


На правах рукописи



ЧАНЫШЕВ Артем Дамирович

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И
УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И
ТЕМПЕРАТУРАХ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Новосибирск, 2016 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Научный руководитель:

Литасов Константин Дмитриевич, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений (№451) ИГМ СО РАН

Официальные оппоненты:

Бобров Андрей Викторович, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва)

Сафонов Олег Геннадьевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией литосферы Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (г. Москва)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск

Защита состоится 02 марта 2017 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д003.067.02, созданного на базе ИГМ СО РАН, в конференц-зале. Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга 3; факс: (383) 333-21-30; e-mail: gaskova@igm.nsc.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИГМ СО РАН. Адрес сайта: <http://www.igm.nsc.ru>, раздел «Образование».

Автореферат разослан 12 января 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Исследование химических и физических свойств полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при высоких давлениях и температурах представляет особый интерес для петрологии, минералогии, метеоритики и космохимии в связи с широкой распространенностью ПАУ в земных и космических объектах. ПАУ, сформированные в приповерхностных условиях, были обнаружены, например, в породах гидротермальных комплексов Закарпатья (Украина) (Пиотровский, 1955) и пика Пикако (США) (Echigo et al., 2007), а также пирогенных комплексов угольных месторождений Фан-Ягноб (Таджикистан) (Nasdala and Pekov, 1993) и Кладно (Чехия) (Žáček, 1989). Среди них выделены минералы карпатит ($C_{24}H_{12}$), раватит ($C_{14}H_{10}$) и нафталин ($C_{10}H_8$, не внесен в классификацию IMA, обозначен как “unnamed mineral”). ПАУ, сформированные предположительно при больших давлениях, были найдены в породах метаморфических комплексов пояса Риоке (Япония) (Sawada et al., 2008), а также в виде включений в гранате, цирконе, пикроильмените и алмазе из мантийных ксенолитов (Боткунов и др., 1985; Гаранин и др., 2011; Кулакова и др., 1982; Томиленко и др., 2015; 2016). В космических объектах ПАУ широко распространены в межзвездной пыли, протопланетарных дисках (d'Hendecourt and Ehrenfreund, 1997; Ehrenfreund and Charnley, 2000; Hudgins et al., 2005; Puget and Leger, 1989; Tielens, 2008) и метеоритах (Becker et al., 1997; Krishnamurthy et al., 1992; Oro et al., 1971).

Теоретические и экспериментальные исследования стабильности углеводородных соединений при высоких давлениях и температурах позволили существенно расширить наше представление о распространенности ПАУ в мантии Земли и метеоритах (Зубков, 2001; Kolesnikov et al., 2009; Lobanov et al., 2013; Sokol et al., 2001; Spanu et al., 2011; Sverjensky et al., 2014; Zhang and Duan, 2009). Ряд теоретических исследований предсказывают увеличение доли тяжелых углеводородов, в том числе ПАУ, в системах С-Н с ростом давления и температуры (Зубков, 2001; Чекалюк, 1967; Spanu et al., 2011). Ограниченная температурная стабильность ПАУ при высоких давлениях экспериментально была подтверждена в исследованиях (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004; Davydov et al., 2004; Sokol et al., 2001; Wentorf, 1965), однако на основании этих данных нельзя оценить границы разложения ПАУ в зависимости от давления.

В данной работе на основании оригинальных экспериментальных данных определены параметры устойчивости, олигомеризации, сжимаемости и теплового расширения ПАУ при высоких давлениях и температурах. Изучение структурных особенностей и термоупругих свойств ПАУ позволило расширить имеющиеся представления о кристаллохимии молекулярных соединений, в основном базирующиеся на данных, полученных при атмосферном давлении

и комнатной температуре. Исследование олигомеризации и полимеризации углеводородов при высоких давлениях и температурах необходимо для интерпретации широкого разнообразия ПАУ в земных и космических объектах.

Цели и задачи исследования

Цель работы: определение границ фазовых переходов, упругих свойств, параметров разложения и олигомеризации ПАУ в интервале давлений 1,5-16 ГПа и температур 300-973 К.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методику изучения твердых ПАУ при высоких давлениях и температурах *in situ* в изолированных системах с использованием многопуансонных гидравлических прессов и СИ.
2. Исследовать *in situ* границы фазовых переходов, плавления и разложения ПАУ при высоких давлениях и температурах методами рентгеновской дифрактометрии.
3. Исследовать закалочные продукты опытов лабораторных экспериментов методами МАЛДИ и КР спектроскопии.
4. На основании полученных дифрактограмм при высоких давлениях и температурах определить параметры сжимаемости и теплового расширения ПАУ.

Научная новизна

Впервые экспериментально определены границы полей устойчивости и построены РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения ПАУ в диапазоне давлений 1,5-15,5 ГПа. Получены данные о характере олигомеризации тяжелых ПАУ при высоких давлениях и температурах. Определен механизм олигомеризации ПАУ при давлениях 3,5-16,0 ГПа в интервале температур 300-873 К.

Теоретическая и практическая значимость работы

- 1) Определены РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения (полимеризации) ПАУ: нафталина, антрацена, пирена в интервале давлений 1,5-8,0 ГПа и коронена в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа при температурах 300-973 К. Данные о параметрах устойчивости и фазовых взаимоотношений ПАУ при высоких давлениях и температурах необходимы для всестороннего исследования физико-химических свойств углеводородных систем в недрах Земли и космических объектов.
- 2) Полученные автором данные о влиянии давления и температуры на структуру и степень олигомеризации ПАУ пополняют систематику простых химических соединений.
- 3) Рассчитанные параметры сжимаемости и теплового расширения ПАУ могут быть использованы для расчета реакций с участием углеводородов при высоких давлениях.

Методология, методы исследования и личный вклад автора

В основу работы положены результаты экспериментов, проведенных на многопуансонных гидравлических аппаратах высокого давления и в ячейках с

алмазными наковальнями в период с 2012 по 2016 годы. В диссертационной работе использованы результаты экспериментов с помощью метода *in situ* рентгеновской дифрактометрии с использованием СИ на станциях высокого давления в центре синхротронного излучения SPring-8 (Хиого, Япония) и в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН (Новосибирск). Серии закалочных экспериментов были проведены в лабораториях ИГМ СО РАН, университета Тохоку (Сендай, Япония) и университета Окаяма (Мисаса, Япония). Данные о составе закалочных фаз были получены с использованием метода МАЛДИ и рентгеноспектрального микроанализа (микрзонд) в университете Тохоку (Сендай, Япония), а также спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман) в ИГМ СО РАН (Новосибирск). Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в подготовке и проведении всех экспериментальных и аналитических работ, обработке и интерпретации полученных данных, написании текстов статей, тезисов и материалов конференций.

Основные защищаемые положения

1) Максимальные температуры устойчивости ПАУ, установленные методом рентгеновской дифрактометрии *in situ* в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа, не превышают 973 К, что существенно ниже РТ-области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов.

