

## ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертацію

Дудченко Наталії Олександрівни

«Магнітне упорядкування, перетворення та застосування високодисперсних оксидів та гідроксидів заліза різного походження», яка подана на здобуття наукового ступеня доктора геологічних наук за спеціальністю 04.00.20 – мінералогія, кристалографія.

Основні тенденції розвитку сучасного гірничо-металургійного комплексу України визначаються необхідністю широкого залучення в переробку важкозбагачуваних та «бідних» руд і техногенної сировини, які характеризуються низьким вмістом цінних компонентів, тонкою вкрапленістю мінеральних комплексів і близькими технологічними властивостями мінералів, що їх складають. Актуальність проведення наукових досліджень в напрямку інтенсифікації існуючих і створення нових високоефективних методів і способів вилучення цінних компонентів з мінеральної сировини природного і техногенного походження визначається необхідністю вирішення таких основних проблем: повноти і комплексності освоєння родовищ твердих корисних копалин, забезпечення високої рентабельності сучасного мінерально-сировинного комплексу країни і поліпшення екологічної ситуації в гірничопромислових регіонах.

У Криворізькому басейні здійснюється видобуток багатих гематитових і бідних магнетитових руд. Через виснаження їх запасів постає проблема пошуку оптимальної технології збагачення бідних гематитових руд, значні запаси і ресурси яких наявні у відвалах і хвостосховищах. Це стимулює проведення досліджень, спрямованих на вдосконалення технологій збагачення бідної гематитової сировини та визначає наукову, технологічну, економічну, актуальність дисертаційного дослідження. Окрім цього на теперішній час встановлено декілька типів біогенних магнітних мінералів. Численні публікації засвідчили, що біогенні магнітні наночастки є нанокристалами феритів, а саме: магнетиту, маггеміту, грейгіту. Оскільки ферити – це мінерали, то контрольований на генетичному рівні біосинтез цих сполук назвали *біомінералізацією*. Серед біогенних магнітних мінералів можна виокремити дві основні групи:

- Біологічно індуквані мінерали, які є результатом життєдіяльності бактерій, що використовують у своєму життєвому циклі залізо, мінерали якого знаходяться за межами клітини;

- Біологічно підконтрольні мінерали, які використовуються в життєвому циклі бактерії і знаходяться всередині клітини. Бактерії, які синтезують ланцюжки біогенних магнітних наночастинок, було названо магнітотаксисними бактеріями. У магнітотаксисних бактеріях біогенні магнітні наночастинок утворюються всередині ліпідного бішару – так званої магнітосомної везикули (згодом було знайдено штами

немагнітотаксисних бактерій, здатних до біомінералізації) та використовуються ними для різних потреб.

Слід також зазначити, що напрям дослідження біогенних магнітних наночастинок та біомагнітних ефектів, зумовлених їх власними магнітними полями стосується також наноелектроніки, де магнітотаксисні бактерії використовуються як продуценти магнітних наночастинок з контрольованими морфологічними та фізико-хімічними властивостями; магнітотаксисні бактерії використовуються в біометалургії для вилучення дорогоцінних металів із середовища, оскільки вони здатні до біосинтезу внутрішньоклітинних наночастинок, що є сполуками інших металів, окрім заліза.

Також, результати досліджень останніх років свідчать про перспективність використання магнітокерованих наноматеріалів для вирішення низки актуальних медичних і біологічних задач. На їх основі створені унікальні нанокомпозити з багаторівневою ієрархічною архітектурою, що володіють функціями медико-біологічних нанороботів: здатністю розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах, спрямованого транспорту і депонування лікарських препаратів в органах-мішенях, діагностики і терапії захворювань на клітинному рівні, адсорбції і видалення продуктів клітинного розпаду під впливом магнітного поля. Експериментальні фізико-хімічні дані, медико-біологічні дослідження *in vitro* і *in vivo* підтверджують їх перспективність для створення нових форм комплексних лікарських препаратів з цитотоксичною, імунотерапевтичною і гіпертермічною дією, імуномагнітних сорбентів, засобів для деконтамінації вірусів з плазми і сироватки донорської крові людини, нейтронзахоплювальної терапії тощо.

Усе зазначене визначає актуальність дисертаційного дослідження.

