

УТВЕРЖДАЮ:  
Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Института  
геологии и минералогии им.  
В.С. Соболева Сибирского  
отделения Российской академии  
наук,  
академик РАН  
Похilenko Nikolay Petrovich



18 ноября 2016 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).**

Диссертация «**Экспериментальное исследование устойчивости и упругих свойств поликлинических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах**» выполнена в лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений (№ 451) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель Чанышев Артем Дамирович работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений (№451) в должности инженера, а также по совместительству в лаборатории экспериментального исследования вещества (№455) при сверхвысоких давлениях в должности инженера. В настоящее время работает в должности ведущего инженера в лаборатории экспериментального исследования вещества при сверхвысоких давлениях (№455).

В 2013 г. окончил магистратуру геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет») по специальности «геология». В 2016 г. окончил очную аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирском национальном исследовательском государственном университете» по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография с представлением.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов (№ 2016/62) выдано в 2016 году (13.12.2016 г.) в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Научный руководитель – Литасов Константин Дмитриевич, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений №451 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

## **По итогам обсуждения принято следующее заключение:**

**Объектами исследования являются кристаллические соединения класса полиароматических углеводородов, часть из которых классифицируются как минеральные виды Международной минералогической ассоциацией.**

### **Актуальность исследований.**

Исследование химических и физических свойств полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при высоких давлениях и температурах представляет особый интерес для петрологии, минералогии, метеоритики и космогеохимии 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) и пика Пикако (США), а также пирогенных комплексов угольных месторождений Фан-Ягноб (Таджикистан) и Кладно (Чехия). 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), а также в виде включений в гранате, цирконе, пикроильмените и алмазе из мантийных ксенолитов. В космических объектах ПАУ широко распространены в составе межзвездной пыли, протопланетарных дисков и метеоритов.

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. Ряд теоретических исследований предсказывают увеличение доли тяжелых углеводородов, в том числе ПАУ, в системах C-H с ростом давления и температуры. Ограниченнная температурная стабильность ПАУ при высоких давлениях экспериментально была подтверждена в исследованиях, 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.

### **Наиболее важные научные результаты, полученные соискателем:**

- 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.
- 2) Определены параметры сжимаемости коронена в интервале давлений 0,9-8,1 ГПа  $K_0 = 13,0(3)$  ГПа,  $K_0' = 7$  при 300 К, определены значения коэффициентов теплового расширения для нафталина, антрацена и коронена  $\alpha \sim 10^{-5} K^{-1}$  в интервале давлений 1,3 – 7,5 ГПа при температурах 473-873 К.
- 3) Получены параметры олигомеризации ПАУ при давлениях 3,5, 7,0 и 16,0 ГПа при температурах 300, 500, 773, 873 К. Определены кривые олигомеризации коронена в интервале давлений 3,5 – 16 ГПа и температур 300-873 К. Предложена модель образования олигомеров ПАУ при высоких давлениях и температурах.
- 4) Продукты разложения ПАУ были идентифицированы как аморфизованный или кристаллический графит при давлениях 1,5-8 ГПа и температурах 873-973 К и как нанокристаллический алмаз с находящимися в межзерновом пространстве молекулами трансполиацетилена при давлении 15,5 ГПа и температуре 1473 К. Определена зависимость степени

аморфизаций образующегося графита от давления в интервале 1,5-8 ГПа: при низких давлениях (1,5-4 ГПа) образуются микрокристаллический и нанокристаллический графит, при более высоких давлениях (7-8 ГПа) образуется аморфизованный графит.

#### **Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Основу диссертации составляют исследования, проведенные автором в период с 2012 по 2016 годы. 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.

#### **Высокая степень достоверности и обоснованности результатов проведенных исследований.**

Результаты диссертационной работы А.Д. Чанышева, её научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, представительности исходных данных, а также подбором наиболее оптимальных методов исследования для решения поставленных задач.

Для выполнения поставленных задач были проведены эксперименты *in situ* при одновременном воздействии на образец высокого давления и температуры с наблюдением его состояния при актуальных *P-T* параметрах методами рентгеновской дифракции на ускорительных комплексах SPring-8 (Япония) и Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН. Также для верификации результатов и получения промежуточных продуктов реакций были выполнены закалочные лабораторные эксперименты в ИГМ СО РАН, университетах Тохоку (Сендай, Япония) и Окаяма (Мисаса, Япония). Анализ продуктов опытов был выполнен на современном аналитическом оборудовании в ИГМ СО РАН и университете Тохоку (Сендай, Япония).

Результаты исследований апробированы на российских и зарубежных конференциях, а также опубликованы в рецензируемых журналах.

#### **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.

#### **Практическая значимость и ценность научной работы соискателя:**

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 1,5-16,0 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.

#### **Соответствие диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите.**

Результаты работы А.Д. Чанышева соответствуют формуле специальности 25.00.05 по геолого-минерологическим наукам по следующим пунктам: *n.1. Состояния минерального вещества в различных термодинамических и геодинамических условиях. n.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.*

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

**Основные научные результаты и материалы диссертационного исследования достаточно полно изложены в научных публикациях соискателя Чанышева А.Д. (с соавторами, авторские). Соискатель имеет более 25 опубликованных работ, из них по теме диссертации опубликованы 20 научных работ, в том числе 6 статей в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций и 14 работ в материалах всероссийских и международных конференций.**

**Основные публикации соискателя, в которых опубликованы материалы диссертации:**

*Статьи в рецензируемых научных 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, Й. 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, 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.

Диссертация «Экспериментальное исследование устойчивости и упругих свойств поликлинических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах» Чанышева Артема Дамировича **рекомендуется** к защите на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография».

Заключение принято на расширенном заседании лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений (№ 455) ИГМ СО РАН. Присутствовало на заседании – 22 человек (из них 8 докторов геол.-мин. наук, 7 кандидатов геол.-мин. наук, 1 н.с., а также 5 аспирантов и магистрантов и 1 ведущий инженер). Результаты открытого голосования по вопросу принятия заключения по диссертации А.Д. Чанышева: «за» – 22 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 455/2016-1 от 17 ноября 2016 г.



Заключение оформил:

*Шацкий Антон Фарисович,  
доктор геолого-минералогических наук,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории экспериментального исследования  
вещества при сверхвысоких давлениях (№ 455)  
ИГМ СО РАН*