

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Тонкачеева Дмитрия Евгеньевича «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

Диссертационная работа Д. Е. Тонкачеева, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, посвящена экспериментальному изучению вопроса о вхождении примесей Au, Hg и некоторых других в структуру сфалерита, определению максимально возможных концентраций и структурных положений этих примесей. Хотя сфалерит и не является основным концентратом «невидимого» золота в рудах, тем не менее, в некоторых месторождениях в нем зафиксированы повышенные содержания золота. Этот факт представляет интерес как с точки зрения развития общих представлений об изоморфизме элементов-примесей в сфалерите, так и в практическом плане как дополнительный минерал-концентрат золота, который можно и нужно учитывать при выборе технологии переработки полиметаллических руд. Результаты, представленные в диссертации, представляют интерес с одной стороны для специалистов в области наук о Земле – минералогов, геохимиков, геологов, а также технологов-обогащителей, с другой стороны, в связи с использованием множества ценных свойств сульфида цинка в различных областях промышленности, для материаловедов, физиков, химиков и других. Этим определяется **актуальность** диссертации Дмитрия Евгеньевича Тонкачеева, которая является законченным исследованием и вносит весомый вклад в современные представления о формах нахождения золота, ртути, индия и других примесей в структуре сфалерита, его изоморфной емкости и т.д.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в научных журналах, индексируемых в реферируемых международных базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК Минобразования РФ и 11 работ, опубликованных в других изданиях, включая сборники и материалы конференций. Они также апробированы на большом количестве Всероссийских и Международных совещаний и конференций.

Автором получены новые данные, определяющие **новизну результатов** представленной диссертации. Наиболее важными из них являются:

- синтезированы гомогенные кристаллы сфалерита (в редких случаях с доменами вюртцитовой структуры) с Au и набором различных дополнительных микропримесей или без них;
- подтверждена возможность существования «невидимой» формы Au в сфалерите, установлена положительная корреляция повышенных содержаний Au с наличием примеси In (и, в меньшей степени, Fe), которая отмечается рядом исследователей и в природных сфалеритах (например, Иващенко, 2021), предложена схема гетеровалентного изоморфного замещения:  $Au^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ ;
- по экспериментальным данным установлена положительная корреляция между фугитивностью серы и содержанием Au в серии In-содержащих сфалеритов, которая ранее была отмечена и для природных образцов.

Интересным моментом является и тот факт, что сфалерит может сохранять золото в «невидимой» форме после закалки, в отличие от Au-содержащих Cu-Fe-сульфидов, охлаждение которых приводит к распаду твёрдого раствора с выделением самородного Au. Именно поэтому в природных сульфидных ассоциациях концентрация химически связанного «невидимого» золота в сфалерите может быть выше, чем концентрация Au, равномерно распределённого в матрице сосуществующих Cu-Fe-сульфидов: в сфалерит с доменами вюртцитовой структуры входит намного меньше золота, чем в однофазные кубические кристаллы. Возможно, что незначительные концентрации Au в природных сфалеритах обусловлены некоторой долей сульфида цинка в форме вюртцита.

Получены новые данные о форме нахождения и валентности ртути в структуре сфалерита и параметрах первых трёх координационных сфер вокруг атома Hg в серии образцов сульфидов сфалерит-метациннабаритового ряда.

Работа состоит из 6 глав, введения и заключения, ее общий объем составляет 140 страниц, кроме текста содержащих 14 таблиц, 39 иллюстраций и список литературы из 398 наименований.

**Во введении** формулируется актуальность темы диссертации, цели и задачи работы, ее новизна и практическая значимость, защищаемые положения, то есть присутствуют все необходимые разделы.

