

**Отзыв на диссертационную работу Воронина Михаила Владимировича
«Определение термодинамических свойств фаз (минералов) в системах Ag-Se, Ag-Sb, Ag-Sb-S и Ag-Bi-S методом электродвижущих сил»**
(специальность 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертационная работа М.В. Воронина состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, насчитывающего 172 наименования, написана на 115 страницах, содержит 33 рисунка и 17 таблиц.

Работа направлена на определение термодинамических характеристик минералов в системах Ag-Se, Ag-Sb, Ag-Sb-S и Ag-Bi-S и нет необходимости останавливаться на актуальности и практической значимости подобных исследований; они – очевидны. Что же касается научной новизны, то она также очевидна: методом ЭДС получены термодинамические характеристики большого числа серебросодержащих минералов: дискразита, алларгентума, миаргирита, пираргирита, павонита и др.

Ни в диссертационной работе, ни в автореферате ничего не говорится об основных задачах исследования. Впрочем, они автоматически вытекают из сформулированной цели работы и можно констатировать об их полном решении. У оппонента нет сомнений в высокой оценке данной работы, тем не менее, во время ознакомления с ее текстом появился ряд замечаний, вопросов и предложений, перечисленных ниже.

Итак, начнем по порядку. Первое – название работы. Оппонент считает его несколько неудачным, поскольку двойная система Ag-Sb «автоматически» входит в состав тройной (Ag-Sb-S), также отраженной в названии диссертации. Второе – «Введение» (так называется этот раздел в тексте самой диссертации) или «Общая характеристика работы» (в автореферате), что, строго говоря, недопустимо, поскольку текст автореферата должен все-таки полностью соответствовать тексту самой диссертационной работы. С подачи оппонента, соискатель ввел перечень условных обозначений (к, сожалению, неполный) в автореферат, но при этом забыл вставить его в основной текст диссертации, что само по себе тоже не очень хорошо.

Дальше «пройдем» по главам работы соискателя.

Глава 1. Обзор литературных данных. Представляет собой обобщение экспериментальных данных по фазовым отношениям в бинарных (Sb-S, Bi-S,

Ag-S и Ag-Sb) и тройных (Ag-Sb-S и Ag-Bi-S) системах. Глава написана хорошим научным языком и содержит практически все, необходимые в дальнейшем сведения по интерметаллидам и сульфидам серебра, сурьмы и висмута, сульфоантимонитам и сульфовисмутитам серебра. Основные замечания к главе 1 сводятся к следующим:

- Почему не рассмотрены литературные данные для системы Ag-Se, заявленной в названии работы?

- Почему из списка минералов системы Ag-Bi-S «выпал» бенжаминит ($\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$), а для системы Ag-Sb-S – кубоаргирит (AgSbS_2)?

- Автор вполне законно использует для полиморфных модификаций запись минералов через слэш (/). Например, «акантит/аргентит», «пираргирит/пиростильпнит» (стр. 9). В этом случае запись «матильдит/шапбахит» неправомерна, поскольку по последним данным (Fleischer's Glossary of Mineral Species, 2014) шапбахит не является диморфом матильдита и его химическая формула – $\text{Ag}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.4}\text{S}$. Тройное соединение AgSbS_2 существует не в двух, как отмечает соискатель, а в трех полиморфных модификациях. Поэтому, следуя системе записи, принятой автором, при перечислении минералов следовало бы писать «миаргирит/баумстракит/кубоаргирит», а не «разбрасывать» эти минеральные фазы по разным абзацам и разным страницам работы (стр. 9, 25). Отметим, между прочим, что в названии минерала кубоаргирит участвует буква «о» («Минералогический словарь». Кривовичев, 2008), чего соискатель не учитывает (см. стр. 25).

- С точки зрения оппонента в главе 1 явно не хватает иллюстративного материала. Следовало бы привести пару треугольников Ag-Sb-S и Ag-Bi-S и на них нанести составы не только природных минералов, но также синтетических соединений, полученных различными авторами при экспериментальном изучении сульфоантимонитов и сульфовисмутитов серебра. Такая визуализация данных явно пошла бы на пользу, и обзор от этого только бы выиграл.

Эти и другие вопросы обсуждались с соискателем при ознакомлении оппонентом «первой версии» диссертационной работы. Многие замечания были учтены в окончательном варианте работы. Однако некоторые были исправлены формально и несколько небрежно. Этот факт оппонент отмечает с сожалением.

Совсем мелкие огрехи к главе 1, замеченные оппонентом:

- «ромбической» обычно бывает сингония, а не структура (стр. 11, 24);

- температура фазового перехода серы и температура её плавления в самом тексте работы (стр. 14) и на рис. 1.2 не совпадают;
- в табл. 1.1. полиморфные модификации серы (α - и β -) следует писать через дефис (-), как это сделано в тексте.
- несмотря на все усилия соискателя в тексте диссертации (и автореферата) все-таки остались англоязычные надписи на рисунках и графиках (стр. 29-32, 38-43) и слитное написание числового значения температуры и единиц её измерения, например, XXX°C вместо XXX °C (стр. 18, 29-33, 38-42).

