

## ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Харламовой Виктории Юрьевны  
«ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С  
СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Харламовой В.Ю. направлена на изучение высокоустойчивых комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами в водном растворе и на получение констант равновесий и характеристик этих комплексов. Актуальность данной темы несомненна и обусловлена разнообразием комплексов золота с серой, трудностью определения их составов и важной ролью, которые они играют в технологических и природных рудообразующих процессах. Кроме того, данные о составах и константах устойчивости комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами и исследование процессов с их участием – это новые фундаментальные знания в химии и геохимии благородного металла и основа для возможного практического применения.

Диссертация изложена на 101 странице и состоит из введения, 3 глав и заключения, содержит 103 библиографических ссылки, 4 таблицы и 25 рисунков.

Во **Введении** соискатель доказывает актуальность выбранной темы диссертации, научную новизну, практическую значимость работы, формулирует цель, задачи исследования и положения, выносимые на защиту. На мой взгляд рецензента-геохимика, который занимается исследованием поведения благородных металлов в рудообразующих процессах, в этом вводном разделе актуальность темы диссертации и её практическая значимость могла быть представлена гораздо шире. Ведь комплексы золота(I) с серосодержащими лигандами играют важную роль в процессах растворения, переноса, переотложения и концентрирования золота в зонах окисления золотосульфидных месторождений, когда формируются подземные и поверхностные воды, золотоносные коры выветривания и россыпи. Новые данные о составах и константах устойчивости комплексов золота(I) с серой могут быть использованы для объяснения механизмов образования повышенных концентраций золота в рудообразующих процессах и при исследовании геохимии золота в зонах гипергенеза.

**Первая глава** диссертации содержит обширный анализ предшествующих исследований по комплексам золота и состоит из трёх разделов. Очень правильно, что первый раздел этой главы начинается с



информации, характеризующей применение комплексов золота на практике. В нём приведены примеры использования электролитов, содержащих одновременно как тиосульфат, так и сульфит золота, при электрохимическом золочении металлов и сплавов. Возможное получение комплексов золота с лигандами, обладающими противоопухолевой активностью и иммуномодулирующими эффектами, является важным направлением современных исследований в медицине. Извлечение золота из руд и техногенных отвалов с использованием тиосульфатного метода в настоящее время рассматривается в качестве основной многообещающей альтернативы цианированию.

Во втором разделе первой главы рассмотрены методы исследования процессов с участием комплексов золота в растворе и обоснован выбор основных и вспомогательных методов исследования для решения актуальных задач, поставленных в работе. В третьем разделе первой главы приведены данные о константах устойчивости комплексов золота(III) и золота(I) (сульфитном и тиосульфатном, с аминокислотами и тиомалатом).

Автор анализирует результаты, полученные ранее, и аргументирует необходимость проведения дополнительных экспериментальных исследований и обосновывает выбор объектов для изучения - комплексы золота(I) с сульфит-ионом ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), тиосульфат-ионом ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), кислотными остатками метионина ( $-\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ ) и цистеина ( $-\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-$ ), тиомалат-ионом (меркаптосукцинат,  $-\text{OOC}-\text{CH}(\text{S}-)-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ).

Виктория Юрьевна хорошо ознакомлена с опубликованными материалами по химии золота, критически оценивает дискуссионные моменты и обозначает неопределённости в ранее установленных закономерностях. Однако, в обзор не были включены некоторые работы по исследованию серосодержащих комплексов золота(I), опубликованные в журналах геохимического профиля:

- Webster, J.G. The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C and 1 atm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. V.50, p.1837-1845.
- Pokrovski, G. S., Tagirov, B. R., Schott, J., Hazemann, J.-L. & Proux, O. 2009. A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modelling // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5406-5427.
- Pokrovski, G. S., Akinfiev, N. N., Borisova, A. Y., Zotov, A. V. & Kouzmanov, K. 2014. Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling. In: Garofalo, P. S. & Ridley, J. R. (eds) *Gold-Transporting Hydrothermal Fluids in the Earth's Crust*. Geological Society, London, Special Publications, 402.



В связи с этим, в таблице 1 отсутствуют данные для сульфитного и тиосульфатного комплексов золота(I) состава  $\text{AuSO}_3^-$  и  $\text{AuS}_2\text{O}_3^-$ , а также некоторых других комплексов ( $\text{AuHS}$ ,  $\text{HAu}(\text{HS})_2$ ,  $\text{AuS}^-$ ).

Выполненный в первой главе обширный обзор и тщательный анализ литературы позволил автору обосновать выбор высокоустойчивых серосодержащих комплексов золота(I) для исследования, обозначить проблемы и экспериментальные трудности, сформулировать цели и задачи и определить оптимальные методы, необходимые для их успешного выполнения.