**Глава 1** представляет собой обзор литературы по природному сфалериту. В первом разделе приводятся сведения об объекте исследования – сфалерите, в том числе, его физических свойствах, кристаллической и электронной структурах, полиморфных модификациях, твёрдых растворах с участием ZnS. Рассмотрено происхождение сфалерита в природе, для формационных типов месторождений этого минерала приведены характерные наборы элементов-примесей. Во втором разделе дана исчерпывающая характеристика более 20 элементов, которые способны входить в структуру природного сфалерита. Основное внимание уделяется индию, как элементу, наиболее эффективно способствующему вхождению Au в сфалерит. Отмечается, что индий является высокотехнологичным металлом, подавляющее количество которого добывается из сфалерита. В главе показано значение сульфида цинка в промышленности и технике. Подчёркнуто, что знания о химическом составе и структурном положении примесей в кристаллической структуре ZnS важны не только геохимикам, но и физикам, технологам, обогатителям.

Обзор обстоятелен, весьма обширен и охватывает все аспекты строения, происхождения и практического применения сфалерита, хорошо структурирован. Современная и более ранняя литература по предмету анализируется в полной мере.

**Глава 2** содержит обзор преимущественно экспериментальных данных по изученным в работе системам. В некоторых случаях концентрации элементов-примесей, приведённые в опубликованных материалах, превышают максимально возможные значения, полученные по фазовым диаграммам экспериментальных систем. Автор предполагает, что в этом случае часть таких элементов-примесей образует собственные минеральные фазы в виде включений, которые далеко не всегда легко диагностируются лабораторными методами. В данном разделе приведены основные сведения о фазах и их соотношениях в системах, имеющих отношение к изученным кристаллам. Замечаний к главе нет.

**Глава 3** является методической. В ней подробно описываются методы синтеза кристаллов сфалерита, легированные различными примесями в сочетании с примесями Au и Hg, а также методы аналитических исследований полученных синтетических кристаллов. В работе для синтеза сфалерита автором были использованы методы газового транспорта и в солевом расплаве по ранее известным методикам. Приводятся данные по исходным веществам, исходным фазам, солевым системам, температурным условиям, продолжительности экспериментов и другим параметрам. Показано, что оба метода (метод газового транспорта и метод синтеза в солевом расплаве) могут быть использованы для получения Au-сфалерита, легированного различными примесями. Рассмотрены их достоинства и недостатки относительно задач, которые ставились при выполнении экспериментов.

В главе также приводятся сведения о методах исследования, использованных при выполнении работы – рентгеноспектральном микроанализе, рентгенофазовом анализе, ЛА-ИСП-МС, рентгеновской спектроскопии поглощения. По мнению автора, два последних метода являются достаточно новыми и малоизвестными (?) широким массам исследователей, поэтому он описал не только условия съёмки образцов, но и основы этих методов. Отметим, что эти методы не так уж и малоизвестны широким массам исследователей и весьма востребованы, поэтому раздел излишне подробно описан. Но это несущественное замечание.

**Глава 4** содержит результаты исследования, касающиеся особенностей вхождения Au в сфалерит. Исследования проведены детально, в первых экспериментах при вхождении в сфалерит Au и большого числа примесных компонентов получены высокие содержания золота, которые, возможно, являются близкими к максимально возможному для данных условий синтеза. Затем выполнена отдельная серия опытов по синтезу сфалерита с Au и разными индивидуальными примесями, позволившая автору установить содержания Au в сфалеритах с присутствием примесей – Fe и In, Fe и Cu, Fe и Mn, Se, Fe, и сделать важные выводы о том, что: 1) наличие всех

этих примесей способствует вхождению Au в сфалерит; 2) главной примесью, которая влияет на содержание Au в сфалерите, является In, второй по значению – Fe; 3) подтвердить факт влияния фугитивности серы на степень накопления Au в In-сфалерите; 4) установить гомогенное распределение In, Fe, Au во всех полученных кристаллах. И наконец, автором приведены доказательства изоморфного вхождения примесей In, Fe и Au в структуру сфалерита и предложена схема изоморфизма. Применение методов рентгеноспектрального микроанализа и ЛА-ИСП-МС для изучения состава синтезированных сфалеритов, содержания и распределения в них Au и других элементов-примесей вполне соответствуют поставленным задачам.