2) Исследование сжимаемости ПАУ показало, что модуль всестороннего сжатия увеличивается с количеством бензольных колец. Нафталин, антрацен и коронен обладают низкими коэффициентами теплового расширения при давлениях 1,3-7,5 ГПа и температурах 473-873 К ($\alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), сопоставимыми с коэффициентами теплового расширения породообразующих минералов мантии Земли.

3) При давлениях 3,5 и 7,0 ГПа ПАУ олигомеризуются при температурах 500-873 К за счет последовательного дегидрирования и формирования единичной связи углерод-углерод двух соседних олигомеров. При более высоких давлениях (16,0 ГПа) образование димеров ПАУ происходит при комнатной температуре. Установленные РТ параметры определяют возможность формирования олигомеров ПАУ в условиях низкотемпературного регионального метаморфизма, связанного с зонами субдукции.

По теме диссертации опубликовано 6 статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Отдельные положения работы представлены в тезисах, докладах и материалах ряда крупных международных научных конференций: III международный симпозиум «Глубинный цикл углерода» (Новосибирск, 2011 г.), IX международный симпозиум «Динамика воды» (Сендай, Япония, 2012 г.), 50-ая Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2012 г.), Совещание японского геохимического сообщества 2012 (Сендай, Япония, 2012 г.), всероссийское совещание «Современные проблемы геохимии», посвященное 95-летию со дня рождения

академика Л.В. Таусона (Иркутск, 2012 г.), 51-ая Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2013 г.), Геохимическая Гольдшмидтовская конференция 2013 (Флоренция, Италия, 2013 г.), международный симпозиум «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2014 г.), VII Сибирская научно-практическая конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2014 г.), XVII Российское совещание по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015 г.), II международный симпозиум «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2015 г.), Геохимическая Гольдшмидтовская конференция 2016 (Йокогама, Япония, 2016 г.), III международный симпозиум «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2016 г.), II международная научная конференция «Наука будущего» (Казань, 2016 г.).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 195 наименований. Объем диссертации составляет 123 страницы, включая 48 иллюстраций и 6 таблиц.

Благодарности

Работа выполнена в лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений ИГМ СО РАН под руководством в.н.с., д.г.-м.н., профессора РАН К.Д. Литасова, которому автор выражает свою глубокую признательность. За помощь в проведении отдельных экспериментальных этапов работы автор благодарит коллектив лабораторий профессора Э. Отани (Университет Тохоку, Сендай, Япония), профессора Т. Йошино (Университет Окаяма, Мисаса, Япония), и коллектив станции VL04B1 ускорительного комплекса SPring-8. Отдельную благодарность хочется выразить доктору Й. Фурукаве за помощь в проведении измерений методом МАЛДИ. Автор выражает искреннюю благодарность своим российским коллегам и соавторам д.г.-м.н. А.Ф. Шацкому, к.г.-м.н. А.Ю. Лихачевой, к.г.-м.н. И.С. Шарыгину, к.г.-м.н. А.М. Дымшиц, к.г.-м.н. П.Н. Гаврюшкину, к.г.-м.н. С.В. Рашенко. За ценные замечания при подготовке диссертации автор благодарен д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянову, д.г.-м.н. В.М. Сонину, д.г.-м.н. А.Г. Соколу.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 12–05–00841 и Министерства образования и науки РФ № 14.B25.31.0032.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор данных по распространенности ПАУ в недрах Земли и космических объектах

ПАУ являются одними из наиболее распространенных углеродсодержащих молекул во Вселенной. На поверхности Земли ПАУ были обнаружены в породах совершенно различного генезиса, образовавшихся как в субповерхностных условиях, так и в мантийных. ПАУ, сформированные в приповерхностных

условиях, были обнаружены в породах гидротермальных комплексов Закарпатья (Украина) (Пиотровский, 1955) и пика Пикако (США) (Echigo et al., 2007), а также пирогенных комплексов угольных месторождений Фан-Ягноб (Таджикистан) (Nasdala and Pekov, 1993) и Кладно (Чехия) (Žáček, 1989). ПАУ, сформированные при больших давлениях, были найдены в породах метаморфических комплексов пояса Риоке (Япония) (Sawada et al., 2008), а также в виде включений в гранате, цирконе, пикроильмените и алмазе из мантийных ксенолитов (Боткунов и др., 1985; Гаранин и др., 2011; Кулакова и др., 1982; Томиленко и др., 2015; 2016).

В космических объектах ПАУ были обнаружены в составе межзвездной пыли, где их количество достигает, по оценочным данным, до 20% от общего содержания углерода (d'Hendecourt and Ehrenfreund, 1997; Ehrenfreund and Charnley, 2000; Hudgins et al., 2005; Puget and Leger, 1989; Tielens, 2008). Стабильность ПАУ в космическом пространстве обусловлена электронной делокализацией в плоскости бензольного кольца (Ehrenfreund and Charnley, 2000). Находки ПАУ в метеоритах также свидетельствуют о важности их изучения (Becker et al., 1997; Krishnamurthy et al., 1992; Oro et al., 1971).

Влияние давления на поведение органических соединений было интенсивно исследовано в последние годы. Олигомеризация ПАУ при комнатной температуре и высоком давлении была определена для молекул бензола (Fitzgibbons et al., 2015; Shinozaki et al., 2014), пропена (Mugnai et al., 2004b), бутадиена (Mugnai et al., 2004a), глицина (Sugahara and Mimura, 2014) и аланина (Fujimoto et al., 2015; Ohara et al., 2007).

В результате предыдущих экспериментальных исследований ПАУ при давлении до 3–4 ГПа были установлены линии плавления нафталина и бензо[а]пирена (Akella and Kennedy, 1970). Важной особенностью поведения ПАУ при высоких давлениях является карбонизация из кристаллического состояния при нагреве без образования жидкой фазы (Chanyshev et al., 2015a;b; Davydov et al., 2004). Разложение некоторых ПАУ было исследовано при 8 ГПа и температурах 673–1273 К в экспериментах на аппарате типа «тороид» (Davydov et al., 2004). Среди продуктов разложения авторами был обнаружен углеродистый агрегат с преобладанием разупорядоченного графита и аморфного вещества; при повышении температуры до 1273–1473 К было обнаружено последовательное формирование графита и алмаза (Davydov et al., 2004). В экспериментах с использованием беспрессовой аппаратуры высокого давления «разрезная сфера» БАРС при 5,7 ГПа было показано разложение антрацена при 1700 К (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004; Sokol et al., 2001). Среди основных продуктов разложения были определены графит и молекулярный водород (Сокол и др., 2004; Sokol et al., 2001). При высоких давлениях 15 ГПа и температурах 2273–2573 К образование графита и алмаза из нафталина, антрацена, камфена, пирена и флуорена было показано в работе (Wentorf, 1965).

