



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), ул. Фаворского, 1а, г. Иркутск, 664033. Тел./факс: +7(3952) 42-66-00. shatsky@igc.irk.ru

ОТЗЫВ

официальной ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН) на диссертацию Чанышева Артема Дамировича «**Экспериментальное исследование устойчивости и упругих свойств полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах**», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Суть идейной установки диссертации Чанышева А.Д. в следующем: на представительном числе экспериментальных исследований и теоретических расчетов определить границы фазовых переходов, упругих свойств, параметров разложения ПАУ в интервале высоких давлений и температур. И, как фундаментальное следствие, определение параметров сжимаемости и теплового расширения ПАУ. Такой подход обеспечивает не только несомненную актуальность работы, но и её теоретическую и практическую значимость. Следует особо отметить то, о чем в диссертации сказано вскользь, а именно «... *параметры сжимаемости и теплового расширения ПАУ могут быть использованы для расчета реакций с участием углеводородов при высоких давлениях*». И не только реакций, но и обоснования уравнения состояния, позволяющего вводить поправки на изменение термодинамических свойств твердых органических веществ в зависимости от давления. Все это позволит выработать общий подход к обработке экспериментальных данных, опирающейся на авторский набор методических приемов, алгоритмов и решений. Это действительно ново и действительно вносит ценный вклад в фундаментальные знания. Таким образом, **цели и задачи исследования** сформулированы предельно ясно, а методы, выбранные для их решения, самодостаточны и эффективны.

Что же позволило соискателю за столь короткие сроки выполнить большой объем комплекса сложных работ? Прежде всего, это стало возможно благодаря использованию современных методов исследования, в том числе многопуансонных гидравлических прессов и СИ в изучении твердых ПАУ и методов рентгеновской дифрактометрии. Причем личный вклад автора в подготовке и проведении всех экспериментов, в обработке и интерпретации полученных данных несомненен. Достаточно ознакомиться со списком опубликованных работ, где он является первым автором.

Остановимся кратко на содержании работы. В первой главе дан развернутый обзор данных по распространенности ПАУ в недрах земли и космических объектах. Охарактеризовать объем использованной литературы можно только словами Омара Хайяма *«от зенита Сатурна до чрева Земли»*. Упомянуты работы и середины прошлого века и самые современные. Нашлось место работам и Пиотровского (1955), и Гаранина (2011), и Becker (1997), и Tielens (2008). Не забыты ни Кадик (1989), ни Spanueta (2011).

Убедительно доказано, что ПАУ – это наиболее распространенные углеродсодержащие молекулы во Вселенной и на Земле в породах различного генезиса, как мантийных, так и приповерхностных. Именно такой исчерпывающий обзор позволил вычленил еще не решенные проблемы (например, процессы формирования ПАУ в межзвездном пространстве), что позволило более строго поставить главные вопросы исследования.

Однако в главе встречаются некоторые неточности. Так, на стр. 23 в первом абзаце пишется о *«расчетах, основанных на минимизации энергии Гиббса летучих компонентов»*. Это не совсем так, минимизация энергии Гиббса выполняется не для летучих, а для системы в целом, тем более что моделируется равновесие флюида с осадочными породами. Однако это не ошибка, а просто не строгая фигура речи. На странице 24 Э.Б. Чекалюку напрасно приписывается существование ПАУ. У него рассматривается флюид тяжелых углеводородов, содержащий, в том числе, и жидкие полиароматические углеводороды. Это не то же самое, что расплав, и, главное, исходный состав флюида у него существенно отличается от соотношения Н:С, свойственного ароматике. Однако это не замечание, а просто напоминание о том, что в середине прошлого века вычислительные возможности термодинамических программ были значительно меньше. Так что виртуальное существование жидких ПАУ в модели, где нет твердых фаз, вполне возможно. Страница 25 – опять не строгая формулировка *«... метан диссоциирует с образованием более тяжелых алканов ...»*, наверное имелось в виду, что метан диссоциирует и образуются более тяжелые алканы. Тем не

менее, раздел написан понятным языком и дает исчерпывающую информацию по заданной теме.

Во второй главе описана методика экспериментальных исследований с полнотой, достаточной для данного раздела. Её можно рассматривать как подробную инструкцию для исследователей, выполняющих подобные работы. Эксперименты, выполненные в многопуансонных прессах при высоких давлениях и в широком диапазоне температур, характеризуются следующими особенностями: применялась двухступенчатая конфигурация многопуансонного блока типа 6-8 (Каваи) с внешней ступенью из шести стальных пуансонов. В качестве материала, передающего давление, использовался оксид циркония. В экспериментах при 7 ГПа образец помещался в Pt капсулу, в экспериментах при 3,5 ГПа в толстостенную капсулу из талька. f_{O_2} стабилизировалась за счет железных дисков толщиной 0,1 мм. Эксперименты, выполненные в ячейках с алмазными наковальнями при высоком давлении до 6 ГПа и комнатной температуре, так же сопровождаются развернутым описанием. Представленная информация позволяет считать, что данные, полученные в экспериментах с использованием многопуансонных прессов и с использованием СИ на ускорительном комплексе SPring-8, сопоставимы по точности и могут быть использованы в дальнейших расчетах без процедуры согласования.

