

УТВЕРЖДАЮ
ИО Директора ГЕОХИ РАН
академик РАН, д.г.-м.н.
Костицын Ю.А.
2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Диссертация **«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель **Татаринов Василий Вадимович** работал в лаборатории рентгеновских методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

В 2015 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» по специальности «Наноматериалы».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2020 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор технических наук **Финкельштейн Александр Львович** является главным научным сотрудником, заведующим лабораторией рентгеновских методов анализа в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

(выписка из протокола семинара при дирекции с участием лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов от 18 марта 2021 г.)

На заседании присутствовал 21 человек: академик РАН Мясоедов Б.Ф. (Президиум РАН), чл.-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П., д.х.н. Хамизов Р.Х., д.х.н. Долгоносков А.М., д.г.-м.н. Мохов А.В., д.г.-м.н. Горностаева Т.А., к.х.н. Захарченко Е.А., к.х.н. Сенин В.Г., к.х.н. Тютюнник О.А., к.х.н. Догадкин Д.Н., к.ф.-м.н. Кононкова Н.Н., к.ф.-м.н. Кузьмина Т.Г., Ромашова Т.В., Жилкина А.В., Огнев В.Е. и другие сотрудники ГЕОХИ РАН.

Председатель: чл.-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П.

Слушали: доклад соискателя Татаринова В.В. по теме диссертации **«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах»**, представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия».

Краткое содержание доклада

Диссертация посвящена решению проблемы количественного определения состава тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах в тех случаях, когда размер включений составляет единицы и доли микрометров, то есть сопоставим или меньше размера области, характеризующей локальность метода рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА).

В докладе была сформулирована цель работы, которая заключалась в разработке способа РСМА, позволяющего оценить содержание основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений, размер которых сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения (менее 1-2 мкм) в образцах сульфидных минералов золоторудных месторождений (арсенопирит, пирит и некоторые другие).

Для достижения данной цели требовалось решить следующие задачи:

- разработать инструменты и алгоритмы для проведения моделирования траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло, которые позволят провести оценку влияния химического состава и размера тонкодисперсных включений в гомогенной матрице на интенсивность аналитического сигнала;
- оценить влияние матрицы на результаты РСМА включений путём расчёта характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда;
- оценить пространственное разрешение РСМА для элементов, представляющих интерес при изучении минералов золоторудных месторождений;
- для экспериментального подтверждения модельных расчётов подготовить и исследовать методом РСМА искусственный образец пирита с напылёнными слоями золота, имитирующими природные тонкодисперсные включения;
- сопоставить расчётные и экспериментальные данные о влиянии диаметра зонда и размера включений на интенсивность аналитического сигнала;
- оценить возможность повышения точности определения основных элементов тонкодисперсных включений (Au, Ag) в матрице природных минералов Наталкинского золоторудного месторождения (арсенопирит и пирит) с учётом результатов моделирования и экспериментальных данных.

В докладе приведено решение поставленных цели и задач.

1. Разработан способ оценки содержаний основных компонентов тонкодисперсного золота в гомогенной матрице пирита для тех случаев, когда размер включений сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения (0.5-3 мкм). Способ основан на экстраполяции зависимости между интенсивностями аналитического сигнала элемента включения и

элемента матрицы в область, где интенсивность аналитического сигнала элемента матрицы стремится к нулю.

2. Обоснование способа выполнено на основе результатов моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом методом Монте-Карло с использованием двумерной и трёхмерной модели. Показано, что двумерная модель, которая значительно проще в реализации по сравнению с трёхмерной, может быть использована для описания зависимости интенсивности аналитического сигнала от размера включений в сульфидной матрице для аналитических линий с энергией более 3 кэВ.

3. Предложены аппроксимирующие выражения для оценки локальности электронно-зондового микроанализа в зависимости от атомного номера для элементов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений. Полученные выражения позволяют оценить пространственное разрешение для элементов, определяемых по аналитическим линиям *K*-серии (с атомным номером в диапазоне от 11 до 34), и некоторых элементов, определяемых по аналитическим линиям *L*-серии (с атомным номером в диапазонах от 44 до 50 и от 74 до 82).

4. Проверка предложенного способа на специально подготовленном искусственном образце пирита с напылённым слоем чистого золота шириной около 1 мкм показала, что содержание золота в искусственном образце составляет 98 ± 2 мас. % и это соответствует известному составу напылённого слоя. Усыновлено, что содержание золота, определённое без использования предложенного способа, систематически занижено по сравнению с истинным содержанием, соответствующим чистому золоту, и достигает максимального значения 76 мас. %, что существенно меньше, чем в чистом золоте.

5. Выявлено, что оценка погрешности определения состава тонкодисперсных включений самородного золота с помощью разработанного способа меньше, чем при использовании распространённой в практике электронно-зондового микроанализа процедуры «нормировки», предполагающей исключение из результатов анализа элементов матрицы и нормирование содержаний элементов включения на 100 %. Показано, что неопределённость результатов при этом может быть снижена в диапазоне кратности от 2 до 17 раз.

6. Разработанный способ продемонстрирован на примере определения пробности природного тонкодисперсного золота в арсенопирите, пирите, халькопирите и сфалерите Наталкинского месторождения, являющегося одним из крупнейших в России. Способ позволил оценить содержание золота в диапазоне содержаний от 65 до 90 мас. % с точностью от 0.4 до 2.2 мас. %, а также содержание серебра в диапазоне содержаний от 10 до 35 мас. % с точностью от 0.3 до 0.6 мас. %. Величина погрешности сопоставима с таковой для массивных образцов самородного золота.

После доклада Татаринову В.В. были заданы следующие вопросы.

д.х.н. Хамизов Р.Х.

Продемонстрированные облака треков первичных электронов, построенные методом Монте-Карло, в точности соответствуют облакам рентгеновских фотонов или эти облака имеют другой вид?

д.г.-м.н. Мохов А.В.

Была ли попытка счета и повышения точности при изменении ускоряющего напряжения?

Академик РАН Мясоедов Б.Ф.

1. Общая цель работы направлена на использование еще неразработанных возможностей микрозонда для определения состава золота или на проведение точной оценки содержания золота в микрочастицах, которая позволит судить о природе происхождения минералов?

2. Позволяет ли Ваш подход оценивать валовое содержание золота по результатам анализа микрочастиц?

3. Каково практическое применение предложенного Вами способа?

4. Определяли ли Вы содержание золота в микрочастицах и валовое содержание другим независимым методом?

5. Почему Вы изначально хотели представлять работу к защите по техническим наукам, а не по химическим наукам?

Чл.-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П.

1. Почему не приведено сравнение результатов электронно-зондового микроанализа с результатами электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией?

2. Почему высокая степень неопределенности геометрических форм включений позволяет получить такую высокую точность результатов?

3. Что было использовано из кода PENELOPE для разработки Вашей программы?

На все вопросы Татариновым В.В. были даны удовлетворительные ответы.

При обсуждении диссертации выступили:

к.х.н. Сенин В.Г. (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что серьезных недостатков в тексте работы не выявил, а все замечания носят редакционный характер и не сказываются на качестве рукописи, диссертация может быть представлена к защите на соискание ученой степени кандидата наук. Подчеркнул, что работа очень понравилась творческим подходом, поскольку в диссертации были затронуты такие фундаментальные основы метода рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа как локальность и распределение электронов в образце, а соискателем предложен нестандартный подход к определению содержаний.

Секретарем семинара Захарченко Е.А. зачитана рецензия д.ф.-м.н., проф. Филиппова М.Н. (рецензент, рецензия прилагается). В рецензии подробно разобраны все основные аспекты диссертации и отмечено, что соискателем предложен обоснованный подход, учитывающий специфику генерации аналитического сигнала в сульфидных минералах, содержащих включения самородного золота размером сопоставимым или меньше размера области генерации аналитического сигнала.

Такой подход позволяет проводить количественное определение основных компонентов этих включений, а также оценивать возникающие при этом погрешности. Рецензент подчеркнул, что созданный соискателем подход имеет самостоятельное значение, выходящее за рамки объектов, для которых он был разработан, и, этот результат является серьезным достижением в развитии современного электронно-зондового микроанализа. В рецензии присутствуют замечания, однако, перед началом семинара рецензент передал информацию о том, что в последней версии диссертации соискателем были учтены все замечания и на данный момент работа не требует исправлений. Рекомендовал диссертацию к защите в диссертационном совете Д 002.109.01 на базе ГЕОХИ РАН по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, химические науки.

На автореферат диссертации к семинару поступил отзыв к.ф.-м.н. Кононковой Н.Н. (отзыв прилагается), в котором приведены замечания по оформлению иллюстраций, устраненные соискателем на момент проведения семинара. Рецензент отметила, что большой объем интересного материала хорошо представлен в автореферате, а работа по актуальности, новизне, практической значимости и объему экспериментального материала полностью соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия и требованиям ВАК, рекомендовала работу к защите в диссертационном совете Д 002.109.01 на базе ГЕОХИ РАН.

