



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Российского государственного
геологоразведочного университета
имени Серго Орджоникидзе,
д.э.н. Лисов В.И.

_____ 2014г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный геологоразведочный университет им.С.Орджоникидзе» - на диссертационную работу М.В.Воронина «Определение термодинамических свойств фаз (минералов) в системах Ag-Se, Ag-Sb, Ag-Sb-S и Ag-Bi-S методом электродвижущих сил», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Актуальность темы диссертационной работы

Актуальность исследований определяется в первую очередь тем, что, в настоящее время, значительная часть мировой добычи серебра производится попутно – по некоторым оценкам от 2/3 до 4/5 первичного серебра добывается из комплексных серебросодержащих месторождений различного генезиса со сложным минеральным составом. Для понимания условий формирования месторождений необходимо знание физико-химических параметров образования минералов (соединений) и фазовых отношений, поэтому изучение термодинамики соединений серебра может внести вклад в понимание генезиса серебряных и серебросодержащих месторождений. Технологический передел сложных руд также не обходится без использования физико-химических, в том числе, термодинамических характеристик соединений, участвующих в переделе. По данным Международной минералогической ассоциации на начало 2014 года известно свыше 150 минералов серебра. Вместе с тем термодинамические свойства минералов серебра охарактеризованы недостаточно. Отсутствие термодинамических данных для широкого круга рудных минералов затрудняет или делает невозможным точный физико-химический анализ условий рудообразования, определение форм переноса и процессов отложения металлов в минералообразующих процессах.

Научная новизна

В работе представлены новые экспериментальные результаты определения термодинамических свойств серебросодержащих минералов, полученные с помощью метода измерения электродвижущих сил (ЭДС-метод), в системах Ag-Se, Ag-Sb, Ag-Sb-S и Ag-Bi-S.

Структура и содержание работы

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

Во **введении** обосновывается выбор объекта и предмета исследования, актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, формулируются цели и задачи исследования.

Первая глава диссертационной работы содержит достаточно полный литературный обзор по фазам и фазовым отношениям в тройных (Ag-Sb-S, Ag-Bi-S) и крайних бинарных (Ag-Sb, Ag-Bi, Ag-S, Sb-S и Bi-S) системах. К недостаткам можно отнести отсутствие подробной информации о нахождении минералов указанных систем в природе и наблюдаемым парагенетическим ассоциациям с участием изученных минералов.

Во **второй главе** на примере определения термодинамических свойств селенида серебра (науманнит) показаны теоретические основы метода электродвижущих сил. В этой главе также детально описана методология и техника определения термодинамических констант исследуемых химических реакций. На примере реакции образования науманнита из элементов рассматривается возможность применения гальванических ячеек с твердыми и жидкими электролитами с катионной проводимостью для решения задач нахождения термодинамических свойств в серебросодержащих системах. Для селенида серебра приводятся собственные термодинамические величины, и многочисленные литературные данные по термодинамическим величинам, определенным методом электродвижущих сил с различными электролитами, но вместе с тем не обсуждаются возможные причины расхождения полученных величин.

Третья, четвертая и пятая главы построены в общем ключе и представляют собой результаты определения термодинамических свойств минералов – энергии Гиббса, энтропии и энтальпии в соответствующих серебросодержащих системах: дискразит (Ag_3Sb), алларгентум (Ag_6Sb) в системе Ag-Sb; миаргирит (AgSbS_2), пираргирит/пиростильпнит (Ag_3SbS_3) в системе Ag-Sb-S и павонит (AgBi_3S_5), матильдит (AgBiS_2) в системе Ag-Bi-S. Приведены фазовые реакции в гальванических ячейках и температурные зависимости ЭДС для семи реакций. Для каждой системы и минерала приводится исчерпывающая информация по литературным и собственным термодинамическим данным, а также рекомендованным величинам. Общим недостатком данных глав необходимо указать отсутствие обоснованного выбора вспомогательных термодинамических величин для используемых в расчетах соединений (Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , Ag_2S), хотя эта большая самостоятельная работа, не относящаяся напрямую к теме диссертационной работы. Кроме того слабо проработаны критерии выбора рекомендованных величин.

В **шестой главе** в краткой форме приведено применение полученных результатов для расчета летучести серы в равновесиях, с участием изученных в работе минералов.

Вместе с тем не приводится распространение произведенных расчетов на природные условия.

Четыре защищаемых положения раскрыты и корректно обоснованы диссертантом в главах 3-5.

Связь диссертационной работы с планами соответствующих отраслей науки и производства.

Свободная энергия Гиббса, энтропия и энтальпия интерметаллидов и сульфосолей серебра-висмута и серебра-сурьмы являются фундаментальными параметрами для физико-химического анализа их парагенезисов, форм переноса и процессов рудообразования и, как следствие, построения обобщенных генетических моделей образования сульфидных рудных месторождений. Термодинамические данные также необходимы для разработки технологических процессов извлечения металлов (серебра, сурьмы и висмута) из комплексных руд сложного минерального состава.

Значимость результатов для науки и производства

В диссертационной работе рассматривается фундаментальная проблема генезиса гидротермального оруденения. Результаты связаны с количественным определением генетических особенностей и условий образования месторождений стратегических видов минерального сырья, а также с экспериментальными исследованиями физико-химических параметров геологических процессов и термодинамики природных систем.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

В диссертационной работе показаны методологические возможности использования различных типов электролитов для изучения халькогенидных равновесий, которые можно использовать для определения термодинамических свойств многих других сложных сульфидных минералов и сульфосолей.

Заключение о соответствии работы требованиям ВАК и общая оценка работы

По своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования диссертационная работа соответствует паспорту специальности 25.00.09 – “Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых” 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 (силикатными и другими расплавами, водными и другими флюидными фазами)”.

В целом диссертационная работа М.В. Воронина является законченным научным исследованием, в котором намечены подходы к решению фундаментальной научной проблемы генезиса серебряных и серебросодержащих месторождений. Положения, вынесенные автором на защиту, представляются надежно и убедительно доказанными. Основные материалы диссертационной работы опубликованы в научной печати, а

содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. Сделанные по ходу отзыва замечания ни в коей мере не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. На основании всего этого считаем, что 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» соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук.

Заведующий кафедрой минералогии, геохимии и
петрографии Российского государственного
геологоразведочного университета им.С.Орджоникидзе,
кандидат геолого-минералогических наук



Л.Н.Липчанская

Профессор кафедры минералогии, геохимии и
петрографии Российского государственного
геологоразведочного университета им.С.Орджоникидзе,
доктор геолого-минералогических наук



А.М.Портнов

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании кафедры минералогии, геохимии и петрографии (Протокол № 4 от 24 апреля 2014г.)

*отзывает Липчанская Л.Н. и Портнов А.М. заверено.
Ведущий специалист по кадрам Вадим Александрович*

