

## Отзыв

официального оппонента

на диссертационную работу 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»

В диссертационной работе Чанышева А.Д. изложены результаты экспериментальных исследований стабильности, фазовых превращений, термоупругих свойств и продуктов разложения полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах. Работа выполнена с использованием многопуансонных прессов и ячеек с алмазными наковальнями как в лабораторных условиях, так и использованием синхротронного излучения на ускорительных комплексах. Основными методами исследования вещества в работе являются *in situ* рентгеновская дифрактометрия, спектроскопия комбинационного рассеивания света и МАЛДИ. Тема исследования актуальна, поскольку полициклические ароматические углеводороды широко распространены в земных и космических объектах, однако происхождение этих веществ до сих пор обсуждается в научных кругах.

Наиболее значимые научные результаты работы следующие:

1. Определены параметры разложения полициклических ароматических углеводородов (нафталин, аценафтен, фенантрен, антрацен, пирен, флуорантен, бензо[а]пирен, коронен) при давлениях 1,5-15,5 ГПа.
2. Определены параметры и механизм олигомеризации полициклических ароматических углеводородов при давлениях 3,5-16 ГПа и температурах от 300 до 873 К.
3. Установлены термоупругие параметры (модуль всестороннего сжатия, коэффициент теплового расширения) полициклических ароматических углеводородов при давлениях 1.3 – 7.5 ГПа.

Все эти результаты получены впервые в диссертационной работе, что определяет ее научную новизну. Практическая значимость работы также не вызывает сомнений. Построены РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения (полимеризации) для целого ряда ПАУ: нафталина, антрацена, пирена в широком интервале давлений и температур. Эти данные необходимы для всестороннего исследования физико-химических свойств углеводородных систем в недрах Земли и других планет. Полученные А.Д. Чанышевым данные о влиянии давления и температуры на структуру и степень олигомеризации ПАУ важны для совершенствования систематики простых химических соединений. Рассчитанные в диссертационной работе параметры сжимаемости и теплового расширения ПАУ могут быть использованы для расчета реакций с участием углеводородов при высоких давлениях.

Диссертационная работа Чанышева А.Д. состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Название работы точно отражает ее содержание. Диссертация изложена на 123 страницах и включает 48 иллюстраций и 6 таблиц. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию основных разделов диссертации. Работа хорошо структурирована, по оформлению диссертации вопросов нет.

Во **Введении** кратко характеризуется исследуемая проблема, обозначены решаемые в диссертационной работе задачи, приведена актуальность исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость, а также сформулированы три защищаемых положения, которые доказываются в последующих разделах работы.

В **Главе 1** «Обзор данных по распространенности ПАУ в недрах Земли и космических объектах» приведен анализ предыдущих работ в областях исследования природных объектов земного и космического происхождения, содержащих полициклические ароматические углеводороды. Это достаточно большой и полный анализ. В нем рассмотрены вопросы происхождения углеводородов в различных геодинамических и космических обстановках. Также в этом разделе работы приведены результаты экспериментальных и теоретических (расчетных) работ, посвященных изучению поведения ПАУ при высоких давлениях и температурах. Эта информация изложена подробно, автор тщательно изучил исследования по выбранной теме.

В **Главе 2** «Методика исследования» рассмотрены детали проведения экспериментов при высоких давлениях температурах с использованием многопуансонных прессов и ячеек с алмазными наковальнями. Отдельно рассмотрены особенности проведения экспериментов с использованием синхротронного излучения на ускорительных комплексах Spring-8 (Япония) и Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН. В этой главе информация хорошо структурирована, приведено много иллюстраций. Также приведен краткий обзор аналитического оборудования, использованного автором для определения закалочных фаз.

В **Главе 3** «Исследование поведения ПАУ при высоком давлении» приведены результаты экспериментальных исследований Чанышева А.Д. В разделе 3.1 «Исследование стабильности ПАУ с помощью рентгеновской дифрактометрии *in situ*» приведен детальный анализ дифрактограмм углеводородов, полученных при высоких давлениях и температурах с использованием многопуансонной техники и рентгеновского излучения. Основные структурные особенности соединений рассмотрены отдельно, в соответствующих подразделах. В разделе 3.2. «Сжимаемость и тепловое расширение ПАУ при высоких давлениях» определены параметры сжимаемости корона в интервале давлений 0,9-8,1 ГПа, коэффициенты теплового расширения нафталина, антрацена и корона в интервале давлений 1,3-12,5 ГПа при температурах 373-873 К и определен положительный тренд корреляции размера молекулы ПАУ и величины модуля всестороннего сжатия. Также в Главе 3 приведены результаты исследования закалочных продуктов опытов методами

спектроскопии комбинационного рассеяния и МАЛДИ. Автор, на основании собственных экспериментальных данных, а также предыдущих исследований, определил диаграммы фазовых взаимоотношений для нафталина, антрацена, пирена и коронена при высоких давлениях и температурах; для коронена также удалось построить диаграмму параметров олигомеризации при высоких давлениях и температурах.