д.г.-м.н. Мохов А.В. (ГЕОХИ РАН) – высказал мнение о том, что высокая точность определения содержаний элементов, которая является необычной для данного типа объектов, обусловлена существенной разницей коэффициентов поглощения и флуоресценции для включения и матрицы, что связано со значительным различием их средних атомных номеров. С другими типами включений и матрицы предложенный подход может приводить к более высоким погрешностям. Отметил, что в отличие от процедуры «нормировки» содержаний на 100 % с последующим исключением из результатов анализа элементов матрицы предложенный подход позволяет оценивать содержание элементов и во включении, и в матрице (например, медь и серебро в минералах). Подчеркнул, что соискатель представил отличную работу и обратил внимание на то, что в течение длительного периода времени не было подготовлено других серьезных диссертационных работ по развитию аналитических возможностей электронно-зондового микроанализа и соответствующих методических подходов. Предложил всесторонне поддержать работу для представления к защите в диссертационном совете Д 002.109.01 на базе ГЕОХИ РАН.

Академик РАН Мясоедов Б.Ф. (Президиум РАН) – подчеркнул, что представленная работа является интересной и получит высокую оценку, а соискатель без сомнения достоин присуждения ученой степени кандидата наук. Отметил, что полностью согласен с отзывом М.Н. Филиппова, и рассмотренные в нем аспекты, касающиеся актуальности проведенных исследований, должны быть приведены в докладе соискателя. Обратил внимание на то, что сформулированные в диссертации цель и задачи работы необходимо более отчетливо отразить в докладе. Рекомендовал при подготовке доклада выделить введение и расставить акценты для того, чтобы

сущность работы была однозначно понятна всем членам совета, а также обязательно обращаться ко всем приведенным на слайдах иллюстрациям при описании полученных результатов. Указал на то, что диссертация по поставленной цели, задачам и выводам соответствует отрасли химических наук специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Чл.-корр. РАН Колотов В.П. – отметил, что визуальный ряд презентации выглядит полноценным и отражает содержание работы, а устную часть доклада необходимо доработать, в том числе расставить акценты, выделить наиболее значимые аспекты работы и представить их в более доходчивой форме. Указал на то, что в докладе необходимо сделать краткие оговорки о применимости предложенного подхода, а выводы представить чуть более лаконично. Подчеркнул, что работа является вполне достойной и направлена на решение важнейшей проблемы – определение состава тонкодисперсного золота в минералах. Практическая значимость работы не вызывает сомнений и полученные результаты важны для повышения эффективности извлечения золота из руд. Текст диссертации и автореферата на данный момент не вызывает вопросов. Констатировал, что основная цель работы направлена на разработку способа проведения анализа, поэтому представленная диссертация соответствует отрасли химических наук, а разработка программного обеспечения для проведения моделирования является одним распространенных этапов научной работы, без которого не обходится почти ни одно современное решение в области химии. Рекомендовал диссертацию к защите. Согласился с Б.Ф.Мясоедовым, что диссертация должна быть представлена в совет по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, химические науки.

По итогам обсуждения было принято следующее **закключение**: диссертация Татаринова В.В. «Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах» **может быть представлена к защите** на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия в диссертационном совете Д 002.109.01 на базе ГЕОХИ РАН.

Постановили:

1. Диссертация Татаринова В.В. «Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах» выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям, установленных в пунктах 9-11 и 13-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (в редакции от 01.10.2018, с изменениями от 26.05.2020). В работе предложено решение такой научной проблемы как определение состава тонкодисперсного самородного золота в природных сульфидных минералах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа.

Содержание диссертации соответствует отрасли химических наук специальности 02.00.02 «Аналитическая химия» по следующим областям исследований, предусмотренным паспортом научной специальности ВАК:
2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-

спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); 4. Методическое обеспечение химического анализа; 6. Метрологическое обеспечение химического анализа; 9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения; 12. Анализ объектов окружающей среды; 14. Анализ природных веществ.

Актуальность работы. Изучение генезиса золоторудных месторождений начинается с анализа самородного золота. Размерность золотин, их геометрические формы нахождения в минеральной матрице, вещественный состав руд и типы минералов, с которыми ассоциирует золото, влияют на выбор схемы обогащения руд.

Часть самородного золота на рудных объектах находится в виде тонкодисперсных включений, размер которых сопоставим или меньше, чем пространственное разрешение РСМА (менее 1-2 мкм). При исследовании таких объектов часть электронов зонда попадает в минеральную матрицу и это обстоятельство существенно ограничивает достоверное определение состава мелких включений.

Методы матричной коррекции, которые применяются в программном обеспечении микроанализаторов, не позволяют уверенно определять состав описанных включений. Моделирование матричных эффектов при анализе таких объектов возможно методом Монте-Карло. Ранее этот метод уже применялся для учёта матричных эффектов при анализе самородного золота, но для определения состава тонкодисперсных включений в матрицах соответствующие решения ещё не были предложены. Метод Монте-Карло был использован применительно к таким объектам в рамках диссертационной работы.

В известных программах PENERMA, KASINO и DTSA-II без изменения их кода не предусмотрена возможность имитации процессов взаимодействия электронов с мишенью, представляющей из себя гомогенную матрицу с отдельными включениями, размер которых меньше размера области генерации рентгеновского излучения. Для проведения такого моделирования необходимо разработать специализированные программные решения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработаны модификации квазиодномерной Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта, позволяющие проводить моделирование процессов взаимодействия электронов с веществом применительно к минералам, содержащим тонкодисперсные включения, при энергии пучка электронного зонда 20 кэВ.

2. Предложены выражения, позволяющие оценить пространственное разрешение (локальность) метода РСМА в зависимости от атомного номера для элементов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений.

3. Разработан способ определения содержаний элементов, позволяющий проводить оценку основного состава (Au, Ag) тонкодисперсного золота в гомогенной сульфидной матрице в тех случаях, когда размер включений золота сопоставим или меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце, характеризующей локальность метода РСМА.

4. С помощью разработанного способа определена пробность тонкодисперсного золота в рудах месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) и оценена погрешность полученных результатов. При исследовании литохимических потоков рассеяния Дукатской золото-серебряной рудообразующей системы с помощью разработанного способа был определён состав тонкодисперсного электрума в аллювиальных отложениях.

Практическая значимость заключается в том, что использование предложенного способа повышает достоверность определения пробности тонкодисперсного золота в сульфидных минералах методом РСМА и позволяет оценить неопределённость результатов анализа Au и Ag во включениях размером меньше, чем пространственное разрешение РСМА (1-2 мкм и менее). Разработанный способ может применяться для обработки аналитических данных в лабораториях, которые специализируются на проведении рентгеноспектрального микроанализа сульфидных минералов золоторудных месторождений с использованием как волновых, так и энергодисперсионных спектрометров. Информация о составе тонкодисперсного золота, полученная с помощью разработанного способа, может быть полезна для выявления особенностей генезиса золоторудных месторождений, при проведении оценки перспектив и промышленной значимости рудной минерализации, а также при выборе схемы обогащения руд.

Разработанный способ внедрён в практику лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН и используется при анализе арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения на микроанализаторе JXA-8200 Superprobe (Jeol ltd., Япония).

Достоверность полученных данных убедительно подтверждена результатами расчетов, а также их сопоставлением с литературными данными. Результаты моделирования, полученные с помощью предложенной модификации модели Монте-Карло, сопоставлены с аналогичными результатами, полученными с помощью программы CASINO. Адекватность предложенного подхода для определения содержаний основных компонентов тонкодисперсных включений золота (Au, Ag) в сульфидных минералах установлена с помощью искусственных образцов известной геометрии и химического состава.

Личный вклад автора в публикациях, касающихся моделирования методом Монте-Карло и РСМА, является определяющим. Экспериментальные результаты, представленные в работе, получены непосредственно автором на микроанализаторе Superprobe JXA-8200. Постановка задачи, разработка программного обеспечения, обсуждение результатов и подготовка материалов для публикации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Вклад соавторов печатных работ по теме диссертации: Финкельштейн А.Л. и Кравцова Р.Г. – постановка и формулирование проблемы, научное руководство; Павлова Л.А. – помощь в организации и проведении исследований методом РСМА; Кузаков А.С. и Финкельштейн Е.А. – помощь в разработке программного обеспечения для моделирования методом Монте-Карло; Макшаков А.С. и Кравцова

Р.Г. – помощь в подготовке образцов для проведения исследований методом РСМА и при интерпретации полученных аналитических данных.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены соискателем обсуждались на следующих научных мероприятиях: XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2020); Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» КЭЛТ-2019, (Черноголовка, 2019); Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Туапсе, 2019); Двадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (Москва, 2019 г.); The 5th International Conference on X-Ray Analysis (Улан-Батор, Монголия, 2018); XXVII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов» (Черноголовка, 2018 г.); Geoanalysis 2018, 10th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials (Сидней, Австралия, 2018); European Conference on X-Ray Spectrometry – EXRS-2018 (Любляна, Словения, 2018); Всероссийская конференция молодых учёных «Современные проблемы геохимии – 2018» (Иркутск, 2018); Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, 2017); 2-й Международный форум по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники «Technounity – EBТМ 2017» (Зеленоград, Москва, 2017); Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017); Всероссийская конференция с международным участием «Современные направления развития геохимии» (Иркутск, 2017); XXI Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2017); XXVI конференция по электронной микроскопии (Зеленоград, Москва, 2016).

