

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской
академии наук (ИГХ СО РАН),
д.т.м.я. /А.Б. Перепелов/



Отзыв

**ведущей организации на работу Фомичёва Сергея Викторовича
«Физико-химические основы комплексной переработки габбро-
базальтового сырья», представленную на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая
химия.**

Во введении С.В. Фомичев четко обозначил свою идеиную установку. Суть ее в следующем. Отсутствие систематизированных сведений о габбро-базальтовых породах России, приводит к тому, что невозможно дать даже предварительную оценку технологических свойств, определяющих области их использования. Поэтому необходимо разработать методы физико-химического моделирования, позволяющие определить оптимальные условия получения габбро-базальтового сырья с заданными свойствами. Требуется средствами равновесной химической термодинамики и компьютерной имитации дать более глубокое, чем это было до сих пор, объяснение ведущим физико-химическим закономерностям направленного преобразования горных пород, и определить факторы, которые управляют процессами формирования минерального волокна. Соискатель считает необходимым создание общего подхода к изучению физико-химических проблем петрургии, опирающегося на базовые модели, и готовый набор методических приемов и алгоритмов их решения.

Сергею Викторовичу на представительном числе экспериментальных данных и физико-химических моделей удалось получить, по возможности, полное описание преобразования минерального вещества в условиях высоких температур. Однако, остался вопрос: в какой мере выбранная соискателем совокупность средств решения поставленных задач может выполнять роль универсального инструмента в дальнейших исследованиях? По нашему мнению позиция автора в методологическом плане вполне оправдана. Так как невозможно «за один раз» создать универсальную схему, но вполне возможно построение базовой сети из опорных моделей, которые послужат направляющим ориентиром дальнейших исследований.

С.В. Фомичеву удалось по-новому рассмотреть известные результаты предшествующих, как своих собственных, так и опубликованных в научной и технической литературе работ, и затем четко обозначить тот круг вопросов и задач, которые ранее не изучались с необходимой полнотой и

систематичностью на основе минимизации энергии Гиббса. В условиях ограниченных возможностей проведения экспериментальных исследований такой подход остается единственной реальной возможностью теоретического исследования эволюции минерального состава пород при получении волокон и изделий каменного литья.

Безусловно, подобные исследования проводились ранее и проводятся в настоящее время, но они, в сравнении с представленной работой, ограничиваются частными целями, решением отдельных задач, не объединенных общей идеей, и не с тем охватом, как это сделано в диссертации С.В. Фомичева.

В рамках генеральной цели – создание физико-химических основ современных способов модификации состава габбро-базальтового сырья и методов его комплексной переработки, С.В. Фомичевым поставлены и решены следующие задачи:

- усовершенствован метод оценки свойств сырья;
- создан метод расчета минерального состава магматических горных пород на основе их химического анализа;
- разработаны физико-химические основы методов модификации состава габбро-базальтового сырья и моделирования свойств габбро-базальтовых расплавов;
- созданы принципиально новые способы получения габбро-базальтовой керамики.

Решение этих задач составило содержание пяти защищаемых положений.

Первое защищаемое положение. Разработка и создание метода расчета минерального состава магматических горных пород по данным их химического анализа с использованием компьютерного моделирования.

Более конкретно это выражается в следующем. Критический анализ экспериментальных методов определения минерального состава подтвердил, что, несмотря на сочетание оптических методов с электронно-зондовым микроанализом, растровой электронной микроскопией, высоким уровнем петрохимических исследований, а также определением количественного минерального состава породы, они являются трудоемкой и затратной процедурой. Поэтому, несмотря на то, что физико-химическое моделирование не заменяет, а только дополняет эксперимент, соискатель разработал способ расчета минерального состава базальтовых пород на основе данных об их химическом составе с помощью программ Terra и Селектор. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало удовлетворительную сходимость. Следовательно, выполнена процедура тестирования и верификации разработанного метода. Это позволило рассчитать минеральный состав 11 месторождений габбро-базальтового сырья России, относящихся к разным видам пород. Этот далеко не полный перечень результатов, полученных на этом этапе работы. Сделано не мало!

