

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Криставчука Александра Викторовича «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag-Pd-X, где X = S, Se, Te», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

### 1.4.4 –Физическая химия

Диссертационная работа Криставчука А.В. направлена на изучение фазовых отношений в системах Ag-Pd-халькоген (где халькоген - S, Se или Te) и термодинамических свойств халькогенидов палладия и серебра. Актуальность данной темы определяется важной ролью, которую играют благородные металлы в технологических и природных рудообразующих процессах. Халькогениды серебра и палладия характеризуются переменным составом, наличием фазовых переходов и представляют интерес как минералы-геотермометры и индикаторы физико-химических условий рудообразования. Особое внимание к ним обусловлено также физическими свойствами ряда синтезированных халькогенных соединений, имеющих практическое применение в оптике, микроэлектронике, материаловедении и других областях.

Цель данной диссертационной работы состояла в построении фазовых диаграмм систем Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te при разных температурах и изучении свойств новых халькогенных соединений, а также исследование термодинамических свойств некоторых равновесий с участием минералов. Из поставленной цели и задач исследования логично вытекают три защищаемых положения, вынесенные на защиту. Все защищаемые положения несомненно обладают **научной новизной** и имеют **практическую значимость**. Впервые синтезированы и изучены свойства новых сульфидов, селенидов и теллуридов палладия и серебра, построены фазовые диаграммы трёх сложных систем Ag-Pd-халькоген (где халькоген - S, Se, Te) и получены термодинамические данные ряда важных равновесий. Полученные экспериментальные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам равновесий с участием халькогенидов палладия и серебра могут иметь, как фундаментальное значение – в плане получения новых знаний по химии, геохимии, термодинамике, так и прикладное значение - в минералогии, материаловедении, технологии, а также при физико-химическом моделировании рудообразующих процессов в системах с благородными металлами.

Главные результаты диссертационной работы опубликованы в семи статьях: шесть - в рецензируемых международных журналах, одна - в

российском журнале. Все они индексируются в Web of Science, Scopus и РИНЦ. Три статьи опубликованы журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий. Следует отметить, что в двух статьях диссертант является первым автором. Материалы диссертации опубликованы также в 10 тезисах докладов российских и международных конференций.

Диссертация изложена на 120 страницах и состоит из введения, 5 глав и выводов, заключения, содержит 27 таблиц, 36 рисунков, 2 приложения, более 100 библиографических ссылок.

Во Введении соискатель обосновывает актуальность выбранной темы диссертации, научную новизну, практическую значимость работы, формулирует цель, задачи исследования и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит обзор и анализ предшествующих исследований по 7 бинарным системам (Ag-Pd, Ag-S, Ag-Se, Ag-Te, Pd-S, Pd-Se, Pd-Te). Системы Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te экспериментально не изучены, а в литературе известны исследования только по их бинарным системам. Автор анализирует результаты, полученные ранее другими исследователями, аргументирует необходимость проведения экспериментов в тройных системах. Следует отметить, что в первой главе дан не только обзор экспериментальных исследований, но приведены характеристики известных минералов бинарных систем и охарактеризованы тройные соединения, найденные в природе, но не имеющие пока статуса минералов и ранее не синтезированные.

Во второй главе приведено описание используемых методов синтеза халькогенидов и анализа продуктов синтеза, а также методик исследования фазовых отношений. Твердофазовые продукты экспериментов идентифицированы методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгенофазового анализа (РФА). Для определения термодинамических свойств использовался метод электродвижущих сил путём пересчёта ЭДС полностью твердотельной гальванической ячейки с серебропроводящим электролитом (AgI и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>). Обоснован выбор температур проведения закалочных экспериментов и последующего отжига. В целом методы синтеза и исследований не вызывают замечаний и используемый подход позволяет решать поставленные в работе задачи.

