

Министерство науки и высшего образования Российской
Федерации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и
геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

СТЕНОГРАММА

Заседания диссертационного совета Д 002.122.01 при Институте
геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук

от 12 ноября 2020 года

Защита диссертации **Тагирова Бориса Робертовича** на тему
**«Поведение благородных металлов (Au, Pd, Pt) в
гидротермальных флюидах»** на соискание ученой степени доктора
геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 - Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

Москва, 2020 г.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬСТВУЮЩИЙ - председатель
диссертационного совета, доктор геолого-минералогических наук,
член-корр. РАН Юдинцев Сергей Владимирович (специальность
25.00.36)

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ диссертационного совета -
кандидат геолого- минералогических наук, старший научный
сотрудник Андреева Ольга Андреевна.

Присутствовали члены диссертационного совета:

член-корр. РАН Аранович Л.Я. (специальность 25.00.04);
к.г.-м.н. Андреева О.А. (специальность 25.00.04);
д.г.-м.н. Арискин А.А., (специальность 25.00.09);
академик РАН Бортников Н.С. (специальность 25.00.09);
д.г.-м.н. Борисов А.А. (специальность 25.00.09);
д.г.-м.н. Борисов М.В. (специальность 25.00.09);
д.г.-м.н. Гирнис А.В. (специальность 25.00.09);
член-корр. РАН Дубинина Е.О. (специальность 25.00.09);
д.г.-м.н. Кочкин Б.Т. (специальность 25.00.36);
д.г.-м.н. Курчавов А.М. (специальность 25.00.04);
д.ф.-м.н. Мальковский В.И. (специальность 25.00.36);
д.г.-м.н. Носова А.А. (специальность 25.00.04);
член-корр. РАН Петров В.А. (специальность 25.00.36);
д.г.-м.н. Прокофьев В.Ю. (специальность 25.00.09);
член-корр. РАН Самсонов А.В. (специальность 25.00.04);
д.г.-м.н. Сафонов О.Г. (специальность 25.00.04);
д.г.-м.н. Шарков Е.В. (специальность 25.00.04);
академик РАН Ярмолюк В.В. (специальность 25.00.04).

Юдинцев С.В.:

Сегодняшнее заседание правомочно: присутствуют 19 членов Диссертационного совета, в том числе 6 докторов наук по профилю рассматриваемого вопроса.

Предлагается следующая повестка дня:

Защита **Тагировым Борисом Робертовичем** диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09. - Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН). Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН, г. Черногловка). Официальные оппоненты: Бычков Андрей Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова; Гаськова Ольга Лукинична, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН (ИГМ СО РАН); Рыженко Борис Николаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Вопросы по повестке дня есть? Нет.

Мы должны утвердить повестку дня нашего заседания открытым голосованием. Кто «За»? «Против» - нет, «Воздержался» - нет. Принято единогласно.

Теперь я попрошу ученого секретаря диссертационного совета

объявить материалы личного дела.

Андреева О.А.:

Соискатель степени **Тагиров Борис Робертович**, 1968 года рождения. В 1994 г. окончил Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова (геологический факультет, кафедра геохимии). Специальность – геохимия, минералогия и петрология, квалификация – геолог-геохимик. С 1994 г. по настоящее время работает в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук. В 1998 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Экспериментальное и теоретическое исследование форм переноса железа хлоридными гидротермальными растворами» по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых в диссертационном совете на базе ИГЕМ РАН. С 1999 по 2006 г. работал в качестве постдокторанта в Лаборатории Геохимии LMTG (Тулуза, Франция) и в Институте геохимии и петрологии Высшей технической школы ETH Zürich (Швейцария). В настоящее время - ведущий научный сотрудник ИГЕМ РАН.

Юдинцев С.В.:

Вопросы по материалам личного дела имеются? Нет. Тогда я прошу Тагирова Бориса Робертовича приступить к докладу.

Тагиров Б.Р.:

Излагает основные положения и выводы диссертационной работы (доклад прилагается).

Юдинцев С.В.:

Спасибо Борис Робертович. У кого есть вопросы? Задавая вопросы, пожалуйста, представляйтесь.

Мальковский В.И.:

Вы приводили очень интересные данные по поводу устойчивости хлоридных комплексов золота в зависимости от устойчивости температуры. А вы не проводили исследования сульфидных и гидросульфидных

комплексов золота в зависимости от температуры? Может, Вы просто не сказали об этом?

Тагиров Б.Р.:

Гидросульфидные комплексы нами исследовались. Как следует из результатов исследований, показанных на слайде (показывает на слайде), устойчивость таких комплексов слабо зависит от температуры. Она слабо увеличивается при росте температуры.

Мальковский В.И.:

Я помню работу Зотова А.В. Там отмечалось нарушение монотонной зависимости от температуры.

Тагиров Б.Р.:

Зависимость, действительно, нелинейная.

Мальковский В.И.:

Спасибо.

Аранович Л.Я.:

А почему у Вас точка нейтральности не смещается с температурой на графиках?

Тагиров Б.Р.:

Смещается. Я покажу еще раз. Видно, что она «едет». Но она слабо меняется при этих параметрах. Это термодинамический расчет с использованием базы данных, в данном случае SUPCRT. Дело в том, что она сильно зависит от плотности раствора и от давления. Здесь подобрано давление таким образом, чтобы точка нейтральности не сильно менялась.

Юдинцев С.В.:

Ещё вопросы?

Бортников Н.С.:

Вы, к сожалению, во вступительном слове не сказали об истории изучения комплексов золота. Понятно, что Вы внесли большой вклад в понимание термодинамики этих соединений, но всё-таки могли бы Вы ответить, что, собственно, Ваши исследования, дают для того, чтобы

усовершенствовать существовавшие до Ваших исследований представления о поведении золота в гидротермальных флюидах, как Вы написали в названии Вашей диссертации. Можете сказать в двух предложениях?

Тагиров Б.Р.:

В двух предложениях вряд ли, но постараюсь ответить коротко. Дело в том, что так исторически сложилось, что термодинамические константы для комплексов водных растворов, в частности для золота, были получены при восстановительных условиях, в восстановленной системе и относительно невысокой концентрации хлоридов. Эти условия не позволяют описывать все процессы, которые происходят в природе, так как в природе диапазон окислительных состояний системы меняется существенно. Например, это видно по сере. Сера в природных геотермических условиях может находиться практически полностью в виде сульфатов и в виде промежуточных форм серы. Мы установили, во-первых, что даже в таких системах, где незначительная концентрация сероводорода растворенного, а основные окисленные формы - сульфитная, сульфатная, радикалы серы, - даже в этих системах основная форма нахождения золота – это гидросульфидные комплексы. Во-вторых, относительно хлоридов данных действительно много. Я показывал их на слайде, но не акцентировал на этом внимания (я имею в виду литературные данные). Но это всё разбавленные растворы от 1 до 3-х моль на 1 кг воды. Мы же прошли путь от разбавленных растворов до сухих хлоридных сплавов, которые также могут концентрировать золото и платину в существенных количествах. Как быть с концентрированными системами? Позже, отвечая на замечания оппонентов, я расскажу подробнее о подходе, который мы предложили. Но, в принципе, то новое, что мы сделали, это расширили возможность термодинамического описания систем в области концентрированных хлоридных растворов.

Бортников Н.С.:

Насколько я себя помню, идёт спор о том, какие комплексы преобладали при переносе тех или иных металлов, т.е. гидросульфидные или

другие – хлоридные комплексы. Это не явилось исключением и для золота. Люди стояли насмерть. Одни утверждали, что это гидросульфидные, другие – хлоридные. Гидроксидные комплексы особо не рассматривались, но об этом тоже говорили. Как теперь? Считается, что в низкоконцентрированных гидротермальных флюидах золото переносится в гидросульфидной форме. Это эпитермальные месторождения, в колчеданных месторождениях так. В зеленокаменных поясах орогенных, там вскипание, фазовая сепарация приводит к отложению самородного золота. А вот в концентрированных флюидах всё-таки преобладают хлоридные комплексы. Что-нибудь Вы поменяли в этом деле или нет?

Тагиров Б.Р.:

Доминирующая форма меняется. Это видно из слайда. Изменение формы нахождения золота: при низких температурах – гидросульфидные комплексы, а при высоких температурах – хлоридные комплексы. Кроме того, есть зависимость от кислотности, что в свою очередь сказывается на механизмах отложения, например, нейтрализация флюидов приводит к отложению в случае хлоридных флюидов и, наоборот, - к увеличению растворимости минералов золота в случае гидросульфидных комплексов. Вот этот «горб», например. Вы задаёте очень комплексный вопрос. Он не имеет однозначного ответа, но, в принципе, это отражено на данном слайде. И он, в какой-то степени, является ответом на Ваш вопрос.

Юдинцев С.В.:

Члены Совета могут задавать любые вопросы, а Ваша задача постараться объяснить.

Тагиров Б.Р.:

Я с удовольствием попытаюсь ответить на любой вопрос.