Теоретическое моделирование углеводородных систем при давлениях и температурах, отвечающих условиям верхней мантии, показывает, что вдоль

мантийной адиабаты состав системы меняется от $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -флюида при давлении ниже 4 ГПа, через существенно водный флюид при 5-6 ГПа (водный максимум), до $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ флюида при давлении более 8 ГПа (Кадик и Луканин, 1986; Кадик и др., 1989; Belonoshko and Saxena, 1992; Frost and McCammon, 2008; Zhang and Duan, 2009). Однако, существуют расчетные модели, свидетельствующие о повышенной стабильности тяжелых углеводородов (алканов, алкенов, полициклических ароматических углеводородов - ПАУ) при РТ-условиях мантии Земли (Зубков, 2000; 2001; Чекалюк, 1967; Kenney et al., 2002; Spanu et al., 2011).

Кроме этого, ПАУ исследовали в ударно-волновых экспериментах при давлениях до 20-35 ГПа (Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005). Среди экспериментальных продуктов методом газовой хроматографии были установлены полимеры исходных ПАУ с атомными массами до 400 ед.

Глава 2. Методика исследования

С методической точки зрения эксперименты можно разделить на две группы: (1) выполненные в многопуансонных прессах при высоких давлениях до 16 ГПа и комнатной и высокой температуре и (2) в ячейках с алмазными наковальнями при высоком давлении до 6 ГПа и комнатной температуре. Большая часть экспериментов была выполнена с использованием многопуансонных прессов как в лабораторных условиях, так и с использованием СИ на ускорительном комплексе SPring-8. Эксперименты с использованием ячеек с алмазными наковальнями и СИ были выполнены для определения уравнения состояния коронена при комнатной температуре.

В лабораторных экспериментах применялась двухступенчатая конфигурация многопуансонного блока типа 6–8 (Каваи) с внешней ступенью из шести стальных пуансонов. Внутренняя ступень многопуансонного пресса состоит из восьми кубических пуансонов с длиной ребра 26 мм из карбида вольфрама со срезанными вершинами. В образующуюся октаэдрическую полость с рабочими площадками 8 или 12 мм (TEL, truncation edge length) помещалась экспериментальная ячейка. В качестве материала среды, передающей давление, использовался оксид циркония ZrO_2 . В центре ячейки помещался цилиндрический графитовый нагреватель с толщиной стенок 0,25 мм. В экспериментах при 7 ГПа образец ПАУ помещался в толстостенную Pt капсулу, изолированную от нагревателя втулкой из MgO ; в экспериментах при 3,5 ГПа образец ПАУ помещали в толстостенную капсулу из талька. Для контроля фугитивности кислорода в запаянные платиновые ампулы помещались железные диски толщиной 0,1 мм. Температура измерялась термопарным датчиком $\text{W}_{97\%}\text{Re}_{3\%}\text{-W}_{75\%}\text{Re}_{25\%}$, изолированным от графитового нагревателя втулкой из оксида алюминия (Рис. 1). Калибровка нагрузки прессов по давлению проводилась для каждого типа ячейки при комнатной и высокой температуре.

Лабораторные эксперименты проводились в следующей последовательности: компрессия в течение 4 часов, нагрев со скоростью 50 К/мин., выдержка

при заданной температуре от одного до шести часов, закалка со скоростью 100 К/сек., декомпрессия в течение 8–14 часов.

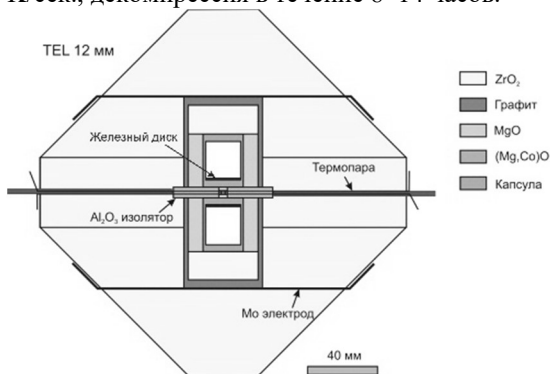


Рисунок 1. Схема ячейки высокого давления (TEL 12 мм).

Для экспериментов с использованием СИ в интервале давлений 1,5-9 ГПа использовались такого же типа ячейки, как и для лабораторных экспериментов (TEL 12). Принципиальное отличие заключалось лишь в необходимости использования материала с высокой пропускной способностью рентгеновских лучей в качестве окон в элементах ячейки и пирофиллитовых прокладках. В наших экспериментах использовали рентгенопрозрачные вставки из MgO и аморфного бора. В качестве материала капсулы использовался рентгенопрозрачный нитрид бора (BN), а не платина, как в случае лабораторных экспериментов. В экспериментах, выполненных при 7-8 ГПа, для контроля фугитивности кислорода внутрь капсул помещались железные диски толщиной 0,1 мм. Для эксперимента при 15-16 ГПа использовалась ячейка меньшего размера (TEL 3,5 мм). В качестве среды, передающей давление, использовался оксид циркония ZrO_2 . В ячейку помещался цилиндрический нагреватель из хромита лантана LaCrO_3 . Температура измерялась с помощью термопарного датчика W-Re (3/25 %). Для определения давления нами использовались специальные калибраторы – вещества с известным уравнением состояния – MgO и Au. Использовались шкалы давления из работ (Соколова и др., 2013; Sokolova et al. 2016).

Выбранные вещества сжимались до необходимых давлений и затем нагревались до температур 973-1273 К. Съёмку дифрактограмм производили через каждые 100 градусов, начиная с 300 К. Экспозиция образца обычно составляла 5-10 минут, что достаточно для получения качественной дифрактограммы, которая позволяла идентифицировать вещество. Выдержки при каждой температуре составляли 20-30 мин. Пики от веществ на дифрактограммах были проиндексированы, опираясь на данные, полученные при стандартных условиях. Разложение ПАУ фиксировалось по исчезновению пиков от исходного вещества и появлению характерного пика графита (002), что свидетельствует о его карбонизации.

Для определения параметров сжимаемости коронана при комнатной температуре был выполнен эксперимент с использованием СИ in situ в алмазных ячейках высокого давления. Мы использовали ячейку высокого давления с алмазными наковальнями рычажного типа с диаметром рабочей площадки 1 мм.

Рабочей камерой служило отверстие в стальной гаскете диаметром 0,35 мм и высотой 0,13 мм. В качестве среды, передающей давление, использовалось силиконовое масло. Давление в камере оценивалось по сдвигу линии 5D0–7F0 в спектре люминесценции $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ (Datchi et al., 2007; Rashchenko et al., 2015) с помощью спектрометра PRL (BETSA).

Метод рамановской, или КР, спектроскопии применялся для анализа продуктов опытов закалочных экспериментов в многопуансонных прессах при высоких давлениях и температурах. микрорамановском спектрометре Horiba Jobin LabRAM HR800 с использованием короткофокусного объектива MPlan 100x/0.90 ∞ /0/FN22. Также продукты лабораторных опытов после закалки исследовались методом МАЛДИ в университете Тохоку. Анализы железных дисков, помещенных внутрь капсул для контроля фугитивности кислорода, были получены на приборе JEOL Superprobe JXA-8800 методом рентгеноспектрального микроанализа в университете Тохоку.

