

Отзыв официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук **Осадчего Валентина Олеговича**  
на тему: «Термодинамические и физические свойства твердого раствора  
сфалерита» по специальности 25.00.09 – «геохимия, геохимические методы  
поисков полезных ископаемых».

В геологии существует множество задач, для разрешения которых требуется применение комплекса термических и термодинамических исследований с целью получения надежных сведений о минералах, их взаимодействиях между собой, выявление факторов концентрирования и рассеивания полезных компонентов и др. Сфалерит является одним из наиболее распространенных минералов в сульфидных месторождениях гидротермального генезиса и главным источником металлического цинка. Природный сфалерит практически всегда твердый раствор замещения, основным замещающим компонентом которого является железо. Несмотря на то, что сфалериты исследуются давно, не существует надежных данных для построения модели твердого раствора  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$  при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$ . Экстраполяция высокотемпературных моделей в низкотемпературную область дает неудовлетворительные результаты. В связи с этим задача, поставленная в настоящей диссертации, связанная с изучением термодинамических свойств твердого раствора сфалерита  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$  при  $150\text{--}300^\circ\text{C}$  и создания низкотемпературной модели является **актуальной**.

Диссертация написана не совсем в привычном виде: текст работы состоит из введения, трех экспериментальных глав, заключения с выводами, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 114 страниц, включает в себя 43 рисунка, 9 таблиц и 7 приложений. Список литературы составляет 134 наименования.

Во введении указаны цель и задачи настоящей работы, обоснована актуальность выбранной темы и представлена новизна в защищаемых положениях. В подробном литературном обзоре представлены сведения об особенностях кристаллизации в двойных и тройных системах, изучения

процессов роста кристаллов сфалерита и существующие на данный момент сведения о термодинамических свойствах, как индивидуальных веществ, так и твердых растворов сфалерита.

В первой экспериментальной главе представлены результаты экспериментов по получению исходных индивидуальных ZnS и FeS, а также твердых растворов сфалеритов методами газо-транспортных реакций и синтезе в расплаве солей. Приведены зависимости параметров элементарной ячейки от состава сфалерита и произведены измерения коэффициентов термического расширения и микротвердости.

Основное место в экспериментальной части отведено исследованию термодинамических свойств сфалерита и твердого раствора сфалерита (Zn,Fe)S. Для получения термодинамических данных были использованы методы адиабатической и релаксационной калориметрии для определения теплоемкости, а также метод ЭДС, позволяющий определять энергию Гиббса. Все получаемые значения тщательно проверялись и результаты измерений разными методами сравались как между собой, так и с известными литературными данными. Были рассчитаны величины Энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования.

В завершении диссертации автор обобщает полученные результаты в виде заключения, в котором присутствует рекомендация для дальнейшего использования примененных в работе подходов и представленной модели твердого раствора при низкой температуре.

Соискателем проведена большая работа по синтезу соединений и твердых растворов (более 200 экспериментов). Установлены особенности формирования твердых растворов сфалеритов, выявлены концентрационные области, в которых возможно появление примесных фаз. Для 4 представленных в работе составов (Zn,Fe)S были проведен комплекс термодинамических исследований, что позволило впервые описать термодинамические свойства в температурном диапазоне 150-300°C.

Предложенная методика может быть применена для создания термодинамических моделей других сульфидных систем.

В целом, можно сказать, что работа представляет собой законченное исследование, в котором была поставлена четкая цель и получен соответствующий результат. Работа вносит существенный вклад в изучение синтеза кристаллов твердого раствора сфалеритов и определению термодинамических свойств сульфидных систем, а методика создания термодинамической модели применена для этих систем **впервые**. Выводы работы в достаточной степени **обоснованы** и подкреплены обширным экспериментальным материалом. **Достоверность** получаемых результатов подтверждается использованием современных приборов и применением надежных расчетных методов, позволяющих получать термодинамические данные с высокой точностью.

По представленной диссертации можно сделать ряд замечаний:

1. На некоторых рисунках (например 2.3) представлено большое количество экспериментальных значений, но они обозначены слишком мелкими знаками и практически без цветовой гаммы, что существенно затрудняет восприятие.
2. Большой объем синтетического эксперимента не слишком полно представлен в диссертации и понять, какое точное количество составов твердых растворов составов, полученных в настоящей работе затруднительно.
3. В работе подробно описана методика определения энергии Гиббса методом ЭДС, однако методика измерения теплоемкости методом релаксационной калориметрии (PPMS) рассматривается поверхностно. Отклонение от общепринятой методики может препятствовать публикации термодинамических данных, полученных с помощью данного метода.
4. В работе не хватает результирующей таблицы с рекомендуемыми автором термодинамическими величинами,

которые можно в дальнейшем использовать для моделирования геологических процессов.

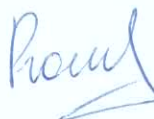
5. В работе присутствует ряд неточностей и опечаток.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и на ее значимость для термодинамического исследования сульфидных систем. 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», 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 Осадчий Валентин Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – «геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории термического анализа и калориметрии  
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им Н.С.Курнакова» РАН  
Рюмин Михаил Александрович



03.12.2018

Контактные данные:

Телефон: 8(926) 167-39-61, E-mail: Ryumin@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.01 – неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г.Москва, Ленинский проспект, д.31.

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им Н.С.Курнакова» РАН  
лаборатория термического анализа и калориметрии

Телефон: 8(495)633-85-48, e-mail: info@igic.ras.ru