Арискин А.А.:

Вот если попытаться транслировать Ваши данные на высокотемпературные флюиды применительно к природе платино-палладиевых рифов, здесь на первый план выходит соотношение не столько

залота-платины, сколько палладия-платины. Известно, что в исходных магмах палладия больше платины в 2 раза, а в рифах, как правило, платина доминирует. Вы пытались исследовать эту пару?

Тагиров Б.Р.:

Я не пытался конкретно применить наши данные к условиям переноса для золотоносных рифов. Но здесь недостаточно говорить о формах нахождения в гидротермальных флюидах. Это процесс многоступенчатый и связан с образованием минералов этих металлов, а не только с их выносом в флюидной фазе. С этой точки зрения я не могу ответить на Ваш вопрос. Но в скором времени, я надеюсь, выйдет статья в журнале *Gochimica et Cosmochimica Acta*, рецензию на которую я отправил на прошлой неделе. Авторы статьи изучают растворимость золота и платины при параметрах до 1000 градусов и концентрации хлоридов до 32 весовых процентов. То, что я показывал на слайде, не является окончательной картиной. Есть повод продолжать эти исследования, что позволит ответить на Ваш вопрос.

Борисов М.В.:

А почему рентгенометоды исследования были применены только для платины и золота, а что с палладием?

Тагиров Б.Р.:

До палладия руки не дошли, честно говоря. Но, во-первых, по палладию есть данные Базаркиной и Покровского по изучению хлоридного комплексообразования палладия. Они пришли примерно к тем же выводам, что и мы. Но поскольку до нас такой эксперимент был поставлен, мы решили не повторять, а перейти к тому, что нас интересует, перейти к новым данным.

Юдинцев С.В.:

Ещё вопросы? У меня будет последний вопрос. Можно будет по Вашим данным по платине сделать какие-то оценочные предположения по двум другим лёгким платиноидам - рутению и родию. Это группа трёх платиноидов, они типичные продукты деления в ядерном цикле, они присутствуют в топливе. Палладий 107 – долгоживущий, рутений 106 –

короткоживущий. Можно ли сделать какой-нибудь вывод об их поведении в геотермальных системах?

Тагиров Б.Р.:

В целом можно сказать, что их поведение близко к палладию. Но это с одной стороны. В целом, чтобы конкретно ответить на этот вопрос, нужно поработать. В принципе, аппарат модели НКФ для термодинамических свойств комплексов здесь может быть использован. Принципы, которые в нём «защиты» авторами разработки модели и корреляционных зависимостей, позволяют связать определённые параметры атома, например, радиус, с термодинамическими свойствами и разработать корреляции между термодинамическими свойствами комплексов разных элементов. Я расшифрую, что имеется в виду. Если полученные нами данные соединить с корреляционными зависимостями, которые разработаны авторами модели НКФ, то можно оценить значения термодинамических свойств других платиноидов и использовать их в термодинамических расчетах.

Юдинцев С.В.:

Спасибо. Мы переходим к отзывам официальных оппонентов. Предоставим слово учёному секретарю Диссертационного совета.

Андреева О.А.:

Я сейчас зачитаю заключение от организации, где выполнялась работа-ИГЕМ РАН.

Зачитывает заключение организации, где была выполнена работа (прилагается), а также отзыв ведущей организации (прилагается).

Юдинцев С.В.:

Борис Робертович, будете отвечать сразу на замечания или мы заслушаем замечания в отзывах на автореферат и Вы подытожите их вместе?

Тагиров Б.Р.:

Буду отвечать на все замечания сразу.

Юдинцев С.В.:

Хорошо.

Андреева О.А.:

На автореферат поступило 6 отзывов. Все отзывы положительные. В них отмечаются новизна и актуальность проведенных исследований, а также то, что работа выполнена на высоком научном уровне и является крупным вкладом в развитие фундаментальных основ физической геохимии, что представленная к защите диссертационная работа Тагирова Б.Р. отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Отзывы поступили от: 1. Доктора геолого-минералогических наук, доцента, главного научного сотрудника, заместителя директора по научным вопросам ФГБУН Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии Уральского отделения РАН Белогуб Елены Витальевны. 2. Доктора геолого-минералогических наук, профессора ведущего научного сотрудника кафедры геохимии геологического факультета МГУ им. Ломоносова Борисова Михаила Васильевича. 3. Доктора геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории прогнозно-металлогенических исследований Института геологии и минералогии СО РАН г. Новосибирск Пальяновой Галины Александровны. 4. Кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Института экспериментальной минералогии ИЭМ РАН, г. Черноголовка, Плясунова Андрея Валентиновича. 5. Доктора химических наук, профессора, ведущего сотрудника Института физической химии РАН Ширяева Андрея Альбертовича. 6. Доктора геолого-минералогических наук, главного научного сотрудника лаборатории гидротермальных систем ИЭМ РАН Шмуловича Кирилла Ильича. Четыре отзыва: Борисова М.В., Плясунова А.В., Ширяева А.А., Шмуловича К.И. без существенных замечаний. В остальных имеются замечания, наиболее существенные из которых сводятся к следующему. Это замечания от Белогуб Е.В.: 1. Попытки применения полученных результатов для решения реальных

геологических задач не предпринимались. 2. Трудно согласиться с утверждением автора о колчеданных месторождениях как источнике попутного извлечения ЭПГ как в колчеданных рудах, так и в получаемых концентратах в черновом металле.

И замечание от Плясунова А.В. Вывод об универсальной применимости уравнения Дебая-Хюккеля в форме второго приближения в широком интервале температур, давлений и составов гидротермальных растворов нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

Юдинцев С.В.:

Вам слово, Борис Робертович.

Тагиров Б.Р.:

Я прошу прощения, вначале я бы хотел закончить с ответом на заданный ранее вопрос, на который я ответил недостаточно четко. Этот гениальный вопрос задал профессор Арискин А.А.: почему в источнике у нас преобладает палладий, а в руде - платина? Куда делся палладий? Конечно, однозначного ответа здесь нет. На данный момент. Когда-нибудь мы об этом узнаем. Но можно немножко пофантазировать, или, как говорят наши западные партнеры – «поспекулировать». Я предлагаю такую «спекуляцию». Я сказал о том, что наших данных недостаточно, это правда. Но сейчас в печати находится наша статья по сульфидным комплексам платины. Что оказалось? На этом слайде (показывает на слайде) показано, что эти комплексы действительно существуют и их устойчивость несильно, но увеличивается с ростом температуры. Значит, увеличивается и вклад этих комплексов в геотермальный перенос платины по мере роста температуры. А теперь посмотрим на палладий. С палладием ситуация, как выяснилось, обратная. Я позволю себе показать слайд, который уже показывал, с гидросульфидными комплексами палладия, чтобы прояснить эту ситуацию. Для этого эксперимента нам даже пришлось купить холодильник, чтобы повысить концентрацию палладия. Вы видите, что чем выше температура, тем ниже концентрация палладия в виде гидросульфидных комплексов. Т.е.

получается, что сульфидные комплексы палладия и платины ведут себя по-разному: палладий снижается с ростом температуры, а платина растёт. Сейчас в мировой геохимии есть новая популярная идея, что оказывается, гидросульфидные комплексы могут переносить металлы не только при низких температурах, но они начинают преобладать где-то там высоко. Есть мнение, что при этих параметрах эти комплексы опять возникают и способны переносить разные металлы. И, может быть, дело в том, что имеется разная устойчивость гидросульфидных комплексов платины и палладия: платина выносится, а палладий либо остаётся, либо где-то садится. Я вижу ответ на вопрос вот в таком виде.

Сейчас я отвечаю на замечания ведущей организации и замечания на автореферат. Замечание ведущей организации повторяется и в замечании официального оппонента и в отзыве на автореферат А.В. Плясунова – это вообще ведущий специалист по термодинамике в геохимии.

Смысл замечания сводится к тому, что мы для расчета коэффициентов активности используем простое уравнение Дебая-Хюккеля во втором приближении. Вот уравнение, которое используется для расчета активности заряженных частиц (*показывает на слайде*). Оно состоит из второго приближения и дополнительных членов, здесь b_γ на ионную силу, которые должны быть использованы для концентрированных растворов. Мы дополнительные члены не используем. Почему? Я сейчас отвечаю на этот вопрос. И для нейтральных частиц в концентрированных растворах вводится коэффициент высаливания, или коэффициент Сеченова, который учитывает влияние соли на состояние, или коэффициент активности нейтральной частицы. Мы обрезаем уравнение Дебая-Хюккеля, дополнительные члены откидываем, и то же самое делаем с коэффициентами активности нейтральных частиц. Я позволю себе показать абзац из книги Харнеда и Оуэна «Физическая химия растворов электролитов», где объясняется, что это такое (*показывает на слайде*). Это среднеионный коэффициент активности. Числитель первого члена - так называемый параметр A , далее – корень

квадратный из ионной силы. Числитель учитывает действие кулоновских сил между ионами, принятыми за точечные заряды. Знаменатель учитывает эффект, обусловленный конечными размерами иона и ограничивает действие кулоновских сил. Для этого вводится так называемое максимальное расстояние сближения ионов, т.е. кулоновские силы действуют до этого расстояния. Дополнительные члены – B на концентрацию и D' на концентрацию в квадрате учитывают влияние сил отталкивания, которые действуют на близких расстояниях и обуславливают сильными эффектами в очень концентрированных растворах. Вот почему замечание ведущей организации вполне обоснованно: «Почему вы не используете классиков?». А классиков мы не используем, потому что при высоких температурах наши данные могут быть хорошо описаны и без введения дополнительных членов. Это показано на данном слайде: здесь рассчитанная растворимость золота (коэффициент активности по Дебаю-Хюккелю во втором приближении, по простейшему уравнению). Это диапазон экспериментальной изученности системы – трёхмольальный хлористый натрий, то есть 20% по соли. Это 450 градусов. При комнатной температуре здесь необходимо введение уже второго дополнительного члена. Но при высоких температурах необходимости в этом нет. И эти рассчитанные значения растворимости получены с занулением коэффициента Сеченова. То есть для нейтральных частиц мы тоже используем уравнение без дополнительного члена, коэффициент активности просто равен единице.