Основний зміст дисертаційного дослідження викладено на 345 сторінках; дисертація складається з анотації, списку наукових публікацій за темою дисертації, переліку умовних позначень, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел з 250 найменувань та додатку. Кожний розділ дисертації завершується висновками.

В анотації коротко висвітлено відомості про основний зміст роботи, подано ключові слова і список публікацій автора за темою дисертаційного дослідження.

У вступі дисертантка висвітлює актуальність, зв'язок роботи з науково-технічними програмами в яких брав участь автор, мету і завдання дисертаційного дослідження, наводить відомості про об'єкт, предмет і методи досліджень, наукові положення, що захищаються, наукову новизну і практичне значення результатів дослідження, особистий внесок здобувача, апробацію і структуру роботи.

#### ***Зауваження до вступу.***

- Наукову новизну і практичне значення отриманих результатів доцільно було б конкретизувати.
- Не зрозуміло, що означає вислів дисертанта «Новизна завдання, що вирішується в роботі, ...» у науковій новизні одержаних результатів.

- Четверте положення, що захищається має декларативний характер.

У першому розділі «Природні, біогенні та синтетичні оксиди та гідроксиди заліза» подано дані щодо основних типів залізних руд Криворізького залізорудного басейну, висвітлено деякі проблеми збагачення окиснених залізистих кварцитів Криворіжжя, наведено відомості щодо властивостей магнітних нанорозмірних мінералів та біогенних магнітних мінералів; охарактеризовано особливі властивості біогенного магнетиту та формування біогенного магнетиту в магнітотактичних бактеріях наведено дані про фізіогенні мінеральні включення в слабомінералізованих біологічних тканинах.

#### ***Зауваження до розділу.***

- Не зовсім зрозуміло, яким чином відбувалося поглинання біогенними оксидами заліза електромагнітних хвиль з частотою 9,5 ГГц за температур до 1200°C. (стор. 5 дисертації)

- Доцільно було б вказати з яких відкладів були взяті для дослідження взірці мінералів гематиту, гетиту, магнетиту, черепашки яких молюсків досліджувалися і з яких вікових утворень?

- Підрозділи 1.1. «Поклади окиснених залізних руд, технології збагачення» та 1.1.1. «Основні типи залізних руд Криворізького залізорудного басейну» висвітлюють узагальнену інформацію щодо мінерально-сировинної бази залізних руд України, типів залізних руд, залізорудних петротипів, мінеральних типів руд та вмісту у них заліза, однак посилання на інформаційні джерела відсутні.

- У підрозділі 1.2.2. «Властивості біогенних магнітних мінералів» на стор. 70 у тексті містить перелік 11 біогенних мінералів заліза і наприкінці речення автор робить посилання на таблицю 1.1. у якій чомусь подано лише 7 мінералів.

- На стор. 74 автор вказує лише на першу знахідку біогенного магнетиту в зубах радули хітонів (Mollusca, Polyplacophora). Доцільно було б навести відомості щодо й інших знахідок біогенного магнетиту й біогенного гематиту, які було встановлено у більш давніх утвореннях. зокрема, у природі перші знахідки біогенного гематиту були виявлені в докембрійській залізорудній формації Негоні в Мічигані (Lougheed, M.S. and etc., 1973) у вигляді пористих псевдоморфоз по біогенному магнетиту. Майже одночасно біогенний гематит був знайдений на родовищі Моа (Куба) у верхній частині гетитових вохр (Гипергенные окислы железа / под ред. Н.В. Петровской? 1975). Пізніше знахідки біогенного гематиту були виявлені в архейських залізистих кварцитах Оленегорського родовища (Кольський півострів) (Асафьева М.М. та ін, 2013) при цьому були виділені також ниткоподібні, кокоїдні і гантелеподібні бактеріальні форми. Встановлено нанокристали біогематиту й на поверхні викопних решток різного віку. Гексагональні тонкі пластинки (розміром від 20 до 200 нм) були виявлені на уламках великих хребетних скам'янілостей у палеозойських відкладах Бігхорн, Вайомінг в діапазоні глибини 120-580 м ( Bao, H. and etc., 1998). При цьому утворення біогематиту тісно пов'язане з грибковими водоростями *Microcodium*, що

розвиваються на скам'янілостях. Інша знахідка біомагнетиту у вигляді мікрокристалічних виділень (близько 300 нм) була виявлена з використанням спектрів Рамана на найдавніших з відомих мікроскам'янілостях (3,5 млрд років) АрексЧерт (Західна Австралія) (Marshall, C.P. and etc., 2011). Передбачається, що найважливіша роль у процесі утворення цих зразків біогематиту належить ціанобактеріям. Виходячи зі списку використаних джерел, дисертантка про ці знахідки і відповідні роботи не знає.

