

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Панька Андрія Валентиновича
«Біологічні і фізико-механічні закономірності трансформацій залізоалюмосилікатів та їх композицій в колоїдних процесах»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія

Завдяки широкому практичному застосуванню залізоалюмосилікатів у медицині (пелоїди), у створенні екологічних захисних кольматційних екранів (глини, ґрунти, мули), у металургії (залізнi руди, залізнi концентрати) тощо в напрямку компенсації дефіциту ресурсів та потреб екологічної безпеки **актуальність** дисертаційної роботи не викликає сумнівів

У дисертаційній роботі Панька А.В. проведені дослідження біологічних і фізико-механічних закономірностей трансформацій залізоалюмосилікатів - їх утворення, формування та визрівання, та взаємопов'язаних структурних, хімічних, біологічних і геомеханічних процесів.

Метою роботи є встановлення і систематизація взаємозв'язаних процесів індивідуального та колективного впливу наноструктурних і біологічних чинників на властивості дисперсій залізоалюмосилікатних систем і матеріалів, та на трансформаційні процеси і хімічні перетворення в них.

Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, переліку посилань та додатків.

У **першому** розділі проведено огляд літератури, в якому розглянуто залізоалюмосилікатні системи і матеріали, їх характеристики, процеси при їх формуванні. Розглянуто дані щодо пелітових осадів, пелоїдів (як представників залізоалюмосилікатних матеріалів) та роль мікроорганізмів в них. Приділено увагу механічним деформаціям щільних гірських порід, які передують утворенню залізоалюмосилікатних матеріалів, пелітових осадів і пелоїдів з точки зору класичної механіки, фізико-хімічної механіки і геомеханіки. Зроблено висновки щодо стану досліджень у вибраному напрямку та показано доцільність поставлених у роботі задач.

У **другому** розділі, присвяченому методикам проведених експериментів, показано матеріали для дослідження та описано використані у роботі методики.

У **третьому** розділі, присвяченому наноструктурним явищам в залізоалюмосилікатних системах і матеріалах земної кори, теоретичні дослідження та отримані експериментальні дані дозволили розглянути термодинамічні основи, кінетику і

механізми трансформації залізоалюмосилікатних матеріалів внаслідок їх самовільного диспергування за участю хімічних і мікробіологічних процесів з утворенням нових дисперсних структур; розвинуто уявлення про механізми повзучості гірських порід внаслідок перекристалізації механічно напружених ділянок і перенесення по міжзеренних межах речовин рідкої фази на інші напружені ділянки поверхні. Розглянуто механізми трансформації залізо-алюмосилікатних складових концентрованих дисперсій, осадів і ґрунтів. Відмічено провідне значення мікроструктур в протіканні критичних явищ, головними чинниками яких є хімічне, геомеханічне і біоколоїдне диспергування та наступні коагуляційно-конденсаційні трансформації при пружно-пластичній коливальній течії дисперсій. Встановлено основні глобальні принципи фізико-механічного, хімічного і біоколоїдного регулювання структурних властивостей залізоалюмосилікатних систем і матеріалів та дисперсно-пористих осадів в природних і техногенних умовах.

У **четвертому** розділі з використанням фізико-хімічних, колоїдно-хімічних і біологічних методів і теоретичних уявлень фізико-хімічної і класичної геомеханіки досліджено процеси структуроутворення за участі біогеоценозів в залізоалюмосилікатних системах, на прикладі пелітових осадів і пелоїдів та глин. Показано, що структурування вивчених систем і осадів лімітується процесами метаболізму мікроорганізмів, які продукують поверхнево-активні речовини. При цьому бактеріальні реакції призводять до переходу Fe^{3+} мікро- і макрочастинок залізовміщуючих мінералів в наночастинки і нанокластери гідроксидів Fe^{2+} , що стає початком подальшого каскаду взаємодій з утворенням нових залізо-оксидно-гідроксидних алюмосилікатних речовин у складі мікроструктур. Показано, що в структурних перетвореннях приймають участь також глинисті мінерали, які входять до складу залізоалюмосилікатних систем, пелоїдних осадів і пелоїдів. Показано, що наявність колоїдних частинок у складі глинисто-карбонатних пелоїдів, що містять солоне водне середовище (ропу) і контактуючих з CO_2 повітря може суттєво впливати на колоїдно-хімічні властивості пелоїдних композицій і їх біологічну активність. Встановлено взаємозв'язок структурних перетворень, колоїдно-хімічних властивостей і біологічної активності пелоїдних композицій.

