

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Тагирова Бориса Робертовича «Поведение благородных металлов (Au, Pd, Pt) в гидротермальных флюидах», представленную на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Работа посвящена определению форм переноса палладия, платины и золота в гидротермальных растворах и базируется на большом объеме экспериментальных данных. В последние десятилетия появились новые методы диагностики стехиометрии комплексных соединений с использованием рентгеновской спектроскопии поглощения, что широко использовано в данной работе. Получение новых данных о формах переноса элементов в гидротермальных растворах и константах устойчивости комплексов является важной задачей экспериментальной геохимии и полностью соответствует паспорту специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Актуальность выбранной темы. Устойчивость комплексных соединений золота в гидротермальных растворах исследуется более 50 лет. Начиная с известной статьи Т.М.Сиварда (Seward, 1973) стало понятно, что закономерности переноса и отложения металлов в гидротермальных растворах невозможно объяснить без знания форм их переноса и термодинамических характеристик. Несмотря на большое количество экспериментальных работ, до настоящего времени оставался ряд нерешенных вопросов по формам переноса золота в сульфидных окисленных растворах и в концентрированных хлоридных растворах.

Для элементов платиновой группы экспериментальных работ по формам переноса в гидротермальных растворах существенно меньше, чем для золота. Несмотря на то, что перенос платины и палладия флюидами в присутствии хлора постоянно обсуждается как один из механизмов их концентрирования, экспериментальных данных было недостаточно.

Актуальность работы Б.Р.Тагирова определяется необходимостью экспериментально охарактеризовать перенос благородных металлов в широкой области составов и окислительно-восстановительных условий

гидротермальных флюидов и создать подход к термодинамическому описанию природных систем во всем диапазоне концентраций растворенных хлоридов и значений окислительно-восстановительного потенциала.

Научная новизна исследований и полученных результатов определяются применением комплекса экспериментальных методов, включающим как классические методы исследования растворимости, так и использование рентгеновской спектроскопии поглощения. Это позволило определить состав и геометрию основных комплексов Au и Pt, обеспечивающих перенос этих металлов высокотемпературными флюидами. Впервые получены экспериментальные данные по состоянию Pd в гидротермальных системах в широком диапазоне физико-химических параметров и составов. На основании данных рентгеновской спектроскопии поглощения и растворимости показано, что доминирующими серосодержащими формами нахождения Au в около- и сверхкритических флюидах являются гидросульфидные комплексы во всей области окислительно-восстановительных состояний гидротермальных флюидов. Определены константы устойчивости основных форм нахождения Au и Pt в высокотемпературных гидротермальных флюидах – комплексов $AuCl_2^-$ и $PtCl_4^{2-}$. На основании полученных экспериментальных данных предложен подход, позволяющий рассчитывать растворимость Au и Pt в широком диапазоне концентраций хлоридов – от разбавленных растворов до концентрированных рассолов

Практическая значимость работы. Полученные данные могут быть использованы при построении количественных физико-химических моделей образования месторождений благородных металлов, предсказания условий, при которых происходит рудообразование, прогноза состава руд в зависимости от физико-химических условий и состава флюидов. Показано, что закономерности, выявленные для Au, Pd и Pt, действительны и для других металлов, для которых характерно образование гидротермальных месторождений.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 198 наименований. Общий объём работы 204 страницы, включая 32 таблицы, 49 рисунков, 4 приложения. Фактически каждая глава работы является отдельным исследованием со своими задачами и методическими подходами.

Глава 1 «Термодинамическая модель комплексообразования Pd в гидротермальных флюидах» содержит результаты нескольких экспериментальных исследований гидрооксидных, хлоридных и гидросульфидных комплексов палладия. Эксперименты по растворимости проводились как при низких температурах, так и при температурах 400-500°C и давлении 1000 бар. Помимо экспериментов по растворимости, проведены потенциометрические измерения для определения стандартного потенциала электрода $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}(\text{к})$. Все эксперименты описаны кратко, но полно, применение комплексов методов подтверждает надежность полученных результатов. В заключительных разделах главы произведен расчет стандартных значений термодинамических свойств и параметров модели НКФ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс) форм переноса палладия в гидротермальных растворах. Расчет проводился путем регрессии экспериментальных значений стандартной энергии Гиббса ($g^\circ_{T,P}$) частиц водного раствора с помощью программы OptimB. С использованием этих данных проведен термодинамический расчет форм переноса палладия в гидротермальных растворах в широкой области температур. Результаты, приведенные в первой главе, полностью обосновывают **первое защищаемое положение**.

