

ОТЗЫВ

официального оппонента на работу Тонкачеева Д.Е. «Геохимические аспекты вхождения Hg и Au в сфалерит», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Работа Д.Е.Тонкачеева посвящена синтезу и исследованию комплексом современных, высокоинформативных методов особенностей изоморфизма Hg и Au в сфалерите. Приближение к природным условиям достигается вариацией условий синтеза и введением ряда дополнительных элементов – обычных примесей сфалерита (Fe, Mn, Cd, Cu, Se) и особенно In, с которым и связывается максимум содержания структурного Au в кристаллах. **Актуальность** работы определяется, прежде всего, появлением новых возможностей для исследования структурного и химического состояния элементов-примесей такими методами, как РАС-СИ, ЛА-ИСП-МС. Однако, одних только аналитических методов мало, необходимо еще получить кристаллы необходимого качества, пригодных для работы, что составляет немалую заслугу автора диссертации. Кроме того, актуален и сам объект исследования. Сфалерит, благодаря простоте структуры и широким изоморфным возможностям, отличается большим разнообразием примесных элементов, а также является уникальным минералом-индикатором условий рудообразования, позволяющим (в различных ассоциациях) делать оценки таких параметров, как летучесть серы, температура, общее давление (сфалеритовый геобарометр). Выбор в качестве основных примесей Au и Hg также не случаен: это два наиболее сложных для исследования элемента, легко переходящих в нейтральные формы и практически не уступающих друг другу в «благородстве», судя по потенциалам ионизации. **Новизна** результатов работы определяется, во-первых, тем, что связь Au-In в сфалерите подтверждена экспериментально в опытах по раствор-расплавной и газовой-транспортной методикам, в присутствии других элементов-примесей, характерных для сфалерита. Во-вторых, насколько известно оппоненту, смешанные кристаллы (Zn,Hg)S впервые получены методом синтеза в солевом расплаве в области гомогенности системы практически в полном ряду твердых растворов. Это позволило провести измерения L_3 – края поглощения Hg, определить параметры координационных сфер, подтвердить валентное состояние HgII, неизменность в этом ряду электронной структуры, характера окружения и координации атомов ртути. **Научная и практическая значимость** результатов работы состоит в установлении механизма концентрирования «невидимого» Au в сфалерите, связанного с участием примесей In^{3+} и Fe^{3+} . Примесь Au^+ в структуре может быть важным типоморфным признаком присутствия богатых Au растворов, из

которых отлагался сфалерит, признаком, не сохранившимся в других сульфидах (Cu и Fe) из-за перехода Au^+ - Au^0 при охлаждении системы. Детальные данные по структуре твердого раствора (Zn,Hg)S, полученные с помощью современных методов (XANES, EXAFS), могут быть использованы при приготовлении полупроводников и люминофоров с варьирующими свойствами (ширина запрещенной зоны, длина волны электролюминесценции), сильно зависящими от состава смешанных кристаллов. **Личный вклад автора** состоит в подготовке и проведении экспериментов по синтезу сфалерита, легированного различными примесями, непосредственном участии в проведении анализов и обработке их результатов, пробоподготовке и измерениях на установке PAC и расчете спектров поглощения, анализе полученных данных и интерпретации результатов.

По структуре, работа состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. В **I и II главах** содержится достаточно подробный обзор литературы по проблеме (398 источников), который не только вводит в курс проблемы, но и представляет самостоятельный интерес. Экспериментальная часть работы (**глава III**) производит хорошее впечатление. Для решения задачи применялась раствор-расплавная техника и газотранспортные реакции в градиентных экспериментах. Аналитика базируется на методах РСМА, ЛА-ИСП-МС и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES, EXAFS), которые подробно и квалифицированно описаны в работе. В меньшей степени используется рентгено-дифракционный анализ, в основном, для определения параметра элементарной ячейки. Основные результаты представлены в **главе IV**. Полученные экспериментальные и аналитические данные высокого качества не оставляют сомнения в существовании выявленных закономерностей. Они составляют основу **двух защищаемых положений**, доказывающих свойство примеси In увеличивать растворимость Au в сфалерите до 1 мас.% и влияние на эту величину примеси Fe и летучести серы в системе, а также корреляцию в содержаниях In, Fe и Au, подтверждающую гетеровалентный изоморфизм Au и In в сфалерите. **Глава V** посвящена изучению системы ZnS-HgS на кристаллах, полученных раствор-расплавным методом и достаточно однородных для детального изучения методом PAC. Эти данные составили основу **третьего защищаемого положения**, уточняющего структуру твердого раствора и химическое состояние ртути. Полученные автором сведения могут найти применение для расчета термодинамических функций данного твердого раствора, что в свою очередь необходимо при определении коэффициентов активности и коэффициентов сокристаллизации Zn и Hg в сфалерите. **Глава VI** содержит обсуждение результатов и геохимические приложения, которые

скорее следовало бы назвать геохимическими следствиями. Замечания к ней представлены ниже (№5).