Глава 3. Исследование поведения ПАУ при высоком давлении

3.1. Определение параметров плавления и разложения ПАУ

Плавление и дальнейшее разложение нафталина было определено в экспериментах с использованием СИ *in situ* при 1,5 ГПа и 727-730 К и 773-873 К, соответственно. Принимая во внимание данные о температуре карбонизации нафталина 843-873 К при атмосферном давлении (Johns et al., 1962), мы определили положение тройной точки нафталина (твердая фаза – жидкая фаза – продукты разложения) при ~ 2 ГПа и 810 К (рис. 2а). Кривая плавления нафталина хорошо согласуется с кривой плавления, определенной ранее в работе (Akella and Kennedy, 1970) (Рис. 2а), в то время как положение тройной точки определено при значительно более низком давлении, чем предполагалось ранее (Block et al., 1970). Для прочих ПАУ в наших экспериментах плавление зафиксировано не было. Тем не менее, мы оценили положения тройных точек (твердая фаза – жидкая фаза – продукты разложения) антрацена, пирена и коронена на основании полученных в работе данных, а также на основании экспериментальных данных (Lide and Haynes, 2009; Mochida et al., 1981; Scaroni et al., 1991; Talyzin et al., 2011) с достаточно высокой точностью (рис. 2).

Графитообразные продукты опытов, выполненных с использованием СИ в многопуансонных гидравлических прессах, были исследованы с помощью метода КР-спектроскопии. Среди продуктов разложения ПАУ в экспериментах, выполненных с использованием СИ в многопуансонных гидравлических прессах, были найдены аморфизованный графит (1,5-8 ГПа) - линии 1334-1345 (G), 1575-1584 (D), 2664-2683 (G') и 2917-2930 (D'') cm^{-1} (Рис. 3а) (Ferrari and Robertson, 2000; Tuinstra and Koenig, 2003; Vidano et al., 1981) и нанокристаллический алмаз (15,5 ГПа) – полосы на 1330 (алмаз), 1145 и 1457 cm^{-1} (дефекты в алмазе) (Рис 3b) (Ferrari and Robertson, 2001; Kuzmany et al., 2004; Nemanich et al., 1988; Shroder et al., 1990; Solin and Ramdas, 1970; Yarbrough and Messier,

1990). Другим продуктом разложения ПАУ предполагается молекулярный водород. По результатам КР-измерений продуктов термального разложения ПАУ в экспериментах, выполненных с использованием СИ, удалось определить, что степень аморфизации образующегося графита пропорциональна росту давления от 1,5 до 8 ГПа: при низких давлениях (1,5-4 ГПа) образуются микрокристаллический и нанокристаллический графит, при более высоких давлениях (7-8 ГПа) образуется аморфизованный графит.

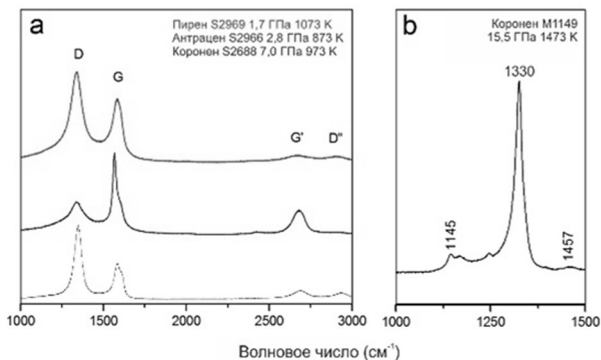


Рис. 3. КР-спектры продуктов разложения ПАУ в экспериментах, выполненных с использованием СИ. (а) – КР спектры продуктов разложения пирена при 1,7 ГПа и 1073 К (S2969), антрацена при 2,8 ГПа и 873 К (S2966) и коронена при 7,0 ГПа и 973 К (S2688). Линии 1334-1345, 1575-1584, 2664-2683 и 2917-2930 cm^{-1} были определены как моды G, D, G' (2D) и D'' кристаллического и аморфизованного графита. (б) –

КР спектр продуктов разложения коронена при 15,5 ГПа и 1473 К (M1149).

Таким образом, на основании данных о плавлении и термическом разложении ПАУ при атмосферном и высоком давлении, полученных в настоящей работе (Таблица 1) и предыдущих экспериментальных исследованиях (Akella and Kennedy, 1970; Davydov et al., 2004; Jennings et al., 2010; Johns et al., 1962; Lide and Haynes, 2009; Mochida et al., 1981; Scaroni et al., 1991; Shinozaki et al., 2014; Talyzin et al., 2011; Zhao et al., 2013), были определены РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения нафталина, антрацена, пирена до 8 ГПа и коронена до 15,5 ГПа (Рис. 2).

3.2. Сжимаемость и тепловое расширение ПАУ при высоких давлениях.

Экспериментальные исследования в ячейке с алмазными наковальнями были проведены для определения параметров сжимаемости и аморфизации коронена при высоком давлении и комнатной температуре. Коронен был равномерно сжат в ячейке с алмазными наковальнями до давления около 6 ГПа при 300 К. Анализ полученных дифракционных профилей показал фазовый переход между 0 и 0,95 ГПа. Рассчитанные параметры решетки высокобарической фазы коронена при 2,9 ГПа $a = 16,627 (5) \text{ \AA}$, $b = 4,595 (2) \text{ \AA}$, $c = 8,999 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 99,76^\circ$ хорошо согласуются с предыдущими расчетами (Zhao et al., 2013).

Для достижения большей точности определения параметров сжимаемости коронена при комнатной температуре мы расширили набор исходных данных

величинами объемов элементарных ячеек коронена при 4,3-8,1 ГПа и 300 К, полученных в экспериментах с использованием многопуансонных прессов и СИ. Таким образом, в интервале давлений 0,9-8,1 ГПа при 300 К параметры сжимаемости фазы коронена II были определены $K_0 = 13,0(3)$ ГПа, $K_0' = 7$ при $V_0 = 795,5 \text{ \AA}^3$ по уравнению состояния Винэ (Vinet et al., 1987). Рассчитанная нами кривая сжимаемости фазы II коронена хорошо согласуется с кривыми сжимаемости нафталина ($K_0 = 8,4(3)$ ГПа, $K_0' = 7,2(3)$) (Likhacheva et al., 2014) и антрацена ($K_0 = 8,4(6)$ ГПа, $K_0' = 6,3(4)$) (Oehzelt et al., 2006), в отличие от данных (Zhao et al., 2013) (Рис. 4).

При высоких давлениях и температурах нами были определены объемы элементарных ячеек нафталина, аценафтена, антрацена и коронена. Сопоставление полученных данных при высоких давлениях и температурах с кривыми сжимаемости нафталина (Likhacheva et al., 2014), антрацена (Oehzelt et al., 2003) и коронена (наши данные; Zhao et al., 2013) приведено на рис. 5.

