

## ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Тагирова Бориса Робертовича «ПОВЕДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Au, Pd, Pt) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ» представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Перед автором диссертации стояла цель – охарактеризовать формы нахождения благородных металлов (Au, Pd, Pt) в гидротермальных флюидах и построить термодинамическую модель переноса этих элементов во **всей области Т-Р-Х параметров существования гидротермальных систем**. Остановимся на научной новизне работы:

1. Получены новые экспериментальные данные по поведению Pd в широком диапазоне физико-химических параметров. Рассчитаны согласованные термодинамические величины и создана модель переноса Pd во флюидах хлоридного и сульфидного составов.

2. С помощью методов растворимости и рентгеновской спектроскопии поглощения, которая является новым высокоэффективным неразрушающим методом диагностики локальной атомной и электронной структуры материалов, показано, что доминирующими формами нахождения Au в около- и сверхкритических флюидах являются гидросульфидные комплексы во всей области окислительно-восстановительных состояний.

3. С помощью рентгеновской спектроскопии поглощения определён состав и охарактеризована геометрия основных комплексов Au и Pt в высокотемпературных хлоридных флюидах. Установлено, что состав этих комплексов постоянен в широком диапазоне Т-Р и концентраций хлорид-ионов.

4. Установлен характер влияния растворённых хлоридов щелочных металлов на геометрию хлоридного комплекса Au и зарядовое состояние комплексообразователя. Показано контрастное влияние давления на геометрию первой и дальних координационных сфер Au в хлоридных флюидах. Установлено, что такое поведение носит общий характер и проявляется для комплексов других металлов.

5. Получены новые экспериментальные данные по совместной растворимости Au и Pt в хлоридных флюидах. Определена константа реакции, устанавливающая соотношение содержаний Au и Pt в хлоридных гидротермальных флюидах.

6. Определены константы устойчивости основных форм нахождения Au и Pt в высокотемпературных гидротермальных флюидах – это  $AuCl_2^-$  и  $PtCl_4^{2-}$ . Разработан подход, позволяющий рассчитывать растворимость благородных металлов в широком диапазоне концентраций хлоридов – от разбавленных растворов до концентрированных рассолов.

Диссертация изложена на 204 страницах, состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит 198 библиографических ссылок, 32 таблицы, 49 рисунков и 4 приложения. Все данные, приведённые в диссертации, опубликованы в 18 статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Автор диссертации имеет индекс Хирша  $h = 17$  по Web of Science и 1009 цитирований на сегодняшний день.

Соискателем проделана огромная работа по экспериментальному и теоретическому моделированию форм нахождения благородных металлов в гидротермальных флюидах и установлено, что их состав упрощается по мере роста температуры. Это научное утверждение открывает возможность развивать создание генетических моделей гидротермального переноса не только Au, Pd, Pt в широком диапазоне Т-Р-Х параметров, но и обобщить его на широкий круг других металлов и природных ситуаций. Предваряя

краткое описание по главам, хочу отметить, что весь текст диссертации изложен ясным и грамотным языком, везде, где необходимо, указаны источники неопределенностей и пределы погрешностей экспериментальных данных, сделан анализ и дана теоретическая интерпретация полученных результатов.

Структура работы несколько отличается от общепринятой, нет традиционных глав «Литературный обзор» и «Методы исследования». Все сосредоточено в начале каждой главы, посвященной решению одной из поставленных задач. Возможно это помогает уловить детали, но странно, когда подглава «Методика термодинамических расчетов» принадлежит только главе по палладию, а об использовании подпрограммы UT-RYZ пакета программ “HCh” мы узнаем только на 44 странице. Я не говорю о множестве интересных методических приемов, использованных при аппроксимации спектров и рассеянных в тексте, возможно их тоже нужно было собрать в одном месте.