Публикации. По теме диссертации соискателем опубликована 21 работа, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК при Минобрнауки России (Web of Science, Scopus), 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, 1 статья в журнале из списка РИНЦ и 15 тезисов докладов в материалах конференций.

2. Рекомендовать диссертацию Татаринова В.В. «Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, для защиты в диссертационном совете Д 002.109.01 на базе ГЕОХИ РАН.

3. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:

– доктора физико-математических наук, профессора Степовича Михаила Адольфовича, профессора кафедры физики и математики Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского» (КГУ им. К.Э. Циолковского);

– кандидата химических наук, доцента Осколока Кирилла Владимировича, доцента кафедры аналитической химии химического факультета Федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ).

– доктора технических наук, Ревенко Анатолия Григорьевича, главного научного сотрудника Центра коллективного пользования "Геодинамика и геохронология" Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН).

4. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Результаты голосования: «за» – 21 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел., протокол № 1 от 18.03.2021 г.

Председатель семинара
чл.-корр. РАН, д.х.н.



Колотов Владимир Пантелеймонович

Секретарь семинара
к.х.н.



Захарченко Елена Александровна

РЕЦЕНЗИЯ

**на диссертацию Татаринова Василия Вадимовича
«ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ
ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ЗОЛОТА В
СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ», представленную
на соискание ученой степени кандидата технических
наук по специальности 02.00.02 – аналитическая
химия.**

Проблема количественного определения состава включений размером в единицы и доли микрометра в электронно-зондовом микроанализе (ЭЗМА) до настоящего времени остается нерешенной. Причина состоит в том, что размер этих включений меньше, чем размер области, из которой регистрируется основная часть аналитического сигнала. В результате этого вклад в регистрируемый аналитический сигнал дают также прилегающие к включению области матрицы. В этом случае оказываются неприменимыми обычные методы учета матричных эффектов, предполагающие гомогенность образца в пределах зоны генерации аналитического сигнала. Существующие подходы, например, отдельное от матрицы нормирование содержания компонентов включения, не имеют достаточного научного обоснования, в них отсутствует возможность разумной оценки возникающей погрешности, что существенно затрудняет их использование в практике микроанализа.

Задача количественного определения состава микровключений, в том числе с размером, меньшим области генерации аналитического сигнала, часто возникает при исследовании золотосодержащих руд и минералов. В особенности это проявляется при определении состава самородного золота в сульфидных минералах, где ЭЗМА и сегодня остается основным источником информации о составе самородного золота в таких объектах.

В диссертации В.В. Татаринова предложен обоснованный подход, учитывающий специфику генерации аналитического сигнала в сульфидных минералах, содержащих включения самородного золота размеров сопоставимым или меньшим области генерации аналитического сигнала, и позволяющий проводить количественное определение основных компонентов этих включений, а также оценивать возникающие при этом погрешности.

Учитывая сказанное, считаю, что тема диссертации В.В. Татарина является **актуальной.**

Рецензируемая работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка обозначений, списка литературы, списка работ автора по теме диссертации и пяти приложений.

Во введении сформулированы актуальность работы, основные цели, научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о личном вкладе автора, созданной интеллектуальной собственности и апробации работы.

Глава 1 представляет собой обзор литературы, в котором дан анализ современного состояния анализа самородного золота методом ЭЗМА и дан критический анализ современного состояния теории взаимодействия киловольтных электронов с веществом, в том числе с включениями, размер которых меньше размера области генерации аналитического сигнала. Автор совершенно справедливо делает вывод, что для учета особенностей рассеяния электронов в неомогенном образце наиболее адекватным является метод Монте-Карло. На основе критического анализа уже существующих алгоритмов, автор делает вывод, что для решения поставленной задачи вполне может быть адаптирована простая модель, основанная на приближении непрерывных потерь и незранированном сечении Резерфорда с подгонкой прицельного параметра рассеяния по значению коэффициента обратного рассеяния электронов. Указанный подход может быть легко модифицирован применительно к реальной геометрии включений, а введенные упрощения в значительной степени компенсируются, поскольку для учета матричных эффектов используются интегральные, усредненные по числу электронов величины.

Главы 2 - 4 являются оригинальными и содержат результаты, полученные автором диссертации. В главе 2 описана модификация упрощенной модели для 2-х и 3-х мерных случаев, приведены результаты тестирования модели, предложено аналитическое соотношение для оценки пространственного разрешения ЭЗМА. В главе 3 описан разработанный автором способ количественного определения состава микровключений в сульфидных минералах. Глава 4 посвящена описанию

применений предложенного способа для анализа включений золота в минералах месторождений Северо-востока России.

В разделах «**Заключение**» и «**Выводы**» сформулированы основные результаты диссертации. **Список литературы** к диссертации включает 199 источников. Представлен также список всех публикаций автора по теме диссертации. В диссертации имеется пять **приложений**, включающие расчетные соотношения, значения использованных констант, блок-схемы разработанных программ и рентгеновские спектры исследованных образцов.

Научная новизна рецензируемой работы заключается в следующем.

1. Автором впервые предложен научно обоснованный способ электронно-зондового количественного определения основных компонентов включений золота (Au, Ag) в сульфидных минералах, для случая, когда размер включений сопоставим или меньше размера области генерации аналитического сигнала. Способ основан на экстраполяции зависимостей относительной интенсивности характеристического излучения определяемых компонентов от относительной интенсивности характеристического излучения элементов матрицы к нулевому значению интенсивности элемента матрицы. Способ применим к включениям наиболее распространенной формы: частицы в форме куба и тонкого слоя, перпендикулярного поверхности образца. Диапазон определяемых содержаний Au составляет 65-90 %, Ag 10-35 % (массовые доли).

Следует отметить, что использованный методический подход имеет самостоятельное значение, выходящее за рамки круга объектов, для которых он разработан. Весьма вероятно, что он может быть распространен на анализ включений в металлах, полупроводниках высокой чистоты и др. Этот результат является серьезным достижением в развитии современного ЭЗМА.

2. На примере ЭЗМА природных зёрен золотоносных минералов: арсенопирита, пирита, халькопирита и сфалерита (Наталкинское месторождение, Россия). показано, что разработанный способ электронно-зондового количественного определения состава включений золота (Au, Ag) имеет

существенно меньшие погрешности, чем в случае часто используемого на практике способа нормировки содержания основных компонентов.

3. На основании статистического моделирования методом Монте-Карло процесса генерации аналитического сигнала, предложено простое аналитическое соотношение для априорной оценки локальности определения в ЭЗМА.

4. Показано, что в случае наиболее часто встречающихся форм включений, обычно достаточно двумерного моделирования процесса рассеяния электронов, что существенно проще и быстрее, чем трехмерное или использование сложных универсальных пакетов.

Достоверность полученных результатов убедительно подтверждена результатами экспериментов, приведенных в диссертации, сопоставлением результатов расчетов и экспериментов с литературными данными. Так, предложенная модифицированная упрощенная модель для метода Монте-Карло сопоставлена с результатами более сложной модели программного пакета CASINO [32], построенные с помощью предложенной модели функции распределения генерации рентгеновского излучения по глубине сопоставлены с результатами работ [99,17,71]. Оценки локальности по предложенной формуле сопоставлены как с результатами работы [47], так и с данными, приведенными в монографии [181] (все ссылки указаны по списку литературы в диссертации). Адекватность подхода к определению содержания включений установлена с помощью искусственных образцов известной геометрии и химического состава (глава 3, п.3.4, стр. 87-94).

Практическая значимость. Предложенный в диссертации способ определения состава микровключений может быть использован для выявления особенностей генезиса золоторудных месторождений, оценке перспективности месторождений и при разработке технологии обогащения руд. Предложенный способ внедрён в практику лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН и используется при анализе арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения.

По работе имеются некоторые **замечания**.

1. Не вполне ясно, какой моделью электронного зонда пользовался автор при расчетах, результаты которых представлены на рисунке 29 диссертации (стр.74) и что в данном случае понимается под диаметром зонда. В зависимости от плотности тока по сечению зонда (гауссова плотность, прямоугольное распределение) будет разным значение диаметра. Здесь было бы необходимо дать четкое определение. Неудачным представляется также использованный термин «объемный электронный зонд».