Полученные соискателем знания о петрохимических свойствах пород и способах их расчета не нуждаются в сколько-нибудь радикальном

пересмотре. Особенность состоит в том, что в границах одной научной области С.В. Фомичеву пришлось самостоятельно решать разноплановые задачи, существенно различающиеся своим предметным содержанием. Что следует еще сказать? Хотя бы то, что такие информационные заделы не создаются за два-три года. Это труд одного-двух десятилетий. Не случайно сам С.В. Фомичев в своей работе придает особое значение «исходным данным». Полученные результаты находятся в пределах граничных значений минерального состава и содержания породообразующих оксидов для горных пород, приведенных в Петрографическом кодексе РФ.

Второе защищаемое положение – метод формирования расплавов габбро-базальтовых пород для получения минеральных волокон и изделий каменного литья. С точки зрения физико-химического моделирования – это наиболее значимый раздел работы. Предложен действующий метод формирования расплавов габбро-базальтовых пород с заданными свойствами за счет плавления шихты в условиях равновесия с окислительной, восстановительной и инертной газовой фазой. Полученные результаты имеют не только общенеученное, но и практическое значение. Показано, что плавление базальта в инертной атмосфере обеспечивает получение "безоливинового" расплава. Таким образом, физико-химическая модель процесса плавления габбро-базальтового сырья позволяет подобрать состав газовой фазы, с помощью которой возможно целенаправленное влияние на фазовый состав расплава.

Третье защищаемое положение посвящено разработке методов модификации состава габбро-базальтового сырья. Важно, что в данном случае научно обосновываются бесподобные методы. Действительно, модификацию состава можно проводить путем кристаллизационной и гравитационной дифференциации, это прямой аналог природных процессов. Экспериментальные данные показали, что процесс кристаллизации технически возможен без использования дополнительного оборудования и дополнительного сырья. Модифицированный состав можно получить из одного и того же слитка. Метод прошел независимую проверку с помощью термодинамических расчетов. Следовательно, доказана его верность. Определены температуры, при которых оптимальное соотношение расплав/кристаллические фазы позволяет снижать коэффициент кислотности.

Сергей Викторович справедливо отмечает, что термин "плавление" в применении к габбро-базальтам не совсем точен, так как некоторые тугоплавкие минералы не плавятся, а растворяются в расплаве. Это так, но более важно то, что соискатель в расчетах обратил особое внимание на содержания Fe(III) и Fe(II), влияющие на свойства габбро-базальтового сырья, доказав, что соотношение этих оксидов зависит от состава газовой фазы, в которой проводятся плавление и кристаллизация.

Не менее интересен опыт модификации состава базальтового сырья методом магнитной сепарации, поскольку содержание железа в минеральных волокнах, используемых при получении электроизоляционных материалов, является определяющим параметром. Выделение магнитной

фракции с высокими концентрациями марганца, хрома и ванадия делает возможной комплексную переработку габбро-базальтового сырья. Основные выводы этого раздела надежно подтверждены физико-химическими параметрами процесса плавления и кристаллизации как магнитной, так и не магнитной фракции.

Другим способом модифицирования габбро-базальтового сырья, применяемым в получении шихты с заданным коэффициентом кислотности, является метод выщелачивания, позволяющий изменять соотношения сразу нескольких компонентов. Кроме того, растворы выщелачивания - это источник ценных компонентов и комплексных фосфорных соединений.

Таким образом, Фомичевым С.В. выполнены прогнозные оценки минерального и химического состава продуктов кристаллизационной и гравитационной дифференциации природных магм. Они фиксируют последовательности кристаллизации минералов из магматических расплавов с максимально полным использованием как известных, так и полученных автором результатов.