Глава 2 содержит данные о чистоте используемых реактивов, о способах приготовления растворов и приборах, на которых производились измерения. В ней дано описание основных методов исследования - УФ-спектрофотометрия и рН-метрия, а также дополнительных - потенциометрия с золотым и платиновым электродами, метод растворимости и капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ). Описан алгоритм математической обработки экспериментальных данных и расчета констант.

Эта глава представляется ключевой, поскольку качество экспериментов и адекватность методов исследования поставленным задачам определяют достоверность фактуры и уровень работы в целом. Глава 2 показывает высокий уровень достоверности экспериментальных данных. По этой важной методической главе замечаний нет, кроме нескольких мелких:

- 1) Более удачным для второй главы было бы название «Методы исследования» (а не «Экспериментальная часть»), что лучше отражает её содержание.
- 2) на стр. 32 диссертации написано, что «Для приготовления растворов использовали мерные колбы (10.00 мл и выше)». Речь идёт об объёме и приводится объём, измеряемый в мл, и почему он выше, а не больше?
- 3) Уместно было бы во 2-ой главе привести значения ионной силы, которые задавали в экспериментах, но они почему-то отсутствуют в диссертации, хотя имеются в автореферате.

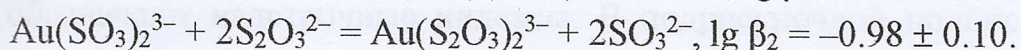
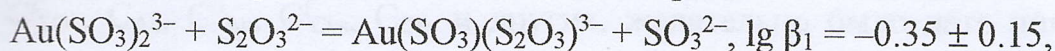
Третья глава, озаглавленная «Результаты и обсуждение», наиболее объёмная и является основой для формулировки результатов и выводов. Она состоит из 6 разделов. Текст логически выстроен и грамотно написан. По каждому из разделов сформулирован соответствующий вывод.

Викторией Юрьевной проделана кропотливая работа по определению условий, в которых сульфитный комплекс  $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$  может существовать без

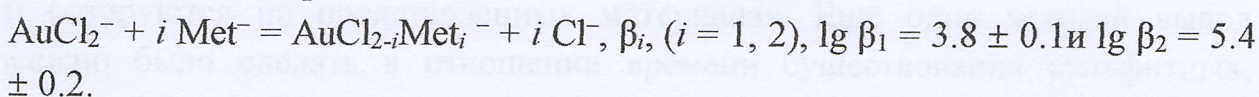


разложения не менее нескольких часов в кислых хлоридных растворах. В результате выполненных исследований в растворах с концентрацией NaCl 1 моль/л при 25°C выявлено существование еще одного комплекса – смешанного, хлоридно-сульфитного состава  $Au(SO_3)Cl_2^-$  и оценена константа замещения сульфит-иона на хлорид-ион в сульфитном комплексе  $Au(SO_3)_2^{3-}$ :  $Au(SO_3)Cl_2^- + SO_3^{2-} = Au(SO_3)_2^{3-} + Cl^-$ , равная  $\lg K_1 = 6.4 \pm 0.1$ .

Впервые изучено равновесие замещения сульфит-иона на тиосульфат-ион в сульфитном комплексе  $Au(SO_3)_2^{3-}$  с образованием  $Au(SO_3)(S_2O_3)^{3-}$  и  $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ . Определены константы этих равновесий:

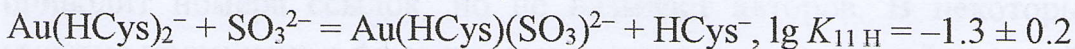
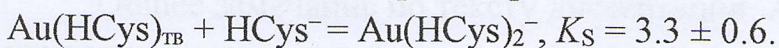


Автором исследованы равновесия по замещению хлорид-ионов в комплексе  $AuCl_2^-$  на кислотный остаток метионина (HMet), существующего в виде цвиттер-иона  $^-OOC-CH(NH_3^+)-CH_2-CH_2-S-CH_3$ , и определены константы соответствующих реакций:



Альтернативная модель с образованием форм  $AuCl_{2-i-j}(HMet)_i(Met)_j^{i-1}$  оказалась не состоятельной и была отвергнута автором.

Изучены равновесия с участием цистеинатных комплексов золота(I) и впервые определены константы образования бисцистеинатных депротонированного и протонированных комплексов золота(I):



Определен стандартный потенциал комплекса  $Au(Cys)_2^{3-}$  ( $E^0_{1/0} = -0.172 \pm 0.011$  В). Выявлено, что константы протонирования комплексов выше, чем аналогичные величины для свободного цистеина, что связано с более высоким общим отрицательным зарядом комплексов.

Определены также константы равновесий с участием полимерных тиомалатных циклических комплексов золота(I) и стандартные потенциалы комплекса  $AuTM_2^{5-}$  ( $E^0_{1/0} = -0.255 \pm 0.030$  В) и других форм. Предложен способ учета влияния многочисленных процессов протонирования полимерных комплексов при помощи вспомогательных эффективных функций.