2. Возможность оценки диаметра зонда способом, представленном на рисунке 31 диссертации (стр.80) связана с неопределенность положения края включения на изображении в обратно рассеянных электронах и может достигать 100% отн. Ссылка на работу [181] здесь не может также рассматриваться, как результат измерений. Вероятно, следовало бы просто измерить диаметр по кривым набегания на ножевую диафрагму.

3. Остаточное среднее квадратическое отклонение линейной регрессии (формула (65), стр. 86) и стандартное отклонение выборки при нормировке результата (формула (67), стр.86) не являются мерами общей погрешности определения состава.

4. В таблицах 16, 17 приведены значения среднего квадратического отклонения в форме, обычно принятой для доверительных границ. В данном случае доверительная вероятность составляет всего 0,68. Такая форма представления результатов создает ложное впечатление о прецизионности анализа. В таблицах 20-21 в качестве границ интервала представлено значение среднеквадратического отклонения регрессии, не являющейся полной характеристикой погрешности (см. замечание 3).

5. На взгляд рецензента не следует разделять выводы диссертации на две группы: касающиеся моделирования процессов взаимодействия электронов с

веществом и исследованию сульфидных минералов методом ЭЗМА. Все результаты связаны между собой и такое разделение носит искусственный характер.

Отмеченные замечания носят частный характер, не затрагивают существа основных защищаемых положений и не могут изменить общей высокой оценки работы.

Автореферат диссертации правильно и достаточно полно отражает содержание.

Основные результаты диссертации опубликованы в 3-х статьях, входящих в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук» (журналы «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», «Minerals», «Аналитика и контроль»), а также получено приравненное к публикации в журналах из указанного списка «Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019614428».

Содержание диссертация В.В. Татарина **соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия**. Представленные в диссертации результаты относятся к областям исследований, предусмотренным следующими пунктами Паспорта специальности 02.00.02: «2.Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)», «4. Методическое обеспечение химического анализа», «9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения» и соответствует отрасли наук «химические науки».

Диссертация В.В. Татарина является законченной научно-квалификационной работой, **содержащей решение задачи** – разработка способа определения состава микровключений золота в сульфидных минералах для случая, когда размер этих включений сопоставим или меньше размера области генерации аналитического сигнала, имеющей важное значение для аналитической химии.

Диссертация В.В. Татаринова удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842.

Диссертация может быть рекомендована к защите на совете Д 002.109.01 по защите докторских и кандидатских диссертации при ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, химические науки.

Рецензент

Филиппов Михаил Николаевич,

заведующий лабораторией химического анализа
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор физико-математических наук, профессор.
Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.
Телефон: +7(495) 633-85-09.
Адрес электронной почты: fil@igic.ras.ru

Филиппов М.Н.

9 ноября 2020 г.



РЕЦЕНЗИЯ

**на диссертацию Татаринова Василия Вадимовича «Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах»
на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия»**

Актуальность работы

На многих золоторудных месторождениях часть самородного золота находится в виде тонкодисперсных включений микронных и субмикронных размеров. Одним из основных инструментов, позволяющих получать информацию о локальном составе таких включений является рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Однако, при исследовании подобных объектов возникает ряд проблем, связанных с тем, что часть электронов зонда возбуждает элементы минерала матрицы и это обстоятельство существенно ограничивает достоверное количественное определение состава включений.

В рамках диссертационной работы предложен способ определения содержаний элементов во включениях микронных и субмикронных размеров, основанный на экстраполяции трендов содержаний, измеренных в выборке точек анализа включения и матрицы. Такой подход позволяет определять содержание основных компонентов (Au и Ag) в тонкодисперсных включениях, находящихся в однородных матрицах и определить погрешность определения.

На основании сказанного считаю тему работы актуальной.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации и списка литературы, содержащего 199 наименований источников. Рукопись включает в себя 61 иллюстрацию и 21 таблицу, изложена на 165 страницах, включая 5 приложений.

Содержание работы

Во введении (стр. 5-13) обоснована актуальность работы и её цель; дана характеристика научной новизны и практической значимости; определены основные положения, выносимые на защиту; приведён перечень конференций, на которых были представлены результаты диссертации (15 позиций).

Глава 1 (стр.14-46) представляет собой литературный обзор, посвящённый особенностям РСМА и учёту матричных эффектов при определении состава тонкодисперсных включений. В главе обосновывается подход, при котором оценка характеристик возбуждения рентгеновского излучения при РСМА таких включений золота в сульфидных минералах может быть проведена с помощью простой Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта, в которой потери энергии электронов учитываются с помощью формулы Бете, а изменение направления их движения оценивается по формуле Резерфорда.

В главе 2 (стр.47-77) описываются инструменты для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом при РСМА и предложены модификации квазиодномерной Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта для двумерного и трёхмерного случая. На их основе разработано программное обеспечение, позволяющее оценивать характеристики возбуждения рентгеновского излучения для случая включений в гомогенной матрице.

Глава 3 (стр.48-95) содержит описание способа оценки содержаний основных компонентов тонкодисперсного золота микронных и субмикронных размеров в сульфидных минералах в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце при РСМА. Экспериментальная проверка предложенного способа была проведена на специально подготовленном образце пирита с напылённым в вакууме слоем чистого золота толщиной около 1 мкм.

В главе 4 (стр.96-122) приводятся данные об аппаратуре, на которой проводились измерения, рабочие режимы и состав образцов сравнения а также - результаты оценки разработанного способа определения содержаний основных компонентов тонкодисперсных включений самородного золота в матрице сульфидных минералов на примере четырёх золотоносных минералов: арсенопирита, пирита, халькопирита и сфалерита. На основе полученных результатов можно утверждать, что предложенный способ позволяет оценить содержание золота и серебра в природных включениях самородного золота с показателем точности 1-4 масс%.

В заключении (стр.123) изложены основные результаты работы.

Научная новизна работы

1. Разработаны модификации квазиодномерной Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта, позволяющие проводить моделирование процессов взаимодействия электронов с веществом применительно к минералам, содержащим тонкодисперсные включения, при энергии пучка электронов 20 кэВ. Применение этой модели обеспечивает возможность оценить влияние химического состава и размера тонкодисперсных включений в гомогенной матрице на интенсивность аналитического сигнала.

2. Предложены формулы, позволяющие оценить пространственное разрешение (локальность) метода РСМА в зависимости от атомного номера для элементов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений.

3. Разработан способ определения содержаний элементов, позволяющий проводить оценку основного состава (Au, Ag) тонкодисперсного золота в гомогенной сульфидной матрице в тех случаях, когда размер включений золота сопоставим или меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце.

4. С помощью разработанного способа определена пробность тонкодисперсного золота в рудах месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) и оценена погрешность полученных результатов. При исследовании литохимических потоков рассеяния Дукатской золото-серебряной рудообразующей системы с помощью разработанного способа был определён состав тонкодисперсного электрума в аллювиальных отложениях.

Практическая значимость

Разработанный способ продемонстрирован на примере определения пробности природного тонкодисперсного золота в сульфидных минералах методом РСМА. Значения погрешности при этом сопоставимы с таковой для массивных образцов самородного золота. Метод может быть применён для обработки аналитических данных в лабораториях, которые специализируются на микроанализе сульфидных минералов золоторудных месторождений методами РСМА и сканирующей электронной микроскопии с использованием как кристаллдифракционных, так и энергодисперсионных спектрометров. Информация о составе тонкодисперсного золота, полученная с помощью

разработанного способа может быть полезна для выявления особенностей генезиса золоторудных месторождений, при проведении оценки перспектив и промышленной значимости рудной минерализации, а также при выборе схемы обогащения руд.

Эта разработка внедрёна в практику лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Замечания по работе

Они носят редакционный характер и могут быть учтены путём незначительной доработки текста.

В тексте неоднократно появляются словосочетания «измерения образцов», «измерения элементов». Для соискателя по аналитической химии такие формулировки недопустимы. Правильно: «исследование или анализ образцов», «определение элементов». Измеряются размеры, интенсивности и т.п.

На рис. 31 трудно прочитать чёрные надписи на тёмном фоне фотографий.

В список литературы, с которой ознакомился соискатель, стоило бы добавить докторскую диссертацию Т.А. Куприяновой «Рентгеноспектральный анализ порошковых материалов» (1995 г., 395 с.), в которой, в частности освещаются важные вопросы анализа индивидуальных частиц с помощью РСМА.

Указанные замечания не влияют на в целом положительное впечатление от представленной работы. Она выполнена на хорошем научном уровне с привлечением различных методов исследования, а именно – оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа. Соискатель всесторонне и подробно рассмотрел вопросы, стоявшие перед ним: фундаментальные вопросы взаимодействия электронов зонда с анализируемым веществом и локальность микроанализа. К плюсам можно отнести нестандартный, интересный подход к способу определения содержаний элементов, позволяющий проводить оценку основного состава тонкодисперсного золота в гомогенной сульфидной матрице. Графическое сопровождение работы (рисунки, графики, таблицы) хорошо иллюстрируют результаты исследований.