- На стор. 75 зазначається, що «Магнетит – кристал, що має кубічну симетрію, яка класифікується як зворотна шпінель», однак магнетит це мінерал, що зазвичай утворює кристали кубічної сингонії.

- На стор. 77 автор стверджує, що «..., властивості кристалів магнетиту залежать від його розмірів і співвідношення геометричних розмірів», однак це не зовсім вірно, оскільки зазначені параметри залежать від генезису магнетиту, і таким чином генезис є першопрчиною властивостей мінералу.

- При порівнянні (стор. 79) магнетиту і грейгіту, автору доцільно було б дати пояснення, для чого вона це робить, оскільки фізико-хімічні обставини утворення магнетиту і грейгіту в осадах різні. Зі зменшенням Eh з глибиною магнетит стає нестійким та зникає, а замість нього в осадах утворюється грейгіт. Окрім цього, грейгіт це сульфід і не є предметом дисертаційного дослідження. Автору доцільно було пояснити, що після відкриття нанокристалів магнетиту в магнітотактичному мікроорганізмі магнітна магнітосома містить магнетит або грейгіт і тому дисертантка порівнює ці мінерали. Також, обидва мінерали характеризуються подібністю кривих розмагнічування у змінному полі і подібною поведінкою залишкової намагніченості насичення та намагніченості насиченості при нагріванні.

- Поряд з алгоритмом «будівництва бактеріальної магнітосоми» (стор. 82) дисертанту доцільно було б навести алгоритм збагачення осадів бактеріальним магнетитом.

- Підрозділ 1.3.1. Методи створення синтетичних магнітних наночастинок у змісті не має більш дрібного поділу, в той час як у тексті виокремлюються підрозділи 1.3.1.1; 1.3.1.1.1.; 1.3.1.1.2.; 1.3.1.2.; 1.3.1.3.; 1.3.1.4.; 1.3.1.5.; 1.3.1.6.; 1.3.1.7.; 1.3.1.8.; 1.3.1.9. Теж саме стосується підрозділів 1.3.2 та 1.3.4

- Висновки до першого розділу містять більше загальновідомих фактів і запитань, ніж наукових тверджень, висновків, відсутні проблемні питання.

У другому розділі «Особливі властивості біогенних мінералів» наведено відомості про біогенний феригідрит та результати оригінальних досліджень за допомогою методу електронного парамагнітного резонансу його магнітного упорядкування, зокрема розглянуто залежність інтегральної інтенсивності спектрів електронно парамагнітного резонансу біологічних зразків від температури та особливості формування азотвмісного радикала в зразках біогенного гідроксилапатиту за даними електронно парамагнітного резонансу.

### *Зауваження до розділу.*

- На наш погляд, на початку розділу, доцільно було б навести деякі особливі властивості різних біогенних мінералів за літературними даними, а потім перейти до висвітлення особливих властивостей феригідриту, які були встановлені в результаті досліджень дисертанта.
- Гідроксилапатит не є об'єктом дисертаційного дослідження, а формування в ньому азотвмісного радикалу не є предметом дослідження.

У третьому розділі «Створення синтетичних аналогів біогенних мінералів (магнітовпорядковані оксиди заліза)» наведено відомості щодо синтезу магнітовпорядкованих оксидів заліза за різних температур; результати дослідження властивостей синтетичних частинок за допомогою методів магнітометрії, трансмісійної електронної мікроскопії, ядерної гама-резонанс-спектроскопії, феромагнітного резонансу, а також відомості про створення аналогів структур, що містять наномагнетит, у живих організмах.

На нашу думку, у підрозділі 3.3. Створення магнітовпорядкованих зразків оксидів заліза під впливом ультразвуку та магнітного поля, важливими є результати дослідження намагніченості синтезованих наночастинок магнетиту, отриманого за наявності і відсутності магнітного поля та ультразвукової обробки, а також результати досліджень залежності намагніченості насичення від потужності ультразвукового диспергатору з магнітним полем і без нього.