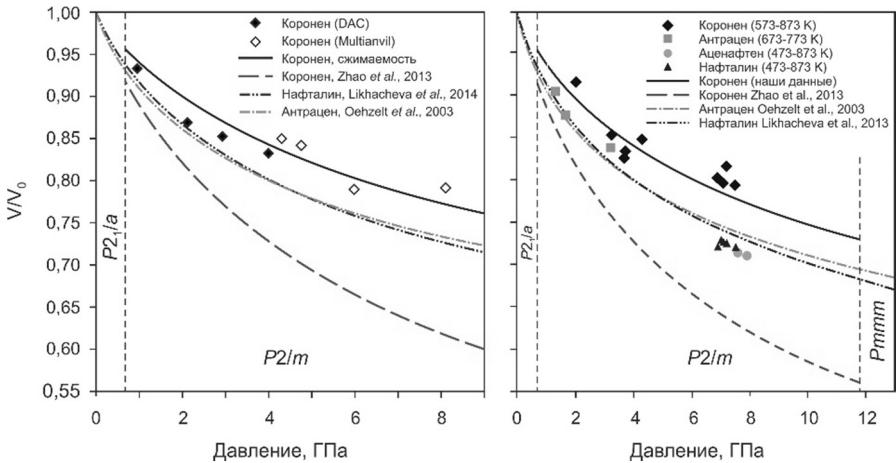


Рис. 4 (слева). Кривые сжимаемости коронена, нафталина и антрацена. Черные ромбы - наши экспериментальные данные, определенные в интервале давлений 0,9-4,0 ГПа в ячейки с алмазными наковальнями (DAC); незакрашенные ромбы - наши экспериментальные данные, определенные в интервале 4,3-8,1 ГПа в многопуансонных прессах (Multianvil); сплошная линия – кривая сжимаемости коронена, рассчитанная по уравнению состояния Винэ ($K_0 = 13,0(3)$ ГПа, $K_0' = 7$). Вертикальной пунктирной линией показаны границы фазовых переходов коронена (Zhao et al., 2013).

Рис. 5 (справа). Данные сжимаемости и теплового расширения нафталина, антрацена, аценафтена и коронена. Вертикальные пунктирные линии указывают границы фазовых переходов коронена (Zhao et al., 2013). Кривые сжимаемости приведены для нафталина (Likhacheva et al., 2014), антрацена (Oehzelt et al., 2003) и коронена (наши данные; Zhao et al., 2013). ромбами показаны наши данные теплового расширения коронена при 573-873 К, квадратами - антрацена при 673-873 К, кругами – аценафтена при 473-873 К, треугольниками – нафталина при 473-873 К.

Наши данные теплового расширения нафталина и антрацена при высоких давлениях и температурах хорошо согласуются с кривыми сжимаемости этих

веществ (Likhacheva et al., 2014; Oehzelt et al., 2003). Данные теплового расширения коронана хорошо согласуются с нашими данными сжимаемости коронана ($K_0 = 13,0(3)$, $K_0' = 7$).

Как видно на рисунке 5, изученные ПАУ обладают достаточно низкими значениями коэффициентов теплового расширения. Ранее слабое влияние температуры на увеличение объема элементарной ячейки нафталина при $P \geq 3$ ГПа в диапазоне температур 300-773 К было показано в работе (Likhacheva et al., 2014) ($\alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Коэффициенты теплового расширения нафталина, антрацена и коронана, определенные в настоящей работе в интервале давлений 1,3-7,5 ГПа при температурах 473-873 К, а также коэффициенты теплового расширения нафталина, определенные в работе (Likhacheva et al., 2014) в интервале давлений 2,9-12,5 ГПа при температурах 373-773 К, варьируют в пределах $0,4\text{-}8,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и в среднем составляют $\alpha \sim 4,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Подобное снижение величин коэффициентов теплового расширения ПАУ с увеличением давления связано, по-видимому, со специфическими особенностями молекулярных кристаллов, такими как низкоэнергетические межмолекулярные взаимодействия и соответствующие взаимодействия фононов кристаллической решетки (Likhacheva et al., 2014).

3.3 Олигомеризация ПАУ при высоких давлениях и температурах

Лабораторные эксперименты проводились при 3,5, 7 и 16 ГПа, фиксированной температуре (300, 500, 773, 873, 973 К) и выдержке от 1 до 4 часов. После закалки и последующей декомпрессии образец идентифицировался визуально. Особенностью олигомеризации ПАУ является изменение цвета вещества с бесцветного на желтый, коричневый, красный. Результаты анализов МАЛДИ продуктов опытов приведены в таблице 1.

Мы проанализировали продукты разложения лабораторных опытов методом КР-спектроскопии: коронан, нафталин, антрацен, аценафтен, пирен и фенантрен при 7 ГПа и 873-973 К. Для продуктов разложения аценафтена при 7 ГПа и 973 К, мы наблюдали четыре линии на 1348, 1588, 2688, и 2938 cm^{-1} , соответствующих пикам G, D, G' (2D) и D'' аморфизованного графита (Ferrari and Robertson, 2000; Tuinstra and Koenig, 2003; Vidano et al., 1981). Для прочих продуктов разложения ПАУ при 7 ГПа и 873-1073 К наблюдались два отчетливых пика в диапазонах 1339-1348 и 1588-1596 cm^{-1} аморфизованного графита соответственно. Другим продуктом разложения ПАУ предполагается молекулярный водород, который может проникать сквозь герметичную платиновую капсулу в процессе опыта. На основании результатов анализов МАЛДИ закалочных продуктов лабораторных экспериментов (Таблица 1), а также на основании данных предыдущих экспериментальных исследований при атмосферном (Kinney and DelBel, 1954; Talyzin et al., 2011) и высоком давлениях (Fitzgibbons et al., 2015; Shinozaki et al., 2014) были определены РТ-параметры области олигомеризации коронана и кривая димеризации бензола (Рис. 6). Интенсивность олигомеризации коронана, также как и прочих ПАУ, возрастает с

увеличением температуры до 773 К (Таблица 1, Рис. 6). Дальнейшее увеличение температуры до 873-973 К приводит к карбонизации ПАУ – образованию кристаллического и аморфизованного графита (Таблица 1).

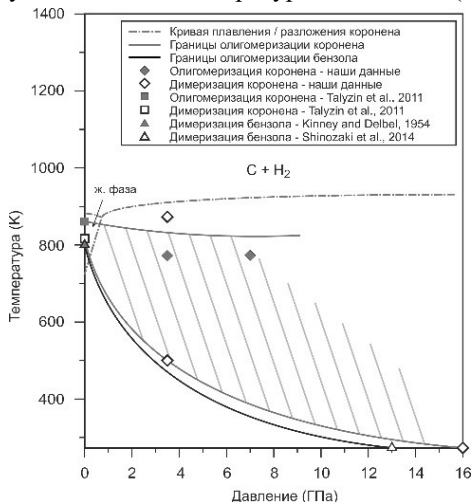


Рис. 6. РТ-диаграмма параметров олигомеризации коронена. Кривая димеризации бензола проведена по данным (Kinney and DelBel, 1954; Shinozaki et al., 2014). Заштрихованное поле – область олигомеризации коронена.

