

ВИСНОВОК

**Відділу «Мінералогічний музей
імені академіка В.І. Вернадського»
Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка
НАН України
про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів
дисертації
Малоштана Сергія Миколайовича на тему "Флюїдний синтез кубічного
графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю", поданої на
здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 103 Науки про Землю**

Витяг

з протоколу № 3 засідання відділу «Мінералогічний музей
імені академіка В.І. Вернадського» від 15 липня 2026 року

Голова засідання – завідувач відділу, доктор геол.-мін. наук,
проф. Павлишин В.І.

Секретар засідання – інженер відділу
Алксне О.А.

Присутні: провідний науковий співробітник, доктор геол. наук
Кошлякова Т.Є., провідний науковий співробітник, к.г.-м. наук Хоменко
В.М., провідний науковий співробітник, кандидат геологічних наук, Черниш
Д.С., молодший науковий співробітник Соломатіна Л.О., науковий
співробітник, PhD Гулько В.В., науковий співробітник, кандидат геологічних
наук, Луньова І.М., інженер Алксне О.А., аспірант Ярощук Д.А., аспірант
Малоштан С.М.

Порядок денний:

Обговорення дисертаційного дослідження аспіранта відділу «Мінералогічний
музей імені академіка В.І. Вернадського» Малоштана Сергія Миколайовича
на тему "Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних
модифікацій вуглецю", поданої на здобуття ступеня доктора філософії з
галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 103 Науки про Землю.

Науковий керівник - доктор геол.-мін. наук, професор, зав. відділу
«Мінералогічний музей імені академіка В.І. Вернадського» Володимир

Іванович Павлишин повідомив, що С.М. Малоштан успішно завершив навчання в аспірантурі, виконав освітянську частину навчальної програми, вчасно здійснив складний комплекс експериментальних робіт, як наслідок, вчасно подав до захисту дисертацію.

Дисертація виконувалась у відділі «Мінералогічний музей імені академіка В.І. Вернадського» Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (протокол №10 від 12 грудня 2022 року).

Виступили: Науковий керівник - доктор геол.-мін. наук, професор, зав. відділу «Мінералогічний музей імені академіка В.І. Вернадського» Володимир Іванович Павлишин.

Малоштан Сергій Миколайович - аспірант ІГРМ з 2022 по 2026 роки, успішно пройшов освітню частину навчання в аспірантурі, вдало поєднуючи його з експериментальною роботою. За час навчання в аспірантурі зарекомендував себе як підготовлений аспірант в галузі експериментальної мінералогії., а також підготував до захисту дисертацію на тему "Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю", яка представлена до захисту для здобуття наукового ступеню доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 103 Науки про Землю.

Здобувач Малоштан Сергій Миколайович представив презентацію за основними положеннями дисертації "Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю", поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 103 Науки про Землю.

Текст доповіді: «Вельмишановний голову, вельмишановні колеги. Вашій увазі пропонується доповідь на тему: "Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю", виконана за спеціальністю 103 – Науки про Землю в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Науковий керівник — доктор геолого-мінералогічних наук, професор Павлишин В.І.» **Науково-методологічний апарат дослідження**

Об'єкт, предмет та актуальність: Об'єктом роботи стала розробка методу флюїдного синтезу кристалів, а предметом — процеси утворення кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій карбону в цих умовах. Актуальність теми зумовлена відсутністю на сьогодні одностайної думки дослідників щодо точних способів природного та штучного утворення карбону (кубічного і гексагонального графіту), а також їхніх термодинамічних параметрів.

Мета та завдання: Метою дослідження є синтез та експериментальна характеристика незвичайних проміжних фаз вуглецю, а також доведення

того, що кристалізація може здійснюватись при менших Р-Т параметрах, ніж існують на цей час. Для цього було вирішено два ключові завдання: розкрито суть процесу утворення кристалів методом флюїдного синтезу та досліджено параметри утворення різних модифікацій карбону флюїдним способом (FS), що стануть основою подальшого промислового способу синтезу кристалів.

Методологічна база: Для верифікації отриманих фаз було застосовано комплекс сучасних методів: рентгенографічні дослідження, растрову електронну мікроскопію, електронно-зондовий мікроаналіз та заміри твердості.