**Первая глава** – термодинамическая модель комплексообразования Pd в гидротермальных флюидах. Глава внушительная по объему (50 стр.). В 1.1. детально описана методика термодинамических расчётов, а в следующих разделах – результаты изучения комплексообразования Pd методами растворимости и потенциометрии и, с использованием аппарата модели НКФ и анализа реферативных данных, определение стандартных значений термодинамических свойств его комплексов (Табл. 1.11 и 1.12). Основной вывод, который должны усвоить геохимики – это то, что высокотемпературные хлоридные флюиды ( $t > 300^\circ\text{C}$ ) способны переносить значительные количества Pd даже при невысокой кислотности и восстановительных значениях редокс потенциала, например, при  $600^\circ\text{C}/1000$  бар растворимость Pd составляет около 0.1 мас. % при  $\text{pH}_1 \sim 4.5$ .

Считаем, что первое защищаемое положение полностью доказано:

- 1. Установлен состав и определены константы устойчивости гидрокси-, гидросульфидных и хлоридных комплексов Pd. Гидротермальный перенос Pd описывается термодинамической моделью, в которой основными формами переноса являются комплексы  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и при температуре ниже  $300^\circ\text{C}$  –  $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$  и  $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ .**

*Вопрос:*

На стр. 60 написано, что «рассчитанная растворимость Pd сильно зависит от термодинамических свойств силикатов и изменится при использовании другой базы термодинамических данных». Вероятно, имеется ввиду, что значение pH раствора, задаваемого буфером КПШ-кварц-мусковит изменится, что и повлияет на расчетную растворимость палладия?

**Вторая глава** – состояние Au в сульфидных гидротермальных флюидах. Проблема состоит в том, что недостаточно знаний о формах переноса золота в широком диапазоне значений окислительно-восстановительного потенциала, а именно в окисленных флюидах сложного состава, редокс условия в которых контролируются равновесием сульфид-сульфат и сульфид-сульфит. Исследование выполнено методами растворимости и рентгеновской спектроскопии поглощения. Предложены семь вариантов записи реакций растворения золота с образованием возможных серу-содержащих комплексов, а на рис. 2.1 показано качество теоретического описания растворимости Au для этого набора частиц. Константы растворения Au с образованием комплексов  $\text{Au}(\text{HS})_2^-/\text{AuHS}^0(\text{p-p})$ , рассчитанные автором по экспериментальным данным, хорошо согласуются с реферативными.

В разделе 2.2 изложено изучение форм нахождения Au в сульфидных флюидах

методом рентгеновской спектроскопии поглощения, которое проводилось на Европейском источнике синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Полученные данные являются убедительным доказательством того, что локальное атомное окружение и электронная структура Au в растворах сероводорода не зависят от состава системы, окислительно-восстановительного состояния и экспериментальных Т-Р параметров. Этот вывод подтверждается расчётами, выполненными методом *ab initio* молекулярной динамики, опубликованными в журнале *Chemical Geology* (Trigub et al., 2017). Считаю, что второе защищаемое положение доказано:

**2. Гидросульфидные комплексы  $\text{AuHS}^{\circ}_{(p-p)}$  и  $\text{AuHS}_2^-$  являются основными серосодержащими комплексами золота в сульфидных гидротермальных флюидах независимо от окислительно-восстановительного состояния системы - от окислительных условий, в которых преобладает  $\text{S}^{6+}$ , до восстановленных флюидов с  $\text{S}^{2-}$  в качестве основной формы серы.**

Тем не менее, предвосхищая вопрос оппонента, Борис Робертович совершенно справедливо пишет, что при температурах  $<300^\circ\text{C}$ , где сульфит-, тиосульфат-ионы и радикалы серы доступны в достаточных концентрациях, возможно образование устойчивых комплексов золота с ними, однако это нуждается в дополнительном экспериментальном и теоретическом исследовании. По второй главе отдельно сделаны выводы на стр. 87-88.

**Третья глава** – состояние Au и Pt в хлоридных растворах и расплавах по данным рентгеновской спектроскопии поглощения (объем 42 стр.).

Краткий реферативный обзор в начале главы позволяет понять остроту и актуальность темы исследования – если считается, что высокотемпературный флюид становится все более «ассоциированным», то означает ли это, что при повышении температуры в нем будут преобладать такие нейтральные ионные ассоциаты как  $\text{NaAuCl}_2^\circ$ ? При этом, соленость природных гидротермальных флюидов, которые переносят рудные металлы, варьирует в широких пределах от разбавленных водных растворов до высокоминерализованных рассолов и почти сухих расплавов.