Поскольку графит является полимером бензола (и, соответственно, ПАУ), то можно сделать вывод: термическое разложение ПАУ происходит в результате последовательной олигомеризации и полимеризации стартового вещества, вызванного перекрытием π -орбиталей, уменьшением межмолекулярных расстояний, дегидрированием и поликонденсацией молекул ПАУ (Ciabini et al., 2006; Shinozaki et al., 2014). Таким образом, кривые разложения ПАУ, определенные в настоящей работе, можно считать кривыми полимеризации ароматических углеводородов.

Глава 4. Распространенность ПАУ в недрах Земли и космических объектах

4.1. Распространенность ПАУ в коре и верхней мантии Земли.

Кривые разложения ПАУ и геотермы Земли пересекаются при 1-1,5 ГПа и 820-920 К (Рис. 7); таким образом, определенные параметры разложения и олигомеризации ПАУ допускают их стабильность при РТ-параметрах зон субдукции. Богатые углеводородами осадочные породы могут быть захвачены погружающимся слэбом в составе осадков или базальтов океанического дна (Dickinson, 1974; Manning, 2014). Окисленные обстановки в зонах субдукции, оцененные по железосодержащим минералам базальтов MORB (FMQ + 0) (Kelley and Cottrell, 2009; Parkinson and Arculus, 1999), не соответствуют восстановленным условиям стабильности углеводородов. Однако, учитывая гетерогенность субдуцируемых толщ, наличие локальных окислительно-восстановительных обстановок, отвечающих стабильности ПАУ, нельзя исключать.

Определенные параметры термального разложения ПАУ при высоких давлениях также допускают их РТ стабильность при условиях низкотемпературного регионального метаморфизма в надсубдукционных областях (Miyashiro, 1961). В результате разогрева поднимающимися гранитоидными расплавами и инфильтрации летучими компонентами магмы (H_2 , CO), кероген в пелитовых толщах может деградировать до легких углеводородов и молекул ПАУ,

как это было определено для пород метаморфического пояса Риоке (Япония) (Sawada et al., 2008) и комплекса Марианске-Лазне (Чехия) (Jehlička and Beny, 1999). Механизмы олигомеризации ПАУ, определенные в настоящей работе, позволяют объяснить широкую вариативность углеводородных соединений в этих объектах. Также, на основании данных об ограниченной стабильности ПАУ и их олигомеров, пиковые температуры метаморфизма для таких пород не должны превышать 800-900 К, поскольку при больших температурах произойдет разложение и полимеризация углеводородов.

Проведенные эксперименты показали, что изученные ПАУ разлагаются в интервале давлений 1,5-8 ГПа при температурах 873-973 К (Рис. 7), т.е. существенно ниже РТ-области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов (Shirey et al., 2013). 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: $C_xH_y = x C + y/2 H_2$, 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). Таким образом, можно сделать вывод, что ПАУ разлагаются

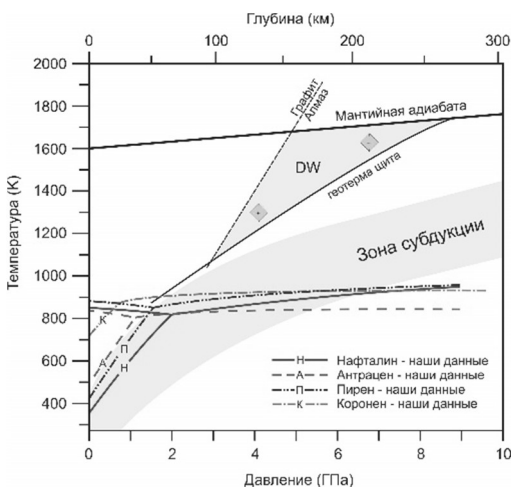


Рис. 7. Сравнение кривых разложения/плавления ПАУ и земных геотерм. РТ-профили геотерм Земли показаны по данным работы (Литасов, 2011). DW – Diamond window – область формирования природных алмазов по данным работы (Shirey et al., 2013).

даже при избытке водорода в системе. Стоит также отметить, что в природных системах в недрах Земли постоянная фугитивность водорода маловероятна из-за высокой проницательной способности молекул водорода при высоких давлениях и температурах сквозь мантийные минералы.

Другим широко распространенным компонентом мантийных систем является кислород, и его присутствие в углеводородных системах также может существенно влиять на положение кривых разложения ПАУ, а также изменить окислительно-восстановительный потенциал в экспериментальной системе.

Компонентный состав кислородсодержащих систем при высоких давлениях и температурах определяется, в первую очередь, фугитивностью кислорода (fO_2). Анализ железных дисков, помещенных внутрь капсул в лабораторных экспериментах и экспериментах, выполненных с использованием СИ при 7-8 ГПа для контроля фугитивности кислорода, выявил формирование незначительного количества карбидов и оксида железа (FeO) в опытах, выполненных с использованием СИ; в лабораторных экспериментах формирование новых соединений железа не было обнаружено. Таким образом, значение fO_2 при проведении экспериментов, выполненных с использованием СИ при 7-8 ГПа, можно оценить на уровне буфера железо-вюстит (IW); значение fO_2 при проведении лабораторных экспериментов при 7 ГПа можно оценить ниже уровня буфера железо-вюстит (IW). Фугитивность кислорода в верхней мантии постепенно снижается от буфера фаялит-магнетит-кварц (FMQ) до буфера железо-вюстит (IW) к 250-300 км (Frost and McCammon, 2008). При таких условиях углерод в мантийном флюиде находится в восстановленной форме (углеводородной), а свободный кислород в мантийном флюиде представлен фазой воды (H_2O), согласно термодинамическим расчетам (Belonoshko and Saxena, 1992; Frost and McCammon, 2008; Zhang and Duan, 2009). Следовательно, добавление в систему воды, как наиболее вероятного источника кислорода в мантии Земли, может привести только к образованию метана среди продуктов разложения, а не расширить поля стабильности ПАУ, что и было показано в системе антрацен-вода-графит при 5,7 ГПа и 1473 К (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004).

Таким образом, добавление в систему новых компонентов, а также понижение фугитивности кислорода не расширяет область стабильности ПАУ значительным образом. Поэтому ПАУ в алмазах и гранатах (Боткунов и др, 1985; Гаранин и др., 2011; Кулакова и др., 1982), по всей видимости, являются дочерними фазами, кристаллизовавшимися из материала включений после извержения кимберлита в постмагматическом процессе или в процессе выноса минералов к поверхности. Теоретические оценки, показывающие увеличение доли ПАУ в мантийном флюиде с глубиной (Зубков, 2000; Чекалюк, 1967), также не согласуются с полученными в работе результатами. Включения ПАУ в алмазах и минералах кимберлитов могли образоваться в процессе поликонденсации при снижении давления и температуры за счет диссоциации первичных метановых включений в присутствии катализаторов.

4.2. Распространенность ПАУ в космических объектах.