Теоретичні засади та передумови флюїдного синтезу

Концепція флюїду: Надкритичний флюїд — це особливий стан речовини. Утворення флюїду відбувається тільки при надкритичних значеннях Р і Т. За своєю щільністю він наближається до рідини, а за рухливістю та в'язкістю — до газу.

Історичний та природний аспект: Ідея синтезу в надкритичних середовищах підтверджується історичними даними: перші успішні спроби отримання кварцу (1851 р.) та діаманту (1880 р.) відбувалися саме у флюїді. У природних процесах мінералоутворення флюїди також відіграють обширну роль (що розглянуто в роботах Д.К. Возняка та Т.П. Жузе). Наприклад, тиск потоків (CO₂)-флюїду, встановлений за густиною вторинних флюїдних включень в кварці при температурі 1100–1200 °С, складає 540–870 МПа.

Фізико-хімічний базис методу: В основу способу флюїдного синтезу покладено такі положення:

1. При надкритичних РТ-параметрах гази мають підвищені щільність, рухливість і реакційну здатність;
2. Розчинність твердих речовин в стиснутих газах має складний характер залежності від тиску;
3. Використовується концепція "подібне розчиняється в подібному", де для розчинення С і подальшої перекристалізації цієї речовини використовуються гази, молекули яких є неполярними або мало полярними (CO₂), (CO), (N₂) та ін.).

Експериментальне устаткування та термодинаміка

Апаратурне забезпечення: Для реалізації FS-способу було розроблено ряд установок газового високого тиску (ГазВД). Установка "ГазВД-1" працює в робочому діапазоні тиску 100–3000 атм (до 6000 атм при використанні додаткового мультиплікатора) та температур 20–750°С, використовуючи гази (He), (Ar), (N₂), (CO₂), а також (H₂O) (пару).

Термодинамічні розрахунки: Експериментам передували теоретичні термодинамічні розрахунки, які проводилися по зворотній реакції Будуара ($C + CO_2 = 2CO$) при високих тисках. Перед початком проведення експериментів було визначено зміну потенціалу Гіббса під впливом тиску і температури, що дозволило побудувати розрахункову лінію рівноваги, яка згодом отримала експериментальне підтвердження.

Результати синтезу кубічного графіту (Г_к)

Пріоритет та морфологія: В Україні вперше у 2002 р. було отримано рідкісну фаза вуглецю — кубічний графіт. Це відкриття стало важливим внеском у розвиток вітчизняної науки про вуглецеві матеріали. Він формувався як у вигляді дрібнодисперсного порошку, так і у вигляді полікристалічного осаду стільникової структури товщиною 40–50 мкм.

Синтез із різних вихідних речовин: Детальний аналіз експериментів показує, що кубічний графіт може бути отриманий із різних вихідних речовин за умов флюїдного синтезу:

З гексагонального графіту: через проходження зворотної реакції Будуара із одночасним виділенням різноманітних часток нового вуглецю (прозорих, напівпрозорих сірих та чорних);

З діаманту: у зразках зафіксовано утворення ліній кубічного графіту, положення яких добре узгоджується з розрахунковими даними;

Із сажі: продемонстровано найвищий ступінь кристалізації, де головна лінія кубічного графіту при $2\theta\ 28^\circ$ ($3.17\text{\AA}^\circ$) має настільки високу інтенсивність, що перевищує межі реєстрації. Кубічну структуру підтверджено методами електронографії;

Взаємодією металів з газом: (Γ_K) чітко проявляється як основна фаза у результаті взаємодії залізного порошку з вуглекислим газом ($(\text{Fe} + \text{CO}_2)$ при $630\ ^\circ\text{C}$ і $3300\ \text{атм}$, а також магнію ($\text{Mg} + \text{CO}_2$) при $800\ ^\circ\text{C}$).

Оптимізація технологічних режимів та верифікація фази (C_{96})

Вплив параметрів на сажу та вугілля: Встановлено, що підвищення температури, тиску (від 120 до $200\ \text{МПа}$) та часу витримки значно сприяє збільшенню кількості та досконалості структури кубічного графіту. Визначено оптимальні режими синтезу (Γ_K) у середовищі (CO_2) залежно від вихідної речовини:

із сажі: ($T = 700\ ^\circ\text{C}$), ($P = 180\ \text{МПа}$), ($t = 6\ \text{годин}$);

із активованого вугілля: ($T = 620\ ^\circ\text{C}$), ($P = 180\ \text{МПа}$), ($t = 22\ \text{години}$).