**Глава 4** посвящена обсуждению результатов. Автор постарался интерпретировать полученные в работе данные применительно к устойчивости полиароматических углеводородов в земной коре и мантии, а также к космическим объектам (метеориты, астероиды). На основе полученных в работе результатов А.Д. Чанышевым сделан вывод о том, что ПАУ разлагаются ниже РТ-области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов даже при избытке водорода в мантийной системе. Автор утверждает, что ПАУ в алмазах и гранатах (Боткунов и др, 1985; Гаранин и др., 2011; Кулакова и др., 1982), являются дочерними фазами, кристаллизовавшимися из материала включений в процессе выноса минералов к поверхности. С другой стороны, определенные параметры разложения и олигомеризации ПАУ, по мнению автора, допускают возможную РТ стабильность ПАУ и их олигомеров при метаморфизме в зонах субдукции. ПАУ и их олигомеры могут образовываться в породах на контакте горячего магматического тела и богатых керогеном осадочных толщ в условиях надсубдукционного метаморфизма.

**В Заключение** суммированы основные выводы диссертационной работы.

Основные замечания по представленному материалу следующие:

1. Дискуссионными остаются вопросы расширения полей стабильности полиароматических углеводородов. Автор пишет: «Однако, введение в углеводородные системы дополнительных компонентов может сместить кривые разложения ПАУ с расширением области их стабильности. Поскольку реакции разложения ПАУ можно представить в виде:  $C_xH_y = xC + y/2 H_2$ , то пересыщение водородом системы должно привести к расширению поля устойчивости ПАУ в область больших температур. Тем не менее, в закалочных экспериментах, выполненных в запаянных металлических ампулах при постоянной фугитивности водорода при 5,7 ГПа и 1473 К было зафиксировано разложение антрацена с образованием графита и водорода (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004; Sokol et al., 2001)» Эти рассуждения выглядят неубедительно, для однозначного определения роли водорода в смещении кривых разложения / плавления этих веществ нужно проводить дополнительные эксперименты при постоянной фугитивности  $H_2$  при параметрах, близких к определенным в работе (1,5-16 ГПа, 900-1000 К).

2. В Главе 3, подробно обсуждая экспериментально установленные термодинамические параметры разложения ПАУ, А.Д. Чанышев практически не уделяет внимания количественной оценке продуктов их разложения, ограничиваясь лишь твердыми веществами. Эти сведения были бы полезны для сопоставления результатов экспериментов с данными по глубинной минералогии Земли и космическим объектам.

3. Автору следовало больше ссылаться на опубликованную литературу: например, стоило привести примеры ранее определенных восстановленных условий в субдукционных зонах (Wallace, 2005 – J. Volc. Geotherm. Res. и др.), более детально рассмотреть распространение ПАУ в земных объектах, таких как щелочные и гидротермальные комплексы.

Анализируя работу в целом, следует отметить, что защищаемые положения хорошо обоснованы результатами проведенных автором исследований, а также глубоким теоретическим анализом литературных данных. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей и 14 тезисов докладов на конференциях. Апробация данной работы не вызывает сомнений, также как и квалификация Чанышева А.Д. Диссертация соответствует формуле специальности 25.00.05 по следующим пунктам: п.1. Состояния минерального вещества в различных термодинамических и геодинамических условиях. п.3. Физика минералов и современные методы исследования морфологии, внутреннего строения, структурного несовершенства, фазово-химической неоднородности и связанных с ними свойств реальных минералов, изучение их вариаций в зависимости от условий образования и изменения в природных и технологических процессах. п.4. Термодинамика минералов. п.5. Космическая минералогия. п.11. Экспериментальная минералогия. п.18. Рентгеноструктурный анализ минералов и синтетических веществ, прецизионные методы анализа распределения электронной плотности в кристаллах.

Считаю, что работа «Экспериментальное исследование устойчивости и упругих свойств полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах», соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждении ученых степеней», а ее автор, Чанышев Артем Дамирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - «минералогия, кристаллография».

Отзыв составил:

**Бобров Андрей Викторович** – профессор кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент, доктор геолого-минералогических наук; адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, МГУ; тел. +7(495)939-49-29; e-mail: archi@geol.msu.ru

Я, Бобров Андрей Викторович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

14.02.2017