Основная часть диссертации включает главы 3, 4 и 5, отражающие главные результаты исследований соискателя. В главе 3 представлены данные, полученные при исследовании фазовых отношений в системах Ag-Pd-халькоген (где халькоген S, Se или Te). Впервые построены изотермические сечения фазовых диаграмм систем Ag-Pd-S и Ag-Pd-Se для 430 и 530°C, и системы Ag-Pd-Te – для 350 и 450°C. Выявлены устойчивые

трёхфазные ассоциации, определены температурные интервалы стабильности и области гомогенности новых тройных соединений, а также установлены составы твердых растворов. Синтезированы шесть новых тройных халькогенидов ( $(\text{Ag},\text{Pd})_{22}\text{Se}_6$ ,  $\text{AgPd}_3\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$ ,  $(\text{Pd},\text{Ag})_8\text{Te}_3$  и  $(\text{Pd},\text{Ag})_4\text{Te}$ ), которые могут в будущем получить статус новых минералов.

Глава 4 диссертации содержит результаты исследований свойств трёх селенидов состава  $(\text{Ag},\text{Pd})_{22}\text{Se}_6$ ,  $\text{AgPd}_3\text{Se}$  и  $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ , одного сульфида -  $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$ , и двух теллуридов -  $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$  и  $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ . Полученные данные по проводимости фаз  $(\text{Ag},\text{Pd})_{22}\text{Se}_6$  и  $\text{AgPd}_3\text{Se}$  в зависимости от температуры показали, что оба селенида имеют проводимость, характерную для металлов. Выявленные структурные особенности (наличие сверхструктур) и температурные зависимости сопротивления позволяют отнести эти соединения к интерметаллидам. Оба вещества оказались парамагнетиками. Определена температура плавления соединения  $(\text{Ag},\text{Pd})_{22}\text{Se}_6$  ( $570 \pm 5^\circ\text{C}$ ), что может быть использовано при синтезе монокристаллов данного селенида из расплава.

В главе 5 представлены результаты по определению термодинамических свойств равновесий с участием синтезированных фаз - минералов – высоцкита ( $\text{PdS}$ ), кристанлеита ( $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ ), наumannита ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ), котульского ( $\text{PdTe}$ ) и меренскиита ( $\text{PdTe}_2$ ) – с использованием метода измерения ЭДС в твердотельных гальванических ячейках. Получены температурные зависимости фугитивности  $\text{S}_2$ ,  $\text{Se}_2$  и  $\text{Te}_2$  (газ) для равновесий – по одному для каждой тройной системы:  $\text{PdS}-\text{PdS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PdSe}_2-\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$  и  $\text{PdTe}-\text{PdTe}_2$ .

В конце глав 3, 4 и 5 диссертации приведены четко сформулированные выводы, которые содержат более детальную информацию результатов работы, чем лаконичные положения, выносимые на защиту.

В приложении 1 к диссертационной работе приведён алгоритм расчёта формулы, по которой были вычислены составы Ag-Pd сплавов (в ат.% Pd), исходя из межплоскостного расстояния, полученного из рентгенограмм исследуемых сплавов (в нанометрах). Приложение 2 содержит таблицу с данными по составам синтезированных соединений (в вес.%), полученных методом РСМА.

Александр Викторович проделал огромную кропотливую работу по подготовке и постановке многочисленных экспериментов, обработке данных РСМА продуктов отжига и построению тройных диаграмм. Это, в общем-то нетривиальная задача, и он с ней справился успешно. В целом работа А.В. Криставчука представляет законченный научный труд, в котором на основании экспериментальных исследований определены фазовые

отношения в трёх довольно сложных системах Ag-Pd-халькоген, синтезировано шесть новых халькогенидов, изучены их некоторые свойства и получены температурные зависимости фугитивности  $S_2$ ,  $Se_2$  и  $Te_2$  (газ) для трёх минеральных равновесий. Диссертация производит хорошее впечатление добротностью и большим количеством экспериментов, аналитических данных, продуманной логикой построения. Достоверность выводов и защищаемых положений не вызывает сомнений. Несомненным плюсом этой работы является её практическая значимость, поскольку полученные результаты имеют перспективы реального применения.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и пожелания:

В разделе **Введение** актуальность темы диссертации и её практическая значимость могли быть представлены гораздо шире, при кратком анализе информации по халькогенидам - минералам серебра и палладия, являющихся важной составляющей сульфидных руд магматогенных и гидротермальных месторождений благородных металлов.