Замечания.

1. В защищаемом положении 1 упущен важный момент, а именно, к какой температуре относятся эти данные. Согласно последнему обзору по растворимости Au в минералах-концентраторах (Таусон, Липко – Геология и геофизика, 2020, т.61, №12, с. 1619-1636), растворимость Au в сфалерите оценивается как 0.7 и 5 ppm в чистой и железистой разности минерала, соответственно (при $T=450-500^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ кбар). Это много ниже, чем по данным автора. К тому же, он сам указывает (п.6.1), что «для получения кристаллов сфалерита со значительной примесью Au ...необходимы высокотемпературные условия кристаллизации».

2. По мнению оппонента, I глава содержит много избыточной информации, которая в дальнейшем мало или вообще не используется. Это относится в частности к ряду элементов-примесей - Ag, Cu, Tl, Co, Ni, Ge, Pb, Bi, Sb, As, Sn, не применяемых в эксперименте и не упоминаемых в геохимических приложениях (кроме первых двух, рассматриваемых в связи с In). По-видимому, стоило также подробнее обсудить корреляционные связи In с Au в природном сфалерите, чтобы иметь основание для постановки задачи в этой системе.

3. Один момент в экспериментальной части вызывает сомнение. Градиент T был порядка 10 град/см. Печь горизонтальная, конвекционное перемешивание почти отсутствует. Нет гарантии, что это не вызывает метастабильную кристаллизацию и следовательно – метастабильную смесимость. Для решения этого вопроса необходимо проверить воспроизводимость опытов по пределу вхождения при разных grad T , как это делалось, например, в работе (Таусон и др. – Геохимия, 1977, №5. С.679-692) для системы ZnS-MnS. Успокаивает Рис.26, который показывает близкое соответствие результатов двух различных методов – газового транспорта и солевого расплава, по крайней мере, для условий повышенной фугитивности серы. Но заметим, что оба метода градиентные, так что воспроизводимость здесь – не доказательство стабильной смесимости. Вместе с тем, метастабильные соотношения (или фазовые отношения, определяемые дополнительными факторами равновесия), для природных систем часто не менее интересны, чем «глобально» стабильные состояния.

4. Система ZnS-HgS достаточно подробно изучена, автор убедительно показал это в главе II. Поэтому странно, что проведенные в работе более тонкие и оригинальные исследования твердых растворов в данной системе никак не увязаны с физическими

свойствами их кристаллов. Нередко проявляющаяся неаддитивность механических свойств твердых растворов, их упрочнение и аномалии в области средних составов, могут быть связаны с элементами упорядочения, кластерами и изменениями в конфигурации второй и более высоких координационных сфер. Этот вопрос имеет большое значение для сплавов, но в работе не представлены соответствующие зависимости, которые могли быть прокоррелированы с данными РАС.

5. В главе VI появляются некоторые интересные детали, не прозвучавшие в предыдущих главах, в частности, по сфалериту с примесями Ag и Cu и попытках определения в сфалерите Fe^{3+} . Непонятно, почему эти данные попали в главу обсуждения результатов, было бы логичнее рассмотреть их в главе 4, пусть и в качестве предварительных результатов.

6. Список литературы довольно непатриотично начинается с иностранных изданий. Есть повторы, когда дважды упоминается одна и та же работа в оригинале и переводном варианте (№№ 299 и 387).

В целом, работа достаточно хорошо продумана и явно написана самим диссертантом, со всеми минусами, свойственными еще не вполне опытному, но заинтересованному и хорошо образованному исследователю. Основные защищаемые положения достоверны и обоснованы. Сделанные по работе замечания носят дискуссионный или технический характер, и не умаляют значения полученных автором результатов и сделанных выводов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По мнению оппонента, диссертация соответствует требованиям положения о присуждении учёных степеней ВАК при Минобрнауки РФ, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Автор диссертации, Тонкачев Дмитрий Евгеньевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности «25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Таусон Владимир Львович. Доктор химических наук. Зав. лабораторией моделирования геохимических процессов, главный научный сотрудник ФГБУН Институт геохимии им.

А.П.Виноградова СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А

(3952)429967 vltauson@igc.irk.ru

20.01.2022 г.

Подпись Таусон В.Л.
ЗАВЕРЯЮ
Зав. канцелярией
ИГХ СО РАН



/В.Л.Таусон/