У **п'ятому** розділі досліджено вплив структурних трансформацій дисперсних гірських порід, ґрунтів і мулів у захисних бар'єрах. Запропоновано моделі фізико-механічних, механохімічних, колоїдних і біоколоїдних процесів трансформації залізооксидно-алюмосилікатних гірських порід, що супроводжуються утворенням вискодисперсних пелітових осадів, пелоїдів (лікувальних грязей), глин, ґрунтів, осадових залізосилікатно-карбонатних рудних матеріалів. Показано роль у цих процесах мікроорганізмів і їх поверхнево-активних продуктів життєдіяльності. Розвинено уявлення

про роль і значення хімічних процесів різних типів і біоколоїдних процесів міжфазної взаємодії заліза та кремнію в зміні міцності контактних зон мікрочастинок полімінеральних дисперсних систем. Розглянуто застосування залізооксидно-алюмосилікатних пелоїдних композицій, з врахуванням встановлених явищ, у спорудженні стійких до критичних явищ захисних бар'єрів, а також у медицині та курортології.

Шостий розділ присвячено дослідженню впливу високодисперсних структур в процесах трансформації, розділення компонентів залізоалюмосилікатних матеріалів і їх відновного випалу. Показано особливості термомеханохімічного, механохімічного та гідрохімічного диспергування і розділення компонентів залізоалюмосилікатних рудних матеріалів і вплив на них лужних нанокластерних добавок. Запропоновано узагальнюючу модель механохімічного та гідрохімічного диспергування та контактних взаємодій в полімінеральних залізоалюмосилікатних системах рудних матеріалів. У розділі також показано, що природні і техногенні процеси в залізоалюмосилікатних рудних матеріалах протікають практично однаково відповідно до встановлених закономірностей, що дозволило дати наукове обґрунтування методів переробки і очищення залізоалюмосилікатних рудних матеріалів від домішок. Показано практичне застосування розроблених уявлень у процесах збагачення залізорудних матеріалів, які захищено патентами.

Основні результати дисертації достатньо повно викладено у 15 статтях, опублікованих у провідних вітчизняних та зарубіжних журналах, 6 з яких відносяться до третього квартілю з категорією А та 2 – до другого квартілю, 6 у розділах зарубіжних монографій і 1 в англomовній колективній монографії, а також у 42 тезах міжнародних і вітчизняних конференцій.

Достовірність отриманих результатів забезпечується аналізом значної кількості наявних на момент написання дисертаційної роботи літературних джерел і застосуванням сучасних експериментальних методів досліджень, які доповнюють один одного. Таким чином, постановка мети та завдань дослідження формулювалися з огляду на сучасні тенденції у галузі колоїдної хімії.

Автореферат повністю відображає основні наукові результати, їх актуальність і новизну, мету, особистий внесок автора, висновки дисертаційної роботи та має ідентичний з нею зміст.

Практичне значення роботи: одержані результати в перспективі можуть бути використані для розробки методів контролю морських осадів, прогнозування зсувів (з використанням встановлених моделей) таких осадів та заходів попередження таких критичних явищ, принаймні в межах України; створення композицій для будівництва

екобіогеотехнологічних захисних споруд; створення композицій для курортології і медицини; розробки технологій збагачення та розділення залізоалюмосилікатних матеріалів, наприклад, при отриманні високочистих залізо-рудних концентратів в металургії.

Новизна отриманих результатів: У роботі вперше показано взаємозв'язок геомеханічних, колоїдних і біоколоїдних процесів в залізоалюмосилікатних системах і матеріалах та їх комплексний вплив на диспергування, трансформації і наступні вторинні контактні міжфазні наноструктурування та подальше ущільнення осадових покладів залізоалюмосилікатних і залізооксидно-гідроксидних матеріалів. Вперше вказано та проаналізовано узагальнюючі хімічні, механохімічні і структурні перетворення компонентів залізоалюмосилікатних систем і матеріалів та зроблено аналіз критичних явищ з точки зору колоїдної та біоколоїдної хімії. Вперше показано вплив реологічного характеру залізоалюмосилікатних пеліто-турбідітних осадів на прояв критичної (в т.ч. катастрофічної) течії, трансформаційний характер повзучості та особливе значення гіпер- та ультрааномальної течії при цьому.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. Мета роботи звучить занадто амбіційно: «**Розвинути уявлення про відповідні комплексні синергетичні механізми трансформації ЗАССМ і НЗАССМ та провести аналіз колоїдно-хімічних явищ в водному середовищі, земній корі і на її поверхні**», масштаб експерименту більш скромний, йдеться про локальні курортні регіони на півдні України.
2. Постійне використання в тексті терміну **синергетичні механізми**, хоча пояснення неадитивної дії двох і більше компонентів в роботі відсутнє. Те ж стосується надмірного використання терміну «**нано**» в контексті просто хімічних, структурних або колоїдно-хімічних перетворень. Наприклад, стор.107 «...для прояву механічних ефектів, зумовлених нанохімічними при взаємодії води з поверхнею порід» (тут скоріше просто молекулярні взаємодії та макроскопічні ефекти). Іноді термін нано повторюється 3-4 рази в одній фразі, наприклад стор. 143 «Таким чином, процеси наноструктурування глинистих суспензій, нанохімічні процеси утворення в них наночастинок..., а також хімічна будова наночастинок» Між тим, немає доказових електронно-мікроскопічних зображень наночастинок, а головне, цей термін не потрібен для приведених в роботі переконливих механізмів утворення і перетворення компонентів.
3. Стор. 70 «...механізм процесів в інтервалі температур 500-650°C. Більш за все виникаючі зміни пов'язані не з хімічними реакціями утворення нових силікатних фаз, а з відомими хімічними реакціями дегідратації». Але ж дегідратація починається значно раніше, при 150-