В 1-ой главе, содержащей обзор работ предшественников по бинарным системам, не была включена важная ссылка по системе Ag-Pd на работу Гоша с соавторами (Ghosh G., Kantner C., Olson G.B. Thermodynamic modeling of the Pd-X ( $X=Ag, Co, Fe, Ni$ ) systems // Journal of Phase Equilibria 20(3):295-308, DOI: 10.1361/105497199770335811), в которой выполнен расчет активностей Ag и Pd в ГЦК сплаве Ag-Pd и приведено сравнение с экспериментальными данными. Результаты этой работы могли быть использованы при оценке термодинамических свойств равновесий с участием Ag-Pd сплавов и халькогенидов.

В тексте главы 2 отсутствует полноценное объяснение методического «подхода с нескольких сторон» (цитирую соискателя) и не приведены соответствующие ссылки. Нужна корректировка названия такого подхода и его более подробное описание.

Для системы Ag-Pd-Te следовало бы задать более высокую минимальную температуру отжига экспериментов, не 430°C, а выше температуры плавления Te (449.5°C), например, 500°C, чтобы обеспечить присутствие жидкого теллура и более быстрое прохождение реакций. Не понятно, почему температура нагрева была ограничена 750 и иногда 850 °C, а не выше 905°C, когда согласно фазовой диаграмме Pd-Te (Okamoto, 1992), существует расплав в широком диапазоне составов.

На микрофотографиях продуктов закалочных экспериментов (рисунки 15 и 17, глава 3) отсутствуют данные по составу фаз.

Для визуализации размеров, формы и взаимоотношений фаз в продуктах синтеза соискателю следовало привести больше микрофотографий, или фотографий, снятых на оптических микроскопах с фотоприставкой, что способствовало бы получению дополнительной важной информации о синтезированных халькогенидах.

Фраза на с. 38 (глава 3) «Согласно данным рентгенофазового анализа, высокотемпературная модификация  $\text{Ag}_2\text{S}$  с кубической кристаллической решёткой (аналог минерала аргентит) не закаливается, переходя обратно в низкотемпературную форму с моноклинной кристаллической решёткой (аналог минерала акантит).» не совсем корректна, поскольку минерала «аргентит» нет (см. [rruff.info/ima](http://rruff.info/ima) или Warr, L.N. IMA–CNMNC Approved Mineral Symbols. Mineral. Mag. 2021, 85, 291–320), а есть только акантит или параморфоза акантита по высокотемпературной модификации  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и многих других халькогенидов характерен энантиотропный переход, что лежит в основе некоторых геотермометров.

Следует отметить, что заголовки к некоторым таблицам в диссертации чрезмерно лаконичны и не всегда корректны. Например, «Таблица 13 – Состав эксперимента (ат.%) и результаты анализа продуктов реакции при 430°C.» Вообще-то анализируются не продукты реакции при температуре экспериментов, а продукты после охлаждения ампул до комнатной температуры - в них уже нет высокотемпературных модификаций халькогенидов Ag и Pd, а есть только низкотемпературные. Согласно главе 2, анализ продуктов опытов выполнялся параллельно двумя методами — с помощью рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Правильнее был бы заголовок к этой таблице «Состав исходной шихты (ат.%) и фазовых ассоциаций, полученных в экспериментах с отжигом при 430°C.»

На рисунках 12 и 13 – на фазовой диаграмме системы Ag-Pd-S, показывающей устойчивость фаз при 530 и 430°C, у S отсутствует нижний индекс 1, что не корректно, поскольку сера находится при данных температурах в жидкому состоянию.