Методическая часть и результаты экспериментов изложены очень детально и четко. Становится ясно, что спектроскопия рентгеновского поглощения в целом, оригинальные методические приемы диссертанта с соавторами плюс огромный опыт в расшифровке спектров, зачастую остаются единственным приемлемым средством для решения ряда геохимических задач. В частности таких, которые успешно решены автором диссертации. Результаты по золоту опубликованы, например, в работе Tagirov et al., 2019 с символическим названием: *Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and ab initio molecular dynamics* // *ACS Earth and Space Chemistry*, если перевести *insight* как озарение или новые идеи.

Обсуждение форм нахождения платины (раздел 3.2.) традиционно начитается с обозначения проблемы – чем обусловлена разница в формах нахождения химически схожих металлов Pt и Pd по данным разных авторов, и постулируется, что это нуждается в проверке независимым методом. Работа выполнена с использованием капиллярной методики на двух источниках синхротронного излучения. В Табл. 3.6 сведены результаты квантовохимической оптимизации геометрии Pt-Cl комплексов. Для сравнения здесь же приводятся литературные данные - результаты спектроскопии EXAFS и квантовохимических расчётов для хлоридных комплексов Pd. Результаты исследовательской работы автора свидетельствуют в пользу того, что химия хлоридных растворов Pt и Pd весьма близка и для этих металлов основной формой нахождения в

гидротермальных флюидах является комплекс  $\text{MeCl}_4^{2-}$ .

*Вызывают вопросы*

1. реакции (3.1) – (3.5), вернее их избыточность. Кажется, что одной реакции (3.2) достаточно вместо первых трех, а (3.5) противоречит утверждению, высказанному на несколько строк выше: «ii) Повышение давления приводит к значительному уменьшению вклада атома щелочного металла в EXAFS спектр, что подтверждает подвижную природу катиона и свидетельствует об отсутствии нейтральных комплексов типа  $\text{MeAuCl}_2^\circ$ ».

2. На стр. 130 при интерпретации реферативных геологических данных в областях вулканической деятельности, автор пишет, что «результаты нашего исследования показывают, что расплавы и рассолы могут накапливать высокие концентрации Pt в форме  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , с последующим выносом Pt на поверхность фумарольными газами низкой плотности в форме  $\text{PtCl}_2^\circ$ ». На чем основано утверждение о форме платины в газовой фазе? Нет сомнения, что третье положение полностью доказано:

**3. Комплексы  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$  являются основными формами переноса Au и Pt высокотемпературными гидротермальными флюидами в широком диапазоне концентраций хлоридов - от разбавленных растворов до безводных расплавов хлоридов щелочных металлов.**

Четвертая (18 стр.) и пятая главы (21 стр.) – это обсуждение устойчивости комплексов  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$  в гидротермальных флюидах. Конечно встает вопрос, почему бы их не объединить в одну главу? Основанием к этому являются и фразы «Методика опытов и пробоподготовки аналогична описанной в Главе 4 для Au» и такие подглавы как 5.1. «Экспериментальное моделирование совместного переноса Au и Pt хлоридными гидротермальными флюидами» или 5.3. «Pt и Au в гидротермальных флюидах и магматических расплавах». Впрочем, это только пожелание, как и возможность объединить 4 и 5 защищаемые положения.

Константы уравнения (4.2) были определены экспериментально при 450°C и 500-1500 бар, пересчитаны по реферативным данным на другие параметры и аппроксимированы с использованием плотностной модели (Anderson et al., 1991). Продемонстрировано очень хорошее согласие рекомендуемого термодинамического описания растворимости Au с экспериментальными данными, в широком диапазоне температур (25-800°C), давлений (1-3000 бар) и концентраций (от разбавленных растворов до 20 мас. % хлоридов).



Считаю обязательным подчеркнуть следующее: автором доказана допустимость способа расчета коэффициентов активности по уравнению Дебая-Хюккеля во 2<sup>м</sup> приближении без учета эффекта «высаливания» даже в концентрированных растворах NaCl при 450°C, 500-1500 бар и плотности 0.4-0.7 г см<sup>-3</sup>.