Анализ полученных результатов привел автора к заключению, что направленно менять компонентный состав расплава можно в процессе плавления габбро-базальтового сырья в условиях равновесия с газовой фазой заданного состава. Его выводы о методах модифицирования состава габбро-базальтовых могут быть уточнены, но не пересмотрены. Считаем предсказательные оценки минерального, химического состава и потребительских свойств продуктов, получаемых с помощью предложенных способов обработки, наиболее сильной стороной рецензируемой работы.

В четвертой главе рассматриваются способы получения керамики и фрикционных покрытий методом спекания, составляющие содержание четвертого защищаемого положения (*метод получения керамических материалов из габбро-базальтовых пород с использованием связующего компонента*). Экспериментально и с помощью физико-химических моделей исследованы различные сценарии и вероятные механизмы получения керамики. В результате, удалось разработать способ получения керамических изделий с использованием связующего компонента твердостью от 130 до 330 НВ и базальтовой керамики, изготовленной из высокодисперсного порошка базальта, имеющей еще более высокую твёрдость (419 НВ). Несомненно, что большое практическое будущее ждет также и способы получения антикоррозионных покрытий и фрикционных материалов.

Сам соискатель считает, что более важным достижением данного раздела являются результаты дифференциально-сканирующей калориметрии процесса нагревания порошкообразного базальта месторождения, позволившие установить, что спекание происходит в интервале температур 840-890 °С, а плавление при 990-1128 °С.

Не переходя на подробное перечисление, выделим те результаты, которые, на наш взгляд, заслуживают высокой оценки. Во-первых, разработаны физико-химические основы пиро- и гидрометаллургических методов переработки габбро-базальтового сырья; во-вторых, предложена

технология получения продуктов с заданными свойствами; в-третьих, дана схема комплексной переработки габбро-базальтового сырья, включающая переработку отходов и извлечение акцессорных металлов.

Данные разработки во многом базируются на результатах физико-химического моделирования. В частности, модель процесса сплавления базальта с карбонатом натрия позволила определить оптимальную температуру получения продуктов с заданными свойствами, а введение в процесс оксида кальция в 5-10 раз снижает расход дорогостоящего карбоната натрия и упрощает компонентный состав образующегося продукта. Все это позволяет надежно обосновать пятое защищаемое положение - *создание физико-химических основ комплексной схемы переработки габбро-базальтового сырья, отходов основных производств и побочных продуктов.*

Следует учитывать, что приведенные выводы получены на упрощенных физико-химических моделях и характеризуют базальт месторождения Васильевское. Более полная модель – работа на будущее. Сейчас главное, не погружаться в детали, а определить основные физико-химические особенности переработки габбро-базальтового сырья, как это делает С.В. Фомичев. Но, в любом случае, эти предстоящие исследования с расширенными моделями не могут быть начаты и выполнены без учета результатов, полученных автором защищаемой диссертации.

Несколько не преувеличивая, можно утверждать, что С.В. Фомичевым сделан серьезный научный вклад в устоявшуюся систему петрохимических построений. Представлен современный способ расчета минерального состава магматических горных пород, результаты которого точно соответствуют экспериментальным данным.

Особая привлекательность итогов данного исследования в том, что предложен способ утилизации неиспользуемой в настоящее время части габбро-базальтового сырья. Оказалось, что при определенном режиме ведения технологических процессов (магнитной сепарации, кристаллизационной и гравитационной дифференциации, плавлении, выщелачивания) становится возможным целенаправленное модифицирование минерального и химического состава сырья.