*Зауваження до розділу.* На початку розділу або у висновках доцільно було вказати які можливості застосування дає синтез магнітовпорядкованих оксидів заліза.

У четвертому розділі «Мультирезонансне поглинання електромагнітних хвиль оксидами заліза» наведено дані щодо мультирезонансного поглинання електромагнітних хвиль зразками біогенного апатиту, зернами синтетичного магнетиту, охарактеризовано аномальні динамічні ефекти в зразках біогенного магнетиту, встановлено чинники, що впливають на виникнення аномальних динамічних ефектів на наночастках біогенного магнетиту, локалізованого в біологічних тканинах; представлено моделі аномальних динамічних ефектів у магнітному резонансі наночасток біогенного магнетиту.

### *Зауваження до розділу.*

• У підрозділі 4.1. автором висвітлено результати мультирезонансного поглинання електромагнітних хвиль зразками біогенного апатиту, які є цікавими, оригінальними, мають наукову новизну. Але у опонента виникає питання, яке відношення апатит має до теми дисертаційного дослідження?

У п'ятому розділі «Фазові перетворення слабомагнітних мінералів на сильномагнітні в сухому, водному та газовому середовищах» висвітлено технології фазових перетворень зразків синтетичного та природного гематиту та гетиту в сухому середовищі; досліджено вплив термічної обробки на фазові перетворення синтетичного нанорозмірного лепідокрокіту; охарактеризовано фазові

перетворення бокситів в сухому середовищі, а також фазові перетворення гематиту під впливом температури та вугілля; наведено дані щодо технологій фазових перетворень зразків синтетичного та природного гематиту та гетиту в водному і газовому середовищах.

#### *Зауваження до розділу.*

- У підрозділі 5.3. «Фазові перетворення бокситів у сухому середовищі» з тексту не зовсім зрозуміло, що було об'єктом експерименту, мінеральна фракція розмірності менше 0,1 мм (виходячи з тексту), чи порода боксит (виходячи з рисунків). На думку опонента, експеримент доцільно було проводити над окремо виокремленими з бокситів залізовмісними мінералами.

У шостому розділі «Застосування нанорозмірних оксидів та гідроксидів заліза» наведено дані щодо створення синтетичних нанорозмірних мінералів для медико-біологічних застосувань (сорбція ДНК/РНК, доставка ліків до органу-мішені; охарактеризовано отримані наночастки, охарактеризовано використання синтезованих наночастинок магнетиту для спрямованої доставки ліків; дана інформація щодо новоствореного обладнання для перетворення структури та магнітних властивостей слабомагнітних мінералів на сильномагнітні мінерали, зокрема пристрою для реєстрації намагніченості магнітних матеріалів та руд в залежності від температури при їх хімічному перетворенні при окисно-відновних умовах та установки для перетворення слабомагнітної залізорудної сировини на сильномагнітну сировину за допомогою відновлювальних газів.

Значний науковий інтерес, на наш погляд, представляють результати дослідження рухливості, швидкості осадження синтезованих магнітних наночастинок у градієнтному магнітному полі та дані щодо їх намагніченості насичення.

#### *Зауваження до розділу.*

- Доцільно детальніше висвітлити питання використання синтезованих наночастинок магнетиту для спрямованої доставки ліків, яке широко висвітлено в друкованих виданнях та інформаційних джерелах, оскільки ця проблема є нагальною і вкрай актуальною.
- Окрім даних щодо концентрації магнітних наночастинок в органі-мішені, доцільно було б дослідити їх вплив на клітини органу-мішені, а також представити дані щодо подібних досліджень на інших тваринах, які широко висвітлені в літературі.

У сьомому розділі «Нові підходи до створення залізорудних концентратів» наведено дані про пристрій для сепарації високодисперсної залізорудної сировини за допомогою комбінованого впливу постійних та змінних магнітних полів; охарактеризовано створення концентратів з техногенної залізорудної сировини та природних магнетитових кварцитів.