Аннотация достаточно полно отражает содержание диссертации.

Результаты диссертации опубликованы.

По объёму выполненных исследований, их актуальности, новизне и практическому значению полученных результатов диссертация может быть представлена к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия».

Рецензент:

к.х.н., с.н.с.

лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН

119991, Москва, улица Косыгина, дом 19

e-mail: valsenin@mail.ru

тел.: +7(910)459 6088

Валерий Георгиевич Сенин

15 марта 2021 г.



ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ

Татаринова Василия Вадимовича

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ

на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
02.00.02 – аналитическая химия

Исследование особенностей распределения, уровней концентраций и форм нахождения золота на золоторудных месторождениях разных генетических типов является актуальной проблемой, от решения которой напрямую зависит рентабельность того или иного месторождения. Работа Татаринова В.В., согласно автореферату, посвящена исследованию возможности применения рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа при исследовании тонкодисперсных включений самородного золота в минеральной матрице. Эти исследования необходимы для изучения генезиса золоторудных месторождений, что позволяет в дальнейшем оценить количественно извлекаемость Au. Автор предлагает использовать метод Монте-Карло, с помощью которого может быть проведено моделирование траекторий электронов в веществе не только для гомогенных но и что очень важно для гетерогенных образцов. Автором разработана новая модификация модели Монте-Карло, позволяющая (при энергии пучка электронного зонда 20 кэВ) оценить состав основных компонентов (на примере Au и Ag с энергией аналитических линий около 3 кэВ и более), при этом используется 2D-модель возбуждения рентгеновского излучения, которая значительно проще в реализации по сравнению с 3D-моделью. Проведения подобных исследований, направленных на повышение достоверности определения химического состава исследуемых объектов, способствует дальнейшему развитию (как техническому так и теоретическому) рентгеноспектрального метода анализа вещества – основного для решения поставленных задач.

Результаты работы отражены в многочисленных статьях в ведущих международных и отечественных журналах, представлены на конференциях высокого уровня.

Большой объем интересного материала хорошо представлен в автореферате.

Вопросы и замечания

1. рис.1б трудно определить какая из кривых к чему относится. Три из четырех имеют одинаковый (чисто внешне) вид.
2. рис 2а нет соответствия между обозначениями кривых и подписи к ним
3. плохо читаются рис.3 и 4

В целом по актуальности, новизне, практической значимости, объему экспериментального материала работа полностью отвечает паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия и требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (с последующими изменениями и дополнениями), и может быть рекомендована к защите в диссертационном совете Д 002.109.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Старший научный сотрудник,
кандидат физико-математических наук

 Н.Н.Кононкова

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук
119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19,
<http://www.geokhi.ru>
Тел. +7-499-137-86-15, E-mail: nnzond@geokhi.ru

09.11.2020г.



Подпись руки 
удостоверяю 
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН

Перепелов А.Б.

1 июля 2020 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН)

Диссертация **«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель **ТатаринOV Василий Вадимович** работал в лаборатории рентгеновских методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

В 2015 году окончил специалитет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» по специальности 210602 «Наноматериалы», квалификация «инженер» (очная форма обучения).

В 2019 году окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук по направлению 04.06.01 «Химические науки» в соответствии с направленностью 02.00.02 «Аналитическая химия», квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь» (очная форма обучения).

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2020 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтom геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор технических наук **Финкельштейн Александр Львович**, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа (25.1) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

С 2015 года Татаринцов В.В. является участником научных проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ). Задачи всех проектов имеют смежную тематику с задачами диссертационного исследования. За 2018-2020 гг. под руководством Татаринцова В.В. успешно реализован научный проект РФФИ № 18-33-00369 мол_а, часть материалов которого положена в основу диссертации.

Во время подготовки диссертации Татаринцов В.В. был удостоен именной стипендии Губернатора Иркутской области, присуждаемой лучшим аспирантам региона (Распоряжение Губернатора Иркутской области № 129-р от 28.11.2017).

(выписка из протокола № 66 от 22 июня 2020 г. заседания аналитической секции при Учёном совете ИГХ СО РАН)

На заседании 22 июня 2020 г. присутствовали 12 человек, в том числе члены Учёного совета ИГХ СО РАН: зав. лаб. экспериментальной геохимии, г.н.с., д.х.н. Таусон В.Л.; зав. лаб. рентгеновских методов анализа, г.н.с., д.т.н. Финкельштейн А.Л.; в.н.с., д.г.-м.н. Кравцова Р.Г.; с.н.с., к.х.н. Белозерова О.Ю.; сотрудники лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН: с.н.с., к.х.н. Павлова Л.А.; гл. спец., к.х.н. Суворова Л.Ф.; н.с., к.х.н. Айсуева Т.С.; м.н.с. Амосова А.А.; сотрудники других лабораторий ИГХ СО РАН: с.н.с. к.г.-м.н. Макшаков А.С.; н.с., к.г.-м.н. Калашникова Т.В.; сотрудники Иркутского государственного университета (ФГБОУ ВО «ИГУ»): проф., д.ф.-м.н.; Павлинский Г.В.; проф., д.т.н. Борходоев В.Я.

Слушали: доклад соискателя Татаринцова В.В. по теме диссертации **«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидной матрице минералов»**, представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия».

Краткое содержание доклада

Цель диссертационного исследования заключалась в разработке способа, позволяющего оценить состав основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений, размер которых сопоставим или меньше, чем область генерации рентгеновского излучения в образцах сульфидных минералов золоторудных месторождений (арсенопирит, пирит и некоторые другие) при

рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе (РСМА).

Задачи исследования:

- разработать инструменты и алгоритмы для проведения моделирования траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло, которые позволят провести оценку влияния химического состава и размера тонкодисперсных включений в гомогенной матрице на интенсивность аналитического сигнала;
- провести расчёты характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда, определяющих влияние матрицы на результаты РСМА включений;
- оценить пространственное разрешение РСМА для элементов, представляющих интерес при изучении минералов золоторудных месторождений;
- для подтверждения модельных расчётов подготовить и исследовать методом РСМА искусственный образец пирита с напылёнными слоями золота, имитирующими природные тонкодисперсные включения;
- сопоставить расчётные и экспериментальные данные о влиянии диаметра зонда и размера включений на интенсивность аналитического сигнала;
- оценить возможность повышения точности определения основных элементов тонкодисперсных включений (Au, Ag) в матрице природных минералов Наталкинского золоторудного месторождения (арсенопирит и пирит) с учётом результатов моделирования и экспериментальных данных.

По результатам проведённых исследований разработан способ оценки основного состава (Au, Ag) тонкодисперсных включений самородного золота микронных и субмикронных размеров в матрице сульфидных минералов для тех случаев, когда размер включений сопоставим или меньше области генерации рентгеновского излучения в образце, определяющей пространственное разрешение метода РСМА (менее 3 мкм). Способ обоснован посредством моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом методом Монте-Карло. Экспериментальная проверка способа выполнена на специально подготовленном образце пирита с напылённым слоем чистого золота. Апробация способа проведена на примере анализа природных минералов с тонкодисперсным золотом из руд месторождения Наталкинское, являющегося одним из крупнейших в России.

Предложена модификация модели Монте-Карло, позволяющая проводить расчёт интенсивности аналитического сигнала во включениях, находящихся в гомогенных матрицах. Получены аппроксимирующие выражения, позволяющие оценить локальность РСМА для элементов, представляющих интерес при изучении минералов золоторудных месторождений. На основе результатов

моделирования и экспериментальных данных разработаны практические рекомендации по использованию предложенного способа для определения пробности тонкодисперсного самородного золота.

После доклада Татаринову В.В. были заданы следующие вопросы.

Таусон В.Л.

1. Учитывается ли в предложенном Вами способе происхождение включений или экстраполяция трендов на Ваш взгляд является универсальным механизмом для определения состава включений?

Павлинский Г.В.

2. Как учитывается влияние железа и цинка, связанное с возбуждением флуоресценции и оже-электронов элементами минералов, на результаты определения состава включений золота в пирите и сфалерите, особенно при определении золота по $M\alpha$ -линии?

3. Какие процессы помимо рассеяния электронов учитывались при проведении моделирования методом Монте-Карло?

4. Что нужно сделать, чтобы данный способ использовался на других предприятиях и какие доработки для этого необходимо осуществить?

Борходоев В.Я.

5. Каковы временные затраты на моделирование процессов, по которым приведены расчётные данные в диссертации?

Павлова Л.А.

6. Сколько траекторий электронов рассматривалось при проведении моделирования и как их количество влияло на быстродействие компьютера?

Белозерова О.Ю.

7. Вы утверждаете, что модель работает для разных диаметров зонда. Для какого диапазона диаметров зонда были получены расчётные зависимости в диссертации?

На все вопросы Татариновым В.В. были даны удовлетворительные ответы.