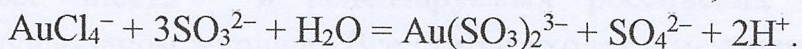
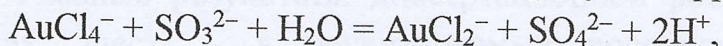
Замечания по третьей (главной) главе диссертации:

1) В экспериментах с сульфитным и тиосульфатным комплексами золота не учитывались в матбалансе комплексы золота состава  $AuSO_3^-$  и  $AuS_2O_3^-$ . Каков бы был их вклад? При обсуждении результатов не рассматривается

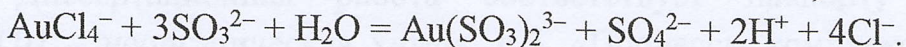
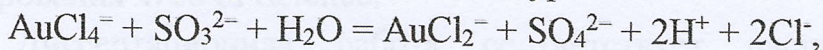


возможное присутствие таких комплексов, как  $\text{Au}(\text{HSO}_3)_2^-$ ,  $\text{AuHS}(\text{SO}_2)^0$ ,  $\text{Au}(\text{HS}_2\text{O}_3)_2^-$  (Pokrovski et al., 2009).

2) Уравнения двух реакций на стр.44 требуют корректировки:



По-видимому, пропущены  $2\text{Cl}^-$  в 1-ом уравнении и  $2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$  – во 2-ом:



3) При использовании условных сокращений, таких как  $\text{C}_{\text{SO}_3}$ ,  $\text{C}^0_{\text{SO}_3}$ ,  $\text{C}^{\cdot}_{\text{SO}_3}$ ,  $\text{C}^f_{\text{SO}_3}$ ,  $\text{C}_{\text{Au}}$ ,  $\text{C}^0_{\text{Au}}$ ,  $\text{C}^f_{\text{Cys}}$ ,  $\text{C}_{\text{Cys}}$  и других, желательно было дать пояснения, что обозначают надстрочные индексы. В подрисуночной подписи к рис.4, по-видимому, пропущен надстрочный индекс  $^0$  в условном обозначении  $\text{C}_{\text{SO}_3}$ . В ряде случаев в разделе по сульфитным комплексам золота более правильно было использовать  $\text{C}^0_{\text{SO}_3}$ , поскольку эта форма доминирующая.

Считаю, что все выводы в диссертации обоснованы, аргументированы и базируются на представленных материалах. Ещё один важный вывод можно было сделать в отношении времени существования сульфитных, тиосульфатных и других комплексов золота с серосодержащими лигандами. В приложении к геохимическим процессам эта характеристика очень важна для интерпретации подвижности и переноса этих комплексов золота в корках выветривания, развивающихся в окислительных условиях с участием поверхностных вод и Au-содержащих сульфидных руд.

Общее замечание по тексту диссертации. Автор при цитировании работ приводит номера ссылок, но не называет авторов. В некоторых случаях уместно упоминать и фамилии авторов наряду с номерной ссылкой.

**В целом работа В.Ю.Харламовой представляет законченный научный труд, в котором на основании экспериментальных исследований определены характеристики комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами и константы реакций с их участием.** Диссертация производит хорошее впечатление добротностью экспериментального материала и продуманной логикой построения. Достоверность выводов и защищаемых положений не вызывает сомнений. Несомненным плюсом этой работы является её практическая значимость, поскольку полученные результаты могут быть широко использованы в разных направлениях - для оптимизации составов бесцианидных электролитов золочения, при разработке медицинских препаратов и усовершенствовании методов извлечения золота из руд, а также при решении ряда проблем геохимии золота. Следует отметить, что текст диссертации и



автореферата вычитан, качество оформления хорошее. Основные идеи и выводы автореферата соответствуют содержанию диссертации.

Главные результаты диссертационной работы опубликованы в семи статьях: шесть - в рецензируемых российских журналах, одна - в международном журнале. Все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия. п.7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов».

Считаю, что В.Ю.Харламова показала себя состоявшимся исследователем, умеющим грамотно ставить и решать научные задачи, владеющим как теоретическими знаниями, так и практическим опытом. Сделанные замечания не умаляют заслуг соискателя. Диссертация Харламовой Виктории Юрьевны соответствует критериям пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013. Автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор геолого-минералогических наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
прогнозно-металлогенических исследований  
ФГБУН Института геологии и минералогии

им. В.С. Соболева СО РАН                      подпись Пальянова Галина Александровна  
26.10.2018

630090, г. Новосибирск, проспект  
академика Коптюга, 3,  
м.т.: +7(913)7859059,  
e-mail: palyan@igm.nsc.ru

*Согласна на обработку персональных данных.*

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

подпись Самданов Дмитрий Александрович