Кристалографічна модель (C_{96}): Структуру кубічного графіту представлено як (C_{96}), що узгоджується з роботами Покропивного В.В. та Малоштан С.М.. Експериментальні дані повністю узгоджено з розрахунковою моделлю кубічної фази. Характерними є дві лінії: в інтервалі $14\text{--}15^\circ$ ($d = 6.27\text{\AA}^\circ$) та головна лінія при 28.14° ($d = 3.17\text{\AA}^\circ$). Розрахунковий параметр ґратки становить ($a = 8.95\text{\AA}^\circ$).

Низькопараметричний синтез інших фаз вуглецю

Гексагональний графіт: Експерименти, проведені із магнієм та сажею, яскраво показують утворення графіту при низьких Р-Т параметрах. Процес флюїдного синтезу гексагонального графіту із сажі при $700\text{--}800\ ^\circ\text{C}$ є більш наближеним до природних умов утворення ($400\text{--}750\ ^\circ\text{C}$), ніж до промислової графітизації ($>2000\ ^\circ\text{C}$).

Низькобаричний синтез діаманту: На основі термодинамічних розрахунків встановлено, що діамант є термодинамічно стабільною фазою вуглецю при стандартних умовах, а його синтез до температури близько $600\ ^\circ\text{C}$ не потребує високого тиску. Згідно з цим, експериментально отримано діамант

при помірних параметрах: ($T = 720^{\circ}\text{C}$) і ($P = 0.2 \text{ ГПа}$) (2000 атм). На рентгенограмі продукту зафіксовано три лінії діаманту ($d = 2.06; 1.266; 1.082 \text{ \AA}$) у суміші з кубічним графітом та іншими фазами.

Висновки та науково-практичне значення

«На завершення дозвольте оголосити основні науково-практичні результати одержаних результатів:

1. Висвітлено основні засади методу флюїдного синтезу, захищеного патентом України, та наведено його порівняльну характеристику з традиційними методами.
2. На прикладі багатьох експериментів доказано можливості синтезу фази кубічного графіту та запропоновано нові (уточнені) рентгенівські дані, узгоджені з розрахунковою моделлю кубічної фази (C_{96}) .
3. Експериментальні результати з флюїдного синтезу гексагонального графіту із сажі ($700\text{--}800^{\circ}\text{C}$) зкорельовані з температурою його кристалізації у природних умовах ($400\text{--}750^{\circ}\text{C}$), яка істотно відрізняється від промислового синтезу $(\text{>}2000^{\circ}\text{C})$.
Доповідь закінчено. Дякую за увагу!»

Після завершення доповіді Малоштану С.М. присутніми на попередньому захисті фахівцями поставлені такі запитання:

Доктор геологічних наук Кошлякова Т.О.: Як чітко формулюється новизна роботи?

Малоштан С.М «Дякую за запитання, вельмишановна Тетяно Євгенівно. Наукова новизна роботи - два ключові аспекти: По-перше, обґрунтовано засади та експериментально реалізовано принципово новий метод флюїдного синтезу поліморфних модифікацій вуглецю при відносно низьких Р-Т параметрах. По-друге, в Україні вперше експериментально підтверджено можливість стабільного існування та кристалізації рідкісної кубічної фази вуглецю (кубічного графіту) в середовищі надкритичного (CO_2), для якої запропоновано та узгоджено з дифракційними даними теоретичну кристалографічну модель (C_{96}). Крім того, вперше показано можливість утворення гексагонального графіту й діаманту за умов помірного тиску (всього 0.2 ГПа) та температур $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ через механізм переносу речовини газовим флюїдом».

Кандидат геол.-мін. наук Хоменко В.М. В положеннях, що захищаються, що зроблено саме Вами?

Малоштан С.М «Дякую за запитання, шановний Володимире Михайловичу. Особистий внесок автора є визначальним на кожному етапі дослідження. Особисто виконано:

1. Модернізацію та безпосередній запуск газової установки високого тиску "ГазВД-1", а також оптимізацію її технологічних режимів.

2. Здійснив серію експериментів із флюїдного синтезу вуглецевих фаз із різних вихідних речовин (сажі, активованого вугілля, гексагонального графіту та металів).
3. Взяв участь у розрахунках кристалографічної моделі фази (C_{96}) на основі отриманих експериментальних рентгенівських даних».