Это касается относительно невысоких концентраций, до 20%. Что происходит при более высоких содержаниях соли? У нас есть грант РФФИ, который стимулирует эту работу. В рамках этого гранта А.В. Зотов сделал работу, которая, на мой взгляд, станет классикой в ближайшем будущем. Сейчас эта работа находится на рецензии в журнале ACS Earth and Space Chemistry. Что авторы сделали. Известно, что для серебра основным хлоридным комплексом является AgCl_2^- , в широчайшем диапазоне концентраций хлоридов. Точно известно из данных по растворимости и

рентгеновской спектроскопии поглощения, что это основная частица. В этой работе измерена растворимость серебра при концентрации хлористого натрия вплоть до 50 массовых % соли, даже больше. Это концентрация насыщения. Больше не бывает, дальше выпадает кристаллический хлористый натрий. Получена такая кривая растворимости. Это при нескольких температурах сделано, но я покажу только одну изотерму 450 градусов (*показывает на слайде*). Точки – это растворимость, сначала резко растёт, потом – выполаживается. Оказывается, что если мы запишем реакцию в стандартном виде, а коэффициенты активности заряженных частиц, а коэффициенты активности посчитаем по уравнению Дебая-Хюккеля во 2-м приближении, вы видите, что дополнительные члены откинута, а для нейтральных частиц будем пользоваться тоже простейшим уравнением без коэффициента Сеченова, то все экспериментальные данные ложатся на прямую линию, и основной комплекс – AgCl_2^- . То есть эта простейшая модель – реакция и дав простейших уравнения для коэффициентов активности описывают все экспериментальные данные, начиная от разбавленных растворов и заканчивая концентрацией 50 весовых % хлористого натрия. Возникает вопрос: а где нижний температурный предел для этой модели? Я думаю, что нижний предел где-то около 250 градусов. Это следует из характера температурной зависимости констант диссоциации, там происходит излом. То есть при этой температуре, 250 градусов, начинаются принципиальные изменения структуры растворов. Я думаю, что при температуре 250 градусов и выше надо применять простейшую модель, ниже – использовать уравнение с дополнительными членами. Такое же замечание сделал и А.В.Плясунов – вывод об универсальной применимости уравнения Дебая-Хюккеля требует дополнительной экспериментальной проверки. Вот она сделана в нашей лаборатории. Действительно, этот метод работает.

И замечание № 2 ведущей организации о том, что мы применяли в работе несистемные единицы. Я хочу сказать, что все замечания я принимаю

с благодарностью, правда, я об этом забыл сказать вначале. Итак, почему мы применяем несистемные единицы. Если бы наши работы были сданы в физические, химические или физико-технические журналы, то они бы не прошли в таком виде, потому что там требуются единицы системы СИ. Но мы в геологии привыкли к тому, что температуру флюидных включений мы измеряем в градусах Цельсия. В данном случае в своё оправдание я могу сказать, что мы пользуемся моделью НКФ и видите, какие здесь единицы: калории на моль, сантиметры кубические на моль, калории на моль на бар (*показывает на слайде*). На самом деле, это не единицы системы СИ, но из соображений удобства мы оставили эти единицы для того, чтобы пользователям наших данных не пришлось пересчитывать всё из системных единиц во внесистемные. Это исключительно из соображений удобства. Но замечание, безусловно, обосновано.

Белогуб Е.В. говорит о том, что попытки применения полученных результатов для решения реальных геологических задач не предпринимались. Я говорил о том, что это отдельная большая задача, которую я перед собой не ставил, т.е. под термодинамической моделью в этой работе понимается набор фундаментальных значений констант, которые позволяют выявить общие закономерности поведения элементов, а к моделированию конкретных геологических объектов я эти данные не применял. И в последнем замечании на автореферат говорится о том, что трудно согласиться с тем, что автор утверждает, что платиноиды извлекаются из руд колчеданных и месторождений. Я полностью согласен с этим замечанием. Мы переоценили колчеданные месторождения в качестве источника платиноидов. Действительно, в этих месторождениях платиноиды в балансе отсутствуют. Но в своё оправдание могу сказать, что платиноиды там всё-таки есть. Пример – это работа сотрудников нашего института (*показывает на слайде*). В ней приводятся концентрации платиноидов в рудах колчеданных месторождений, и известно, что, несмотря на то, что они не учитываются при подсчёте запасов, они, тем не менее, извлекаются из руд

колчеданных месторождений и на Урале, и на Алтае. Но замечание я принимаю.

Юдинцев С.В.:

Переходим к официальным оппонентам. И первым будет А.Ю.Бычков, профессор МГУ. Борис Робертович, пожалуйста, лаконичней отвечайте на замечания официальных оппонентов.

Бычков А.Ю.:

В своём отзыве я отметил актуальность и новизну работы, хотя уже более пятидесяти лет занимаются проблемой форм нахождения золота в гидротермальных районах. Статья Сиварда 1973 года. Здесь был представлен слайд о растворимости золота в сульфидной среде в зависимости от рН, где практически всё из этой статьи. Но что нового здесь сделано - это «полочка» в кислых растворах. Сивард не разобрался в термодинамике золота в кислых растворах, и потом долгое время была неопределённость, какая там стехиометрия. Теперь мы знаем, что это просто комплекс $AuHS$. Для платиновой группы экспериментальных работ было очень немного. Борис Робертович, наверно, пионер в освоении палладия, и это очень важные и необходимые для нас данные, чтобы описать поведение палладия и платиноидов в гидротермальных районах. Практическая значимость работы действительно очень велика. Дальше я не буду полностью зачитывать отзыв, а кратко рассмотрю содержание работы. Глава 1 была посвящена палладию и здесь получены непротиворечивые данные по формам нахождения палладия в геотермальных флюидах. К этой главе имеются два замечания. Первое. Процедура расчёта стандартных значений термодинамических свойств и параметров модели НКФ (Хелгесон-Киркхем-Флауэрс) описаны недостаточно полно. Не приводятся таблицы значений свободных энергий, по которым проводится оптимизация параметров, и отсутствует описание применяемой программы OptimB и даже ссылка на соответствующую литературу, где можно прочесть это описание. Второе. Отсутствует обсуждение, почему для растворимости минерала висоцкита, которое было

рассчитано в этой главе, был выбран именно такой раствор, с такими концентрациями сульфидной серы и хлорида натрия и какому природному процессу он соответствует. Глава 2 посвящена золоту в сульфидно-геотермальных флюидах. Здесь показано, что в области окисленных и кислых растворах золото растворяется в форме AuHS , а не каких-то кем-то нафантазированных $\text{AuHS}(\text{H}_2\text{S})$. И это однозначно доказано и показано соотношение AuHS и $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ вдвое, как они сосуществуют друг с другом. И это полностью обосновывает второе защищаемое положение. И к этой главе нет замечаний. Глава 3. Здесь тоже решена очень важная задача: нет ли комплексов, которые предлагались, типа NaAuCl_2 . Показано, таких комплексов нет. Это прекрасно решено при помощи EXAFS. И к этой главе тоже нет замечаний. Глава 4. Это комплекс AuCl_2^- в гидротермальных растворах. Замечания к этой главе у меня есть. Первое замечание касается того, что пионером в понимании хлоридных комплексов и первые эксперименты были поставлены Зотовым А.В. И как-то в этой главе недостаточно обсуждаются эти результаты и отсутствуют в таблице, но на рисунке, правда, показаны. Второе. «Хорошее согласие рекомендованного нами термодинамического описания растворимости золота экспериментальными данными в широком диапазоне температур». На рисунке указаны более узкие интервалы и почему-то для хлоридного комплекса не проведены оценки параметров НКФ, как это сделано для комплексов палладия в главе 1. Следующее замечание, на которое уже ответил Борис Робертович, касается того, что уравнение Дебая-Хюккеля во втором приближении может быть использовано для расчетов коэффициентов активности ионов при концентрации соли, по крайней мере, до 30%. Оно остаётся в силе, поскольку в самой работе нет достаточного обоснования этих данных. Конечно, я знаю об этих работах, которые проводились о растворимости хлорида серебра, но об этом надо было указать в работе. Глава 5. К ней замечаний нет. Общие замечания к работе. Многие рисунки в диссертации имеют обозначения и подписи осей на английском языке. Это

как-то не положено. И заключительное замечание достаточно обычное. Те геологические приложения, которые сделаны в работе, выполнены формально и их соответствие с природными процессами остаётся неочевидным. И отсутствие специальной главы по рассмотрению поведения благородных металлов в гидротермальном процессе в свете новых полученных термодинамических данных является общим недостатком этой работы, но это не снижает общей высокой оценки. Работа полностью соответствует паспорту специальности «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» и полностью соответствует предъявляемым требованиям. И мы знаем, что это лишь небольшая часть той научной деятельности, которую ведёт Борис Робертович. И на самом деле можно было бы добавить сюда формы нахождения благородных металлов в сульфидах (это его известная работа). Но я думаю, что невключение этого в диссертацию означает, что будут другие диссертации его учеников на эту тему.