Качество и точность аналитических исследований следует признать одной из самых высоких на данное время. Состав веществ, образующихся в эксперименте, определялся методом рамановской спектроскопии для высоких РТ-условий на микрорамановском спектрометре Horiba Jobin LabPvAM HR800. Вещество, полученное в лабораторных опытах, исследовались методом МАЛДИ. Отметим, что большинство этих работ выполнялись в университете Тохоку. Это само по себе свидетельствует об очень высокой квалификации соискателя.

В третьей главе представлены результаты исследования преобразования ПАУ при высоком давлении. Несомненно, это научное сердце работы. Именно на основе материалов этой главы выработаны защищаемые положения. В ней с чисто формальной стороны, по соображениям удобства и простоты расчетов параметров разложения и теплового расширения, рассматриваются индивидуальные системы нафталин, фенантрен, антрацен и т.д. Важно, что учтена и творчески переработана информация, полученная в последние 20–30 лет, позволившая получить новые данные по тепловому расширению и построить диаграммы термической стабильности.

Состав продуктов разложения ПАУ, образующихся при высоких давлениях, определен, но обнаружить количественную информацию о нем в диссертации достаточно сложно. В лучшем случае сообщается о твердых фазах: графите

(микрористаллическом и нанокристаллическом), алмазе, карбидах и окислах железа (и некоторых других), газовая фаза обычно представлена водородом. В любом из разделов мы находим данные о температуре и давлении разложения индивидуального вещества, но о том, что образуется, сказано очень туманно. См. страницы 47, 49, 54, далее везде.

Согласны, состав газовой фазы – это не существенная деталь. Основная задача – определение параметров решетки ПАУ при высоких давлениях, как и их сжимаемости и теплового расширения. Более того, в таких простых системах как $C_{10}H_8 - C_{54}H_{18}$ ПАУ будут разлагаться с образованием твердых фаз графита/алмаза (в зависимости от P, T-условий) и водорода. Однако, исходя из данных о весе образца и вновь образованной твердой фазы, не сложно определить, что еще присутствует в продуктах разложения. Эти данные позволяют более точно согласовать экспериментальные данные с фазами и компонентами, существующими в реальных условиях земных недр и космоса, поскольку там присутствуют не только водород, графит и ПАУ. Действительно, на странице 83 отмечено присутствие в продуктах разложения антрацена, водорода, воды, монооксида углерода, метана. Но эти данные никак не согласованы с общим составом системы, следовательно, рассуждать о роли ПАУ в планетоземлях преждевременно.

Подведём итог: базовый раздел диссертации содержит важную фундаментальную информацию. Нисколько не преувеличивая, можно утверждать, что А.Д. Чанышевым сделан серьезный научный вклад в устоявшийся раздел исследований устойчивости и упругих свойств ПАУ. Вывод не ординарен: «Термическое разложение ПАУ это результат олигомеризации и полимеризации исходного вещества». Следовательно, условия разложения ПАУ, определенные соискателем, это параметры полимеризации ароматических углеводородов.

В четвертой главе, где рассматривается распространенность ПАУ в недрах Земли и космических объектах, сделано важное заключение: параметры устойчивости ПАУ допускают возможность их существования в P-T-условиях зон субдукции, как и в условиях низкотемпературного регионального метаморфизма, когда кероген может деградировать до легких углеводородов и молекул ПАУ. Действительно, эксперименты показали, что ПАУ разлагаются в интервале давлений и при температурах значительно более низких, чем P-T-области формирования природных алмазов. Это так, но утверждение, что пересыщение водородом должно привести к расширению поля устойчивости ПАУ в область больших температур, не бесспорно. Скорее всего, в условиях высоких температур и давлений это приведет к формированию алканов, либо к наводороживанию системы и образованию графита, о чем, впрочем, пишут упомянутые соискателем Сокол и Пальянов (2001). Впрочем, возможности стабильного существования твердых фаз можно оценить в зависимости от соотношения в системе H:C.

То есть исходное соотношение водорода и углерода в системе в целом и РТ-параметры – это равнозначные условия возможности образования ПАУ. А поскольку состав включений это не зеркальное отражение состава флюда, из которого сформированы алмазы, привлечение катализаторов для образования ПАУ не обязательно.