*Вопрос:*

1. На стр. 145 при сравнении концентраций золота во флюидных включениях Cu-Au порфиривого месторождения с расчетными, оказалось, что последние должны быть на 3 порядка выше. Значит, высокотемпературные рудообразующие флюиды сильно недосыщены по отношению к самородному золоту, а потому, пишет автор, золото могло осаждаться на ранних стадиях только в «невидимом» состоянии в форме наноразмерных частиц, либо в качестве компонента твердых растворов. Но так ли это? Чтобы преодолеть потенциальный барьер на стадии нуклеации, связанный с затратами энергии на образование поверхностей раздела, нужна даже большая пересыщенность.

Далее, путём изучения совместной растворимости Au и Pt (Табл. 5.1) определены значения константы реакции, связывающей основные формы переноса металлов в хлоридных гидротермальных растворах ( $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ). Доказано, что константа обменной реакции  $K^{\circ}_{(\text{Au-Pt})}$  возрастает с ростом температуры и при снижении давления от 1000 до 500 бар. Из этого следуют важные геологические выводы, о преимущественном обогащении флюидов тем или другим металлом в процессе эволюции рудообразующих систем.

Для расчёта константы образования комплекса  $\text{PtCl}_4^{2-}$  автор использовал три источника данных (Табл. 5.3 и ПЗ.6 в приложении). Этот комплекс пригоден для описания гидротермального переноса Pt в широком диапазоне физико-химических параметров и составов системы – до 1000°C, 5000 бар, 50 мас. % NaCl. Другое важное следствие настоящего исследования касается состояния золота и ЭПГ в силикатных расплавах. Доказано, что как Au, так и Pt в сухих расплавах хлоридов щелочных металлов и в хлоридсодержащих силикатных расплавах существуют в виде хлоридных комплексов  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$ .

Считаю, что четвертое и пятое защищаемые положения полностью доказаны:

**4-5. Экспериментально определены надёжные значения констант устойчивости комплексов  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , которые пригодны для описания миграции этих металлов во всем диапазоне существования гидротермальных систем: 25 – 1000°C,  $P_{\text{нас.}}$  – 5000 бар. Экспериментально определены значения константы реакции, связывающей основные формы переноса Au и Pt в хлоридных гидротермальных растворах.**

Борис Робертович Тагиров является научным сотрудником, умеющим грамотно формулировать и решать актуальные научные задачи, владеющим как глубокими теоретическими знаниями, так и практическим опытом исследований. При интерпретации данных использованы современные методы исследования вещества и физико-химические методы расчета равновесий вода-порода. Текст диссертации отличается логикой изложения, ключевые моменты проиллюстрированы, табличный материал дает полное представление о фактической основе, использованной для доказательства точки зрения соискателя. Сделанные замечания носят скорее характер пожеланий, они ни в коей мере не снижают ценность диссертации. Материал опубликован в высокорейтинговых международных журналах, что не исключает возможность оформления его в виде монографии на русском языке, что рекомендуется сделать в ближайшем будущем.

По мнению оппонента, в квалификационной научной работе Б.Р. Тагирова «разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное достижение в развитии соответствующего научного направления». Диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней, предъявляемым к кандидатским и докторским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поиска полезных ископаемых. Полученные в диссертации результаты являются новыми и достоверными, представляют несомненный научный интерес. Они согласуются с известными ранее результатами теории и практики исследования рудообразующих систем с благородными металлами. Автореферат соответствует материалу диссертационной работы.

Ведущий научный сотрудник лаборатории рудообразующих систем ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН  
доктор геолого-минералогических наук Гаськова Ольга Лукинична  
e-mail автора отзыва [Gaskova@igm.nsc.ru](mailto:Gaskova@igm.nsc.ru)

630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3,  
тел. +7(383) 3333-026, Интернет сайт организации <http://www.igm.nsc.ru/>

Я, Гаськова Ольга Лукинична автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

« 14 » октября 2014

Подпись Гаськовой Ольги Лукиничны заверяю



зав. канцелярией  
Ильина Е.С.