К главе имеются следующие замечания:

1. Процедура расчета стандартных значений термодинамических свойств и параметров модели НКФ описана недостаточно полно. Не приводится таблица значений $g^\circ_{T,P}$, по которой проводится оптимизация параметров. Отсутствует описание программы OptimB и ссылка ее описание.

2. Отсутствует обсуждение, почему для растворимости высококита выбран раствор именно с такими концентрациями сульфидной серы и хлорида натрия и какому природному процессу он соответствует.

Глава 2. «Состояние Au в сульфидных гидротермальных флюидах» посвящена решению двух важнейших проблем гидротермальной геохимии золота: формам переноса в окисленных сульфидных флюидах и уточнению стехиометрии гидросульфидных комплексов золота методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Для области кислых растворов в равновесии с элементарной серой ранее предлагались различные стехиометрии комплексов. Результаты данной работы однозначно доказывают, что в кислой области в окисленных сульфидных флюидах Au растворяется с образованием $AuHS^{\circ}$, а при pH от слабокислых до щелочных основной формой нахождения является $Au(HS)_2^{-}$. Образованием других комплексов золота можно пренебречь.

Изучение комплексообразования золота методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS проводилось на Европейском источнике синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Для экспериментов использовалась оригинальная капиллярная методика, которая впервые применена Б.Р. Тагировым на источниках синхротронного излучения. Результаты показали, что гидросульфидные комплексы ($Au(HS)_2^{-}$ и $AuHS^{\circ}(p-p)$) преобладают в сверхкритических флюидах с высоким содержанием сульфидной серы независимо от их окислительно-восстановительного состояния. Результаты, полученные в главе 2 полностью обосновывают **второе защищаемое положение**. Замечаний к главе не имеется.

Глава 3. «Состояние Au и Pt в хлоридных растворах и расплавах по данным рентгеновской спектроскопии поглощения»

В главе 3, "Водно-силикатные жидкости и их роль в формировании поздне- и постмагматических парагенезисов гранитных пегматитов" решается широко обсуждаемая проблема существования гетерополиядерных комплексов золота или платины со щелочными металлами. Работа выполнена с использованием разработанной автором

капиллярной методики на двух источниках синхротронного излучения: Курчатовском источнике синхротронного излучения (КИСИ, Россия) и на Европейском источнике синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция).

При анализе спектров EXAFS концентрированных рассолов CsCl и сухого расплава не обнаружено никаких признаков образования комплекса с катионами щелочных металлов во второй координационной сфере Pt. Эти результаты согласуются с данными для комплекса $AuCl_2^-$, согласно которым катион во второй сфере комплексообразователя имеет подвижный характер и не участвует в комплексообразовании.

Данная глава, помимо решения научной проблемы, представляется очень важной в методическом плане, поскольку является разработкой нового метода определения форм переноса элементов в гидротермальных растворах и расплавах. Решение методических вопросов делает полученные результаты достоверными. Результаты данной главы полностью обосновывают **третье защищаемое положение**. Замечания к главе отсутствуют.

Глава 4. «Устойчивость комплекса $AuCl_2^-$ в гидротермальных флюидах» посвящена решению задачи получения новых экспериментальных данных, способных разрешить противоречие между имеющимися ключевыми данными по устойчивости комплекса $AuCl_2^-$, и разработке термодинамического описания растворимости золота вплоть до $1000^\circ\text{C}/5000$ бар. Однако данные относительно устойчивости этого комплекса, полученные в ключевых работах (Zotov et al., 1995) и (Stefánsson and Seward, 2003) существенно различаются, причем различие растёт по мере увеличения температуры. Для решения главной проблемы, возникающей при экспериментальном исследовании растворимости золота – контроля окислительно-восстановительного потенциала предложена реакция между сульфидной и сульфатной серой, а также избыток водорода. Новые экспериментальные результаты показали промежуточные значения между обсуждаемыми исследованиями и были выбраны как

более достоверные. На основе новых экспериментов и литературных данных получено уравнение для аппроксимации константы растворения золота в широком диапазоне температуры и давления. Материал четвертой главы полностью обосновывает **четвертое защищаемое положение**.