200 С, а при 500-650 С відбувається дегідроксилювання, також можливий гідротермальний синтез нових фаз.

4. Стор.91 Табл. 2.5 – крист. силікатні частинки – конкретно кристали чого?

Глинистий кістяк, у тому числі:
Силікатні частинки діаметром більше $0,25 \cdot 10^{-3}$ м?
Силікатні частинки діаметром $0,25 \cdot 10^{-3}$ - $0,10 \cdot 10^{-3}$ м?
Силікатні частинки діаметром $0,10 \cdot 10^{-3}$ - $0,01 \cdot 10^{-3}$ м
Силікатні частинки діаметром $0,01 \cdot 10^{-3}$ - $0,001 \cdot 10^{-3}$ м

5. Не згадується, які функціональні групи поверхні бактерій приймають участь у мікробіологічних редокс процесах, та які функціональні групи бактерій на поверхні їх мембран є відновниками для Fe^{3+}

6. Стор. 107 «невелика кількість (0,05–0,1%) розчинених у воді лужних силікатних нанокластерів може на кілька порядків збільшити диспергувальну активність води щодо гірських матеріалів різної природи» - що значить розчинення у воді нанокластерів - розпадаються на «молекули»?

7. Стор. 114 «стрибкоподібний процес найінтенсивніше відбувається в умовах низької рухливості пористої дисперсної породи. Механізм цього процесу, який безперечно є синергетичним» - в чому тут синергізм?

8. Стор. 116 «є численні природні і техногенні матеріали, в яких поверхневі фізико-хімічні та хімічні процеси і взаємодії...до таких процесів і взаємодій, ... належать нанохімічні, мікробіологічні, реологічні, механічні, механохімічні, адсорбційні, контактні адгезійно-когезійні процеси і поверхневі міжфазні взаємодії.» Як можна контролювати, тим паче регулювати таку кількість (8) перемінних? Чи є теоретичні розрахунки такого типу процесів на мікро- та макрорівнях.

9. Стор. 124 «Встановлені закономірності наноструктурних явищ в щільних і дисперсних матеріалах земної кори ..» – доказ формування наноструктур? Час життя наночастинок в неконтрольованих реальних умовах? Стор. 128 рис 3.8 – аналіз термограм?

10. Стор. 147, висновок до Розділу 3 «Встановлено основні глобальні принципи фізико-механічного, нанохімічного і біологічного регулювання структурних властивостей ЗАСМ, НЗАСМ, та дисперсно-пористих осадів в природних і техногенних умовах з метою попередження в них критичних явищ» – Навряд чи можна розповсюдити висновки, які зроблені для локального регіону, для всієї земної кори.

11. Стор.149 «До складу таких матеріалів входять головним чином оксиди заліза, алюмінію і кремнію, а також входять в менших кількостях багато інших неорганічних і органічних компонентів» – яких компонентів?

12. Стор.162. «Для куяльницького пелоїду аномальний реоексний характер течії відмічається при масовій частці твердої фази 45% (Рис. Рис. 4.5), що пояснюється, як вже відмічалось, міцними фазовими наноконтактами в агрегатах колоїдних частинок (Рис. 4.10b)». Чи є такі системи стабільними? Умови їх формування нерівноважні, фазові з'єднання приводять вірогідно до їх злипання. Чому наноконтакти, а не хімічні реакції між колоїдними частинками, де відбувається рекомбінація гідроксильних груп двох і більше поверхонь колоїдних частинок (миттєва при відповідних умовах середовища) і т.п.?

13.Стор.166 «...показано, що нанохімічне структурування вивчених систем і осадів лімітується процесами метаболізму мікроорганізмів,...». Чи метаболізм відбувається безперервно в часі?

14. Стор.195 до Рис 4.29 «...при перемішуванні реалізується механізм нанохімічного диспергування мікрочастинок...». За рахунок чого відбувається **стабілізація** диспергованих мікрочастинок від осадження у водному середовищі?

