

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Котельниковой Елены Николаевны на диссертацию **Яковенко Оксаны Сергеевны** на тему: «Термодинамика и физико-химические условия образования природных селенитов никеля и кобальта», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности  
25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Если наберём в поисковой строке интернета слово «селениты», то узнаем, что «селениты это разумные обитатели Луны в древних легендах», если наберём два слова «селениты минералы», то поймём, что селениты это «одна из морфологических разновидностей гипса», а вот, если наберём два других слова «термодинамика селенитов», то неизбежно столкнёмся с серией публикаций, главными авторами которых являются М.В. Чарыкова и В.Г. Кривовичев. И тогда станет понятно, что, во-первых, селениты это достаточно редкая, но весьма интересная в геохимическом, минералогическом и кристаллохимическом отношениях группа минералов и, во-вторых, что Оксане Сергеевне очень повезло с получившими мировое признание официальным и неофициальным руководителями её диссертации.

Знакомство с диссертацией Оксаны Сергеевны убеждает в правильности методических подходов к установлению физико-химических параметров формирования в экзогенных условиях природных селенитов (минералов ряда альфельдит – кобальтоменит) на основе экспериментального определения термодинамических функций образования, растворимости и термической устойчивости селенитов кобальта и никеля.

Помимо обязательных разделов «Введение», «Основные результаты» и «Список литературы» (в сумме 28 с.), диссертация содержит шесть содержательных глав, две из которых представляют собой обзоры литературы, посвященные формам нахождения селена в природе и физико-химическому моделированию поведения селена в приповерхностных обстановках (в сумме 31 с.); одна глава является методической (12 с.); еще три главы являются экспериментальными и составляют примерно половину страничного объема диссертации (64 с.).

**Обзорные главы** весьма полезны, очень неплохо написаны, основываются на анализе большого количества (183 наим.) преимущественно современной литературы. К сожалению, эти же главы содержат наибольшее количество разного рода небрежностей и описок. Создается впечатление, что многие стилистические ошибки автор «перетащила к себе» из разных цитируемых ею источников. «Конкурирует» в отношении небрежностей лишь список литературы, в котором, например, ссылки на журнал Записки РМО (ранее ВМО) приводятся в четырех разных написаниях.

В таблице 2.1 (с. 39) перечисляются все известные к настоящему времени селениты (соединения, содержащие анион  $\text{SeO}_3^{2-}$ ), в их числе безводные селениты, водосодержащие селениты без добавочных анионов, безводные селениты с добавочными анионами, водосодержащие селениты с добавочными анионами. Однако, только для пяти селенитов из зоны окисления сульфидных руд (водосодержащих без добавочных анионов) в литературе найдены термодинамические параметры их образования. Это селениты свинца (молибдоменит), меди (халькоменит), железа (мандариноит), никеля (альфельдит) и кобальта (кобальтоменит).

Одна из **актуальных задач** геохимии предполагает установление закономерностей миграции химических элементов и преобразования минерального вещества в верхних частях земной коры и на её поверхности под воздействием атмосферы, гидросферы и живых организмов. Решение задачи включает установление условий и закономерностей

перехода химических элементов в подвижные формы, характерные для приповерхностных обстановок (низкая температура и атмосферное давление). Одним из биологически активных элементов является селен, при этом преобладающей формой его нахождения в окислительной обстановке являются самородный селен и селениты.

Синтетические аналоги селенитов Ni и Co и их твердые растворы являются предметом систематического изучения Оксаны Сергеевны. Использование синтетических аналогов оправдано необходимостью использования очень «чистых» (без изоморфных примесей) образцов для определения надежных термодинамических констант альфельдита и кобальтоменита на основе изучения их растворимости или калориметрических измерений. Природные образцы этому требованию не удовлетворяют.

**Методы синтеза и исследования** (глава 3) синтетических аналогов кобальтоменита и альфельдита описаны исчерпывающе. Особого внимания заслуживает тот факт, что для определения энталпии образования селенитов применялась оригинальная методика, благодаря использованию для этих целей прибора, сконструированного коллективом кафедры физики твердого тела химического факультета ННГУ им. Лобачевского (с. 47). Непонятно, почему автор в экспериментальных главах вновь обращается к описанию приборов для электронной микроскопии (с. 55), изотермической калориметрии растворения (с. 59), теплоемкости (с. 61) термогравиметрии и других методов.

**Четвертая глава – ключевая** для всей работы, поскольку в ней приводятся экспериментальные данные (в том числе **новые**) о термодинамических функциях, т. е. об энталпии образования, энтропии, теплоемкости, произведении растворимости синтетических аналогов альфельдита и кобальтоменита, а также приводятся сведения о термической устойчивости, особенностях растворения, дегидратации и разложения альфельдита и кобальтоменита. Предваряет главу бесконечное перечисление названий минералов без формул. Например, на с. 54 сообщается о том, что в ассоциации с альфельдитом «... установлены халькоменит, кобальтоменит, молибдоменит, самородный селен, олзахерит и мандариноит, развивающиеся по пенрозеиту, клаусталиту, науманиту, тиemanиту, пириту и другим минералам ...». Текст полезный, но без формул читать его «скучно».