Юдинцев С.В.:

Спасибо, Андрей Юрьевич. Следующим выступающим официальным оппонентом будет Рыженко Борис Николаевич.

Рыженко Б.Н.:

Мне особенно было интересно браться за эту работу, потому что я был когда-то официальным оппонентом на кандидатскую диссертацию Бориса Робертовича. Зачитывает отзыв (отзыв прилагается).

Юдинцев С.В.:

Спасибо, Борис Николаевич. Отзыв ещё одного официального оппонента Гаськовой Ольги Лукиничны зачитает ученый секретарь диссертационного совета Андреева О.А.

Андреева О.А.:

Зачитывает отзыв Гаськовой О.Л. (отзыв прилагается).

Юдинцев С.В.:

Спасибо. Борис Робертович, Вам предоставляется слово для ответа на

замечания.

Тагиров Б.Р.:

Я принимаю все замечания и благодарен оппонентам, которые проделали большую работу по составлению отзывов. *Замечание 1.* По поводу процедуры расчетов параметров при описании комплексов палладия с использованием аппарата модели НКФ. Указано, что она описана недостаточно полно и отсутствует описание программы OptimB. Действительно, я описал кратко процедуру расчетов. Детали изложены в двух статьях, указанных на слайде. OptimB это программа не моя, а Ю.В.Шварова. Я сделал ссылку на сайт Ю.В.Шварова, с которого эту программу можно скачать (*показывает на слайде*). Следующее замечание: «Отсутствует обоснование, почему раствор с определёнными концентрациями сульфидной серы и хлоридов натрия выбраны для изучения растворимости высококита и какому природному процессу он соответствует».

Дело в том, что эксперимент не всегда ставится при условиях, которые отвечают определённому процессу или месторождению, и зачастую это просто невозможно. В данном случае параметры и концентрации растворённых компонентов - серы и хлорида натрия были выбраны таким образом, чтобы получить однозначный ответ на вопрос о формах нахождения палладия и константах устойчивости этих комплексов. А законы термодинамики позволяют экстраполировать полученные нами данные на любые значения температуры и давления, которые отвечают реальным геологическим объектам. Следующий вопрос о том, что не показано хорошее согласие рекомендованного нами термодинамического описания растворимости золота и результатов экспериментов. Думаю, что я просто недостаточно чётко расставил акценты, потому что в таблице (*демонстрируется на экране*) показано, что термодинамическая константа растворения золота, рассчитанная по уравнению плотностной модели, очень хорошо описывает результат эксперимента. Видно, что разница между расчетом и экспериментом близка к погрешности эксперимента. Вопрос:

Почему для хлоридного комплекса золота не проведены оценки параметров модели НКФ? Ответ на этот вопрос простой: недостаточно экспериментальных данных. Всё-таки параметры модели НКФ, которые включают значения стандартных термодинамических свойств, это фундаментальные константы, которые, мы полагаем, должны какое-то время оставаться без изменений. Для золота такой оценки сделать пока невозможно, поэтому мы воспользовались простой плотностной моделью, которая тоже позволяет, как и модель НКФ, экстраполировать и интерполировать полученные нами значения констант. По поводу уравнения Дебая – Хюккеля во втором приближении. Андрей Юрьевич полагает, что его использование недостаточно обосновано. На мой взгляд, обосновано. Что значит «обосновать»? Модель должна адекватно описывать эксперимент, желательно с погрешностью экспериментальных данных. Вот эта модель адекватно описывает нашу картинку (*указывает на слайд*) и плюс (я не говорил об этом, не акцентировал внимание в диссертации) И.В.Рябчиков и Г.П.Орлова изучили растворимость золота при температуре 800 градусах Цельсия в 4-х молярном растворе хлористого калия и плюс 2-х молярный раствор по HCl. Это концентрация больше 30 массовых %. И наша простая модель и их эксперимент тоже описывает в пределах погрешности эксперимента. Эти данные есть на картинке (*показывает на слайде*). Думаю, этого достаточно, чтобы принять такую модель как хорошее приближение к теоретическому описанию эксперимента. Замечание «Геологическое приложение экспериментов выполнено формально и отсутствует специальная глава по применению полученных нами данных к природным объектам». Я согласен, действительно, это так, но такой задачи я перед собой не ставил.

Борис Николаевич Рыженко отметил, что состав форм серы из достоверных интерпретаций данных по растворимости металлов зависит от принятой погрешности ионизации констант ионизации сероводородной кислоты, которую я в работе не обсуждал. Это действительно так. Я принял

по литературным данным значения констант диссоциации сероводородной кислоты. Вот эта константа, вот эта реакция (*показывает на слайде*). Действительно, она определяет всё в отношении сульфидных комплексов, потому что соотношение концентрации сероводорода и гидросульфида иона определяет и растворимость, и характер кривой растворимости. Я принял эти значения для сероводорода по базе данных SUPCRT92 из работы Акинфиева Даймонда. Они близки при наших параметрах. На самом деле эта реакция нуждается в дальнейшем исследовании, экспериментальном. Поскольку мы этого не сделали, то я в своей работе источники этих констант не обсуждал, а взял их из надёжных, на мой взгляд, источников.

Ольга Лукинична Гаськова говорит о том, что рассчитанная растворимость палладия сильно зависит от термодинамических свойств полевых шпатов. Действительно, я не акцентировал на этом внимания, возможно, это надо было сделать здесь. На слайде видно (*указывает на слайд*), что концентрация растворенного палладия пропорциональна концентрации протонов в квадрате. Действительно, это так. А концентрация протона определяется именно термодинамическими свойствами силикатов. Замечание 2. Реакции. У меня приведено несколько реакций. Оппонент считает, что достаточно одной. Ну, может быть. Но с другой стороны (*показывает на слайде*), вот эта реакция показывает, что в образовании комплекса участвуют два комплекса хлорид-иона, а вот эта реакция не такая наглядная, но удобна для термодинамических расчетов. А третья реакция, она, действительно избыточна. Мы показали, что этот комплекс не образуется. Она формально записана правильно, но не учитывает химический состав системы, и мы здесь, как говорится, перестарались. Следующее замечание: «на чем основано утверждение о доминирующей роли нейтрального комплекса $PtCl_2$ в газовой фазе». Здесь два критерия для выбора этого комплекса: первый – это ассоциированный характер гидротермальных флюидов при низкой плотности, когда преобладают, как мы показали, простые комплексы нейтральные. Простейший – это комплекс

PtCl₂. Я не буду останавливаться на этой таблице (*показывает на слайде*), эта таблица из нашей статьи в журнале *Geochimica et Cosmochimica Acta* (ссылка есть в автореферате). Мы взяли литературные данные Симона и Петтке 2009 года по распределению Pt между рассолом хлорида и паром и оказалось, что в паре, если мы берем данные для рассола и применим их к описанию пара, то расчетная растворимость Pt очень низка. Нам требуется введение нового комплекса. Мы полагаем, что это комплекс – PtCl₂. По поводу того, что из пересыщенных гидротермальных флюидов не должны образовываться наночастицы. Я полностью с этим согласен – не должны. Здесь недостаточно расставлены акценты в диссертации. Они образуются при закалке, при охлаждении твердого раствора, при распаде, потому что при высоких температурах устойчивость твердых растворов расширяется и, соответственно, при охлаждении твердые растворы становятся неустойчивыми и образуются наноразмерные частички. Сегодня будет приниматься к рассмотрению работа Филимоновой О.Н., которая посвящена состоянию золота в сульфидах. В этой работе рассматривается процесс образования наночастичек и наноразмерных включений. Это всё. Спасибо за внимание.

Юдинцев С.В.:

Предлагаю начать общую дискуссию. Кто хотел бы выступить по поводу заслушанных материалов? Пожалуйста, Николай Стефанович.

