

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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».

Диссертационная работа А.Д. Чанышева посвящена исследованию устойчивости и физических свойств полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при высоких давлениях и температурах. Эти соединения присутствуют во многих геохимических и космохимических системах. Они выявлены как компоненты флюидов, связанных с постмагматическими или гидротермальными процессами, их редкие находки известны в метаморфических породах, они найдены в виде включений в минералах, включая алмазы, кимберлитов и мантийных ксенолитов. ПАУ являются распространенными компонентами межпланетной пыли, протопланетных дисков и метеоритов. Во всех случаях ПАУ характеризуют сильно восстановительные условия среды их образования. Их присутствие всегда связано с вопросом о происхождении этих компонентов либо при изначальном участии биогенных органических соединений, либо в ходе абиогенного синтеза из простых углеводородов. В любом случае проблема образования различных тяжелых углеводородов, включая ПАУ и их производные, наталкивается на проблему их стабильности в зависимости от давления и температуры. В этом и состоит актуальность исследований, представленных в диссертации. Среди главных задач работы А.Д. Чанышева выделяются следующие исследования. (1) Изучение границ полей устойчивости (фазовых переходов, плавления и разложения) ПАУ в зависимости от давления в диапазоне 1.5 – 15.5 ГПа на основе разработанной методики при высоких давлениях и температурах. (2) Измерение сжимаемости и теплового расширения ПАУ. (3) Исследование процессов олигомеризации ПАУ.

Все эти задачи выполнены автором в максимальном объеме. Работа А.Д. Чанышева основана на огромном объеме экспериментальных данных, полученных с помощью многопуансонных гидравлических аппаратов высокого давления и в ячейках с алмазными наковальнями с использованием методов измерений *in situ* на станциях синхротронного излучения. Экспериментальные исследования сопровождаются комплексными аналитическими исследованиями с использованием различных методов спектроскопии (КР, МАЛДИ), микрозондового анализа и электронной микроскопии. Главными научными достижениями диссертационной работы А.Д. Чанышева, часть из которых составляет защищаемые положения, являются следующие результаты и выводы.

(1) Установлено, что максимальные температуры устойчивости ПАУ (нафталина, аценафтена, фенентрена, антрацена, пирена, флуорантена, бензо[а]пирена и коронена) в широком интервале давлений 1.5 – 15.5 ГПа, не превышают 973 К.

- (2) Определен модуль всестороннего сжатия коронена, а на основе сопоставления полученных данных с литературными данными по модулям всестороннего сжатия ПАУ сделан вывод о зависимости этого параметра от числа бензольных колец в структуре.
- (3) Показано, что нафталин, антрацен и коронен при давлениях 1.3 – 7.5 ГПа обладают низкими коэффициентами теплового расширения.
- (4) Определено, что ПАУ олигомеризуются при температурах 500-873 К в ходе процесса последовательного дегидрирования и формирования единичных связей С-С.
- (5) Сопоставлены условия существования ПАУ и их олигомеров с условиями некоторых геохимических и космохимических процессов.

Эти результаты фундаментальны, поскольку представляют интерес для исследователей в областях наук о Земле (петрологии, геохимии, минералогии), Космосе (космохимии), химии (органической, физической, аналитической), материаловедения и других дисциплин.

Диссертация А.Д. Чанышева объемом 123 страницы состоит из Введения, 4 глав, Заключения, включает 48 иллюстраций и 6 таблиц. Текст диссертации содержит анализ литературных данных и обоснование задач исследований. В работе приводятся сведения об использованных экспериментальных и аналитических методах. Все фотографии, диаграммы и таблицы наглядно иллюстрируют полученные результаты, а список литературы (195 наименований) полно отражает эрудицию автора.

Во Введении автор освещает актуальность работы, ее цель и задачи, фактический материал и личный вклад автора диссертации, характеризует новизну и практическую значимость работы, а также приводит сведения об апробации работы. Во Введении автор формулирует три защищаемых положения, полностью отражающие основные достижения работы. Они четко сформулированы, но у меня возникли следующие **замечания к защищаемым положениям**. Приложения полученных данных в первом и третьем защищаемых положениях, сконцентрированы лишь на проблемах глубинного петрогенеза Земли (субдукция, алмазы, кимберлиты). Однако автор в работе справедливо отмечает, что ПАУ распространены в различных ассоциациях, и несвязанных с процессами в мантии. И поэтому такой акцент в защищаемых положениях выглядит не логично. Понятно, что эти выводы включены в защищаемые положения из-за того, что диссертация защищается по геологической специальности. Иначе эти части в защищаемых положениях могли быть удалены без потери качества данных. Но раз уж геологическая информация необходима в защищаемых положениях, ее следовало бы расширить. Например, первое защищаемое положение можно было бы переписать так: «Полученные данные о пределах стабильности ПАУ исключают возможность их прямого захвата природными алмазами и минералами кимберлитов, но подтверждают возможность их присутствия (по крайней мере в жидким состоянии) в постмагматических и гидротермальных системах». В защищаемые положения можно было бы добавить и космохимическую составляющую результатов.

