

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.122.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), утвержденного приказом Министерства образования РФ №105/нк от 11.04.2012 г., по диссертации на соискание ученой степени доктора наук, о присуждении **Тагирову Борису Робертовичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени **доктора геолого-минералогических наук**

Диссертация «Поведение благородных металлов (Au, Pd, Pt) в гидротермальных флюидах»
по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

принята к защите «23» июля 2020 г., протокол № 4 от 23.07.2020, диссертационным советом Д 002.122.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН) (119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35, ИГЕМ РАН, приказ Министерства образования РФ №105/нк от 11.04.2012 г.)

Соискатель **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 (ИГЕМ РАН). 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.

Официальные оппоненты:

1. Бычков Андрей Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,

2. 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),

3. 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)

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН) в своём **положительном заключении**, подписанном **Осадчим Евгением Григорьевичем**, профессором, заведующим лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук, и утверждённом **Сафоновым Олегом Геннадьевичем**, доктором геолого-минералогических наук, профессором РАН, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук, отмечает, что диссертация Тагирова Бориса Робертовича удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание степени доктора наук, а её автор заслуживает присвоения степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты являются известными в нашей стране и за рубежом высококвалифицированными специалистами в области геохимии. **Ведущая организация** является крупнейшим научным учреждением России в области экспериментальной и теоретической геохимии, минералогии и петрологии, среди его сотрудников хорошо известные и признанные в нашей стране и за рубежом эксперты в области фундаментальной и прикладной геохимии.

Отзывы официальных оппонентов содержат следующие замечания, которые представляются существенными:

Замечания официального оппонента Бычкова Андрея Юрьевича:

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

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

3. Фраза «хорошее согласие рекомендуемого нами термодинамического описания растворимости Au с экспериментальными данными, полученными в широком диапазоне

температур (25-800°C), давлений (1-3000 бар) и концентраций (от разбавленных растворов до 20 мас. % хлоридов)» (с. 141) не подтверждается материалами, приведенными в главе. Сопоставление на рис. 4.1-4.3 проведено только со своими экспериментами и в ограниченном диапазоне.

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

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

6. Замечание к работе в целом: Геологические приложения полученных результатов выполнены формально, их соответствие с природными процессами не очевидно. Отсутствие специальной главы по рассмотрению поведения благородных металлов в гидротермальном процессе в свете вновь полученных термодинамических данных является недостатком работы.

Замечания официального оппонента Гаськовой Ольги Лукиничны:

1. 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?

2. Реакции (3.1) – (3.5) избыточны. 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 $MeAuCl_2^0$ ».

3. 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 $PtCl_4^{2-}$, с последующим выносом Pt на поверхность fumarольными газами низкой плотности в форме $PtCl_2^0$ ». На чем основано утверждение о форме платины в газовой фазе?

4. На стр. 145 при сравнении концентраций золота во флюидных включениях Си-Аи 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.

Замечания официального оппонента Рыженко Бориса Николаевича:

1. «Состав форм серы и достоверность интерпретации зависит от принятой погрешности констант ионизации сероводородной кислоты, чему диссертант не уделил внимания».

Замечания ведущей организации:

1. «требуют пояснения методы, использованные автором для расчёта коэффициентов активности ионов и нейтральных частиц в водном растворе. В разделе 1.1 автор указывает, что в большинстве случаев он использует уравнение Дебая-Хюккеля во 2-м приближении и соответствующее ему простейшее уравнение для расчёта коэффициентов активности нейтральных частиц без учёта коэффициента Сеченова. Вместе с тем известно, что при невысоких (до 100 °С) температурах уравнение Дебая-Хюккеля во 2-м приближении можно использовать при невысоких ионных силах, до ионной силы $I \sim 0.1$ моль·(кг H₂O)⁻¹. Для расчёта коэффициентов активности при более высоких значениях ионной силы обычно используются уравнения с дополнительными членами (напр., $+B \cdot c + D' \cdot c^2$, где c – концентрация электролита. Они учитывают влияние сил отталкивания, которые действуют на близких расстояниях и обуславливают сильные эффекты в очень концентрированных растворах». Из литературы известно, что в таком виде уравнение действует вплоть до концентрации 4 М. Автор использует расширенное уравнение Дебая-Хюккеля только при обработке низкотемпературных данных по потенциалу палладиевого электрода, в остальных случаях ограничиваясь 2-м приближением модели даже для высоких концентраций растворённого электролита.

