



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ГЕОХИ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19  
Для телеграмм: Москва, В-334, ГЕОХИ РАН. Телефон: +7 (499) 137 14 84  
Телефакс: +7 (495) 938 20 54. Эл. почта: director@geokhi.ru



## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата геолого-минералогических наук, научного сотрудника лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН им. В. И. Вернадского Корочанцева Александра Владимировича на диссертационную работу Уляшева Василия Вениаминовича «Импактные углеродные вещества Карской астроблемы», представленную к защите на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

### **Актуальность темы.**

Диссертационная работа В.В. Уляшева «Импактные углеродные вещества Карской астроблемы» — одно из немногих исследований, рассматривающих поведение углеродных веществ при экстремально высоких давлении и температуре применительно к природным объектам импактного происхождения. Ударные события широко распространены в космосе и имели немаловажное значение в истории Земли. На её поверхности достоверно идентифицировано порядка 200 крупных метеоритных кратеров. Импактным процессам посвящено большое количество научных работ. Однако, среди них крайне редки исследования, затрагивающие преобразование аморфного углеродистого вещества при ударном воздействии. В работе соискателя на примере импактных пород Карской астроблемы и экспериментальных данных предложен механизм трансформации угольного и рассеянного органического вещества пород мишени в графитоподобные структуры и алмаз. Исследования выполненные В.В. Уляшевым безусловно восполняют пробелы в фундаментальных знаниях и представляют несомненную научную ценность.

### **Научная новизна.**

К достижениям работы надо отнести описание и объяснение перехода аморфных органических веществ и стеклоуглерода, считавшихся неграфитизируемыми материалами, к упорядоченным структурам поликристаллического графита и алмаза. В углеродных концентратах импактитов (зювитов) автором обнаружены алмазосодержащие параморфозы по углю и агрегаты состоящие из алмаза, графита, стеклоуглерода и

карбина. Образование трехмерно упорядоченных структур автор связывает с плавлением и кристаллизацией углеродного расплава при высоких давлении и температуре ( $\sim 55$  ГПа и  $\geq 2800^\circ\text{K}$ ). Интересным фактом, изложенным в работе, является обнаружение в импактитах и в продуктах экспериментов полых фуллерено- и луковичноподобных наноструктур. Подобные структуры были обнаружены в глобальном слое, маркирующем границу мела и палеогена, который связывают с падением крупного космического тела или тел 66 млн лет назад (Neumann et al., 1996). Катастрофическое событие, произошедшее тогда, соотносят не только с астроблемой Чиксулуб, но и с Карским ударным кратером.

### **Значимость полученных результатов для науки и практики.**

Полученные В.В. Уляшевым данные могут быть в дальнейшем использованы при изучении открытых астроблем, а также для выявления неизвестных ударных кратеров по присутствию в породах специфических агрегатов аллотропных модификаций углерода.

Для прикладных направлений могут быть интересны обнаруженные в импактитах алмазные агрегаты, обладающие необычной твердостью и высоким коэффициентом истирания.

Углеродные наноструктуры, полученные в экспериментах соискателя любопытны и с точки зрения быстроразвивающегося направления нанотехнологий и получения новых углеродных материалов. Объекты размером до 100 нм, полученные лазерным излучением на поверхности стеклоуглерода, соответствуют минимальным элементам в интегральных схемах, широко применяемым в полупроводниковой и компьютерной технике.

Исследования взаимодействия мощных потоков энергии с поверхностью углеродных материалов могут быть использованы для уточнения термодинамических параметров фазовой диаграммы углерода.

Таким образом, рассматриваемое диссертационное исследование, безусловно, восполняет пробелы в фундаментальных знаниях и представляет несомненную научную ценность.

### **Степень обоснованности, достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации.**

Основные положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы В.В. Уляшева базируются на изучении 50 образцов пород — импактитов (зювитов) Карской астроблемы и алевролитов мишени, из которых извлечено 18 концентратов углеродистых веществ. 20 образцов получено в экспериментах с лазерным облучением

стеклоуглерода и угля. При изучении проб применен широкий комплекс методов, включавший малоугловое рассеяние синхротронного излучения, Рамановскую спектроскопию (спектроскопию комбинационного рассеяния света), электронную микроскопию, микрозондовый анализ и атомно-силовую микроскопию. Проведено более 100 анализов. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на многочисленных конференциях и научных семинарах. Достоверность результатов исследования никаких сомнений не вызывает.

### **Анализ содержания работы.**

Работа состоит из введения, 6 глав и заключения, общим объемом 177 страниц. Работа иллюстрирована 48 рисунками, 9 таблицами, список литературы содержит 247 наименований.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования; формулируется цель и основные задачи работы; характеризуется степень новизны и практическая значимость полученных результатов; перечислен фактический материал, методы исследований и защищаемые положения.