Доктор філософії Гулько В.В. Сформулюйте чітко положення, що захищаються.

Малоштан С.М «Дякую за запитання, вельмишановний Володимиро Васильовичу. На захист виносяться такі положення:

1. **Метод флюїдного синтезу (FS):** концепція утворення кристалічних модифікацій вуглецю у середовищі надкритичного газу-розчинника (CO_2), (CO), (N_2) на основі підвищеної реакційної здатності газів при надкритичних P-T параметрах.
2. **Експериментальне свідчення існування кубічного графіту (Γ_K):** результати успішного синтезу цієї рідкісної фази із сажі, активованого вугілля та через деструкцію діаманту при тисках 120–200 МПа.
3. **Кристалографічна структурна модель (C_{96}):** структура кубічної фази графіту з параметром ґратки ($a = 8.95 \text{ \AA}$), яка ідентифікується за характерними дифракційними лініями ($d = 6.27 \text{ \AA}$) та ($d = 3.17 \text{ \AA}$).
4. **Концепція низькопараметричного утворення вуглецевих мінералів:** положення про те, що гексагональний графіт (при 700–800 °C) та діамант (при 0.2 ГПа) здатні стабільно кристалізуватися за значно нижчих термодинамічних параметрів, ніж передбачено традиційними промисловими методами, що узгоджується з реальними умовами мінералоутворення в земній корі».

Кандидат геол.-мін. наук Хоменко В.М. Чому Ви говорили про синтез графіту з металу, а не синтез з використання металу в якості каталізатора?

Малоштан С.М «Дякую за важливе уточнення, шановний Володимире Михайловичу. Термін "синтез із металу" в контексті доповіді було вжито для опису хімічної взаємодії безпосередньо речовини-порошку (заліза або магнію) з флюїдом (CO_2). Тобто метал тут виступав не класичним каталізатором, який лише прискорює реакцію без зміни свого складу, а безпосереднім учасником окисно-відновної реакції. Наприклад, у системі ($Mg + CO_2$) магній зв'язує кисень з утворенням оксиду магнію, за рахунок чого відновлюється вільний карбон, який під впливом тиску й температури флюїду кристалізується у кубічний графіт. Отже, метал у цих експериментах є хімічним реагентом-відновником, а не просто каталізатором».

Кандидат геологічних наук Луньова І.М.: З якими саме природними геодинамічними та петрологічними процесами корелюються отримані Вами P-T параметри флюїдного синтезу графіту й діаманту?

Малоштан С.М.: «Дякую за запитання, вельмишановна Ірина Миколаївна. Отримані в експериментах Р-Т параметри (температура 700–800 °С та тиск 0.2 ГПа) безпосередньо корелюють з умовами метаморфізму амфіболітової та початкових етапів гранулітової фацій, а також із процесами флюїдного метасоматозу в зонах глибоких тектонічних розломів земної кори. Традиційно вважається, що кристалізація діаманту потребує умов ультрависоких тисків мантийних глибин (еклогітова чи перидотитова фації). Проте проведені експерименти та термодинамічні розрахунки за зворотною реакцією Будуара доводять, що за наявності відновленого або частково окисненого вуглецьвмісного флюїду (CO_2 - CO) стабільна кристалізація та перекристалізація поліморфних модифікацій вуглецю можлива в межах земної кори при значно менших баричних параметрах. Це дає змогу поновому поглянути на генезис так званих "корових" діамантів та графітової мінералізації у метаморфічних комплексах Українського щита».

Кандидат геологічних наук Черниш Д.С.: Які онтогенічні та морфологічні ознаки синтезованого кубічного графіту дозволяють чітко діагностувати його як самостійну фазу та відрізнити від сумішей нанорозмірних кристалітів гексагонального графіту?

Малоштан С.М.: «Дякую за запитання, вельмишановна Дарья Сергіївна. Надійне діагностування кубічного графіту (Γ_K) як самостійної мінеральної фази базується на комплексі дифракційних та морфологічних критеріїв. З онтогенічного погляду, за допомогою растрової електронної мікроскопії зафіксовано специфічні полікристалічні стільникові осади завтовшки 40–50 мкм, які не є характерними для типових агрегатів гексагональної модифікації.