При обсуждении диссертации выступили:

д.т.н. Финкельштейн А.Л., ИГХ СО РАН (научный руководитель) – отметил, что изначально при поступлении в аспирантуру с участием д.г.-м.н. Кравцовой Р.Г. перед Татариновым В.В. была поставлена задача, направленная на определение примесей в золоте золоторудных месторождений Северо-Востока России методом РСМА. Однако, при изучении образцов Наталкинского месторождения примеси не были обнаружены в значительном количестве и на основе полученных данных была сформулирована проблема, связанная с

практической невозможностью определения достоверного состава основных компонентов мелкого золота при использовании программного обеспечения микроанализатора. Татаринов В.В. предложил решение данной проблемы и далее в рамках диссертации оно было развито вплоть до формирования элементов научной новизны в области аналитической химии и методологии анализа. За 5 лет Татаринов В.В. вырос в хорошего специалиста и является вполне сформировавшимся научным сотрудником, способным самостоятельно не только решать, но и ставить задачи. Диссертация Татаринова В.В. является завершённой научно-квалификационной работой и может быть представлена к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук.

д.т.н. Борходоев В.Я., ФГБОУ ВО «ИГУ» (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что с диссертацией Татаринова В.В. ознакомился с интересом и проведённое исследование считает актуальным, поскольку проблема представительности материала при химическом анализе самородного золота имеет важное значение при определении содержания как микрокомпонентов, так и макрокомпонентов. Обратил внимание на то, что сравнение разработанного способа с часто применяемой на практике процедурой «нормировки» показало, что предложенный способ даёт существенные преимущества в точности результатов. При ознакомлении с диссертацией отметил большое количество ссылок на работы сотрудников Северо-Восточного комплексного НИИ ДВО РАН и положительно оценил данный факт. Предложил скорректировать название диссертации и исключить из него слово «матрица». Формулировки защищаемых положений 1 и 3 рекомендовал дополнить таким образом, чтобы они лучше отражали их суть, причём относительно положения 3 рецензент отметил наличие таких формулировок в докладе соискателя. Рекомендовал диссертацию к защите после незначительной корректировки текста с учётом приведённых в рецензии замечаний и рекомендаций.

к.х.н. Белозерова О.Ю., ИГХ СО РАН (рецензент, рецензия прилагается) – отметила, по сравнению с выпускной квалификационной работой аспирантуры материал представленной диссертации существенно переработан и расширен, а Татаринов В.В. значительно вырос и сформировался как специалист. Подчеркнула, что обзор научной литературы в главе 1 диссертации достаточно представительный и в полном объёме отражает современное состояние проблемы по теме исследований. Однако в разделе с описанием матричных поправок желательно провести небольшую перекомпоновку сведений с целью подчеркнуть их взаимосвязанность. Необходимо дать информацию о способе расчёта поправки на флуоресценцию, а не просто упомянуть эту поправку, так как при изучении

других объектов она может быть существенной. Рекомендовала в главе 3 диссертации указать диапазон диаметров зонда, для которого получены расчётные зависимости. В заключении диссертации предложила изложить основные результаты выполнения работы в порядке поставленных задач диссертационного исследования. Название диссертации рекомендовала скорректировать для более удачного отображения значимости проведённых исследований и либо исключить из названия слово «матрица», либо не употреблять в отношении него прилагательное «сульфидная». Рекомендовала диссертацию к защите.

д.ф.-м.н. Павлинский Г.В., ФГБОУ ВО «ИГУ» – положительно оценил доклад соискателя и отметил, что работа выглядит завершённой, однако в заключении рукописи желательно кратко обозначить дальнейшие перспективы развития и совершенствования предложенных подходов.

д.х.н. Таусон В.Л., ИГХ СО РАН – отметил, что работа является интересной, а применение предложенного соискателем подхода для обработки результатов РСМА считает оправданным, поскольку аналогичные процедуры используются в экспериментальной геохимии при изучении примесей золота в минералах, при котором для нахождения содержания структурной составляющей золота проводится экстраполяция зависимости содержания золота от удельной поверхности кристалла к значению, соответствующему нулевой удельной поверхности. Подчеркнул, что с математической точки зрения работа выполнена хорошо и полученным результатам можно доверять. Сообщил, что разделяет мнение рецензентов по поводу названия диссертации и рекомендует исключить из него сочетание слов «сульфидная матрица», так как, в частности, минерал арсенопирит представляет из себя не сульфидную, а сульфоарсенидную матрицу. Для усиления целеполагания работы предложил в конце рукописи изложить краткие сведения о том, как полученные результаты могут быть использованы для генетической интерпретации распределений золота. Рекомендовал сопоставить разработанный способ с такими современными методами как nanoSIMS и атомно-зондовая томография. Подчеркнул, что представленная работа существенно повышает возможности определения состава тонкодисперсного золота, а предложенный подход в дальнейшем может быть применён при изучении других объектов, в том числе платиноидов. Указал на то, что все формальные требования по публикациям и апробации результатов исследований выполнены. Рекомендовал диссертацию к защите.

д.г.-м.н. Кравцова Р.Г., ИГХ СО РАН – отметила, что применительно к самородному золоту в докладе лучше не использовать термин «высокопробное»,

так как существуют разные классификации самородного золота и в большинстве из них высокопробным называется золото пробностью 900 ‰ и выше, при этом в диссертации в основном приведены данные по самородному золоту пониженной пробности. Констатировала, что за время обучения в аспирантуре Татариновым В.В. был выполнен значительный объём исследований методом РСМА, направленных на поиск и диагностику состава тонкодисперсных включений самородного золота в сульфидных минералах, а также определение их количественного состава. Подчеркнула, что самородное золото Наталкинского месторождения является практически идеальным объектом для апробации разработанного способа, поскольку не содержит значительного количества примесей. Обратила внимание на то, что исследованные в диссертационной работе минералы пирит и арсенопирит являются основными концентраторами тонкодисперсного золота, доля которого в изученных рудах золото-кварцевой формации может достигать 10-15%. Считает, что после защиты диссертации исследования необходимо продолжить и включить в их круг месторождения золото-серебряной формации, где тонкодисперсное золото в рудах может достигать 60-65%. Указала на то, что диссертация выполнена на хорошем уровне, а разработанный способ, несомненно, будет и дальше применяться для определения состава тонкодисперсных включений самородного золота в минералах. Рекомендовала диссертацию к защите.

к.х.н. Л.А. Павлова, ИГХ СО РАН – отметила, что доклад Татаринова В.В. изложен достаточно хорошо, существенных изменений по его структуре и содержанию не требуется. С учётом поступивших замечаний необходимо будет внести небольшие корректировки в презентацию. Конкретные рекомендации по этому поводу будут переданы соискателю. Ранее направленные предложения и замечания к автореферату и диссертации были учтены. Поступившие замечания от рецензентов не носят принципиального характера, не затрагивают существа защищаемых положений и могут быть исправлены путём незначительной доработки текста рукописи. Рекомендовала диссертацию к защите.

По итогам обсуждения было принято следующее **закключение**: Диссертация Татаринова В.В. «Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах» **рекомендуется к защите** на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия».

Постановили:

1. Диссертация Татаринова В.В. «Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах» выполнена с

соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям, установленных в пунктах 9-11 и 13-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (в редакции от 01.10.2018, с изменениями от 26.05.2020). В работе предложено решение такой научной проблемы как определение состава тонкодисперсного самородного золота в природных сульфидных минералах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа.

Содержание диссертации соответствует отрасли технических наук специальности 02.00.02 «Аналитическая химия» по следующим областям исследований, предусмотренным паспортом научной специальности ВАК: 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др).; 4. Методическое обеспечение химического анализа; 6. Метрологическое обеспечение химического анализа; 9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения; 12. Анализ объектов окружающей среды; 14. Анализ природных веществ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработаны модификации модели Монте-Карло, позволяющие проводить моделирование процессов взаимодействия электронов с веществом применительно к минералам, содержащим тонкодисперсные включения, при энергии пучка электронного зонда 20 кэВ. Установлено, что для элементов с энергией аналитических линий около 3 кэВ и более расчёты могут быть выполнены с помощью 2D-модели, которая значительно проще в реализации по сравнению с 3D-моделью.

2. Предложены выражения, позволяющие оценить пространственное разрешение (локальность) метода РСМА в зависимости от атомного номера для элементов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений.

3. Разработан способ определения содержаний элементов, позволяющий проводить оценку основного состава (Au, Ag) тонкодисперсного золота в гомогенной сульфидной матрице в тех случаях, когда размер включений золота сопоставим или меньше, чем область генерации рентгеновского излучения в образце, определяющая локальность метода РСМА.

4. С помощью разработанного способа определена пробность тонкодисперсного золота в рудах месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) и оценена погрешность полученных результатов. Показано, что

использование разработанного способа позволяет снизить неопределённость результатов РСМА. При исследовании литохимических потоков рассеяния Дукатской золото-серебряной рудообразующей системы с помощью разработанного способа был определён состав тонкодисперсного электрума в аллювиальных отложениях.