В главе 2 достаточно детально обсуждаются теоретические основы ЭДС-метода, схема и устройство измерительной ячейки, сам процесс измерения ЭДС и обработка экспериментальных данных.

Главное замечание ко 2-й главе состоит в том, что автор не указывает в табл. 2.2 и 2.3 (стр. 64, 65) точность приводимых им значений термодинамических величин, хотя в начале заключительного раздела говорится, что коэффициенты в уравнениях и их погрешности определялись МНК и доверительный интервал составлял 2σ . Отсутствие численных значений ошибок не позволяет однозначно понять читателю, что означает фраза «определяемые параметры» несколько отличаются от данных, приводимых в литературе» (стр. 62).

Следующее замечание состоит в том, что названия подразделов Оглавления и текста основной работы между собой не совпадают:

Оглавление: 2.1. Теоретическое обоснование проводимых исследований.

Текст работы: 2.1. Теоретические основы ЭДС метода.

Оглавление: 2.3. Устройство ячейки.

Текст работы: Устройство ячейки и электродов.

Маленькие замечания и огрехи к главе 2:

- Значение константы Фарадея, используемое в работе: $F = 96485.34 \text{ Кл/моль}^{-1}$ отличается от приводимого в БЭСФ, 1999 ($F = 96486.56 \text{ Кл/моль}^{-1}$). Кто прав?
- Опять на рисунках появляются англоязычные надписи (стр. 55) и неправильное написание °C (стр. 56).
- Необходимо единообразие в написании единиц измерения термодинамических величин. Например: Дж/моль⁻¹·К⁻¹ (стр. 62) vs. Дж·К⁻¹·моль⁻¹ (стр. 64).

Последующие три главы (система Ag-Sb, система Ag-Sb-S и система Ag-Bi-S) построены сходным образом: сначала описывается подготовка и проведение эксперимента, далее — фазовые реакции и гальванические ячейки, и в заключение — результаты и обсуждения. В конце каждой главы приведены

таблицы, в которых сопоставлены значения термодинамических параметров (и ошибок их определения), полученных соискателем, с данными других исследователей. К сожалению, достойного анализа причины в разногласиях авторских данных с литературными нет.

К маленьким огрехам в этих главах можно отнести:

- название табл. 4.2, вероятно следует читать как стандартные термодинамические функции фаз в тройной системе...

Глава 6. Геологическое приложение – самая короткая глава работы. Вместе с двумя таблицами и двумя рисунками она занимает объём всего лишь 4 листа формата А4. Следуя за своими предшественниками, соискатель предлагает использовать полученные им термодинамические данные для оценки температур образования сульфидно-сульфосолевых минеральных парагенезисов. Соискатель высказывает предположение о возможности оценки летучести серы и окислительно-восстановительных условий среды минералообразования при комплексном изучении руд современными методами минераграфического анализа, термо- и барометрии и геохимии стабильных изотопов. К сожалению, всё это общие слова. Однако не следует забывать, что рассматриваемая работа защищается диссертантом на соискание ученой степени кандидата химических наук. И, вероятно, было бы неправильным предъявлять к автору и его работе требования, которые предъявляются к соискателям (и их работам) на ученую степень кандидата геолого-минералогических наук. Поэтому содержание главы 6 и форма изложения в ней материала, с точки зрения оппонента, следует всё-таки признать удовлетворительной.

Теперь, о защищаемых положениях.

1-е защищаемое положение действительно подтверждает, показывает и доказывает, что ЭДС-метод может получить дальнейшее развитие при использовании гальванических ячеек с растворами солей в глицерине в качестве электролита.

2-е и 3-е защищаемые положения близки по сути (и, возможно, их следовало бы объединить). В твердотельных гальванических ячейках методом ЭДС могут быть получены (и получены) термодинамические параметры для фаз в двойных (Ag-Sb) и тройных (Ag-Sb-S и Ag-Bi-S) системах. Этот тезис однозначно применим к дискразиту, алларгентуму, миаргириту, пираргириту, пиростильпниту, павониту и матильдиту. Термодинамические данные для этих

минералов (входящих в состав комплексных серебряных руд) защищаемы и вполне конкурентоспособны.

4-е защищаемое положение. Никто не отважится оспорить, что экспериментальные данные, полученные соискателем, не расширяют термодинамическую базу данных, широко используемую при теоретическом моделировании процессов минералогенеза и механизмов образования сульфидных и сульфидно-сульфосолевых месторождений серебра и сопутствующих компонентов. Это положение также защищено.

Несмотря на все высказанные замечания (большая часть которых носит характер пожеланий), следует признать, что работа выполнена на высоком профессиональном уровне и полностью соответствует паспорту специальности 25.00.09 – «Геохимия и геохимические методы поисков полезных ископаемых». По своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования представленная работа соответствует паспорту специальности в п.9: «Экспериментальные физико-химические исследования законов образования минеральных фаз и распределения химических элементов и изотопов между ними, а также между минеральными фазами и минералообразующей средой».

Исходя из всего вышесказанного, можно однозначно заключить, что соискатель, Воронин Михаил Владимирович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук.

Текст автореферата соответствует тексту диссертационной работы.

Доктор геол.-мин. наук
профессор каф. минералогии МГУ
Ульянов А.А.

29 апреля 2014 г.
г. Москва_