15. Стор.197 «природний бентоніт, ...пригнічує процес утворення наночастинок кальциту...». Який розмір поверхні НЧ пелоїдів до та після введення нанобентонітів або карбонату кальцію?

16. Стор.212 до схем 5.7-5.8 – Чому вони нанохімічні, а не звичайні реакції по типу золь-гель процесів?

17. Які мають бути кількості матеріалу для створення захисного бар'єру та яка площа покриття. Яке їх джерело поповнення, чи не є таке втручання в екологію безпечним для самої екології, зокрема життєдіяльності корисної фауни?

18. Стор. 229. «Процес протікає стрибкоподібно, що було показано експериментально на модельній системі «залізовміщуючий алюмосилікат-лужний компонент»...». То стрибкоподібно чи поступово на протязі тисяч і більше років? Процеси, подібні до схеми 6.3, 6.4 , а також при участі заміщуючих кремній йонів заліза (титану, алюмінію, цирконію і т.д.), повністю аналогічні таким, що проходять в розчинах при гідролізі ТЕОС з добавками інших алкоксидів, їх солей та інших джерел відповідних йонів при формуванні змішаних оксидних матеріалів.

19. Стор. 247 «...миш'як- і фосфоровмісних ЗСРМ, відновлених при 1200°C (Табл. 6.8)...». Миш'як- і фосфоровмісні сполуки будуть леткими при 1200 С і, крім того, шкідливі для екології.

20. Стор.252 «Утворений водень, адсорбуючись на границях дефектів структури, наприклад граничних контактах металу з домішками, діє як сильна поверхнево-активна речовина» – Чому тут водень як ПАР?

21. Стор.266 «Також наночастинки дислокуються в контактній зоні окремих мікрочастинок

або в тріщинах і за рахунок процесу ізотермічної перегонки в слаболужному середовищі перетворюються в мікрокристалічні поверхневі та контактні утворення (рис. 6.37)». НЧ досить швидко агрегують і ростуть, особливо в мікропросторі, чи можна зафіксувати електронним мікроскопом-конкретно існування їх в часі та дрейф по щілинах?

22. Стор.282, Висновок 4 «Вперше розвинуто уявлення про механізми синергетичної трансформації залізо-алюмосилікатних складових концентрованих дисперсій, осадів і ґрунтів в умовах широко розповсюджених як звичайних процесів повзучості осадів, так і в умовах швидкої критичної течії природних і техногенних осадів». Детально вказати, в чому синергізм?

23. «Встановлено основні глобальні принципи фізико-механічного, нанохімічного і біоколоїдного регулювання структурних властивостей ЗАССМ, ... та дисперсно-пористих осадів в природних і техногенних умовах з метою попередження в них критичних явищ. ... під впливом метаболізму мікроорганізмів...» – який продовжується мільйони років і змінюється неконтрольовано – Чи можна впливати на природні процеси з метою їх регулювання в глобальних масштабах?

24. Який максимальний об'єм сировини для практичної реалізації проведених наукових досліджень?

25 Важливо брати до уваги роль сонячного опромінення, особливо в районах Чорного та Азовського морів, яке відіграє колосальну роль у всіх вищезгаданих редокс процесах, де мають місце матеріали з вираженим кольором та бактеріальним оточенням, яке стимулює та активує багато паралельних та послідовних фотопроектів: фотокаталітичні перетворення, фотодеструкція, фотосинтез, фоторозклад і т.д.

26. В роботі трапляється невелика кількість орфографічних помилок та пропущених розділових знаків.

Водночас, зроблені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Сформульовані у ній наукові узагальнення та висновки ґрунтуються на великому обсязі експериментального матеріалу, отриманого з використанням сучасних фізико-хімічних та біологічних методів дослідження, викладених на 310 сторінках друкованого тексту, та продемонстрованих на 119 рисунках і в 35 таблицях та відповідають поставленій меті і завданням роботи.

Заключна оцінка роботи. На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота «*Біоколоїдні і фізико-механічні закономірності трансформацій залізоалюмосилікатів та їх композицій в колоїдних процесах*» є завершеним оригінальним

науковим дослідженням, яке за актуальністю, новизною, важливістю, достовірністю, а також практичною цінністю одержаних наукових результатів відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016 р., № 943 від 20.11.2019 р. та № 607 від 15.07.2020 р.) щодо докторських дисертацій, а її автор, **Панько Андрій Валентинович**, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Офіційний опонент:

провідний науковий співробітник

Інституту хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України,
доктор хімічних наук, професор

Г.М. Єременко

Підпис проф. Г.М. Єременко
Від секретаря



А.М. Данилюк

Отримано
26.08.2021
Срм