Практическая значимость заключается в том, что использование предложенного способа повышает достоверность определения пробности тонкодисперсного золота в сульфидных минералах методом РСМА и позволяет оценить неопределённость результатов анализа Au и Ag во включениях размером меньше, чем пространственное разрешение РСМА (1-2 мкм и менее). Разработанный способ может применяться для обработки аналитических данных в лабораториях, которые специализируются на проведении рентгеноспектрального микроанализа сульфидных минералов золоторудных месторождений методами РСМА и РЭМ с использованием как волновых, так и энергодисперсионных спектрометров. Информация о составе тонкодисперсного золота, полученная с помощью разработанного способа, может быть полезна для выявления особенностей генезиса золоторудных месторождений, при проведении оценки перспектив и промышленной значимости рудной минерализации, а также при выборе схемы обогащения руд.

Разработанный способ внедрён в практику лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН и используется при анализе арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения на микроанализаторе JXA-8200 Superprobe (Jeol ltd., Япония).

Достоверность полученных данных при моделировании методом Монте-Карло подтверждается сопоставлением результатов расчётов с литературными данными, а при проведении измерений методом РСМА использованием образцов сравнения самородного золота, пробность которого соответствует составу массивных включений в исследованной выборке проб.

Личный вклад автора в публикациях, касающихся моделирования методом Монте-Карло и РСМА, является определяющим. Экспериментальные результаты, представленные в работе, получены непосредственно автором на микроанализаторе Superprobe JXA-8200. Постановка задачи, разработка программного обеспечения, обсуждение результатов и подготовка материалов для публикации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Вклад соавторов печатных работ по теме диссертации: Финкельштейн А.Л. и Кравцова Р.Г. – постановка и формулирование проблемы, научное руководство; Павлова Л.А. – помощь в организации и проведении исследований методом

РСМА; Кузаков А.С. и Финкельштейн Е.А. – помощь в разработке программного обеспечения для моделирования методом Монте-Карло; Макшаков А.С. и Кравцова Р.Г. – помощь в подготовке образцов для проведения исследований методом РСМА и при интерпретации полученных аналитических данных.

Апробация работы. Материалы диссертации получили отражения отчётах по проектам РФФИ (номера проектов: 18-33-00369, 18-33-20104, 17-05-00095, 14-05-00361) и тезисах докладов, представленных на российских и зарубежных конференциях. Результаты исследований были доложены соискателем на следующих научных мероприятиях: Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» КЭЛТ-2019, (Черноголовка, 2019); Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Туапсе, 2019); Двадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (Москва, 2019 г.); The 5th International Conference on X-Ray Analysis (Улан-Батор, Монголия, 2018); XXVII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов» (Черноголовка, 2018 г.); Geoanalysis 2018, 10th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials (Сидней, Австралия, 2018); European Conference on X-Ray Spectrometry – EXRS-2018 (Любляна, Словения, 2018); Всероссийская конференция молодых учёных «Современные проблемы геохимии – 2018» (Иркутск, 2018); Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, 2017); 2-й Международный форум по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники «Technounity – EBТМ 2017» (Зеленоград, Москва, 2017); Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017); Всероссийская конференция с международным участием «Современные направления развития геохимии» (Иркутск, 2017); XXI Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2017); XXVI конференция по электронной микроскопии (Зеленоград, Москва, 2016).

Публикации. По теме диссертации соискателем опубликовано 20 работ. Основные результаты исследований в полном объёме представлены в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, включённых в Перечень ВАК при Минобрнауки России, а также в виде 1 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ (Программа для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом «Герон»). Статьи опубликованы в

журналах, включённых в системы цитирования Scopus: 1) Аналитика и контроль (CS=0.7); Scopus и Web of Science: 2) X-Ray Spectrometry (IF=1.385), 3) Minerals (IF=2.38), 4) Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques (переводная версия журнала Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования). Рабочие материалы диссертации опубликованы также в виде 1 статьи в журнале, индексируемом в системе РИНЦ, и 14 тезисов докладов в материалах конференций.

2. Изменить название диссертации Татаринова В.В. и определить его в следующем виде: **«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах».**

3. Внести изменения в доклад с учётом замечаний, сделанных участниками семинара.

4. Рекомендовать диссертацию Татаринова В.В. «Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия», для защиты в диссертационном совете Д 002.109.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) в г.Москве.

5. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:

– доктора технических наук Ревенко Анатолия Григорьевича, главного научного сотрудника Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН);

– доктора физико-математических наук, профессора Степовича Михаила Адольфовича, профессора кафедры физики и математики Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского» (КГУ им. К.Э. Циолковского).

6. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), г.Новосибирск.

Заключение принято заседании аналитической секции при Учёном совете ИГХ СО РАН.

Присутствовало на заседании 12 чел. Результаты голосования: «за» – 12 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел., протокол № 66 от 22.06.2020 г.

Председатель аналитической
секции при Учёном совете
ИГХ СО РАН



А.Л. Финкельштейн
д.т.н., с.н.с., зав. лаб.,
г.н.с. лаб. 25.1

Секретарь аналитической
секции при Учёном совете
ИГХ СО РАН



Л.А. Павлова
к.х.н., с.н.с. лаб. 25.1

РЕЦЕНЗИЯ
на диссертацию Татаринова Василия Вадимовича
«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в
сульфидной матрице минералов»,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук

Диссертационная работа В.В. Татаринова посвящена решению актуальной научной проблемы, связанной с определением состава основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсного самородного золота в сульфидных минералах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА).

Разработан оригинальный способ количественного определения основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсного золота в гомогенной сульфидной матрице, когда размер включений золота сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце. В практике РСМА для решения такой задачи часто применяют процедуру нормирования содержаний на 100%. Преимущество предложенного способа в том, что он позволяет определять химический состав тонкодисперсного самородного золота точнее в несколько раз, чем при использовании процедуры нормирования.

Для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом методом Монте-Карло в диссертации приведена модификация квазиодномерной модели для двумерного и трёхмерного случая. Чтобы оценить пространственное разрешение метода РСМА в зависимости от атомного номера аналита и начальной энергии электронов, в работе получены аппроксимации для аналитических линий элементов, используемых при изучении минералов золоторудных месторождений. Предложенные выражения позволяют оценить предельный размер включений, меньше которого необходимо разделение аналитического сигнала элементов матрицы и элементов включений.

Все научные результаты, приведённые в диссертации, характеризуются новизной. Результаты моделирования сопоставлены с литературными данными и согласуются с ними, поэтому их достоверность не вызывает сомнений. Разработанный способ внедрён в практику лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН и использован при анализе арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения. Основные результаты диссертации опубликованы в четырёх статьях в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК при Минобрнауки России (Аналитика и контроль; Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования), а также в научных журналах X-Ray Spectrometry и Minerals (входят в системы цитирования Web of Science и Scopus). Соискателем с соавторами создано специализированное программное обеспечение и получено свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ.

Есть следующие предложения и замечания.

1. Изменить название работы на «Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах».

2. Выделить из задач, которые необходимо решить для достижения цели работы, как самостоятельные следующие:

- оценить пространственное разрешение РСМА для элементов, представляющих интерес при изучении минералов золоторудных месторождений;
- сопоставить расчётные и экспериментальные данные о влиянии диаметра зонда и размера включений на интенсивность аналитического сигнала.

3. Дополнить основные защищаемые положения 1 и 3 так, чтобы они отражали суть модификации модели Монте-Карло и способа оценки содержаний основных компонентов включений самородного золота.

4. В тексте диссертации, посвященной развитию метода микроанализа, не использован термин «химический состав» и только один раз – термин «вещественный состав».

5. В таблицах 6, 16, 17, 20, 21 сократить число значащих цифр.

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация обладает всеми необходимыми элементами научно-квалификационной работы и отвечает критериям п. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020).

Автореферат отражает содержание диссертации.

Диссертация Татарина В.В. может быть представлена к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук после незначительной корректировки текста с учётом приведённых замечаний.

Рецензент **Борходоев Владимир Яковлевич**

Доктор технических наук (специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»), профессор кафедры общей и экспериментальной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» (ИГУ).

Почтовый адрес: 664003, Иркутск г., Карла Маркса ул., дом № 1

Тел. сот.: +79148559142

e-mail: borkhodoev_v@mail.ru

Я, Борходоев Владимир Яковлевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

22 июня 2020 г.

В. Борходоев

В.Я. Борходоев

*Рецензия д.т.н., профессора
В.Я. Борходоева завершена:
Ученый секретарь ФГБОУ ВО ИГУ*



И.П. Кузнецова

ОТЗЫВ

на исправленный вариант диссертации Татаринова Василия Вадимовича
«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в
сульфидных минералах», представленной на соискание
учёной степени кандидата технических наук

Скорректированное название работы правильно отражает сущность проведённых соискателем исследований и имеет однозначный смысл. Задачи работы чётко разделены, последовательно выстроены в логическую цепочку и направлены на достижение поставленной цели. Дополненные формулировки основных защищаемых положений диссертации изложены достаточно конкретно, полноценно отражают их суть и включают в себя условия применимости вынесенных утверждений.