Бортников Н.С.:

Работа вносит крупный вклад в решение одной из самых важных проблем в учении о рудных месторождениях и геохимии гидротермальных флюидов. Как известно, А.Г. Бетехтин в своей выдающейся книге писал, что есть три проблемы в учении о рудных месторождениях и гидротермальных флюидах. Это источники металлов и флюидов, это формы переноса и условия отложения. Сейчас система считается более сложной, но, тем не менее, эти три вопроса остаются ключевыми. Сегодня мы заслушали блестящую работу о том, как на примере трёх важнейших благородных

металлов эта проблема решена. Действительно, эта проблема не нова, и, если мне не изменяет память, первая работа по растворимости золота, это работа, по-моему, Хенли, была выполнена под руководством Гаррелса. Там рассматривались хлоридные комплексы. Это 1968 год, т.е. прошло более пятидесяти лет. Я скажу о формах переноса золота, потому что я эту проблему лучше знаю. Важно, что Борис Робертович показал, что в окисленных флюидах формы переноса золота те же самые, что и в восстановленных, потому что золоторудные месторождения связаны с так называемой окисленной магмой. Это порфировые месторождения, это месторождения гидротермальные, и мне представляется очень важным, что он показал, что именно эти комплексы играют важнейшую роль, потому что в литературе есть очень много статей, где приводятся разные комплексы. Это вообще-то понятно, по-видимому, это работы аспирантов, которые находят какой-то комплекс, публикуют и всё замечательно, а потом мы не знаем, какой же комплекс использовать. Здесь же наведен определённый порядок. Я считаю, что эта работа вполне удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к диссертационным работам на соискание докторской степени – решена крупная фундаментальная проблема. Я думаю, что Борис Робертович поступил правильно, не заморачиваясь интерпретацией своих данных применительно к геологическим процессам. Я, будучи директором института, а затем научным руководителем, всегда ставил как недостаток работы группы Акинфиева Н.Н., Зотова А.В., что они недостаточно внимания уделяют геологическим процессам. Но это настолько сложно, что если бы Борис Робертович взялся за это, то, во-первых, он не решил бы эту проблему, а потом, это вызвало бы много вопросов, которые абсолютно не нужны при защите докторской диссертации. Так что, я думаю, он поступил абсолютно правильно, и мы все дружно проголосуем «За», и заранее Вас поздравляю. И ещё надо сказать, что Борис Робертович является одним из ведущих специалистов в области, которую он представляет, не только у нас в стране, но и в мире. Так что мы с чистой совестью можем проголосовать за

присуждение ему докторской степени.

Юдинцев С.В.:

Спасибо. Непросто будет выступать после Николая Стефановича. Но, может быть, кто-то ещё хочет выступить в нашей дискуссии? Пожалуйста, Леонид Яковлевич.

Аранович Л.Я.:

Спасибо. Мы действительно заслушали замечательную работу, и я хотел бы обратить внимание всех присутствующих и членов диссертационного совета, в особенности, на разнообразие методов, которые были использованы, и которые прошли, может, не очень замеченными в докладе соискателя, но которые характеризуют его как ученого, владеющего, по существу, всем комплексом современных методов исследования гидротермальных растворов. И, более того, который развивает некоторые из них. А некоторые из них оказываются очень простыми и эффективными, и применены в этой работе одним из первых, если не первым. В частности, замечательный метод тонких кварцевых капилляров, который позволяет наблюдать, по существу, синтетические флюидные включения *in situ* при высоких параметрах. И, конечно, благодаря применению широкого спектра методов получены очень важные результаты. Некоторые из которых фактически (на этом автор не останавливался подробно - возможно, это минус нашего сегодняшнего обсуждения), позволяют существенно пересмотреть возможности гидротермального переноса золота, палладия и платины в целом. Так что я тоже поддерживаю предложение дружно проголосовать за присуждение искомой степени.

Юдинцев С.В.:

Кто-нибудь ещё хочет выступить? Пожалуйста, Алексей Алексеевич.

Арискин А.А.:

У меня только восторженное впечатление от этой работы. Борис, хочется и Вас лично поздравить и институт, в стенах которого выполнено это исследование. Действительно, такие работы позволяют нам перейти от так

называемых геологических моделей на язык точных оценок интенсивных параметров, которые определяют направленность химической эволюции в геологических системах. Ну и как потенциальный потребитель. Вот если бы Вы провели эксперименты по изучению растворимости, о которых Вы рассказывали, на ассоциациях, когда Вы растворяете флюидом сульфит с теллуридом платины и палладия (это важнейшая фаза) и посмотреть, как они поведут себя, каковы константы, каковы будут комплексы, в каких соотношениях они будут формироваться. Мне кажется, это потенциально могла бы быть очень интересная работа, может быть, у Ваших учеников. Вот такое пожелание. Спасибо.

Юдинцев С.В.:

Спасибо, Алексей Алексеевич. Есть ещё желающие выступить? Действительно, мы заслушали результаты очень сильной работы. Кто-то знал о них более подробно, кто-то только сейчас обратил на них внимание. Я рад, что я присутствовал на этом заседании, и рад, что Борис Робертович опроверг себя двадцатилетней давности. На одном из заседаний в этой аудитории он сказал, что науку делают аспиранты. Но вот оказывается, что и люди в более зрелом возрасте тоже на что-то способны. На этом мы дискуссию заканчиваем. Заключительное слово – Борису Робертовичу.

Тагиров Б.Р.:

Я, прежде всего, хочу сказать, что я глубоко благодарен всем присутствующим в этом зале за то, что нашли возможным прийти на это заседание, несмотря на сложные времена и на обстоятельства, которые всегда у всех разные. Огромное вам спасибо. Огромное спасибо оппонентам и ведущей организации за то, что взяли на себя труд прочитать диссертацию и составить отзывы. Отзывы говорят о том, что оппоненты – это учёные, люди, которые задают моду в мировой науке, задают уровень. Это видно из того, насколько они смотрят именно в корень. Огромное вам всем ещё раз спасибо!

Юдинцев С.В.:

Переходим к переходим к следующей стадии – избранию счетной комиссии для голосования и предлагаю выбрать в состав счётной комиссии. Я предлагаю счетную комиссию выбрать в следующем составе: Кочкин Борис Тимофеевич – председатель, Курчавов Анатолий Михайлович, Мальковский Виктор Иванович, члены комиссии. Кто за это предложение, прошу голосовать. Против – нет. Прошу членов комиссии приступить к работе.

Далее раздаются протоколы для тайного голосования и следует заседание счетной комиссии с тайным голосованием членов диссертационного совета.

Кочкин Б.Т.:

Комиссия выполнила свою работу и результаты голосования таковы: диссертационный совет состоит из 27 человек, присутствовали на заседании членов совета – 19, роздано бюллетеней – 19. Результаты голосования по вопросу присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук Тагирову Борису Робертовичу: за – 19, против – 0, недействительных бюллетеней – 0. Председатель комиссии – Кочкин Б.Т. и члены комиссии. Спасибо за внимание.

Юдинцев С.В.:

Кто за? Кто против? Кто воздержался? Единогласно. Можно поздравить Тагирова Бориса Робертовича.

Председатель

Диссертационного совета Д 002.122.01

чл.-корр. РАН, д.г.-м.н.



Юдинцев Сергей Владимирович

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.122.01

к.г.-м.н.

Андреева Ольга Андреевна

12 ноября 2020 года

Доклад

Тагирова Бориса Робертовича на тему
«Поведение благородных металлов (Au, Pd, Pt) в гидротермальных
флюидах»

Здравствуйте. Тему моей работы вы видите на первом слайде. Золото и платиноиды это соседи в периодической таблице Менделеева. Золото это 1b подгруппа, подгруппа меди, а платиноиды, палладий и платина – 8b подгруппа, подгруппа никеля. Это переходные металлы, так называемые d-элементы, у которых происходит заполнение d-электронных орбиталей. Но самое важное для нас – то, что d-электроны принимают участие в образовании химической связи, что обуславливает близкие физические и химические свойства соединений этих металлов.

Золото и платиноиды относятся к стратегическим видам минерального сырья. Кроме того, платиноиды являются критическими металлами, которые чрезвычайно важны для развития высокотехнологичных отраслей промышленности, и в то же время для них существует высокий риск срыва поставок сырья.

Несмотря на близость физических и химических свойств этих металлов, в природных системах они ведут себя по-разному. Крупнейшие месторождения золота имеют гидротермальный генезис. В этой таблице сведены десять крупнейших месторождений золота. Добыча растёт сверху вниз. Самое крупное месторождение это Мурунтау в Узбекистане. Наше Олимпиаденское месторождение тоже попало в эту десятку. Все месторождения являются гидротермальными, а основной тип руд на большинстве месторождений это руды золото-сульфидные. Вместе с тем, золото попутно извлекается из руд Cu-Ni-сульфидных месторождений, которые являются источником платиноидов.

Для платиноидов, в частности, для палладия и платины, основной тип месторождений имеет магматический генезис. Вместе с тем, платиноиды содержатся и в рудах колчеданных и порфировых месторождений, которые имеют гидротермальное происхождение и являются источником золота.

Казалось бы, платиноиды, магматические системы. При чём здесь вообще гидротермальные флюиды? Оказывается, это не так. Присутствие гидротермальных флюидов установлено на всех основных месторождениях платиноидов. Например, в металлоносных рифах Бушвельдского комплекса установлено несколько генераций флюидных включений. Самые ранние это метаново-азотно-углекислотные включения. Последующие гетерофазные включения были высококонцентрированными, 60-80 массовых процентов соли, и отделились они при температуре не выше 550 градусов. Причём авторы этой работы считают, что флюиды переносили значительные количества металлов. Крис Баллхаус пишет о том, что наиболее ранние флюидные включения рифа Меренского имели хлоридно-натриевый состав с менее чем десяти объёмными процентами воды. И были захвачены эти флюиды при температуре около 730°C и давлении 4-5 килобар.