Подписи к рисункам 16 и 18 идентичны. По-видимому, это опечатка и в подписи к рисунку 18 должна быть приведена температура 350°C, судя по тексту. На рисунке 18 Se следует заменить на  $\text{Se}_1$ , так как селен при данной температуре в жидкому состоянии.

В выводах к главе 3 приводится ошибочная интерпретация: «Несмотря на то, что теллуровая система в целом является более легкоплавкой, при прочих равных условиях она приходила к равновесию значительно медленнее чем серная и селеновая системы.». Поскольку температура плавления Te

(449.5°C) выше, чем температуры плавления S (112.8°C) и Se (220.8°C), то система с теллуром является более тугоплавкой, именно поэтому она приходила к равновесию значительно медленнее, чем системы с серой и селеном при прочих равных условиях. Для системы Ag-Pd-Te эксперименты были проведены при 350°C, т.е. ниже температуры плавления Te, что не способствовало быстрому прохождению реакций в связи с отсутствием жидкого теллура.

На диаграммах типа  $\lg f\text{Te}_2 - 1/T$  (К) (глава 5) обычно используют обе шкалы и в °C, и в К, на рисунках 32 и 36 приведена только шкала Кельвина. Некоторые фразы в тексте диссертации немного не доработаны и требуется их незначительная корректировка.

Указанные замечания в основном технического характера и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Поставленные в работе задачи выполнены и цель работы достигнута. Сформулированные в диссертации научные положения и выводы являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Считаю, что А.В. Криставчук показал себя состоявшимся исследователем, умеющим грамотно ставить и решать научные задачи.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «1.4.4 – Физическая химия» в пунктах: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

### Заключение

Диссертационная работа Криставчука Александра Викторовича «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag-Pd-X, где X = S, Se, Te» по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет всем требованиям, пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной

степени кандидата наук. Её автор Криставчук Александр Викторович несомненно заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Доктор геолого-минералогических наук,  
главный научный сотрудник лаборатории  
прогнозно-металлогенических исследований  
ФГБУН Института геологии и минералогии  
им. В.С. Соболева СО РАН                    подпись Пальянова Галина Александровна  
630090, г. Новосибирск, проспект  
академика Коптюга, 3,  
м.т.: +7(913)7859059,  
e-mail: palyan@igm.nsc.ru

Подпись Пальяновой Г.А. заверяю  
Учёный секретарь ФГБУН Института  
геологии и минералогии  
им. В.С. Соболева СО РАН  
кандидат геолого-минералогических  
наук подп.

подпись Картозия Андрей Акакиевич

24.04.2023



## СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе

*Криставчука Александра Викторовича «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag-Pd-X, где X = S, Se, Te», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 –Физическая химия*

**ФИО официального оппонента:** Пальянова Галина Александровна

**Ученая степень:** доктор геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09  
– геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (2005г.)

**Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента:** ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН,

**Адрес организации:** 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3,

**Занимаемая должность:** главный научный сотрудник

**Контактная информация:** м.т.: +7(913)7859059, e-mail: palyan@igm.nsc.ru

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ОППОНЕНТА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ЗА ПОСЛЕДНИЕ 5 ЛЕТ