Оформление таблиц с результатами моделирования и аналитическими данными исправлено с учётом неопределённости приведённых значений. Внесённые корректировки и дополнения в текст диссертации и автореферата улучшают восприятие работы.

В исправленном варианте работы учтены все предложения и замечания, приведённые в моей рецензии и озвученные при рассмотрении работы на заседании аналитической секции ИГХ СО РАН. Подтверждаю все положительные выводы, приведённые в рецензии. Содержание диссертации Татаринова В.В. соответствует отрасли технических наук, работа может быть представлена к защите в специализированном совете по аналитической химии на базе ГЕОХИ РАН.

Борходоев Владимир Яковлевич

Доктор технических наук (специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»),
профессор кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «ИГУ»

30 июня 2020 г.

В. Борходоев

В.Я. Борходоев

*Визов Г. И. И., профессора
Борходоева В. Я. заверяю!
Учредитель ФГБОУ ВО «ИГУ»*

Луж - Н. Г. Кузнецова



РЕЦЕНЗИЯ

**на диссертацию Татаринова Василия Вадимовича
«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в
сульфидной матрице минералов», представленную на соискание
учёной степени кандидата технических наук**

Диссертационная работа Татаринова В.В. посвящена исследованию возможностей проведения рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) включений тонкодисперсного золота в сульфидных минералах, размер которых сопоставим или меньше области генерации рентгеновского излучения в образце (менее 1-3 мкм). Метод РСМА подобных объектов, как правило, сопряжен с определенными трудностями, связанными с учетом размера, соответственно, массы вещества и корректным выделением аналитического сигнала от элементов включения и элементов окружающей матрицы, обусловленными процессом генерации рентгеновского излучения при возбуждении электронным зондом. Хорошо развитые для массивных гомогенных образцов методы матричной коррекции, использующиеся в программном обеспечении современных микроанализаторов, не могут быть формально применены для анализа упомянутых исследуемых объектов. Решение этой задачи требует развития и разработки нетрадиционных аналитических подходов, что и определило актуальность темы и цели данной диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Рукопись включает в себя 61 иллюстрацию и 21 таблицу, изложена на 165 страницах, включая 5 приложений.

В рамках проведенных исследований автором разработаны модификации модели Монте-Карло, позволяющие проводить моделирование процессов взаимодействия электронов с веществом применительно к минералам, содержащим тонкодисперсные включения, при энергии пучка электронного зонда 20 кэВ. Установлено, что для элементов с энергией аналитических линий около 3 кэВ и более расчёты могут быть выполнены с помощью 2D-модели, которая значительно проще в реализации по сравнению с 3D-моделью и может быть запрограммирована в широкодоступном приложении MS Excel. Предложены аппроксимирующие выражения, позволяющие оценить пространственное разрешение (локальность) метода РСМА в зависимости от атомного номера Z (в диапазоне Z от 11 до 34) для элементов, определяемых по аналитическим линиям K -серии, и некоторых элементов, определяемых по линиям L -серии (в диапазонах Z от 44 до 50 и от 74 до 82), представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений.

На основе разработанной модификации предложен оригинальный способ оценки состава основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсного золота в гомогенной сульфидной матрице для тех случаев, когда размер включений сопоставим или меньше области генерации рентгеновского излучения, определяющей локальность метода РСМА. Способ основан на экстраполяции трендов зависимости между интенсивностями аналитического сигнала элемента включения и элемента матрицы в область, где интенсивность аналитического сигнала элемента матрицы стремится к нулю. Апробация способа определения состава включений была проведена на специально созданном для этих целей образце пирита с напылённым тонким слоем золота известного состава.

Применение предложенного способа было продемонстрировано на примере РСМА включений природного золота в арсенопирите, пирите, халькопирите и сфалерите. Способ позволил оценить пробность тонкодисперсных включений самородного золота в рудах Наталкинского месторождения, являющегося одним из крупнейших золоторудных месторождений России. Оценена погрешность полученных результатов. Показано, что использование разработанного способа позволяет снизить неопределённость результатов РСМА.

В качестве замечаний к работе можно отметить следующее:

1. Литературный обзор в целом достаточно полно отражает современное состояние проблемы особенностей РСМА тонкодисперсных включений золота и его форм нахождения в сульфидных минералах, список литературы представлен 199 наименованиями. Вместе с тем, хотелось бы видеть более четкое, системное описание методов учета матричных эффектов для массивных гомогенных образцов, известных способов, разработанных для объектов, сопоставимых с областью генерации рентгеновского излучения, и обоснование выбора метода Монте-Карло для объектов исследования, рассматриваемых в рамках диссертационной работы.

2. При обсуждении поправочных факторов на матричные эффекты метода ZAF-коррекции не рассмотрена поправка на флуоресцентное излучение, возбуждаемое характеристическим и тормозным спектрами в образце, упомянуто лишь, что для основных компонентов самородного золота, как правило, она составляет менее 1%. Несмотря на то, что при РСМА самородного золота, эта поправка ничтожно мала, тем не менее, в ZAF-методе работает три поправки, и при РСМА тех же сульфидных минералов поправка на флуоресценцию имеет существенное влияние. Наверное, было бы корректно кратко сказать о способе её учета.

Указанные замечания не снижают ценности выполненной работы. Проведённое исследование безусловно является актуальным и имеет элементы научной новизны,

оригинальность полученных результатов не вызывает сомнений. Материалы работы опубликованы в специализированных научных журналах, индексируемых в реферативно-библиографических базах данных Scopus и Web of Science. Результаты исследований представлены на многочисленных всероссийских и международных конференциях и совещаниях как в области электронной микроскопии и аналитической химии, так и в области геологии. Представленная работа имеет практическую значимость как с точки зрения повышения достоверности получения экспериментальных данных методом РСМА, так и для последующей их геохимической интерпретации, выявления особенностей генезиса золоторудных месторождений, при проведении оценки перспектив и промышленной значимости рудной минерализации, а также при выборе схемы обогащения руд.

Диссертация соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат полноценно отражает содержание диссертации. Считаю, что **диссертация Татаринова В.В. может быть представлена к защите** на соискание учёной степени кандидата технических наук.

Рецензент Белозерова Ольга Юрьевна

кандидат химических наук (специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»), старший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

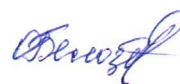
Почтовый адрес: 664033, Иркутск г., Фаворского ул., дом № 1А

Тел. раб. (+7 3952) 42-95-79

e-mail: obel@igc.irk.ru

Я, Белозерова Ольга Юрьевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

22 июня 2020 г.



О.Ю. Белозерова



Подпись Белозерова О.Ю.
ЗАВЕРЯЮ Белозерова О.Ю.
Зав. канцелярией
ИГХ СО РАН Белозерова О.Ю.

ОТЗЫВ

на исправленный вариант диссертации Татаринова Василия Вадимовича
«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота в
сульфидных минералах», представленной на соискание
учёной степени кандидата технических наук

В исправленном варианте диссертации первая глава (литературный обзор) систематизирована в соответствии с ранее указанными рекомендациями. Дополнен раздел описания поправок на матричные эффекты при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе (РСМА). Рассмотрен учет поправки на флуоресцентное излучение, возбуждаемое характеристическим и тормозным спектрами в образце, и описаны условия, при которых данная поправка может быть значимой. Более четко обоснован выбор метода Монте-Карло для учета матричных эффектов при РСМА объектов, размер которых сопоставим или меньше области генерации рентгеновского излучения. Названия отдельных разделов в главе были скорректированы и теперь более точно отражают сущность изложенной в них информации.

В главе 4 при обсуждении полученных результатов поправлен стиль подачи информации. Исправленные формулировки существенно подтверждают преимущество разработанного способа определения состава включений тонкодисперсного золота в матрице сульфидных минералов, по сравнению с проведением процедуры «нормировки» содержаний на 100 % с исключением из результатов РСМА элементов матрицы.

Все основные замечания и советы были учтены соискателем. Внесенные изменения и дополнения в работе улучшают её восприятие. Скорректированное название диссертации правильно отражает её содержание и соответствует достигнутой цели работы.

Подтверждаю, что диссертация Татаринова В.В. может быть представлена к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия» в диссертационном совете на базе ГЕОХИ РАН.

Белозерова Ольга Юрьевна

кандидат химических наук (специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»), старший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН

29 июня 2020 г.



Подпись *Белозерова О.Ю.*
ЗАВЕРЯЮ *29.06.2020*
Зав. канцелярией *Алиев А.А.*
ИГХ СО РАН

Белозерова
О.Ю. Белозерова