Что же касается космогенных условий, то в данном случае доводы соискателя очень убедительны, результаты его экспериментов надежно подтверждают, что при давлениях в 16–19 ГПа, соответствующих радиусу планетезимали 1375–1575 км, ПАУ, поступившее с углистыми хондритами, могут сохраняться. Однако для того, чтобы столь обширные обобщения о поведении углеводородов в космических условиях и в условиях земных недр были обоснованы, Р,Т–границы своих экспериментов следует вынести на сводную диаграмму (например, построенную по данным Э.Б. Чекалюка). Причины расхождения результатов термодинамических расчетов и лабораторных работ станут более понятны.

Как отмечалось ранее, защищаемые положения строго сформулированы и надежно подтверждены. В них кратко изложены основные результаты работы. Некоторое сомнение вызывает правомерность использования в данном контексте термина *in situ*. Вот алмазы это - *in situ*, а для ПАУ эксперимента *in vitro* будет ближе.

По правилам рецензирования полагается отметить недостатки диссертации. Но мы, признавая необходимость таких правил, не будем им следовать буквально. Не потому, что работа А.Д. Чанышева свободна от недостатков. Нет, они имеются. С ними можно согласиться или не согласиться, привести контрдоводы и объяснения. Специалисту, претендующему на кандидата наук, сделать это не трудно. Поэтому не будем задерживать на них внимание членов Ученого Совета, тем более, что они не носят принципиального характера и не снижают общую высокую оценку работы. Кроме того, большинство замечаний, которые мы могли бы отметить, связаны, главным образом, с особенностями (ограничениями) экспериментального оборудования, используемого соискателем. Но это слишком специальная тема, которая выходит за пределы очерченного во введении предметного содержания диссертационной работы.

Sine ira et studio

Подводя общий итог, следует признать, что подход А.Д. Чанышева к изучению фазовых взаимоотношений и параметров разложения ПАУ, полученных в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа и температур 300-973 К, оказался успешным. У нас есть все основания считать, что выводы и следствия по всем трем защищаемым положениям обоснованы с большой убедительностью. А.Д. Чанышев творчески решил тот комплекс

сложных научных задач, который был сформулирован в целевом задании диссертации. Полученные результаты концептуально обладают необходимой общностью, т.е. относятся к разряду ключевых, имеющих силу некоторых итоговых общетеоретических положений, что является их несомненным достоинством. Представляется, что основной элемент новизны и оригинальность работы заключается не только в числе проведенных экспериментальных исследований, но и в самой постановке проблемы, открывающий новые перспективы исследований процессов формирования планетной системы. Поэтому, если бы возникла необходимость с помощью минимального числа слов охарактеризовать то наиболее важное, что сделано соискателем, то мы бы ограничились словами: «Создание основ экспериментального изучения физико-химических процессов возникновения и эволюции космических тел Солнечной системы».

Диссертация Артема Дамировича Чанышева является законченной научно-исследовательской работой, основанной на большом объеме разноплановых экспериментов и аналитических данных. Уровень исследований и защищаемых положений заслуживают высокой оценки. Автореферат соответствует содержанию диссертации и отражает логику всей работы. Диссертация **«Экспериментальное исследование устойчивости и упругих свойств полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах»**, соответствует квалификационным требованиям Положения ВАК о присуждении ученых степеней, а её автор Чанышев Артем Дамирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия, кристаллография». Рекомендуем проголосовать за присуждение ученой степени кандидата геолого-минералогических наук Артему Дамировичу Чанышеву.

Заведующий лабораторией геохимии окружающей среды и физико-химического моделирования ИГХ СО РАН,
доктор геолого-минералогических наук
тел. +7(3952)427-079, chud@igc.irk.ru


/Чудненко К.В./

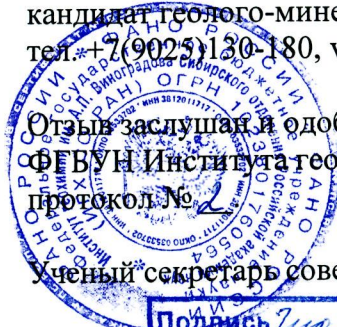
с.н.с. лаборатории геохимии окружающей среды и физико-химического моделирования ИГХ СО РАН,
кандидат геолого-минералогических наук
тел. +7(9025)130-180, val@igc.irk.ru


/Бычинский В.А./

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании Ученого совета
ФГБУН Института геохимии СО РАН (ИГХ СО РАН) "6" февраля 2017 года,
протокол № 2

Ученый секретарь совета, к.х.н.


Пархоменко И.Ю.


Подпись Чудненко К.В.
ЗАВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИГХ СО РАН