Основные компоненты – лиганды, которые могут влиять на гидротермальный перенос металлов, это, прежде всего, вода. Затем хлор, концентрация этого элемента составляет, как правило, в среднем, от первых процентов до практически сухих хлоридных расплавов. И сера в разных степенях окисления. Это может быть восстановленная сера и окисленные формы серы, такие как, например, сернистый газ, или продукты его взаимодействия с водой.

Задача нашей работы – охарактеризовать гидротермальный перенос благородных металлов. Для этого использовались три экспериментальных метода. Прежде всего, это метод растворимости. Затем это рентгеновская спектроскопия поглощения и потенциометрия.

Экспериментальные данные комбинировались с результатами термодинамических расчётов и данными компьютерных экспериментов. В

результате был определён состав и устойчивость частиц водного раствора для золота, платины и палладия, которые использовались для построения термодинамической модели. Сразу скажу, что под термодинамической моделью в данном случае я понимаю набор фундаментальных значений термодинамических констант, термодинамических величин, которые позволяют выявить основные закономерности поведения химических элементов в гидротермальных системах. Следующий уровень, скажем так, термодинамического моделирования, это создание моделей конкретных геологических объектов. В своей работе я таких моделей не строил и говорить об этом не буду.

Начну я с термодинамической модели для палладия. Остановлюсь только на двух типах комплексов. Это хлоридное комплексообразование и перенос палладия в сульфидных растворах. Для того чтобы изучить устойчивость хлоридных комплексов при высокой температуре, мы использовали классический автоклавный метод с анализом закалочного конденсата. Но здесь есть одна важная особенность. Дело в том, что металл, растворяясь, меняет свою степень окисления. Он окисляется. Для того чтобы рассчитать надёжные значения констант растворения, нам надо знать окислительно-восстановительный потенциал системы. Для этого мы использовали буферные смеси. Они приведены на слайде. Эти буферные смеси вместе с небольшим количеством воды загружались в палладиевую ампулу внутри автоклава. Поскольку палладий при высокой температуре становится проницаемым для водорода, буферная смесь контролировала летучесть водорода как внутри ампулы, так и во всём объёме автоклава. При этом с экспериментальным раствором она не реагировала. А экспериментальный раствор, который находился снаружи, взаимодействовал только с внешней стенкой ампулы. То есть буферная смесь не влияла на состав экспериментального раствора.

Здесь представлены результаты эксперимента для четырёхсот градусов в координатах приведённая растворимость палладия в зависимости от

летучести водорода, в зависимости от рН, и в зависимости от активности хлорид-иона. Тангенс угла наклона линий, которые в этих координатах проведены через экспериментальные точки (он показан вот здесь на рисунке), отвечает стехиометрическим коэффициентам реакции растворения металлического палладия. В координатах палладий-водород наклон близок к минус единице. Это значит, что в реакции принимает участие одна молекула водорода. Это означает, что степень окисления палладия равна +2. Дело в том, что в природных водах палладий может находиться в двух степенях окисления: +2 и +4. Несмотря на то, что эксперименты поставлены в широком диапазоне окислительно-восстановительного потенциала системы, при всех этих условиях степень окисления палладия +2. Степень окисления +4 мы не обнаружили. В координатах палладий – рН наклон близок к +2. Это значит, что в реакции принимает участие два протона, а основные комплексы палладия – хлоридные, при незначимом вкладе гидроксокомплексов. Потому что при преобладании гидроксокомплексов наклон был бы иным. И в координатах палладий – активность хлорид-иона наклон 3.5. Это значит, что основной хлоридный комплекс палладия, это комплекс PdCl_4^{2-} при небольшом вкладе комплекса с меньшим количеством лигандов.

Эти данные относятся к высоким температурам. Но дело в том, что чтобы построить надёжную термодинамическую модель, необходимо иметь значения термодинамических свойств для стандартных условий, для температуры 25°C и давления 1 бар. Для того чтобы выполнить эту работу, мы воспользовались методом потенциометрии. Если палладиевый электрод находится в хлоридном растворе, то реакция, а точнее полуреакция, которая протекает на электроде, имеет вот такой вот вид. Это верхнее уравнение на этом слайде. Если мы измеряем потенциал палладиевого электрода относительно водородного, то реакцию можно записать в таком вот виде. Вот это водородный электрод. Иначе говоря, измеряя потенциал палладиевого электрода относительно водородного в растворе с известной активностью хлорид-иона и активностью хлоридного комплекса палладия, мы получаем

значение стандартного электродного потенциала, которое затем напрямую пересчитывается в энергию Гиббса реакции, и после этого в энергию Гиббса образования хлоридного комплекса палладия. Это самый надёжный метод определения термодинамических функций компонентов водного раствора.

Такая работа была сделана. Были получены две ключевые, опорные точки, которые позволили нам обработать большой массив разнородных, не согласующихся друг с другом литературных данных и выбрать наиболее надёжные. Вот они здесь показаны, на этом рисунке. В результате удалось рассчитать значение энергии Гиббса комплекса при 25°C и определить значение энтропии этой частицы.

Для того чтобы согласовать данные, полученные при разных температурах и давлениях, мы использовали модель НКФ – Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс. Эта модель разработана для описания и предсказания значений термодинамических свойств частиц водного раствора. Работает она, как утверждают авторы, и это проверено, до 1000°C и 5 килобар. В рамках этой модели любая термодинамическая функция представляется в виде суммы двух составляющих. Это несольватная составляющая, главным образом это свойства изолированного газообразного иона, и сольватная составляющая, которая определяет взаимодействие ион-растворитель, то есть вода. Набор параметров модели описывает зависимость термодинамических свойств от температуры и давления. Для расчёта сольватной составляющей используется уравнение Борна. Вот это параметр Борна, ω , а энергия Гиббса сольватации является функцией диэлектрической проницаемости среды.

Вот как работает модель при описании экспериментальных данных. Это константа растворения металлического палладия с образованием иона палладия, Pd^{2+} , первый, второй, третий и четвёртый хлоридные комплексы палладия. Вот это наши экспериментальные данные при высоких температурах, и результаты потенциометрических измерений.

Модель обладает предсказательной силой. Она позволяет

экстраполировать значения констант и термодинамических свойств в область высоких температур и давлений. Пример вы видите здесь, на этом рисунке. Обратите внимание на пунктирную линию. Это расчёт с использованием базы данных SLOP98. Это популярная база данных, которая широко используется в мире для геохимических расчётов, для моделирования. Устойчивость хлоридных комплексов палладия в этой базе данных существенно недооценена.

Для того чтобы изучить формы переноса палладия в сульфидной системе, мы измерили растворимость висоцкита в сульфидных растворах при температуре от 5 до 200 градусов. Полученные данные были описаны моделью из трёх комплексов. В кислых растворах это нейтральный комплекс $\text{Pd}(\text{HS})_2$. Здесь растворимость не зависит от pH. Затем рост растворимости обусловлен вкладом отрицательно заряженного комплекса $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$. И в щелочных растворах преобладающим является комплекс с зарядом 2-.

Полученные нами данные позволяют моделировать перенос палладия гидротермальными флюидами сложного состава. На этом слайде показан пример такого расчёта. Это растворимость висоцкита (сульфид палладия) в зависимости от кислотности флюида при общей концентрации серы 0.05 моль на килограмм воды. Это где-то 0.15 весовых процента, и концентрации хлористого натрия 1 моль на килограмм воды. Это около шести весовых процентов. При 350 градусах основной формой переноса палладия являются гидротульфидные комплексы. Их концентрация составляет порядка одного ppt. Рост температуры приводит к существенному увеличению устойчивости хлоридных комплексов. Они здесь появляются в кислых растворах, и растворимость при 450 градусах вырастает до величины порядка одного ppb. И при 600 градусах хлоридные комплексы преобладают во всей области значимых значений pH, а концентрация уже в нейтральных растворах вырастает до одного ppt.

Таким образом, установлен состав и определены константы устойчивости гидроксо-, гидросульфидных и хлоридных комплексов Pd.

Гидротермальный перенос Pd описывается термодинамической моделью, в которой основными формами переноса являются комплексы PdCl_4^{2-} и, при температуре ниже 300°C – гидросульфидные комплексы палладия.

Следующий раздел работы посвящён изучению состояния золота в сульфидных гидротермальных флюидах. Работа выполнена двумя методами, это метод растворимости и рентгеновской спектроскопии поглощения. Но я расскажу только о данных метода растворимости.

На этом слайде вы видите ряд устойчивости комплексов золота в степени окисления +1. Надо сказать, что в природных системах возможны три степени окисления золота. Это золото ноль, металлическое золото, золото +1 и золото +3. При низкой температуре основная степень окисления золота – золото +3. Но при температуре выше 150°C золото (III) восстанавливается, и в высокотемпературных гидротермальных растворах основная степень окисления золота – это золото +1. Здесь показан ряд устойчивости комплексов этой формы. Самые устойчивые комплексы образуются с цианид-ионом, затем – сульфид, сульфит, тиосульфат, мочевины и далее по убывающей. То есть, отсюда следует, что в природных водах возможно образование комплексов золота, устойчивых комплексов золота, с серой в разных степенях окисления, с разными формами серы. Вот они показаны здесь на рисунке.

