

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Воронина Михаила Владимировича на тему «Определение термодинамических свойств фаз (минералов) в системах Ag – Se, Ag – Sb, Ag – Sb – S и Ag – Bi – S методом электродвижущих сил», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.09 – «геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Актуальность темы.

Все большее экономическое значение в настоящее время приобретает разработка комплексных месторождений руд различных металлов. По особенностям вещественного состава руд и промышленной их значимости представляют интерес серебросодержащие руды.

Для понимания условий формирования месторождений необходимо знание физико-химических параметров образования минералов, поэтому изучение термодинамики соединений серебра может внести определенный вклад в понимание генезиса серебряных и серебросодержащих месторождений, среди которых наиболее перспективны сульфиды и сульфосоли серебра, которые наряду с самородным серебром присутствуют в серебряных рудах.

Цель работы. Целью работы явилось получение новых экспериментальных данных по термодинамическим свойствам минералов серебра. Объектом исследования термодинамических свойств автором выбраны двойные (Ag-Se и Ag-Sb) и тройные (Ag-Sb-S и Ag-Bi-S) соединения серебра.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 7 статей (из них 4 из списка ВАК) и 11 тезисов докладов. Статья автора в *Economic Geology* завоевала 3-е место в конкурсе научных работ молодых ученых, проведенного Российским минералогическим обществом в 2013 году [Voronin M.V., Osadchii E.G. Thermodynamic properties of silver and bismuth sulfosalt minerals, pavonite, AgBi_3S_5 , and matildite, AgBiS_2 , and implications for ore deposits // *Economic Geology*, 2013, V. 108, Is. 5, pp. 1203–1210].

Структура и объем диссертации,

Диссертационная работа общим объемом 115 страниц состоит из введения, 6 глав и заключения, содержит 17 таблиц, 33 рисунка. Список литературы включает 172 наименования.

Глава 1 содержит литературные данные по изучению фаз и фазовых отношений в тройных (Ag-Bi-S и Ag-Sb-S) и краевых бинарных системах. Обзор проведен тщательно и критично, с сопоставлением данных разных авторов и выяснением причин их расхождений.

Глава 2 содержит описание методики измерений ЭДС в гальванических ячейках с указанием на ее достоинства и недостатки (по Ормонту, 1969); приводятся теоретические основы ЭДС-метода, анализируется зависимость E от температуры, обсуждаются условия обратимости системы. В этой главе приводятся также схемы измерительных ячеек, используемых в данной работе, как твердотельной, так и жидкостной (раствор Ag^+ -солей в глицерине), устройство электродов, методы обработки экспериментальных данных.

Глава 3 посвящена изучению бинарной системы Ag-Sb . Здесь детально описаны фазовые реакции на противоположных электродах и выводится суммарный потенциалобразующий процесс в электрохимической ячейке. С использованием вспомогательных и литературных данных рассчитаны стандартные термодинамические свойства антимонидов серебра (Ag_3Sb и Ag_6Sb - интерметаллиды). Зависимость E - T – линейная.

Глава 4 содержит результаты изучения тройной системы Ag-Sb-S. Особенностью этой системы явилось наличие фазовых переходов в соединениях AgSbS_2 и Ag_3SbS_3 . Используя вспомогательные и литературные данные по фазовым переходам, автор вычислил стандартные термодинамические функции тройных фаз в исследуемой системе. Экспериментальная зависимость E-T также линейна.

Глава 5 содержит результаты изучения тройной системы Ag-Bi-S.

Учитывая относительно низкие температуры плавления серы и висмута, ЭДС-измерения в этой системе проводились с использованием RbAg_4I_5 в качестве твердого электролита.

Результаты измерений представлены в виде линейных зависимостей ЭДС (E , мВ) от температуры при условии, что $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю.

Из полученных зависимостей $E(T)$ рассчитаны стандартные термодинамические функции тройных фаз (AgBiS_2 и AgBi_3S_5), в пределах экспериментальной погрешности совпадающие с калориметрическими (Bryndzia, Kleppa, 1988b).

Глава 6 «Геологическое приложение» содержит сводные данные по температурным зависимостям свободной энергии Гиббса образования соединений из элементов и реакций сульфидизации с участием висмутовых и сурьмяных сульфосолей серебра, полученные в данной работе. Показаны области устойчивости в исследованных тройных системах, определяемые температурной зависимостью летучести серы.

Научная новизна.

В работе представлены новые экспериментальные данные по определению термодинамических свойств сульфидных равновесий и фаз в серебросодержащих минеральных системах, полученные с помощью метода измерения электродвижущих сил (ЭДС-метод) в системах Ag-Se, Ag-Sb, Ag-Sb-S и Ag-Bi-S. В результате расширена термодинамическая база данных для физико-химического анализа сульфидных серебросодержащих парагенезисов с участием сульфосолей серебра-сурьмы и серебра-висмута.

Использованный в данной работе метод электродвижущих сил (ЭДС-метод) является прямым методом определения *in situ* свободных энергий реакций. В твердотельных гальванических ячейках методом ЭДС в широком интервале температур получены термодинамические параметры ($\Delta_r G^\circ_T$, $\Delta_r S^\circ_T$, $\Delta_r H^\circ_T$) реакций в системах Ag-Sb-S и Ag-Bi-S. Проведен тщательный сравнительный анализ экспериментальных данных с расчетными и литературными данными. Высокая тщательность эксперимента, контроль за достижением равновесия, многократное повторение измерений на воспроизводимости позволили автору рекомендовать ряд термодинамических параметров реакций в исследуемых системах в качестве табличных.

Наряду с исследованием термодинамических свойств на полностью твердотельных гальванических ячейках, метод ЭДС был расширен на использование гальванических ячеек с жидким электролитом - растворами серебросодержащих солей в глицерине. Измерения показали полную идентичность результатов с полученными на ячейках с твердым серебропроводящим электролитом.

Практическая значимость.

Изучение термодинамических свойств важно для понимания геохимии, переноса и отложения рудного вещества. Полученные результаты могут быть использованы для реконструкции условий рудообразования и разработки металлургических процессов извлечения металлов из руд. Таким образом, полученные результаты вносят вклад в разрабатываемые генетические модели формирования серебряных и серебросодержащих месторождений.

Рассмотренные в данной работе методологические особенности проведения экспериментов с различными электролитами, приведенное термодинамическое обоснование и теоретические варианты ЭДС-ячеек могут быть использованы для дальнейшего развития экспериментальных методов изучения термодинамических свойств веществ и твердофазных равновесий.

Замечания:

1. Для улучшения электрического контакта в гальванических ячейках со стороны образца в системе Ag-Bi-S добавлялся порошок твердого электролита RbAg_4I_5 , и эту тонкодисперсную смесь автор называет «распределенным электролитом» (С. 87). Исследуемый образец может содержать какую-то долю электролита, но это будет «распределенный электрод».

2. На с. 92 автор пишет: «В ячейках, подобных (E5) и (A5), системой сравнения (отрицательный электрод) служит смесь фаз с большим химическим потенциалом серебра. Однако в ячейке (A5) системой сравнения служит металлическое серебро (С. 90):



3. При описании методик работы с серебропроводящими твердыми электролитами (AgCl , AgI , RbAg_4I_5), используемыми при создании гальванических ячеек, в тексте диссертации не отмечается соблюдение условий защиты от освещения, которое приводит к разложению электролита с выделением коллоидного серебра.

4. В тексте диссертации при описании создания гальванической ячейки указывается (например, на с. 88), что инертные графитовые электроды изготавливались из стержня прессованного спектрально чистого графита, плоские рабочие поверхности которого для улучшения электрических контактов полировались, по словам автора, до зеркального блеска. До зеркального блеска можно отполировать стержни из стеклоуглерода, а на поверхностях из прессованного графита полировкой можно достичь лишь уменьшения степени шероховатости.

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не влияют на результаты диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа М.В. Воронина «Определение термодинамических свойств фаз (минералов) в системах Ag – Se, Ag – Sb, Ag

– Sb – S и Ag – Bi – S методом электродвижущих сил» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной под руководством доктора химических наук Осадчего Евгения Григорьевича (ИЭМ РАН)

Содержание диссертации полностью соответствует указанной специальности: 25.00.09 – «геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Выводы.

Диссертация Воронина Михаила Владимировича выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной и вносит вклад в расширение термодинамической базы данных, направленной на построение количественных моделей халькогенидного рудообразования и разработки технологий извлечения полезных компонентов, относящихся к области знаний – «Науки о Земле».

Диссертационная работа соответствует критериям, установленными пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.) для ученой степени кандидата наук, а ее автор Воронин М.В. достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, с.н.с.,
главный научный сотрудник Института
проблем химической физики РАН

Н.Г. Букун

Подпись Н.Г. Букуна удовлетворяет
Ученый секретарь ИПХФ РАН



15.11.2014