Первая глава диссертационной работы является обзором литературы и содержит информацию об имеющихся на сегодняшний день данных по изучаемой проблеме. В ней рассмотрен механизм образования импактных структур и возникающие при этом условия, приводящие к трансформации пород мишени и образованию высокобарных минералов. Проанализированы исследования Карской астроблемы и сведения по породам мишени. Дана сводка по экспериментальным работам, воспроизводящим условия ударного метаморфизма.

Во второй главе рассмотрены аллотропные модификаций углерода, фазовые переходы в широком диапазоне давлений и температур. Представлена современная общепринятая фазовая диаграмма состояния углерода.

В третьей главе приведена методика исследований, включавшая выделение углеродных частиц из импактитов Карской астроблемы и пород мишени термохимическим способом, экспериментальное моделирование импактного процесса с применением импульсного лазера в инертной среде. В качестве материала мишеней в экспериментах использовался стеклоуглерод (СУ-2000) и каменный уголь, на поверхности которых в пятне луча лазера температуры доходила до 14500° К, а давление до 300 ГПа. Углеродное вещество пород и продукты экспериментов были изучены методами малоуглового рассеяния синхротронного излучения, Рамановской спектроскопии, электронной и атомно-силовой микроскопии и микрозондовым анализом.

В четвертой главе дана характеристика импактитов и пород мишени (в табличной форме), а также для каждого образца описан извлечённый из него углеродный концентрат. В породах мишени углеродистое вещество представлено слабоупорядоченными углеподобными разностями. В зювитах оно присутствует главным образом в виде стеклоподобного углерода, графита, алмаза, карбина. Частицы стеклоуглерода размером от 1 до 10 мкм имеют плавные очертания без морфологических признаков кристаллов, сложены глобулами размерами 70–100 нм, имеющими слабоупорядоченную структуру вещества. Анализ снимков высокого разрешения позволил выделить несколько типов наноструктур стеклоподобного углерода: многослойные графеноподобные изогнутые ленты, луковичные и полые образования. Графит представлен уплощенными поликристаллическими частицами неправильной формы размером несколько мкм. Алмаз встречается в виде параморфоз по углю и агрегатов, состоящих из плотноупакованных кристаллитов размером 2–5 нм. Развитие алмазных наноразмерных кластеров происходит вдоль изогнутых графеновых плоскостей. Среди выделенных зерен также часты срастания стеклоподобного углерода, нанокристаллического алмаза и графита. Показано, что углеродное вещество «тогорит», которое ранее выделяли как самостоятельный природный высокобарный углеродный полимер, в действительности является сложным полифазным алмазосодержащим агрегатом. Углеродные структуры зювитов свидетельствуют о высоких температурах и давлениях сопровождавших ударное событие. Автором предложен механизм формирования алмаза из угольного вещества в результате двухэтапного преобразования — первичного пиролиза/карбонизации и последующей кристаллизации при ограниченной (локальной) диффузии. Полифазный характер углеродных агрегатов, по мнению В.В. Уляшева, может быть связан с неоднородностью исходного вещества мишени или неравновесными Р-Т условиями в локальном объеме.

В пятой главе представлены результаты исследований продуктов экспериментального моделирования. Соискатель описывает поверхность микрократеров, полученных на пластинах стеклоуглерода лазерным излучением. Отмечена поверхностная периодическая структура, связанная с длиной волны лазера, и плавные округлые элементы рельефа, косвенно указывающие на то, что вещество было в жидком состоянии. В зоне лазерного воздействия на стеклоуглерод обнаружено образование упорядоченных трехмерных структур. Идентифицированы одно- и двухслойные графеновые образования и поликристаллический графит. Предполагается, что эти структуры кристаллизовались из углеродного расплава. Лазерное воздействие на уголь привело к возрастанию содержания углерода на участке, подвергнутом облучению. Анализы показали присутствие в продуктах стеклоподобного углерода и двумерноупорядоченных структур.

В шестой главе дается сравнительный анализ продуктов экспериментального моделирования с углеродистыми веществами зювитов. В обоих случаях присутствует нанокристаллический графит. Это позволило автору оценить условия образования импактных углеродистых веществ Карской астроблемы (~ 55 ГПа и  $\geq 2800^\circ\text{K}$ ).

В Заключении соискатель кратко подводит итоги проделанной работы.

### **Общая оценка работы и ее соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.**

В целом диссертация В.В. Уляшев представляет собой важное, интересное и профессионально выполненное исследование, соответствующее статусу научно-квалификационного труда. Полученные в работе данные отражены в одной монографии, в 11 статьях в рецензируемых журналах, из которых 4 во включённых в перечень ВАК России и рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук. Материалы диссертации докладывались на научных конференциях и съездах всероссийского и международного значения (опубликовано 24 тезиса докладов), что говорит о должном уровне их апробации. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

### **Вопросы и замечания по содержанию диссертации.**

Несмотря на достоинства диссертации, в ней имеются отдельные недочеты, которые вызывают ряд вопросов, но при этом не влияют на общее благоприятное впечатление о работе.