Основные формы серы в гидротермальных флюидах это сульфидная сера, сульфитная сера (это сернистый газ, продукт его взаимодействия с водой, и продукты диссоциации сернистой кислоты), и сульфатная сера. Кроме того, при низких температурах возможно образование персульфид-ионов. Это продукт взаимодействия сульфид-иона с одним или несколькими атомами серы. А при высоких температурах возможно образование суперсульфид-ионов, или так называемых радикалов серы. S_2^- это «жёлтая» сера, S_3^- это так называемая голубая сера.

То, что гидротермальный флюид может быть окрашенным, видно на этом слайде. Это простейший опыт. Мы взяли раствор один моль на

килограмм воды тиосульфата натрия, и нагрели его. При комнатной температуре, вот в капиллярчике вы видите, раствор бесцветный. А при температуре выше 300 градусов он приобретает такую красивую голубоватую окраску за счёт присутствия суперсульфид-иона. Вместе с тем, основными формами серы являются сероводород, серная кислота, сернистая кислота и продукты их диссоциации.

Для того чтобы установить, способны ли влиять окисленные формы серы на гидротермальный перенос металлов, мы поставили простейший эксперимент. Взяли автоклавы, положили туда золото, насыпали серу и залили растворами NaOH разной концентрации. Сера при нагревании растворяется и диспропорционирует на сероводород, серную кислоту и все степени окисления серы, что между ними. То есть в этой системе присутствует всё что возможно, и сульфитная сера, и сульфатная, и радикалы серы, и сероводород. Результаты опытов вы видите на рисунках слева. В координатах логарифм концентрации золота – pH наклон кривой растворимости близок к единице. Это значит, что в реакции принимает участие один протон, а основная форма нахождения золота в этих растворах это гидросульфидный комплекс $Au(HS)_2^-$. В кислых растворах в координатах золото – концентрация сероводорода наклон тоже близок к единице. Это значит, что стехиометрический коэффициент при сероводороде тоже равен единице и, опять же, основная форма нахождения – гидросульфидный комплекс. То есть даже в окисленной сульфидной системе основные формы нахождения золота – это только гидросульфидные комплексы при незначимом вкладе комплексов с остальными лигандами.

Этот вывод подтверждается при термодинамических расчётах. Здесь показано отклонение экспериментальной, измеренной растворимости золота от растворимости, которая рассчитана для разного набора частиц. Если эксперимент идеально описывается расчётом – термодинамической моделью, то отклонение равно нулю. Вы видите, что лучше всего работает модель с гидросульфидными комплексами. Введение в систему остальных комплексов

только ухудшает описание растворимости золота.

Значит, гидросульфидные комплексы являются основными серосодержащими комплексами этого элемента в сульфидных гидротермальных флюидах независимо от окислительно-восстановительного состояния системы – от окислительных условий, в которых преобладает S^{6+} , до восстановленных флюидов с S^{2-} в качестве основной формы этого элемента.

Следующий раздел работы посвящён состоянию золота и платины в хлоридных растворах и расплавах, которое мы изучали методом рентгеновской спектроскопии поглощения.

Очень коротко об основах этого метода. Он использует фотоэлектрический эффект и даёт информацию о валентном состоянии, атомной симметрии изучаемого элемента и параметрах локального атомного окружения, я скажу сейчас о том, что это такое.

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом, при определённой энергии излучения, происходит образование фотоэлектрона, который выбивается с одной из основных оболочек атома. Процесс взаимодействия излучения с веществом описывается законом Бера. Коэффициент μ , коэффициент поглощения рентгеновского излучения, зависит от электронной и атомной структуры вещества.

Здесь приведён пример – три спектра платины в разных степенях окисления. Металлическая платина, хлорид платины два и хлорид платины четыре. Выделяют две основные спектральные особенности. Это край поглощения – та энергия, при которой происходит образование фотоэлектрона, и белая линия, это первый интенсивный пик спектра. Формально спектр поглощения разделяют на две области. Область, ближняя к краю поглощения, это XANES спектр, а вот эти слабые осцилляции коэффициента поглощения вдали от края – это область EXAFS спектроскопии. Я буду рассказывать только о результатах EXAFS спектроскопии, которая даёт информацию о типах соседних атомов,

межатомных расстояниях, и о температурных колебаниях химической связи.

Эксперименты выполнялись на источниках синхротронного излучения. В Москве есть Курчатовский источник синхротронного излучения. Вот вы видите кольцо электронного накопителя. По этой свинцовой трубе синхротронное излучение отводится к экспериментаторам, то есть к нам. И второй источник – это Европейский центр синхротронного излучения в Гренобле.

Поскольку мы изучаем гидротермальные флюиды, мы вынуждены нагревать нашу систему. Для этого мы использовали капиллярную методику. Кусочек металла, в данном случае это золото, но это может быть платина или любой другой минерал, помещается в капилляр из кварцевого стекла вместе с экспериментальным раствором или с эвтектической смесью хлоридов, если мы изучаем сухую хлоридную систему.

Затем на линии капилляр устанавливается в печку, вот здесь вы её видите. Печка устанавливается в пучок излучения, капилляр нагревается и после стабилизации сигнала снимается серия спектров, которые затем усредняются и обрабатываются.

Сначала о золоте в хлоридных флюидах и расплавах.

Известно, что основная форма золота в хлоридных растворах, это комплекс AuCl_2^- . Возникает вопрос. Комплекс отрицательно заряжен. В растворе, в хлоридном растворе, присутствуют катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Влияют ли эти катионы на комплексообразование золота? Способно ли присутствие соли в высоких концентрациях сказываться на гидротермальном переносе золота? Образуются ли комплексы с катионом щелочного металла во внешней сфере комплексообразователя? Вот катион щелочного металла, вот комплекс AuCl_2^- . Если эти комплексы образуются, то какова их геометрия?

Для того чтобы ответить на эти вопросы, мы сняли серию спектров хлоридных растворов золота. Вот два из них показаны на этом слайде. Это результаты обработки EXAFS спектров для гидротермального флюида и

сухого хлоридного расплава. Во всех случаях в первой координационной сфере золота находится два атома хлора. То есть, действительно, это комплекс AuCl_2^- . А во второй координационной сфере установлено присутствие катиона щелочного металла, положение которого меняется в зависимости от параметров системы.

Эта таблица иллюстрирует межатомные расстояния в комплексе в зависимости от давления и состава среды. Здесь показаны результаты обработки EXAFS спектров для двух систем. Это сухой хлоридный расплав и концентрированный хлоридный рассол. Наибольшее расстояние золото-хлор в первой координационной сфере золота установлено для сухого хлоридного расплава. Вот вы видите два атома хлора, координационное число золота два по хлору, а в первой координационной сфере межатомное расстояние золото-хлор 2.28 ангстрема. Два нижних опыта иллюстрируют влияние давления. Сверху относительно низкое давление 2 килобар, снизу высокое давление 4.5 килобар. Оказывается, что рост давления способствует сжатию первой координационной сферы комплекса. Вы видите, что расстояние золото-хлор уменьшается. А вот влияние давления на катионы щелочного металла во второй координационной сфере носит противоположный характер. Увеличение давления приводит к увеличению расстояния золото-цезий.

На этой картинке показано, как влияет давление на межатомные расстояния. Рост давления приводит к сжатию первой координационной сферы, то есть расстояние между атомом комплексообразователя, это золото, и лигандом, сокращается. Почему так происходит? Для того чтобы ответить на этот вопрос, мы выполнили серию расчётов методом *ab initio* молекулярной динамики.

Этот метод можно назвать «компьютерным экспериментом». Берётся область пространства, она заполняется молекулами растворителя, в данном случае это вода, количество которой соответствует давлению при определённой температуре. Туда помещается атом золота, лиганды, и система виртуально уравнивается при необходимой температуре. В

данном случае это 450 градусов и 1 килобар. Результаты расчёта показаны здесь в координатах расстояние золото-цезий, вот это расстояние, и угол цезий-золото-хлор, вот этот угол. Оказывается, что катион щелочного металла имеет подвижный характер. То есть у него нет строго зафиксированной позиции относительно золота. Дальше всего он находится где-то в этой области, это 4 ангстрема от золота – расстояние, угол 65 градусов. Но самое интересное – оказалось, что катион щелочного металла влияет на заряд золота. Чем ближе катион щелочного металла к золоту, тем меньше положительный заряд на золоте. По оси X – это заряд золота. То есть катион щелочного металла способен частично компенсировать заряд на атоме комплексообразователя, в данном случае это золото.

И теперь можно объяснить, почему давление и концентрация соли таким образом сказываются на межатомных расстояниях. Этот слайд показывает, как снижение концентрации соли влияет на межатомные расстояния. Снижение концентрации соли приводит к снижению концентрации и плотности катионов щелочных металлов вблизи комплекса. Поэтому заряд на золоте увеличивается, усиливается электростатическое взаимодействие золото-хлор и межатомные расстояния уменьшаются. То есть хлор приближается к золоту, первая координационная сфера сжимается.