Совсем иное впечатление создается после знакомства с основным содержанием этой главы. Очень хорошо, что автор методично предъявляет всю последовательность расчетов. В результате заслуживают **доверия** выводы о том, что (1) растворение кобальтоменита и альфельдита происходит инконгруэнтно и сопровождается образованием гидроксидов; это обстоятельство должно учитываться при расчете стандартных термодинамических функций образования минералов-селенитов; (2) величины произведения растворимости кобальтоменита и альфельдита близки друг другу; (3) в условиях окружающей среды (в сравнительно низкотемпературных условиях) стабильными являются двухводные кристаллогидраты, а в сравнительно высокотемпературных условиях можно ожидать образование новых минеральных видов:  $\text{CoSeO}_3$ ,  $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSeO}_3$ ,  $\text{NiSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ . (полностью или частично дегидратированных). Для удобства чтения часть таблиц с первичными данными лучше было бы переместить в раздел Приложение.

**Пятая глава – интересная** и, быть может, в наибольшей степени отвечает требованиям **научной новизны**. Согласно данным, известным в литературе, минералы альфельдит и кобальтоменит образуют в природных условиях непрерывный изоморфный ряд. Насколько нам известно, экспериментальное изучение образцов известного промежуточного состава в системе синтетических аналогов альфельдита и кобальтоменита ( $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ранее не проводилось; исключение один

состав  $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , изученный ранее (Larrañaga et al., 2005). Оказалось, что образующаяся твердая фаза существенно обеднена никелем по сравнению с раствором, из которого производился синтез. Удивительно, но Оксана Сергеевна в качестве объяснения несоответствия катионного состава жидкой и твердой фаз (табл. 5.1, с. 88) выбрала объяснение, предложенное в работе (Martens et al., 2005) для близкой системы – для системы смешанных арсенатов  $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , в которой – ионы кобальта предпочтительно занимают позицию (M2), тогда как ионы Ni занимают позицию (M1) при соотношении этих позиций 2:1.

Это объяснение входит в противоречие с результатами изучения системы  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} — \text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  методом рентгенографии. Учитывая близость физико-химических характеристик никеля и кобальта (например, ковалентные радиусы  $R_{\text{Ni}} = 115$  нм и  $R_{\text{Co}} = 116$  нм), результат изучения автором 16 составов системы оказался ожидаемым. Непрерывная смесимость в этой системе получила подтверждение. Кристаллическая структура твердого раствора предполагает статистическое заселение атомами Ni и Co катионных позиций. Упорядоченное (предпочтительное) заселение разными катионами разных позиций возможно, но в этом случае речь должна идти не о твердом растворе, а об иной кристаллической структуре смешанного кристалла. Здесь же уместно напомнить, что изоморфные примеси входят в кристаллическую структуру, а не в решетку (автор многократно использует слово «решетка»).

Косвенным подтверждением все-таки непрерывной смесимости послужили детально выполненные ИК спектроскопические исследования. Быть может, не нужно искать сложное объяснение несоответствия состава жидкой и твердой фаз, быть может, 20 суток это недостаточное время для созревания осадка, а может быть не учтен состав аморфной фазы и/или примесных фаз, которые автор почему-то называет «вторичными фазами». В этой связи жаль, что отсутствует рисунок с рентгенограммами изученных составов. Очень интересны наблюдения морфологии кристаллов разного состава; к сожалению, фото не цветные (рис. 5.2, с. 91).

Особого внимания заслуживают исследования термических свойств промежуточных членов изоморфного ряда  $\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это тем более важно, что термический анализ компонентов системы – синтетических аналогов кобальтоменита и альфельдита – обнаружил образование различных промежуточных фаз в ходе их дегидратации. Это очень важная информация, т. к. в случае их находок в природе, открывается возможность для установления новых минеральных видов. Быть может, анализ термического поведения поможет объяснить весьма существенное положительное отклонение зависимостей от состава параметров моноклинной ячейки от аддитивной прямой. В связи с этим на графики зависимостей полезно было бы нанести параметры дегидратированных форм кобальтоменита и альфельдита. Установленный факт положительного отклонения совершенно справедлив (правило полярности), однако слишком большая величина этого отклонения пока не получила разумного объяснения (близость размеров атомов).

**6 глава – полезная** и возвращает читателя к названию диссертации. Читается с интересом и объясняет **научную направленность и практическую значимость** выполненных исследований.

В целом работа удачно структурирована, хорошо изложена, единообразно систематизирована с помощью информативных таблиц и оригинальных рисунков. В ней продемонстрированы разнообразие, оригинальность, новизна использованных автором методических приемов, подходов, процедур, зачастую весьма трудоемких. Все это убеждает в достоверности проведенных исследований, составивших основу защищаемых положений. **Защищаемые положения** не вызывают возражений, степень обоснованности

каждого из них убедительно подтверждена обширным фактическим материалом, однако формулировки защищаемых положений напоминают выводы.

**Резюме.** Оксана Сергеевна успешно справилась с поставленной задачей. Она осуществила серьезную, интересную, полезную работу, которая потребовала от неё умелого освоения методической базы и вдумчивого подхода к интерпретации полученных результатов. Результаты исследований можно рекомендовать к использованию в лекционных курсах по геохимии, минералогии и кристаллохимии. Они будут полезны в плане расширения исследовательского арсенала в целом ряде материаловедческих лабораторий, как научно-исследовательских, так и производственных. Результаты исследований опубликованы, в том числе в 5 изданиях, рекомендованных ВАК. Исследования по данной теме целесообразно продолжить.

Диссертация Яковенко Оксаны Сергеевны на тему: «Термодинамика и физико-химические условия образования природных селенинитов никеля и кобальта» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Яковенко Оксана Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры кристаллографии  
Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета



Е.Н. Котельникова

31.01.2019