Эта глава является наиболее содержательной, на приведенных в ней результатах основаны два первых защищаемых положения. Общее замечание относится к температурным условиям, при которых проводился синтез сфалерита, т.к. они значительно превышают температурный интервал кристаллизации сфалерита в гидротермальных месторождениях.

В *Главе 5* приводятся результаты изучения химического состояния ртути в кристаллах Hg-сфалерит-метациннабаритового ряда по данным рентгеновской спектроскопии поглощения. В ней автор обстоятельно рассматривает проблемные моменты, существующие в современных представлениях о минералах Hg-сфалерит-метациннабаритового ряда, а именно, о форме вхождения Hg в сфалерит и ее валентности, изменении кристаллохимических параметров структуры сфалерита в результате вхождения Hg. Попытка решения этих вопросов и входила в задачи исследования. Синтезированные кристаллы сфалерит-метациннабаритового изоморфного ряда были изучены с помощью метода рентгеновской спектроскопии поглощения.

На основе интерпретации рентгеновских спектров поглощения синтетических кристаллов в EXAFS и XANES диапазоне, автором сделаны следующие важные выводы: 1) в структуре минералов сфалерит-метациннабаритового ряда Hg находится исключительно в изоморфной форме; 2) валентность ртути в сфалерите равна +2. Рентгеновские исследования кристаллов этой серии с разным содержанием Hg позволили рассчитать параметры элементарной ячейки Hg-сфалеритов и подтвердить еще раз вслед за предшественниками, что увеличение параметров ячейки происходит в полном соответствии с законом Вегарта.

*Глава 6* заключительная, и посвящена она обсуждению полученных результатов и их геохимическим приложениям. Наличие этой главы в диссертации, по-видимому, обусловлено тем, что в рамках специальности наук о Земле (25.00.09) автор претендует на степень кандидата в области химических наук. В ней на основе результатов, полученных при выполнении диссертации, в совокупности с дополнительными литературными сведениями, показаны возможные пути приложения данных изучения синтетических аналогов природных минералов, в данной работе – сфалерита, к реальным геологическим объектам с целью развития кристаллохимических и геохимических представлений об изоморфных замещениях элементов в этом минерале. Автор обсуждает температурные условия синтеза кристаллов сфалерита; присутствие и поведение Au, Cu, Ag и In в природных и синтетических кристаллах; некоторые особенности синтеза кристаллов ZnS, легированных примесями Au, Ag, Cu, а также существующие данные о структурном положении элементов подгруппы Cu в сфалерите; проблему наличия сфалеритовой и вюртцитовой компонент в природных и синтетических кристаллах; определение доли  $Fe^{3+}$  в кристаллической структуре сфалерита; результаты рентгеновской спектроскопии образцов сфалерит-метациннабаритового ряда. Кроме того, обращает внимание на то, что изучение свойств чистого и легированного примесями сульфида цинка, обладающего уникальными оптическими и электронными свойствами, связано с потенциальными возможностями широкого применения его синтетических кристаллов в промышленности.

Отметим, что диссертационная работа Д.Е. Тонкачеева написана грамотным литературным и профессиональным языком, практически лишена досадных опечаток и в этом плане также производит хорошее впечатление.

Тонкачев Дмитрий Евгеньевич продемонстрировал высокий профессиональный уровень и представил интересные результаты, имеющие как фундаментальное, так и практическое значение. Защищаемые положения полностью обоснованы представленным фактическим материалом и отражены в соответствующих публикациях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа «Геохимические аспекты вхождения Hg и Au в сфалерит» соответствует требованиям положения о присуждении ученых степеней ВАК при Минобрнауки РФ, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор Тонкачев Дмитрий Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Майорова Татьяна Петровна. Кандидат геолого-минералогических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории минералогии Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар. 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54  
Интернет сайт: <https://geo.komisc.ru>  
E-mail [mayorova@geo.komisc.ru](mailto:mayorova@geo.komisc.ru)  
Тел.: (8212)245167

11.02.2022

Майорова /Т. П. Майорова