1. Mikhlin Yu.L., Pal'yanova G.A., Tomashevich Y.V., Vishnyakova E.A., Vorobyev S.A., Kokh K.A. XPS and Ag L 3-edge XANES characterization of silver and silver-gold sulfoselenides // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. V.116, p.292-298.
2. Пальянова Г.А., Толстых Н.Д., Зинина В.Ю., Кох К.А., Серёткин Ю.В., Бортников Н.С. Синтетические халькогениды золота в системе Au-Te-Se-S и их природные аналоги // ДАН. 2019. том 487, № 4, с. 84–89. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524874432-437>
3. Sinyakova Elena, Kosyakov Victor, Palyanova Galina, Karmanov Nikolay. Experimental modeling of noble and chalcophile elements fractionation during solidification of Cu-Fe-Ni-S melt // Minerals 2019, 9, 531; doi:10.3390/min9090531
4. Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Калинин Ю.А., Горячев Н.А., Зинина В.Ю., Житова Л.М. Новые данные об условиях образования минералов золота и серебра месторождения Валунистое (Чукотка) // Геология и геофизика, 2019, т. 60, № 11, с. 1565-1576
5. Palyanova G., Mikhlin Yu., Zinina V., Kokh K., Seryotkin Yu., Zhuravkova T. New gold chalcogenides in the Au-Te-Se-S system // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2020. V.138, 109276 doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109276.
6. Sidorov E.G., Borovikov A.A., Tolstykh N.D., Bukhanova D.S., Palyanova G.A., Chubarov V.M. Au(Ag)-Se-Te-S-Cu-Sb-As-Bi Mineralization at the Maletoyyvayam Deposit (Central Kamchatka, Russia) and Physicochemical Conditions of Its Formation // Minerals 2020, 10, 1093. <https://doi.org/10.3390/min10121093>
7. Пальянова Г.А. Минералы золота и серебра в сульфидных рудах // Геология рудных месторождений. 2020. №5, с. 426-449. DOI: 10.31857/S0016777020050056
8. Kolova E.E., Savva N.E., Zhuravkova T.V., Glukhov A.N., Palyanova, G.A. Au-Ag-S-Se-Cl-Br Mineralization at the Corrida Deposit (Russia) and Physicochemical Conditions of Ore Formation // Minerals 2021, 11, 144. <https://doi.org/10.3390/min11020144>

9. Palyanova G., Murzin V., Kuznetsov S., Karmanov N. Native gold of the Au-Pd-REE Chudnoye deposit (Subpolar Ural, Russia): composition, mineral associations, genesis // Minerals 2021, 11, 451. <https://doi.org/10.3390/min11050451>
10. Мурзин В.В., Пальянова Г.А., Аникина Е.В., Молошаг В.П. Минералогия благородных металлов (Au, Ag, Pd, Pt) Волковского Cu-Fe-Ti-V месторождения (Средний Урал, Россия) // Литосфера, 2021, том 21, № 5, с. 643–659.
11. Palyanova G., Beliaeva T., Kokh K., Seryotkin Y., Moroz T., Tolstykh N. Characterization of synthetic and natural gold chalcogenides by electron microprobe analysis, X-ray powder diffraction and Raman spectroscopic methods // J. Raman Spectrosc. 2022, 53(5), 1012. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.6327>
12. Kalinin Yu.A., Borovikov A.A., Maacha L., Zuhair M., Palyanova G.A., Zhitova L.M. Au-Pd mineralization and ore-forming fluids of the Bleïda Far West deposit (Anti-Atlas, Morocco) // Geology of Ore Deposits, 2022, Vol. 64, Suppl. 2, pp. S236–S255
13. Tolstykh N., Kasatkin A., Nestola F., Vymazalová A., Agakhanov A., Palyanova G., Korolyuk V. Auroselenide, AuSe, a new mineral from Maletoyvayam deposit, Kamchatka peninsula, Russia // Mineralogical Magazine, 2023, 1–8. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.137>
14. Беляева Т.В., Пальянова Г.А. Сульфиды и селениды серебра в рудах эпiterмальных Au-Ag месторождений Охотско-Чукотского вулканического пояса // Геология рудных месторождений. 2023, т.65, №1, с.74-108. DOI: 10.1134/S107570152301004X
15. Palyanova G., Kutyrev A., Beliaeva T., Shilovskikh V., Zhegunov P., Zhitova, E., Seryotkin Y. Pd,Hg-Rich Gold and Compounds of the Au-Pd-Hg System at the Itchayvayam Mafic-Ultramafic Complex (Kamchatka, Russia) and Other Localities. *Minerals* 2023, 13, 549. <https://doi.org/10.3390/min13040549>

Официальный оппонент  Пальянова Галина Александровна  
доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории  
ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

Подпись Пальяновой Г.А. заверяю