Остановимся на некоторых не маловажных признаках работы. В паспорте ВАК специальности 02.00.04-физическая химия имеется близкий по тематике данной работы пункт 11 – «Физико-химические основы процессов химической технологии», что делает данную работу формально приемлемой для защиты. Хотя цели работы имеют, главным образом, практический и технологический характер, но способы их достижения требуют подключения теоретических методов исследования состава, свойств и поведения минерального вещества в различных условиях технологического процесса. Это современные методы и программные средства компьютерного моделирования и физико-химического анализа. Надежность результатов и предлагаемых технологических схем определяется сходимостью данных расчета и эксперимента. Диссиденту удалось разработать ряд оригинальных методов переработки габбро-базальтового сырья в полезные продукты

наиболее экономичными способами. Из 5 защищаемых положений 4 относятся именно к разработке методов. Однако, методы обычно не рассматриваются как фундаментальные результаты, за исключением тех случаев, когда речь идет о разработке принципиально новых методов в данной области, т.е. в области исследования физико-химических процессов химической технологии. И хотя объекты довольно необычны для физической химии, но, по крайней мере, некоторые из предложенных методов и приемов применены к данной природно-технологической системе впервые, что можно рассматривать как фундаментальную составляющую данной работы.

В качестве замечаний высажем следующее. В работе широко используются понятия и термины из области геологии, к сожалению, в ущерб классическим представлениям физико-химического анализа, в котором, насколько нам известно, не рассматриваются такие явления как кристаллизационная и гравитационная дифференциация магматических расплавов, зато широко применяется анализ ликвидусно-солидусных отношений, в том числе, в сложных многокомпонентных системах. В связи с этим возникают некоторые противоречия. В частности, на с. 13 автореферата (с. 102 диссертации) говорится о гомогенном расплаве, испытывающем гравитационную дифференциацию, именно: «отбирают пробы расплавов поверхностного и придонного слоев». Однако в жидком состоянии в гомогенном расплаве возможна только ликвация. Возможно, речь идет не о полностью гомогенном расплаве, а о находящемся в равновесии с уже закристалзованными фазами.

Несмотря на широкое использование специальной терминологии, геологическая специфика в работе не выдерживается строго, о чем можно судить даже по названию работы. Термин «габбро-базальтовое сырье», вероятно, допустим, как технологический термин, но «габбро-базальтовые породы» (глава II и др.) выглядят странно, поскольку габбро и базальты относятся к генетически различным типам пород – соответственно, плутоническим и вулканическим, о чем сам автор сообщает на с. 29. Поэтому черточка между ними неуместна, скорее уместен союз «и».

Эксперимент, доказывающий гравитационную дифференциацию, не выглядит убедительным (с. 101). Сумма элементов (или оксидов) не приводилась к 100 %, более того, ряд элементов вообще не определяли (Na, K, с. 101). Во-вторых, при охлаждении не контролируются реакции со стенками тигля, которые могут изменять состав системы. Не приводится минеральный состав продуктов (хотя электронно-зондовый микроанализ проводился), не указаны количества стекла и его составы вверху и внизу. Непонятен и результат расчета составов поверхностного и придонного слоев (с. 102): в первом сумма оксидов 82 % (плюс какое-то не указанное количество Na_2O и K_2O), во втором – 181 % (?), причем внизу практически нет ни кремния, ни алюминия, т.е. это почти чистый магнезиоферрит.

Тем не менее, подводя общий итог, следует признать, что подход С.В. Фомичева к изучению физико-химических и технологических процессов, возникающих при переработке габбро-базальтового сырья, оказался

успешным. У нас есть все основания считать, что выводы и следствия по всем пяти защищаемым положениям обоснованы с большой убедительностью. Сергей Викторович творчески решил комплекс научных задач, сформулированный в целевом задании. Полученные результаты концептуально обладают необходимой общностью, следовательно, имеют силу некоторых итоговых общетеоретических положений, что является их несомненным достоинством. Нам представляется, что основной элемент новизны и оригинальность работы С.В. Фомичева заключается не только в числе решенных задач, а в самой технологии исследования, в сочетании термодинамического моделирования и экспериментальных исследований в области теоретического обоснования технологических процессов.