1. Ознакомление с текстом диссертации осложняли встречающиеся в нем опечатки, стилистические ошибки и несогласованности частей предложений.

2. Соискатель в начале работы поместил «Словарь терминов», некоторые из них выглядят спорными. Например, «эпикласты – основные составляющие зювитов» (стр. 6), но в геологии эпикласты – это обломки, возникшие в результате выветривания и эрозии горных пород, лавинных процессов.

3. Есть несколько замечаний к первой обзорной главе.

Несколько странно звучит утверждение, что при больших ударных нагрузках «происходит разрушение молекулярной и атомной структуры» (стр. 27). Происходит ионизация, но атомная структура остается неизменной.

На странице 28 автор пишет: «в импактатах обнаружены полиморфные минералы лунного реголита (пироксена и оливина):  $\text{MgSiO}_3$  – меджорит (кубический) и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  – рингвудит...». Эти минералы встречаются не только в лунном реголите.

Далее на 30 странице. «На данный момент известны лишь две астроблемы – Карская и Усть-Карская (Пай-Хой, Россия), в которых были выявлены апоугольные алмазы». Через несколько страниц соискатель подробно описывает Карскую астроблему, но нигде не упоминает Усть-Карскую, до сих пор не подтвержденный «спутник» Карского ударного кратера. В таких случаях надо либо не упоминать об этой структуре, либо дать пояснение.

4. Есть несколько замечаний по существу работы.

Образцы импактитов (зювитов), использованные в работе, не были должным образом описаны и хотя бы приближенно привязаны к разрезу. В комплексе Карского кратера выделяют богатые стеклом придонные и бедные стеклом верхние зювиты. Более того, в структуре астроблемы выделяют ещё толщу перекрывающих обеднённых стеклом тонкообломочных зювитов со слоистой структурой. Среди нижних зювитов встречаются крупные тела расплава. Для кварца пород характерно то, что доля зерен, несущих следы ударного метаморфизма, возрастает к кровле кратерных отложений (до 10%). Из текста диссертации не ясно, к каким слоям относятся изученные образцы.

5. Для породы мишени интересно было бы знать процент содержания углеродистого вещества и его элементный состав (C, H, O, N и S). Например, при высоких температурах кислород участвует в реакциях дегидрирования боковых радикалов. В результате образуется густая сеть термостойких полииновых ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) или кумуленовых цепочек ( $=C=C=C=$ ), которые могут полностью затормаживать графитизацию. Напротив, присутствие водорода может способствовать ей. К сожалению, использованная в работе методика по извлечению углеродистого вещества проходит при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и оно неминуемо теряет часть летучих элементов (H, O, N). В результате автором получено не исходное, а измененное вещество. Вызывает сожаление, что в работе не было рассмотрено влияние химического состава углеродистого вещества мишени на процессы графитизации и образование алмаза.

6. Полифазный состав углерода зювитов автор связывает с «первичной неоднородностью угольного субстрата или очень неравновесными P-T условиями». Тут надо было отметить, что зювиты это брекчии, состоящие из фрагментов пород мишени, а глубина экскавации кратера до 10 км. При такой глубине углеродистое вещество отличалось по составу от слоя к слою. Если провести аналогию с пермским углем Печорского бассейна, то диапазон охватывал стадии от бурых углей до полуантрацитов. Более того сами зювиты состоят из расплава и фрагментов пород, испытывавших разные ударные нагрузки и температуру.

7. Бесспорно, проведенные соискателем эксперименты с облучением лазером углеродистых веществ заслуживают внимания. Но очень жаль, что не рассмотрен в работе вопрос конденсации углеродных паров на холодной подложке. В частности луковичные и фуллереноподобные структуры, описанные в работе, могли образоваться в горячем выбросе при ударном событии.

Указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы В.В. Уляшева, а являются пожеланиями по дальнейшему планированию исследований.

#### Заключение.

Диссертационная работа Уляшева Василия Вениаминовича «Импактные углеродные вещества Карской астроблемы» является самостоятельным завершенным научным трудом, выполненным на высоком научно-методическом уровне.

По актуальности, новизне, научно-практической значимости, степени достоверности результатов исследования и объему диссертационная работа Уляшева Василия Вениаминовича соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. (в последней редакции), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Официальный оппонент:

кандидат геолого-минералогических наук,  
научный сотрудник лаборатории метеоритики  
ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского

Адрес: 119991, г. Москва ул. Косыгина, дом 19, ГЕОХИ РАН,  
тел.: +7-495-939-70-71; эл. почта: [russian-naturalist@mail.ru](mailto:russian-naturalist@mail.ru)

Я, Корочанцев Александр Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и дальнейшую их обработку.



А.В. Корочанцев

«17» марта 2022 г.