Подобно заряженным частицам, для случая нейтральных частиц автор не использует коэффициент Сеченова, который учитывает изменение активности нейтральных частиц в растворах электролитов по сравнению с чистой водой. Этот подход также нуждается в пояснении.»

2. «В своей основе диссертационная работа является геохимической. В таком случае используются единицы системы СИ, а именно - температура в Кельвинах, а давление в Паскалях.»

На автореферат поступило **6 отзывов (все отзывы положительные)**. В них отмечается новизна и актуальность проведенного исследования, а также то, что работа выполнена на высоком научном уровне и является крупным вкладом в развитие фундаментальных основ физической геохимии. Отмечается, что представленная к защите диссертационная работа Б.Р. Тагирова отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук.

Поступили отзывы от:

1. д.г.-м.н., доцента, главного научного сотрудника лаборатории минералогии рудогенеза, заместителя директора по научным вопросам ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс) **Белогуб Елены Витальевны;**

2. д.г.-м.н., профессора, зав. кафедрой геохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва) **Борисова Михаила Васильевича;**

3. д.г.-м.н., ведущего научного сотрудника лаборатории прогнозно-металлогенических исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) **Пальяновой Галины Александровны;**

4. к.х.н., ведущего научного сотрудника ИЭМ РАН (г. Черноголовка) **Плясунова Андрея Валентиновича;**

5. д.х.н., профессора РАН, ведущего научного сотрудника ИФХЭ РАН (г. Москва) **Ширяева Андрея Альбертовича;**

6. д.г.-м.н., главного научного сотрудника лаборатории гидротермальных систем ИЭМ РАН (г. Черноголовка) **Шмуловича Кирилла Ильича.**

Четыре отзыва (М.В. Борисов, Г.А. Пальянова, А.А. Ширяев, К.И. Шмулович) без существенных замечаний. В остальных имеются замечания, наиболее существенные из которых сводятся к следующему:

Белогуб Елена Витальевна.

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.»*

Плясунов Андрей Валентинович

«... 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.»

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Tagirov B.R., Zotov A.V. and Akinfiev N.N.** (1997) Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl_(aq). Geochim. Cosmochim. Acta 61, 4267-4280.

2. **Tagirov B.R.**, Salvi S., Schott J., Baranova N.N. (2005) Experimental study of gold-hydrosulphide complexing in aqueous solutions at 350–500°C, 500 and 1000 bars using mineral buffers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2119-2132.
3. **Tagirov B.R.**, Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N. (2006) Experimental determination of the stabilities of $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{cr})}$ at 25 °C and $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ at 25–250 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3689-3701.
4. Pokrovski G.S., **Tagirov B.R.**, Schott J., Hazemann J.-L., Proux O. (2009) A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5406-5427.
5. Pokrovski G.S., **Tagirov B.R.**, Schott J., Bazarkina E.F., Hazemann J.-L., Proux O. (2009) An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 259, 17-29.
6. **Тагиров Б.Р.**, Баранова Н.Н. (2009) Состояние палладия в сульфидных гидротермальных растворах: экспериментальное изучение методом растворимости. *Геохимия*, №12, 1319-1327.
7. Королева Л.А., Шикина Н.Д., Колодина П.Г., Zotov A.B., **Тагиров Б.Р.**, Шваров Ю.В., Волченкова В.А., Шаззо Ю.К. (2012) Экспериментальное изучение гидролиза палладия в водных растворах при 25–70°C. *Геохимия*, №10, 949-956.
8. **Tagirov B.R.**, Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Yu.V., Bastrakov E.N. (2013) The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 117, 348-373.
9. **Тагиров Б.Р.**, Баранова Н.Н., Бычкова Я.В. (2015) Термодинамические свойства хлоридных комплексов Pt в водных растворах: согласование литературных данных и эксперимента по растворимости Pt(кр) при 400–475°C, 1 кбар. *Геохимия*, №4, 344-356.
10. **Тагиров Б.Р.**, Тригуб А.Л., Селиванов П.В., Королёва Л. А. (2017) Состав и структура хлоридных комплексов Pt в гидротермальных растворах по данным метода рентгеновской спектроскопии поглощения. *Журнал Физической Химии*, т. 91, № 3, 500-506.
11. Trigub A.L., **Tagirov B.R.**, Kvashnina K.O., Lafuerza S., Filimonova O.N., Nickolsky M.S. (2017) Experimental determination of gold speciation in sulfide-rich hydrothermal fluids under a wide range of redox conditions. *Chem. Geol.* 471, 52-64.
12. Zotov A.B., **Тагиров Б.Р.**, Королева Л.А., Волченкова В.А. (2017) Экспериментальное моделирование совместного переноса Au и Pt хлоридными гидротермальными флюидами (350–450°C, 500–1000 бар). *Геология руд. месторождений*, т. 59, №5, 434-442.
13. Zotov A.V., Kuzmin N.N., Reukov V.L., **Tagirov B.R.** (2018) Stability of AuCl_2^- from 25 to 1000 °C at pressures to 5000 bar and consequences for hydrothermal gold mobilization. *Minerals* 8(7), 286.
14. **Tagirov B.R.**, Trigub A.L., Filimonova O.N., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S., Lafuerza S., Chareev D.A. (2019) 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* 3(2), 240–261.
15. **Tagirov B.R.**, Filimonova O.N., Trigub A.L., Akinfiev N.N., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Zotov A.V. (2019) Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 254, 86-101.