К главе 4 имеется ряд замечаний:

3. Несмотря на то, что работы А.В.Зотова с соавторами были пионерскими в определении устойчивости AuCl_2^- , эти результаты недостаточно обсуждаются и отсутствуют в таблице 4.2 (но показаны на рис. 4.4).

4. Фраза «хорошее согласие рекомендуемого нами термодинамического описания растворимости Au с экспериментальными данными, полученными в широком диапазоне температур (25-800°C), давлений (1-3000 бар) и концентраций (от разбавленных растворов до 20 мас. % хлоридов)» (с. 141) не подтверждается материалами, приведенными в главе. Сопоставление на рис. 4.1-4.3 проведено только со своими экспериментами и в ограниченном диапазоне.

5. Почему-то для AuCl_2^- не проведены оценки параметров модели НКФ, как это сделано для комплексов палладия в главе 1.

6. Уравнение Дебая-Хюккеля во 2-м приближении не может использоваться для расчета коэффициентов активности ионов при «концентрациях соли (NaCl), по крайней мере, до 30 мас. %». Обоснование обратного в главе отсутствует.

Глава 5. «Устойчивость комплекса PtCl_4^{2-} в гидротермальных флюидах» содержит результаты экспериментального моделирования совместного переноса Au и Pt хлоридными гидротермальными флюидами и определение константы растворения Pt при 25-1000°C и давлении до 5000 бар. Необходимо отметить, что проведения экспериментов по совместной растворимости золота и платины в хлоридных растворах позволяют сопоставить полученные результаты с другими исследованиями в работе и тем самым увеличить их достоверность. Материалы пятой главы

обосновывают **пятое защищаемое положение**. Ряд замечаний к главе 4 можно адресовать и к пятой главе (относительно расчета НКФ параметров и использования уравнения Дебая-Хюккеля).

Таким образом, **выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации представляются обоснованными.**

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации определяется большим объемом экспериментальных данных, решением методических вопросов экспериментальными методами. Исследования выполнены с использованием современной аппаратуры и современными методами.

Формы нахождения элементов в гидротермальных растворах, полученные автором, имеют большую **значимость для науки и практики**. Они могут быть использованы для реконструкции условий формирования экономически важных месторождений полезных ископаемых, а также решения вопросов дифференциации элементов в земной коре. Значения констант устойчивости комплексных соединений палладия, золота и платины имеют фундаментальное значение и составляют основу физико-химических баз данных.

В целом, текст диссертации обладает внутренним единством и свидетельствует о большом личном вкладе автора в науку. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации. Большой объем экспериментальных исследований позволил получить новые и оригинальные данные. Теоретические обобщения работы имеют огромное значение для понимания природных процессов и являются существенным вкладом в геохимию гидротермального процесса.

Помимо замечаний, представленных при рассмотрении отдельных глав, имеется **ряд замечаний** к работе в целом:

7. Многие рисунки в диссертации имеют обозначения и подписи осей на английском языке.

8. Геологические приложения полученных результатов выполнены формально, их соответствие с природными процессами не очевидно. Отсутствие специальной главы по рассмотрению поведения благородных

металлов в гидротермальном процессе в свете вновь полученных термодинамических данных является недостатком работы.

Однако эти замечания не снижают общей высокой оценки работы. Диссертационная работа Тагирова Бориса Робертовича на тему «Поведение благородных металлов (Au, Pd, Pt) в гидротермальных флюидах», представленную на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Бычков Андрей Юрьевич

Доктор геолого-минералогических наук, доцент по кафедре, профессор РАН, профессор кафедры геохимии

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

E-mail: andrewbychkov@rambler.ru

Телефон: +74959391239

Я, Бычков А.Ю., даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

10 октября 2020 г.

М.П.

Подпись Бычкова А.Ю. заверяю:

Зав.кафедрой геохимии, профессор

Декан геологического факультета,
академик


подпись


М.В.Борисов


Д.Ю.Мушаровский