Цей розділ має чітко виражену практичну спрямованість, чудово ілюстрований графіками, електронно-мікроскопічними знімками. Цікавими і практично-

спрямованими на наш погляд є дані, щодо залежності намагніченості насичення концентратів та хвостів від розміру зерен вихідної руди. Зокрема, автором встановлено, що найбільше повне вилучення заліза в концентрат (більше 69%) відбувається для технологічних проб розміром  $< 0,05$  та  $>0,05 < 0,063$ , а найбільша намагніченість насичення (до  $85 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ ) та найбільша концентрація заліза (понад 69%) спостерігається для найбільш дрібних зразків (з розміром зерен  $< 0,063$ ).

**Загалом до розділу суттєвих зауважень немає.**

Дисертаційна робота завершується Висновками, які узагальнюють отримані наукові результати, стисло висвітлюють наукові і практичні значення дисертаційного дослідження. Висновки сформульовані набагато вдаліше, конкретніше, аніж положення, що виносяться на захист, хоча їх кількість доцільно було б скоротити.

Додаток А налічує 10 рисунків.

**Зауваження.** На думку опонента, рисунків небагато і їх доцільно було б включити у текстову частину дисертації.

Список використаних джерел включає 250 посилань, значна частина з яких англomовні. Список використаних джерел складений згідно чинного ДСТУ та є адекватним тексту дисертації. Посилання на використані джерела подано у тексті дисертації у квадратних дужках.

**Загальне зауваженням до усіх розділів.** На думку офіційного опонента на початку кожного розділу необхідно було висвітлити існуючу проблему, зазначити з якою метою автор проводить ті чи інші аналітичні дослідження мінералів чи гірських порід. У висновках до розділів доцільно подати основні результати та зазначити які проблемні питання вони вирішують. Слід зазначити, що аналіз деяких наукових праць Дудченко Н.О. дозволяє констатувати, що у них такий недолік відсутній.

Незважаючи на зауваження, внесок дисертанта у дослідження високодисперсних оксидів та гідроксидів заліза різного походження є суттєвим і достатнім для докторської дисертації. Отримані експериментальним шляхом результати та теоретичні висновки дисертанта мають фундаментальне значення для мінералогії, зокрема біомінералогії, та відкривають нові можливості для розробки технологій отримання концентратів з окиснених залізних руд і залізистих кварцитів, а також з матеріалів хвостосховищ гірничо-збагачувальних комбінатів.

Дисертантом отримано нові наукові результати, які достатньо обґрунтовані фактичним, аналітичним і експериментальним матеріалом та мають важливе теоретичне і практичне значення.

Результати дисертаційного дослідження в повному обсязі висвітлені у наукових публікаціях автора, оприлюднені і обговорені на конференціях різного рангу.

Зміст автореферату відповідає змісту дисертації.



Дисертація написана українською мовою. Нажаль дисертанту не вдалося уникнути граматичних і орфографічних помилок, русизмів.

## ВИСНОВОК

Дисертаційне дослідження «Магнітне упорядкування, перетворення та застосування високодисперсних оксидів та гідроксидів заліза різного походження» є науково-дослідною роботою в якій на основі експерименту з застосуванням широкого спектру сучасних аналітичних методів дослідження отримано нові дані, які сприятимуть розвитку і впровадженню нових технологій, в тому числі й нанотехнологій у гірничо-збагачувальній галузі, біології, медицині.

У дисертаційному дослідженні та наукових працях Дудченко Н.О. розвиває перспективні і вкрай необхідні наукові напрямки мінералогічних досліджень – технологічна мінералогія та частково біо- і наномінералогія.

Дисертація «Магнітне упорядкування, перетворення та застосування високодисперсних оксидів та гідроксидів заліза різного походження» є самостійною, завершеною науково-дослідною роботою, результати якої мають наукову новизну, фундаментальне і практичне значення, розв'язують проблему синтезу і використання високодисперсних оксидів та гідроксидів заліза різного генезису.

Дисертація відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженим Постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами згідно Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р. а її автор Дудченко Наталія Олександрівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора геологічних наук зі спеціальності 04.00.20 – мінералогія, кристалографія.

Офіційний опонент,

доктор геологічних наук, професор,

завідувач відділу літології

Інституту геологічних наук НАН України



М.С. Ковальчук

10.09.2020 р.

Підпис М.С. Ковальчука засвідчую:

Вчений секретар Інституту геологічних наук НАН України,  
кандидат геологічних наук



Гаврилюк Р.Б.