З кристалоструктурного погляду, головним аргументом є наявність чітких рентгенівських рефлексів, які цілком узгоджуються з розрахованою теоретичною моделлю кубічної фази (C_{96}). Зокрема, фіксується інтенсивна індикаторна лінія в інтервалі кутів ($2\theta = 14\text{--}15^\circ$) ($d = 6.27\text{Å}$), а також головна лінія при ($2\theta = 28.14^\circ$) ($d = 3.17\text{Å}$). У звичайного гексагонального графіту головна лінія (002) зміщена і відповідає ($d = 3.35\text{Å}$). Оскільки отримані рефлекси є вузькими та добре розділеними, це виключає версію про наявність рентгеноаморфної фази чи простого набору дезорієнтованих нанорозмірних лусочок звичайного графіту».

Аспірант Ярошук Д.А. Не зовсім зрозуміла структура дисертації, а саме розподіл надкритичного синтезу та гідротермального синтезу.

Малоштан С.М. «Дякую за запитання, Дмитре Андрійовичу. Структурний розподіл зумовлений природою робочого флюїдного середовища. У розділах, присвячених надкритичному синтезу, досліджуються процеси переносу та кристалізації вуглецю у середовищі чистих стиснутих газів (CO_2), (CO), (N_2), які перебувають у надкритичному стані за відсутності рідкої води.

Гідротермальний синтез виділено окремо, оскільки в ньому як робоче середовище використовується вода або водно-газові розчини під тиском, де

термодинаміка розчинення і кінетика росту кристалів мають свої специфічні особливості (зокрема, вплив полярності молекул води на розчинність). Такий розподіл дозволяє чітко розмежувати чистий газофлюїдний перенос від гідротермального процесу, що важливо для моделювання природних систем».

Після відповідей на запитання виступил науковий керівник - доктор геол.-мін. наук, професор, зав. відділу «Мінералогічний музей імені академіка В.І. Вернадського» Володимир Іванович Павлишин: Я щиро дякую всім, хто долучився до обговорення дисертації. Ваші зауваження дуже слухні. Ми приймаємо їх до уваги і підготуємо до захисту добре обґрунтовану відповідь.

Відділ рекомендує: відповідно до п.15 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, **пропонується такий склад разової ради:**

Голова ради:

Кульчецька Ганна Олександрівна, доктор геологічних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник відділу регіональної та генетичної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

Опоненти:

Рудь Олександр Дмитрович, доктор фізико-математичних наук, професор, Завідувач відділу фізики дисперсних систем Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Пащенко Євген Олександрович, доктор технічних наук, професор, Завідувач відділу Інституту Надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля

Рецензенти

Луньова Ірина Миколаївна, кандидат геологічних наук, науковий співробітник відділу регіональної та генетичної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

Шкуренко Кирило Олександрович, кандидат геологічних наук, старший науковий співробітник відділу космоекології і космічної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

У результаті попередньої експертизи дисертації **Малоштана Сергія Миколайовича** і повноти публікації основних результатів дослідження

УХВАЛЕНО:

1. Затвердити висновок про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів "Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю"
2. Констатувати, що за актуальністю, ступенем наукової новизни, обґрунтованістю, науковою та практичною цінністю здобутих результатів дисертація **Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю"**, відповідає спеціальності 103 Науки про Землю та вимогам **Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)**, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. № 261, пп. **6, 7, 8 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії**, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.
3. Рекомендувати дисертацію "Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю", до захисту на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 103 Науки про Землю.
4. Рекомендувати Вченій раді Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України затвердити склад разової спеціалізованої вченої ради:

Голова ради:

Кульчецька Ганна Олександрівна, доктор геологічних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник відділу регіональної та генетичної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

Опоненти:

Рудь Олександр Дмитрович, доктор фізико-математичних наук, професор, Завідувач відділу фізики дисперсних систем Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Пащенко Євген Олександрович, доктор технічних наук, професор, Завідувач відділу Інституту Надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля

Рецензенти

Луньова Ірина Миколаївна, кандидат геологічних наук, науковий співробітник відділу регіональної та генетичної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

Шкуренко Кирило Олександрович, кандидат геологічних наук, старший науковий співробітник відділу космоекології і космічної мінералогії

Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН
України

Голова засідання



В.І. Павлишин

Секретар засідання



А. А. ...