Диссертационный совет отмечает, что **на основе выполненных соискателем исследований:**

- создана надёжная модель гидротермального переноса Pd для водных флюидов хлоридного и сульфидного составов;

- установлено, что доминирующими серосодержащими формами нахождения Au в около- и сверхкритических флюидах являются гидросульфидные комплексы во всей области окислительно-восстановительных состояний гидротермальных флюидов;
- определён состав и охарактеризована структура координационных сфер основных комплексов Au и Pt, обеспечивающих перенос этих металлов высокотемпературными хлоридными флюидами. Установлено, что состав этих комплексов постоянен в широком диапазоне температур, давлений и концентраций растворённых хлоридов;
- определён 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 эти закономерности носят общий характер и проявляется для комплексов других металлов;
- определены значения констант устойчивости основных форм нахождения Au и Pt в высокотемпературных гидротермальных флюидах – комплексов AuCl_2^- и PtCl_4^{2-} . На основании полученных экспериментальных данных предложен подход, позволяющий рассчитывать растворимость Au и Pt в широком диапазоне концентраций хлоридов – от разбавленных растворов до концентрированных рассолов;
- установлена тенденция к упрощению состава гидротермальных флюидов по мере роста температуры. Установлена возможность использования простых термодинамических моделей для количественного описания растворимости рудных минералов и моделирования гидротермального переноса металлов в широком диапазоне температур, давлений и составов флюидов.

Научная новизна заключается в том, что экспериментальная и теоретическая часть работы создают базис для описания переноса металлов гидротермальными флюидами во всей области концентраций хлоридов и значений окислительно-восстановительного потенциала, температур и давлений (до 1000°C/5 кбар). В частности, использование полученных данных позволяет разрабатывать количественные термодинамические модели, характеризующие состояние металлов в концентрированных хлоридных флюидах (вплоть до сухих хлоридных расплавов).

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что полученные результаты могут быть использованы при построении физико-химических моделей образования месторождений благородных металлов, для предсказания условий, при которых происходит рудообразование, прогноза состава руд в зависимости от физико-химических условий и состава флюидов. Показано, что закономерности, выявленные для Au, Pd и Pt, распространяются и на другие металлы.

При получении результатов, изложенных в диссертации, использован междисциплинарный подход, основанный на сочетании данных «классического» метода растворимости с анализом закалочного конденсата, метода растворимости с контролем давления летучего компонента, данных рентгеновской спектроскопии поглощения и результатов термодинамического моделирования.

Оценка достоверности результатов исследования базируется на том, что результаты диссертации подтверждены данными, полученными другими методами в лабораториях в России и за рубежом, и широко используются в работах по моделированию геохимических процессов, показывая хорошее совпадение с результатами изучения месторождений Au и платиноидов.

Личный вклад соискателя состоит в (1) формулировке темы и задач исследований, (2) разработке экспериментальных и теоретических подходов, (3) планировании и организации работ, (4) активном участии во всех экспериментах, (5) участии в создании теоретических моделей и алгоритмов обработки данных, (6) теоретическом анализе и интерпретации результатов и (7) подготовке публикаций по результатам исследований..

На заседании 12 ноября 2020 г. диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация является крупным вкладом в развитие фундаментальных основ физической геохимии и теории гидротермального рудообразования и соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 января 2002 г. № 74 (в редакции Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842). Диссертационный совет принял решение присудить Тагирову Борису Робертовичу ученую степень доктора геолого-минералогических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 18 докторов наук (в том числе 6 докторов наук по специальности 25.00.09), участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета,

проголосовали: за присуждение учёной степени 19, против присуждения учёной степени 0, недействительных бюллетеней 0.

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