокобарного эксперимента. Это направление перспективно, учитывая, что совсем недавно были сообщения о достижении мегабарного давления в многопуансонном аппарате с использованием поликристаллических алмазных агрегатов (T. Kunimoto and T. Irifune «Pressure generation to 125 GPa using a 6-8-2 type multianvil apparatus with nano-polycrystalline diamond anvils» Journal of Physics: Conference Series 215 (2010) 012190).

Основные результаты исследования обобщены в защищаемых положениях. Таких положений довольно много (семь), и не все они одинаково весомы. Первое положение обобщает результаты опытов по нуклеации алмаза в карбонатных расплавах и может считаться в целом достаточно обоснованным материалом, приведенным в главе 3. Второе

положение посвящено морфологии гранного роста, но это положение сформулировано неудачно. В частности, непонятно, что же является главным - гладкогранный рост, индексация растущей грани или кристаллизация из пересыщенных углеродом растворов? Положение 3 является простой констатацией результатов определения примесных азотных центров в полученных кристаллах. Положение 4 обобщает результаты экспериментов по изучению фазовых диаграмм карбонатов и может быть принято с некоторыми оговорками, высказанными при обсуждении главы 4. Пятое положение постулирует стабильность сложных карбонатных расплавов при P-T условиях переходной зоны Земли, что можно считать достаточно обоснованным. С другой стороны, возможность их присутствия в этих зонах не может быть доказана приведенными экспериментами, поскольку необходимо учитывать взаимодействие с силикатным мантийным материалом. Кроме того, "возможность генезиса «сверхглубинного» алмаза" определяется не эффективностью растворения элементарного углерода, а конкретными физико-химическими условиями в мантии и содержанием в ней углерода. Шестое положение посвящено результатам экспериментов со стеклоуглеродными сферами и полностью обосновано приведенными данными. Положение 7 представляет собой констатацию измерений прочностных свойств. Таким образом, в защищаемых положениях сведены основные результаты исследования, но их формулировки могли бы быть и более продуманными. Вероятно, было бы лучше уменьшить их число (например, положения 6 и 7 лучше было бы объединить), придав им большую весомость.

В заключение, оценивая работу, как квалификационную, следует сказать, что Н.А. Солопова за сравнительно короткий период освоила на хорошем уровне три чрезвычайно сложные экспериментальные установки, каждая из которых связана с широким спектром методических тонкостей и проблем. Кроме того, в работе активно использовался ряд современных аналитических и спектральных методов исследования вещества, понимание особенностей которых необходимо для планирования и интерпретации экспериментов. Оценивая научную сторону исследования, следует отметить четкую постановку задач, получение новых данных по геологически важным системам и обоснованность основных выводов. Наиболее важные результаты получены по механизмам кристаллизации алмазов в карбонатных средах, поведению карбонатных расплавов при высоких давлениях, установление возможности образования алмазов за счет прямого разложения карбонатов. С точки зрения технологии синтеза и минералогии поликристаллических алмазов, большой интерес представляют результаты опытов по фазовым превращениям стеклоуглерода. Эти результаты могут в дальнейшем иметь практическое применение. Таким образом, представленная работа является законченным научным исследованием

актуальной задачи, результаты которого важны для развития минералогии и петрологии мантии. Большинство высказанных в отзыве замечаний можно считать пожеланиями к направлениям дальнейших исследований, и они не снижают общей высокой оценки работы. Представленная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и Н.А. Солопова несомненно достойна присуждения искомой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография». Автореферат и опубликованные работы в достаточной степени отражают содержание работы.

Зав. лабораторией ИГЕМ РАН

докт. геол.-мин наук А.В. Гирнис

6 мая 2014 г.

Подпись руки Гирниса А.В.
удостоверяется.
Начальник общего отдела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук