



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИГЕМ РАН)**

119017 Москва, Старомонетный пер., 35, тел. (495) 951-45-79 (канц.), факс (495) 951-15-87, E-mail: director@igem.ru,
ИНН 7706042076, КПП 770601001, Расчётный счёт № 40501810845252000079 в УФК по г. Москве, БИК 044525000, ГУ Банка
России по ЦФО, Лицевой счёт № 20736Ц85500, ОГРН 1027739282812, ОКТМО 45384000, ОКВЭД 72.19, ОКПО 02699576

№ 13104

На №

ОТЗЫВ официального оппонента

**на диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-
минералогических наук**

Тарнопольской Марии Евгеньевны

**на тему: «Экспериментальное исследование устойчивости фторидных
комплексов в гидротермальных растворах»**

**по специальности 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых»**

Диссертация Тарнопольской М.Е. посвящена исследованию устойчивости фторидных комплексов галлия, бора, железа, циркония и гафния в гидротермальных растворах при температурах от 85 до 255 °С. Помимо устойчивости фторидных комплексов этих элементов, определена устойчивость гидроксокомплекса галлия и хлоридных комплексов этого элемента. Определение констант устойчивости компонентов гидротермальных растворов является важнейшей задачей геохимии гидротермальных систем, поскольку позволяет получать информацию о составе гидротермальных растворов, растворимости рудных минералов и параметрах рудообразования. Фторид-ион – важнейший компонент гидротермальных растворов, образующий устойчивые комплексы с высокозарядными ионами (High field strength elements, HFSE) и рядом других элементов. В частности, образованием фторидных комплексов объясняют подвижность Zr и Hf при параметрах

флюидно-магматического взаимодействия. Этим обусловлена **актуальность исследования**.

Диссертация Тарнопольской М.Е. представляет собой рукопись, изложенную на 105 страницах печатного текста. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы из 75 наименований. В Главе 1 приводится обзор данных по содержанию и формам нахождения фтора в природных системах. Перечислены основные минералы фтора, рассмотрены схемы изоморфизма во фторсодержащих минералах. Вторая часть главы посвящена обзору литературных данных по определению устойчивости фторидных комплексов рассматриваемых элементов - В, F, Ga, Zr, Hf.

Глава 2 посвящена описанию экспериментальных методик и метода обработки экспериментальных данных. В первой части главы рассмотрен прямой метод растворимости, который был использован при изучении хлоридного комплексообразования Ga. Для определения содержания Ga в экспериментальных растворах автор освоил и успешно применил колориметрический метод определения этого элемента с галлионом. Отмечу, что освоение методов аналитической химии очень важно для экспериментатора, работающего в области геохимии гидротермальных систем. Диссертант эту задачу решил успешно и в полном объёме. Вторая часть главы посвящена описанию и обоснованию предложенной диссертантом методики изучения фторидного комплексообразования. Методика основана на росте растворимости кальцита (концентрации иона кальция) при снижении концентрации свободного фторид-иона, обусловленном введением в систему комплексообразователя. Этот оригинальный метод позволил диссертанту получить новые данные по устойчивости фторидных комплексов ряда геологически важных элементов, включая критические металлы – цирконий и гафний. Следует подчеркнуть, что разработанный автором метод определения

констант устойчивости фторидных комплексов может быть успешно применён и для исследования комплексообразования в других системах. Этим обусловлена **высокая научная значимость и новизна работы**. В третьей части главы рассмотрен метод обработки экспериментальных данных с использованием программы OptimA и пакета программ для термодинамических расчётов HCh.

В Главе 3 приводятся результаты экспериментальной работы и обсуждение полученных данных. Приводятся таблицы экспериментальных данных, включающих значения концентраций кальция в равновесии с флюоритом при заданной концентрации комплексообразователя при разных температурах. Даны определённые автором значения констант устойчивости гидроксокомплекса галлия, хлоридных и фторидных комплексов галлия, гидроксофторидного комплекса бора, фторидного комплекса железа, фторидных комплексов циркония и гафния. Каждый раздел включает таблицу значений констант устойчивости и свободной энергии Гиббса для этих комплексов, рассчитанных путём обработки экспериментальных данных. Приводятся параметры электростатической модели Рыженко, которые позволяют рассчитывать значения констант устойчивости комплексов в широком диапазоне температур и давлений, включая экстраполяцию на сверхкритические *PT*-параметры. **Достоверность и надёжность** полученных диссертантом термодинамических данных определены высоким качеством и надёжностью экспериментальных данных и не вызывают сомнений. В каждом разделе полученные данные сравниваются с литературными.