Отметим, что соискатель сумел убедительно обосновать и определить конкретно свой вклад на фоне того, что было уже сделано другими. Показал способность организовать материал работы, соединить в единое целое отдельные разделы в их логической связи и последовательности. Емкость критического обзора, полнота библиографии, стиль изложения, расположение таблиц, иллюстраций, рубрикций полностью соответствуют требованиям, выдвигаемым к диссертационным работам. С позиции этих, далеко не формальных, критериев, рецензируемую работу следует оценить самой высокой оценкой.

Диссертационная работа представляет собой законченный научный труд. По научному уровню и объему выполненных исследований, научной новизне и практической ценности она соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор достоин присуждения искомой степени.

Главный научный сотрудник
ИГХ СО РАН, д.х.н.


/В.Л. Таусон/

Главный научный сотрудник
ИГХ СО РАН, д.т.н.


/А.Л. Финкельштейн/

5 октября 2017

Отзыв одобрен и утвержден на заседании Ученого Совета ИГХ СО РАН.
Протокол № 15 Ученого Совета от 9 октября 2017 г.



Сведения о ведущей организации по диссертационной работе Фомичёва Сергея Викторовича «Физико-химические основы комплексной переработки габбро-базальтового сырья», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИГХ СО РАН
Почтовый индекс, адрес организации	664033, Российская Федерация, Иркутская область, г. Иркутск, ул. Фаворского 1а.
Телефон	8 (395) 2 42-65-00
Адрес электронной почты	dir@igc.irk.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет(не более 15 публикаций).	<p>1. Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Шмидт Ф.К. Факторы, определяющие хемоселективность палладиевых катализаторов, модифицированных фосфором, в реакциях гидрирования нитрохлорбензолов // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 1. С. 36-48.</p> <p>2. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Шмидт Ф.К. Влияние концентрации фосфора на состояние поверхностного слоя катализаторов гидрирования Pd-P // Ж. общей химии. 2016. Т. 86. № 9. С.1454-1465.</p> <p>3. Belykh L.B., Skripov N.I., Stepanova T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Schmidt F.K. The catalytic properties of Pd nanoparticles modified by phosphorus in liquid-phase hydrogenation of o-chloronitrobenzene // Current Nanoscience. 2015. V. 11. N 2. P. 175-185.</p> <p>4. Taroev V.K., Kashaev A.A., Malcherek T., Goettlicher J., Kaneva E.V., Vasiljev A.D., Suvorova L.F., Suvorova D.S., Tauson V.L. Crystal structures of new potassium silicates and aluminosilicates of Sm, Tb, Gd, and Yb and their relation to the armstrongite ($\text{CaZr}(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) structure // J. Solid State Chem. 2015. V. 227. P. 196-203.</p>

[http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.004.](http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.004)

5. Akimov V.V., Tyukhai E.A., Tauson V.L., Safronov A.Yu., Kashevskii A.V., Pushkarev B.G., Nikiforov S.B., Voloshin E.V.
Characteristics of morphology, structure and composition of titanium surface under its modification by electrochemical polarization in phosphate-alkaline solutions // Surf. Interface. Anal. 2015. V. 47. № 12. P. 1081-1097.
6. Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Rassylov V.A., Bolotina N.B., Taroev V.K., Tauson V.L.
Synthesis, crystal structure and luminescence properties of novel microporous europium silicate $\text{HK}_6\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ with a framework formed of nano-scale tubes//
Micropor.Mesopor.Mater. 2013. V. 182. P. 95-101.
7. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таясон В.Л., Степанова Т.П., Шмидт Ф.К.
Состояние палладия в наноразмерных катализаторах гидрирования, модифицированных элементным фосфором//
Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 12. С.1974-1983.

Ученый секретарь

**Федерального государственного бюджетного
учреждения Института геохимии им. А.П.
Виноградова Сибирского отделения Российской
академии наук**



Пархоменко. И.Ю.