Определенные в работе параметры олигомеризации и разложения ПАУ чрезвычайно важны для выяснения причин высокой концентрации ПАУ в углистых хондритах и межзвездном пространстве. В стандартной модели формирования планет утверждается, что образование крупных небесных тел в околозвездных дисках происходит в результате последовательной конденсации межзвездной пыли и гравитационного уплотнения (Ehrenfreund and Charnley,

2000; Marzari et al., 2008; Tielens, 2008). В ходе дальнейшего развития планетарной системы тысячи космических тел могут быть отделены от образующихся планетезималей (Asphaug et al., 2011). Экспериментальное исследование распределения температуры внутри планетезималей и астероидных тел показало, что тела с радиусом более чем 30 км могут быть нагреты выше 1200 К при распаде короткоживущих радионуклидов – Al^{26} , Mn^{53} , Hf^{182} (Литасов и Шацкий, 2016; Yoshino et al., 2003). Наши данные свидетельствуют о том, что при 1,5-15,5 ГПа ПАУ разлагаются при 873-973 К; при более низких температурах (500-773 К) происходит олигомеризация ПАУ. Таким образом, только малые небесные тела, образованные в результате горячей аккреции, с радиусом менее 30 км могут сохранить в своих недрах ПАУ и их олигомеры.

В ходе своей дальнейшей эволюции углистые хондриты и астероиды, сохранившие в своей матрице ПАУ, могут участвовать в аккреционных процессах формирования планет и спутников планет. Согласно модели гомогенной холодной аккреции планет, углистые хондриты, участвовавшие в росте планетезималей (Turbucz et al., 1986), должны были быть дегидрированы в момент достижения планеты радиуса 1525-3060 км (Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005). При достижении радиуса планеты этих величин (1525-3060 км) давление в момент импактного события может достигать 20-45 ГПа, а кратковременный нагрев метеорита и окружающих пород – 1000-2000 К (Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005). Сравнение кривых разложения ПАУ и ударной адиабаты пирена (Meyers, 1994; Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005; Warnes, 1970) приведено на рис. 8. При аппроксимации кривых разложения ПАУ в область высоких давлений их пересечение с ударной адиабатой пирена ожидается при 16-19 ГПа.

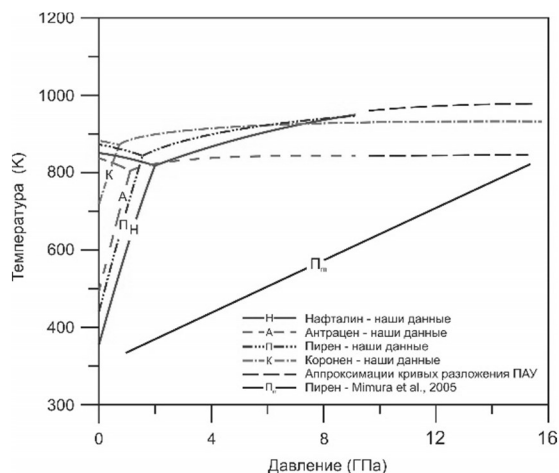


Рис. 8. Сравнение кривых разложения/плавления ПАУ и ударной адиабаты пирена по данным Mimura et al. (2005). РТ-параметры ударной адиабаты пирена рассчитана согласно уравнению состояния Гюгонио (Meyers, 1994; Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005; Warnes, 1970)

При аппроксимации кривых разложения ПАУ в область высоких давлений их пересечение с ударной адиабатой пирена ожидается при 16-19 ГПа. Давление в момент удара 16-19 ГПа соответствует радиусу планетезимали 1375-1575 км (Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005). Таким образом, ПАУ в углистых хондритах могли быть сохранены в недрах небольших планет или спутников планет с радиусом менее 1375-1575 км, образованных в результате холодной гомогенной аккреции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводится анализ экспериментальных данных по фазовым взаимоотношениям и параметрам разложения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), полученных в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа и температур 300-973 К. На основании полученных результатов построены диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения нафталина, антрацена и пирена до 8 ГПа и коронена до 15,5 ГПа. Максимальные температуры устойчивости ПАУ не превышают 973 К при давлениях 1,5-15,5 ГПа, т.е. существенно ниже области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов. Анализ продуктов разложения ПАУ при давлениях 1,5-8 ГПа выявил разупорядоченный графит и молекулярный водород; при 15,5 ГПа продуктами разложения ПАУ являются нанокристаллический алмаз с молекулами транс-полиацетилена и молекулярный водород.

Анализ продуктов лабораторных экспериментов при высоких давлениях 3,5-16 ГПа и температурах от 300 до 873 К методом МАЛДИ показал образование олигомеров исходных веществ с атомными массами до 5000 (что соответствует 20-40-мерным олигомерам). Олигомеры ПАУ были образованы в результате последовательного дегидрирования исходной молекулы и образования новых ковалентных связей углерод-углерод. На основании сравнения кривых разложения и области олигомеризации ПАУ был сделан вывод, что термическое разложение ПАУ происходит в результате последовательной олигомеризации и полимеризации стартового вещества, вызванного перекрытием π -орбиталей, уменьшением межмолекулярных расстояний, дегидрированием и поликонденсацией исходных молекул ПАУ.

Расчитанные параметры сжимаемости коронена (минерал - карпатит) при комнатной температуре хорошо коррелируют с ранее определенными параметрами сжимаемости нафталина и антрацена. Исследование сжимаемости ПАУ показало, что модуль всестороннего сжатия закономерно увеличивается с количеством бензолных колец. Для нафталина, антрацена и коронена определены значения коэффициентов теплового расширения $\alpha \sim 0,4-8,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при давлениях 1,3-7,5 ГПа и температурах 473-873 К.

Определенные параметры разложения и олигомеризации ПАУ допускают возможную РТ стабильность ПАУ и их олигомеров при условиях регионального метаморфизма 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.

Кроме того, установленные параметры разложения и олигомеризации ПАУ при высоких давлениях и температурах допускают возможность формирования их олигомеров в недрах крупных космических тел, образованных в результате холодной аккреции с радиусом, достигающим 1375 – 1575 км. Метеориты и астероиды с радиусом более 30 км не могут сохранять в своей матрице ПАУ и олигомеры ПАУ из-за значительного нагрева, вызванного распадом короткоживущих радионуклидов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1) Чанышев А.Д., Лихачева А.Ю., Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д. Сжимаемость, фазовые переходы и аморфизация коронена при давлении до 6 ГПа // Журнал структурной химии. 2016. – 57. – С. 1570-1573.

2) Chanyshhev A.D, Litasov K.D., Shatskiy A.F, Furukawa Y., Ohtani E. Oligomerization and carbonization of polycyclic aromatic hydrocarbons at high pressure and temperature // Carbon. 2015. – 84. – P. 225–235.

3) Chanyshhev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. In situ X-ray diffraction study of decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons at pressures of 7–15 GPa: Implication to fluids under the Earth's and planetary environments // Chemical Geology. 2015. – 405. – P. 39–47.

4) Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Chanyshhev A.D., Inerbaev T.M., Litasov K.D., Kilin. D.S. Thermal equation of state of solid naphthalene to 13 GPa and 773 K: In situ X-ray diffraction study and first principles calculations // The Journal of Chemical Physics. 2014. – 140. – P. 164508.

5) Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Е. Исследование полициклических ароматических углеводородов при давлениях 6-9 ГПа с помощью рентгеновской дифрактометрии и синхротронного излучения // Доклады академии наук. 2014. – 458. – С. 1–4

6) Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Фурукава, Ё. Отани. Е. Условия стабильности полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах // Геохимия. 2014. – 9. – С. 1–6.

Избранные тезисы докладов:

1) Chanyshhev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Furukawa Y., Ohtani E. Stability of polycyclic aromatic hydrocarbons at upper mantle conditions // 2013 Goldschmidt conference, 2013, Florence, Italy.

2) Chanyshhev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Likhacheva A.Y., Gavryushkin P.N., Furukawa Y., Ohtani E. Coronene: compressibility, thermal expansion, phase transitions, polymerization and amorphization to 7 GPa and 973 K // Advances in High Pressure Research: Breaking Scales and Horizons, 2014, Novosibirsk, Russia.

3) Chanyshhev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Sharygin I.S., Ohtani E., Higo Y. Phase diagrams of naphthalene, anthracene, pyrene and coronene at pressures up to 8 GPa. Second International Symposium "Advances in High-Pressure Research II: Deepest Understanding", 2015, Novosibirsk / Irkutsk, Russia.

Подписано к печати 28 декабря 2016 г.

Формат 60×84/16. Печать офсетная.

Печ. л. 1,0. Тираж 120. Зак. № 364

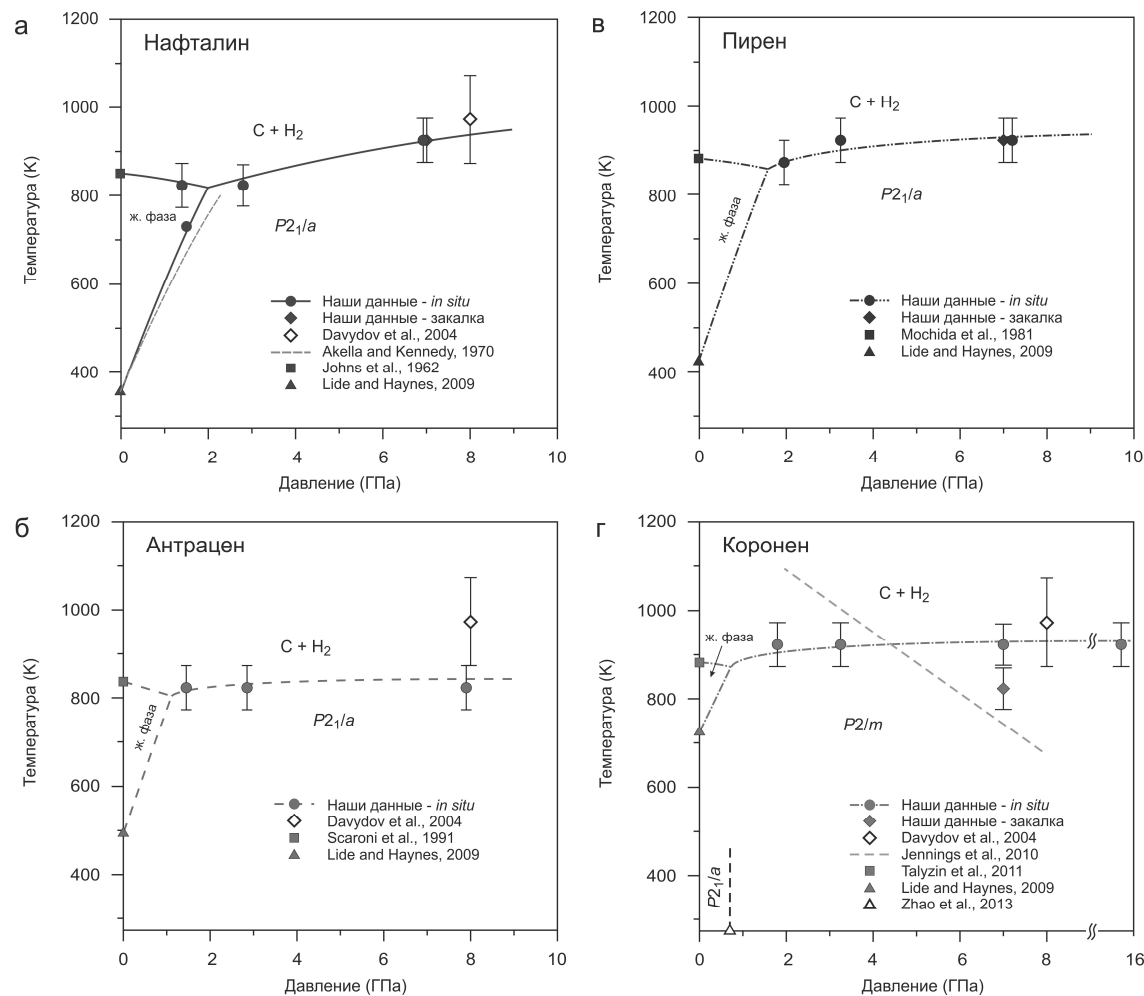


Рис. 2. РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения нафталина (а), антрацена (б), пирена (в) до 8 ГПа и коронена (г) до 16 ГПа. «Наши данные – *in situ*» – параметры плавления и разложения ПАУ при высоких давлениях, полученные в экспериментах с использованием СИ. «Наши данные – закалка» – параметры разложения ПАУ при высоких давлениях, полученные в лабораторных экспериментах.

Таблица 1. Результаты анализов МАЛДИ

Соединение	Р, ГПа	Т, К	Дл-ть, ч	Капсула	Олигомер*
Нафталин	7,0	773	4	Pt	506/4
	7,0	873	2	Pt	640/5
	7,0	973	1	Pt	Карб.
	16,0	298.	6	MgO	128/1
Аценафтен	7,0	773	4	Pt	613/4
	7,0	873	2	Pt	Карб.
Фенантрен	7,0	773	4	Pt	880/5
	7,0	873	2	Pt	Карб.
Антрацен	3,5	500	2	Тальк	178/1
	3,5	773	6	Тальк	710/4
	3,5	873	2	Тальк	355/2
	16,0	298	6	MgO	356/2
Пирен	3,5	500	2	Тальк	202/1
	3,5	773	6	Тальк	999/5
	3,5	873	2	Тальк	1003/5
	7,0	773	4	Pt	1400/7
	7,0	873	2	Pt	1000/5
Флуорантен	7,0	973	1	Pt	Карб.
	16,0	298	6	MgO	202/1
	7,0	773	4	Pt	1000/5
	7,0	873	2	Pt	Карб.
Бензо[а]пирен	7,0	873	2	Pt	Карб.
Коронен	3,5	500	2	Тальк	600/2
	3,5	773	6	Тальк	897/3
	3,5	873	2	Тальк	599/2
	7,0	773	4	Pt	1800/6
	7,0	873	2	Pt	Карб.
	16,0	298	6	MgO	600/2

*Числитель дроби означает массу наиболее тяжелого олигомера с интенсивностью >1% от максимального пика вещества, знаменатель – мерность этого полимера. Карб. – карбонизация ПАУ.