В Главе 1 диссертации приводится обзор литературных данных о распространенности ПАУ в недрах Земли и космических объектах, рассматриваются экспериментальные данные по стабильности ПАУ, структуры ПАУ и их поведение при высоких Р-Т условиях. Информация изложена хорошо и структурировано. Однако *к Главе 1 у меня возникли следующие замечания.*

(1) Рассматривая обстановки, в которых найдены ПАУ в земной коре и мантии, автор, на мой взгляд, упустил много важных геологических объектов. Это щелочные комплексы, такие как комплексы Кольского полуострова, где различные углеводороды, включая ПАУ и их кислородсодержащие производные, были давно выявлены в пегматитах и постмагматических флюидах (Петерсилье, 1964; Галимов, Петерсилье, 1968; Флоровская и др., 1968; Чуканов и др., 2005, 2006, 2009 и другие). Интересная работа Кузьмина и др. (2010) описывает находки хризена, пирена, бензперилена в гидротермальных кварц-сульфидных жилах и связывает их образование при температурах около 500°C на постмагматической стадии. Важно упомянуть находки ПАУ в серпентинитах из различных геологических обстановок (Зубков, 2009). В этих работах содержится информация и об иных находках ПАУ.

(2) Если автор далее акцентирует свое внимание на поведении ПАУ в условиях мантии Земли, то в разделе 1.1 необходимо более детально рассмотреть данные о находках этих углеводородов в минеральных ассоциациях, связанных с мантией, показать в алмазах каких парагенезисов встречены такие соединения. Таких работ не много, и поэтому можно было бы сделать более обстоятельный обзор, например, в виде таблицы, а не просто перечислять ссылки (стр. 13). Автор упустил упоминание таких работ как статьи Каминского и др. (1985), Оглобина и др. (1983).

(3) На мой взгляд, часть текста на стр. 20 – 25 должна была войти в раздел 1.1, где обсуждаются находки ПАУ в ассоциациях, связанными с мантией.

К Главе 2, в которой рассмотрены экспериментальные и аналитические методы исследования, примененные в работе, у меня нет замечаний. Глава 3 диссертации посвящена результатам исследований ПАУ при высоком давлении. Вводная часть этой главы на стр. 42, на мой взгляд, избыточна, поскольку в ней сообщаются сведения из Главы 2 и уже указываются результаты, что можно было бы сделать в конце главы. К представлению данных экспериментов по стабильности отдельных ПАУ (разделы 3.1.1 – 3.1.8) замечаний нет. Однако далее у меня возникли *следующие вопросы.*

(1) На основе определения коэффициента всестороннего сжатия ( $K_0$ ) для коронена и сопоставления с литературными данными по сжатию бензола, нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена автор приходит к выводу о «положительном тренде корреляции размера молекулы и величины  $K_0$ » (стр. 67). Этот вывод вынесен во второе защищаемое положение. Однако правомерно ли делать такой вывод на основе измерений лишь одного представителя ПАУ с нелинейной формой соединения бензольных колец (БК)? В структуре коронена шесть бензольных колец скреплены в замкнутое кольцо, в то время как нафталин (2 БК), антрацена (3 БК), тетрацена (4 БК) и пентацена (5 БК) являются линейными изомерами ПАУ. Эти ПАУ

образуют отдельный тренд на рис. 3.12 с небольшой тенденцией к росту  $K_0$  с увеличением количества БК. Однако близкие значения  $K_0$  для нафталина и антрацена не согласуются с выводом автора. Ни бензол, ни коронен не лежат на тренде линейных изомеров ПАУ. Для более обоснованного вывода необходимы эксперименты по сжимаемости изомеров с одинаковым количеством БК, например, антрацена и фенантрена (3 БК) или ряда тетрацен-трифенилен-бензатрацен-хризен-пирен (4 БК).