В Главе 4 полученные диссертантом данные использованы для анализа равновесий в природных системах. В первом разделе диссертант приводит данные ещё одного эксперимента, в котором растворимость флюорита измерена автором в термальных водах Мутновского вулкана (Камчатка), причём реакционные сосуды в ходе эксперимента помещались

непосредственно в источник. Измеренная растворимость флюорита оказалась весьма близкой к рассчитанной по термодинамическим данным. С использованием полученных диссертантом констант определены формы нахождения металлов и фтора в термальных водах вулкана при разных концентрациях фтора. Второй раздел главы посвящён анализу растворимости циркона в равновесии с гранитом при разных температурах. Автором установлена доминирующая роль комплекса ZrF_6^{2-} во фторсодержащей системе при температуре выше 300-400 °С, которая обуславливает высокую растворимость циркона. В третьем разделе главы выполнен расчёт форм нахождения бора, железа, галлия, циркония и гафния в гидротермальном флюиде, равновесном с гранитом грейзенового вольфрамитового месторождения Спокойнинское (Забайкалье). Установлена ведущая роль фторидных комплексов циркония и гафния в переносе этих элементов.

В последнем разделе диссертации – заключении сформулированы основные выводы работы. Все сделанные диссертантом **выводы обоснованы фактическим материалом** – экспериментальными данными и результатами их обработки, которые приводятся в тексте диссертации.

По тексту диссертации можно сформулировать следующие замечания и вопросы:

1) В Главе 1 хотелось бы увидеть таблицу с концентрацией фтора в природных водах и гидротермальных флюидах, и с содержанием этого элемента в основных типах горных пород. Обзор литературы (Раздел 1.2 «Изученность фторидных комплексов») следовало начать с основного компонента системы – фтористоводородной кислоты HF. Тем более что диссертант определил константу её диссоциации. Это отвечало бы общему названию темы диссертации.

2) В Главе 2 следовало привести уравнение Рыженко, которое использовалось при анализе экспериментальных данных, и дать метод расчёта

параметров уравнения. Частично это сделано в разделе, посвящённом хлоридным комплексам галлия, однако это уравнение использовалось для всех систем и его следовало бы поместить в общую методическую часть.

3) В таблице значений термодинамических свойств базовых частиц 2.3.1. для Ga^{3+} , Zr^{4+} и Hf^{4+} приводится ссылка на базу данных Unitherm. Я не нашёл там этих частиц.

4) Для удобства пользователей по результатам исследования каждой системы хотелось бы увидеть таблицу со значениями констант устойчивости, рассчитанных по уравнению Рыженко для широкой области PT -параметров (например, 25-500 °C, $P_{\text{нас}}$ – 2 кбар), и значения свободной энергии Гиббса изученных комплексов для этих параметров.

5) Экспериментальные данные по растворимости хлоридных комплексов галлия представлены только в графическом виде. Хотелось бы увидеть таблицы.

6) В обзоре литературы по комплексообразованию циркония отсутствует ссылка на основной обзор по этой теме - *Brown P.L., Curty E., Grambow B. Chemical Thermodynamics of Zirconium. Nuclear Energy Agency, Elsevier, 2005. 512p*, а также на ряд экспериментальных работ, на которые ссылаются авторы этого обзора. При расчёте параметров уравнения Рыженко для комплекса ZrF_6^{2-} при стандартных условиях (25 °C, 1 бар) использованы данные Noren (1967). Как следует из рисунка 3.5.4, величина pK диссоциации комплекса близка к 27. В обзоре Brown et al. (2005) приводится величина 38.110 ± 0.430 . Чем обусловлена такая разница? Исследование Noren (1967) выполнено для ионной силы 4М. Как выполнялась экстраполяция на условия бесконечно разбавленного раствора?

7) Согласно данным, полученным диссертантом, вклад комплекса ZrF_6^{2-} в растворимость минералов циркония растёт по мере роста температуры. Удаётся ли описать комплексом ZrF_6^{2-} данные Migdisov et al. (2011) по

растворимости бадделеита в растворах HF при 400 °С, 700 бар? В работе Migdisov et al. (2011) эти данные описаны с использованием нейтральных гидроксофторидных комплексов.

Приведенные замечания и вопросы носят редакционный и рекомендательный характер, они не затрагивают существа работы и не умаляют значимости диссертационного исследования. По содержанию, объему диссертационной работы, её научной новизне, актуальности и практической значимости диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (по геолого-минералогическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Тарнопольская Мария Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидат геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

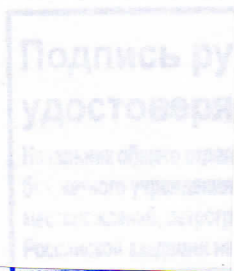
Официальный оппонент:

кандидат геолого-минералогических наук,

Вед. научный сотрудник лаборатории геохимии ИГЕМ РАН

Тагиров Борис Робертович

13.05.2019



Контактные данные:

тел.: 8(916)0158719, e-mail: boris1t@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

04.00.02 – геохимия

Адрес места работы:

119017, Российская Федерация г. Москва, Старомонетный пер., д. 35,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук (ИГЕМ РАН), лаборатория геохимии, Тел.: 8-499-
230-82-31; e-mail: tagir@igem.ru