Подобное же влияние оказывает увеличение давления. Вот я здесь это показал стрелочкой. Рост давления приводит к увеличению диэлектрической проницаемости среды. Кулоновское взаимодействие катион – отрицательно заряженный комплекс ослабевает, и катион уходит от золота. При этом положительный заряд на золоте растёт и атом хлора приближается к комплексообразователю за счёт усиления электростатического взаимодействия металл – лиганд.

Оказывается, такой характер влияния соли на межатомные расстояния в комплексе установлен и для серебра. Эту картинку я взял из работы Покровского с соавторами. Эта работа тоже выполнена методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Снизу вверх растёт концентрация

соли, и это приводит, опять же, к увеличению расстояния серебро-хлор. То есть эта закономерность имеет общий характер. По крайней мере для хлоридных комплексов металлов подгруппы меди.

Платина в хлоридных флюидах и расплавах. Здесь я привёл пример обработки спектров EXAFS. Три системы: разбавленный хлоридный раствор при докритической температуре, концентрированный рассол при сверхкритических параметрах, и сухой расплав при температуре 650 градусов Цельсия. Во всех этих случаях в первой координационной сфере платины находится четыре атома хлора на расстоянии 2.31 ангстрема. Это вот этот пик на Фурье-трансформанте EXAFS функции.

Значит, основная форма нахождения платины – комплекс $PtCl_4^{2-}$, а во второй координационной сфере возможно присутствие катиона щелочного металла. Этот вывод имеет важное следствие для термодинамического моделирования. Оказывается, термодинамическое описание процессов переноса и отложения платины идентично во всём диапазоне температур, давлений и составов, при которых действуют гидротермальные системы. Но я должен отметить, что я здесь не рассматриваю малоплотные флюиды с плотностью меньше 0.3 грамм на кубический сантиметр. Там набор частиц, набор комплексов платины изменится, изменится и термодинамическое описание этой системы. То есть эти данные относятся только к флюидам средней и высокой плотности.

Значит, Комплексы $AuCl_2^-$ и $PtCl_4^{2-}$ являются основными формами переноса золота и платины высокотемпературными гидротермальными флюидами в широком диапазоне концентраций хлоридов - от разбавленных растворов до безводных хлоридных расплавов.

Теперь задача заключается в том, чтобы определить устойчивость и охарактеризовать значения термодинамических свойств этих металлов. Для этого мы использовали метод растворимости.

Для золота эксперименты выполнялись в двух типах систем. Первый тип системы – окисленный, когда окислительно-восстановительный

потенциал контролируется буфером сульфит-сульфат. Этот эксперимент выполнялся по классической автоклавной методике. Вот это набор автоклавов, который был использован в эксперименте, а анализировался закалочный конденсат. В восстановленной системе, это второй тип изученной нами системы, в систему вводился водород, а его давление измерялось после опыта в автоклавах специальной конструкции.

Данные для восстановленной системы показаны на этом рисунке. Здесь растворимость золота показана в зависимости от концентрации водорода и концентрации хлорид-иона. Как всегда, тангенс угла наклона, который показан рядом с кривыми растворимости, отвечает стехиометрическому коэффициенту реакции. В координатах золото-водород наклон близок к 0.5, и это отвечает стехиометрическому коэффициенту при водороде. А в координатах золото-хлор наклон близок к единице. Значит, в реакции принимает участие один хлорид-ион, и мы действительно имеем дело с комплексом AuCl_2^- , который является основной формой нахождения золота.

Оказалось, что для термодинамического описания системы достаточно использовать эту реакцию, а коэффициенты активности заряженных частиц рассчитывать по простейшему уравнению Дебая-Хюккеля во втором приближении. Эта модель способна описать все имеющиеся экспериментальные данные.

Это показано на слайде. Здесь разница между рассчитанными значениями растворимости золота и экспериментальными данными отложена в зависимости от концентрации хлорида натрия. Во всём диапазоне концентраций соли модель хорошо описывает эксперимент. Максимальная концентрация 3 моль на килограмм воды это примерно 20 массовых процентов соли.

Для того, чтобы согласовать полученные нами данные с литературными, мы воспользовались простейшей плотностной моделью. В рамках модели константа реакции растворения является функцией температуры и плотности растворителя. Эта модель хорошо описывает наши

экспериментальные данные, 450 градусов, и надёжные литературные данные при температуре от 25 до 1000 градусов Цельсия. Отклонение рассчитанных данных от экспериментальных близко к погрешности эксперимента.

Линии на этом рисунке это расчёт по модели. Видно, что константа реакции растворения золота практически линейно зависит от обратной температуры. Это упрощает интерполяцию, делает её надёжной. И слабая зависимость от давления тоже способствует высокому качеству интерполяции и экстраполяции полученных нами данных.

А значит, экспериментально определены надёжные значения константы устойчивости комплекса AuCl_2^- при ключевых значениях Т-Р параметров (450 градусов Цельсия, 500 – 1500 бар) и контрастных значениях окислительно-восстановительного потенциала. Предложено описание константы устойчивости этого комплекса для всего диапазона существования гидротермальных систем – вплоть до 1000 градусов Цельсия и давления – 5 килобар.

Для того чтобы охарактеризовать устойчивость комплекса платины, мы придумали такую странную реакцию. Это реакция обменного растворения золота и платины. Чем проще эксперимент, тем надёжнее экспериментальные данные. В данном случае эксперимент проще некуда. Берём два кусочка платиновой и золотой проволочки, помещаем их в автоклав, заливаем хлоридным раствором, а после опыта измеряем концентрации этих металлов. И всё. Из реакции исключены кислотность, окислительный потенциал, активность хлорид-иона. Константа реакции определяется только соотношением активности золота и платины.

Пример экспериментальных данных вы видите на этом рисунке. В координатах активность комплекса платины – активность комплекса золота наклон близок к двум. Это значит, стехиометрический коэффициент при золоте равен двум и мы действительно имеем дело с этой реакцией, которая включает основные комплексы этих металлов, хлоридные комплексы. Теперь, зная константу этой реакции, и зная надёжные значения констант

устойчивости хлоридного комплекса золота, мы рассчитываем константы устойчивости хлоридного комплекса платины.

Результаты работы показаны на этом слайде в терминах константы растворения металлической платины с образованием хлоридного комплекса. Вот это низкотемпературные потенциометрические данные и результаты наших экспериментов. Линии – расчёт по уравнению плотностной модели.

Вот это уравнение. Оно позволяет описать растворимость платины и её минералов в хлоридных растворах до 1000 градусов Цельсия и давлении до 5 килобар.


То есть простые комплексы золота и платины являются основными формами нахождения этих металлов в гидротермальных флюидах разного состава. Начиная от сухих хлоридных расплавов, заканчивая разбавленными водными флюидами. При этом для того, чтобы рассчитать растворимость этих металлов и их минералов, достаточно для расчёта коэффициентов активности использовать уравнение Дебая-Хюккеля во втором приближении, без дополнительных членов.

Пример этого расчёта я покажу на последнем слайде. Здесь показана растворимость золота и платины в системе, которая содержит 0.01 моль на килограмм воды сероводорода, это где-то триста ppm серы, 1 моль хлористого натрия на килограмм воды, это около 6 процентов. Окислительный потенциал системы контролируется парой Ni-NiO. При низкой температуре 200 градусов основными комплексами являются гидросульфидные комплексы и для золота, и для платины. А концентрация их составляет от десятков до сотен ppb для золота и десятые ppb для платины. Десять в минус третьей степени ppm это один ppb. Рост температуры приводит к увеличению констант устойчивости хлоридных комплексов этих металлов. В результате мы видим, что хлоридные комплексы золота являются доминирующими в кислых растворах, а хлоридные комплексы платины при температуре 400 градусов начинают конкурировать с гидросульфидными. Дальнейший рост температуры

приводит к увеличению растворимости. При, например, 800 градусах в околонефтральных растворах, концентрация золота, вы видите, составляет десятки ppm, а концентрация платины приближается к одному ppm.

Таким образом, экспериментально определены значения константы реакции, связывающей основные формы переноса Au и Pt в хлоридных гидротермальных растворах. На основании полученных экспериментальных данных предложено описание константы устойчивости комплекса платины для всей области физико-химических параметров и составов гидротермальных флюидов – вплоть до 1000 градусов Цельсия и давления до 5 килобар, и от разбавленных хлоридных флюидов до концентрированных рассолов.

Результаты работы позволяют сделать несколько выводов, один из которых я бы хотел привести на последнем слайде. Благодаря подвижному характеру первой и дальних координационных сфер комплексов металлов рост температуры гидротермальных флюидов приводит к расширению полей преобладания простых комплексов водного раствора. Для расчёта растворимости минералов благородных металлов в высокотемпературных хлоридных флюидах достаточно учитывать образование простых комплексов наряду с расчётом коэффициентов активности всех частиц водного раствора по уравнению Дебая-Хюккеля во 2-м приближении. Вероятно, такая схема работает и для других металлов. В целом это означает, что химия гидротермальных флюидов упрощается по мере роста температуры. Спасибо за внимание.

 / Тагиров Б. П.

12.11.2020