(2) Данные по нафталину и аценафтену показывает, что присутствие этиловой группы не влияет на  $K_0$ . Есть ли подобные данные для других ПАУ с дополнительными углеводородными или иными группами?

(3) Автор делает вывод, что «кристаллизация алмаза из ПАУ контролируется в первую очередь факторами давления и температуры, но не длительностью эксперимента». Означает ли это, что даже при очень длительных выдержках алмаз не будет образовываться?

(4) На чем основаны оценки положения тройных точек антрацена, пирена и коронена? Например, тройная точка для пирена на рис. 3.25в помещена на  $\sim 1.7\text{--}1.8$  ГПа. Но почему не на другое давление? Положение этих точек можно грубо оценить из  $dP/dT$  наклонов линий реакций ПАУ(кристалл)=ПАУ(жидкость) и ПАУ(жидкость) =  $nC + mH_2$  при известных энтропиях и объемах этих веществ.

(5) Автор пишет, что «кривые разложения ... характеризуются изобарическим наклоном в РТ-координатах». Однако на рис. 3.25 они имеют изотермический, или, точнее, субизотермический наклон (постоянная температура при разных давлениях).

В Главе 4 полученные экспериментальные результаты прилагаются к данным о проявлениях ПАУ в коре и верхней мантии Земли, а также в космических объектах. То, что название Главы 4 аналогично названию главы 2, а названия разделов 4.1 и 4.2 аналогичны названиям разделов 1.1 и 1.2 выглядит не хорошо в диссертации. Можно было бы придумать иные названия, например, «Приложение экспериментальных данных к проблеме образования ПАУ в коре и верхней мантии». **Вопросы к Главе 4** сводятся к следующему.

(1) Допуская стабильность ПАУ «при РТ-параметрах зон субдукции», автору следовало бы указать, что это относится к холодным зонам субдукции ( $\sim 5\text{--}10^\circ\text{C}/\text{км}$ ).

(2) Упоминая о возможности восстановительных условий в зонах субдукции, автору следовало бы привести ссылки. Например, метан и пропан известны во флюидных включениях из серпентинизированных ультраосновных пород, связанных с зонами субдукции (Song et al., 2009; Arai et al., 2012).

(3) Действительно, парциальное давление  $H_2$  должно сказываться на стабильности ПАУ согласно реакции, приведенной на стр. 96. Однако этот вывод нельзя основывать на экспериментах (Sokol et al., 2001), проведенных при  $T \geq 1400$  К, т.е. заведомо на 500 К выше стабильности любого ПАУ. Для этого нужны эксперименты при температурах, сопоставимых со стабильностью ПАУ.

Однако известны реакции поликонденсации,  $n\text{CH}_4 = \text{ПАУ} + m\text{H}_2$  или  $n\text{CO}_2 + m\text{CH}_4 = \text{ПАУ} + m\text{H}_2\text{O}$ , согласно которым  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  могут негативно сказываться на стабильность ПАУ.

В Заключении А.Д. Чанышев суммирует главные выводы работы. Значительных редакционных замечаний к работе у меня не возникло. Все рисунки и таблицы выполнены аккуратно и хорошо иллюстрируют текст диссертации. Отмеченные в отзыве замечания свидетельствуют лишь о неоднозначности в интерпретации данных. Они никак не влияют на общую высокую оценку работы. Полученные результаты имеют международное признание, что отражено в публикациях автора в международных рецензируемых журналах (рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых системами РИНЦ, Web of Science и Scopus) и докладами на отечественных и международных конференциях различного уровня. Материалы диссертации А.Д. Чанышева представляют интерес для использования в учебных курсах петрологии, геохимии, космохимии, минералогии, кристаллохимии, физической химии, химии органических соединений, материаловедения. Полученные фундаментальные константы для ПАУ войдут в физико-химические справочники.

Диссертация А.Д. Чанышева является важной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком научно-методическом уровне, разноплановых экспериментальных и аналитических данных. Автореферат отражает содержание и логику диссертации. 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».

Отзыв составлен 7 февраля 2017 г.

Заведующий лабораторией литосферы ИЭМ  
РАН, доктор геолого-минералогических наук

Олег Геннадьевич Сафонов

Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Московская область, 142432 г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4; адрес электронной почты [oleg@iem.ac.ru](mailto:oleg@iem.ac.ru), телефон: +7-496-522-58-51.

Подпись Сафонова ЗАВЕРШЕНА  
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ ИЭМ РАН  
 Е.М. Гукхманова

