



«Утверждаю»
И.о. директора ИГМ СО РАН

д.г.-м.н. В.Н. Реутский
27 мая 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

на диссертацию **Татаринова Василия Вадимовича**
«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота
в сульфидных минералах», представленную на соискание
учёной степени кандидата химических наук по специальности
02.00.02 – Аналитическая химия (1.4.2)

Диссертационная работа В.В. Татаринова направлена на расширение возможностей электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) при анализе минерального вещества. В области наук о Земле широкое распространение РСМА началось в середине 60-х годов прошлого века, и с тех пор этот аналитический метод занял лидирующие позиции при определении состава минералов. Вместе с тем метод испытывает значительные трудности при анализе минеральных выделений, размер которых сопоставим с областью генерации рентгеновского излучения, т.е. имеет величину порядка 1-2 мкм. Трудности имеют физическую природу – рассеяние электронов в веществе мишени – и не могут быть устранены техническими средствами. Исследования диссертанта **актуальны**, открывают новые возможности количественного анализа микронных включений на примере анализа тонкодисперсного золота и могут быть распространены на другие объекты подобного рода.

Научная новизна:

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. 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 метода РСМА (1–2 мкм и менее). Разработанный способ может быть применён 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 Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН и используется при анализе арсенопирита Наталкинского золоторудного месторождения на микроанализаторе JXA-8200 Superprobe (Jeol Ltd., Япония).

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и выводов. Вкратце её содержание сводится к следующему. Сформулирована основная цель исследований – разработка способа определения состава микронных субмикронных включений золота в образцах сульфидных минералов золоторудных месторождений. В качестве инструмента для нахождения путей к её достижению обоснованно выбран метод Монте-Карло или метод статистических испытаний. Для исследования с его помощью гетерогенных объектов потребовалось дальнейшее развитие квазиодномерной модели Лава-Кокса-Скотта, основанной на приближении непрерывного торможения электрона на протяжении траекторного пробега. Используя полученный алгоритм, соискатель, разработал программное обеспечение для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом, получившее государственную регистрацию. С помощью созданной программы оценена локальность РСМА в продольном и поперечном направлениях для выбранных рентгеновских линий и матриц, построены кривые распределения излучения по глубине, рассчитаны функции поглощения. К наиболее значимым и интересным результатам привело построение кривых, отражающих зависимость между интенсивностью излучения элемента включения и элемента матрицы при прохождении электронного зонда через исследуемое включение. Оказалось, что экстраполяция подобных кривых (соискатель называет их трендами) на нулевое содержание элемента матрицы позволяет определить состав включений самородного золота при различных конфигурациях включений и вариации геометрического диаметра электронного зонда.

Результат подтверждён экспериментально с помощью образца пирита с напылённым слоем чистого золота толщиной 1 мкм. В итоге разработан неизвестный ранее способ определения основных компонентов (Au, Ag) включений самородного золота микронных и субмикронных размеров в матрице сульфидных минералов. Способ успешно испытан на образцах сульфидов, отобранных на уникальном по масштабам Наталкинском золоторудном месторождении (Магаданская обл.): арсенопирита, пирита, халькопирита и сфалерита.

Автореферат достаточно полноценно и правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа не лишена недостатков.

1. Классические методы исправления на матричный эффект, предназначенные для массивных образцов с плоской полированной поверхностью, получили в работе недостаточное, а то и неточное освещение. Особенно это касается важнейшей из поправок поправки на поглощение, для которой рассматривается лишь формула Филибера, опубликованная около 60 лет тому назад. Так, в обзорной части на стр. 41 дана ссылка на монографию [172], изданную в 2000 году и тоже во многом устаревшую. В табл. 5 (стр. 58) расчёт по методу Монте-Карло сопоставлен с расчётом по Филиберу. На стр. 104 приведено весьма спорное утверждение, что фирменное программное обеспечение микроанализатора JXA-8200 хорошо зарекомендовало себя при анализе самородного золота. К сожалению, соискатель не обсуждает способы нахождения массовых коэффициентов поглощения, роль которых при расчёте поправки на поглощение исключительно высока. Нам кажется, что всё отмеченное является следствием излишнего доверия соискателя к программному обеспечению микроанализатора JXA-8200, на котором выполнена экспериментальная часть рассматриваемой работы. Отметим, что в него включены упомянутый метод Филибера и способ Хейнриха для нахождения коэффициентов поглощения, опубликованный в 1966 году.
2. При построении трендов соискатель наряду с относительно коротковолновыми линиями ($AuL\alpha$, $FeK\alpha$, $CuK\alpha$, $ZnK\alpha$) использует длинноволновые линии матрицы ($SK\alpha$, $AsL\alpha$) или включения ($AuM\alpha$, $AgL\alpha$). При этом, естественно, имеет место заметное поглощение регистрируемого излучения в мишени, которая в данном случае является гетерогенной, и степень гетерогенности мишени зависит от локализации зонда, конфигурации включения и от его ориентации относительно регистратора излучения. Особенно наглядно исследование нитевидного включения, у которого длина намного больше ширины. Если подобное включение расположено вдоль направления «на регистратор», регистрируемое излучение поглощается в более-менее однородной среде, а именно излучение матрицы поглощается в матрице, излучение включения – во включении. Если же включение перпендикулярно направлению «на регистратор», излучение включения частично поглощается в среде включения, частично – в среде матрицы. Происходит искажение результатов, причём степень искажения зависит от множества факторов. В работе данный вопрос не рассматривается.
3. Как видно из представленного в работе материала, тренды, построенные с участием длинноволновых рентгеновских линий, не уступают по качеству трендам с участием коротковолновых линий. Возникает идея снизить ускоряющее напряжение, к

примеру, до 10 кВ, улучшив тем самым локальность в 2.5-3 раза. Скорее всего, при этом придётся ограничиться трендами с участием только длинноволновых линий (AuMa, AgLa во включении и SKa, AsLa в матрице), так как интенсивность коротковолновых линий будет недостаточной для хорошей статистики. Ясно, что SKa-линию всегда можно зарегистрировать при исследовании включений в сульфидах. Можно предполагать, что надёжность конечного результата, по крайней мере, не пострадает. Высказанная идея заслуживает экспериментальной проверки.

Остальные замечания касаются сравнительно мелких недочётов.

1. Стр. 104, табл. 14. В заголовке таблицы говорится о монохроматорах, фактически же речь идёт о кристаллах-анализаторах. Монохроматор это устройство для выделения излучения определённой длины волны, кристалл-анализатор является одной из составных частей устройства.
2. Стр. 110, рис. 48. Двусмысленна подпись к рисунку: «ЭДС-спектр от тонкодисперсного самородного золота в матрице арсенопирита, размер включения которого меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце». Неясно, к чему относится понятие включение, к самородному золоту или к арсенопириту.
3. Все приведенные снимки в обратно рассеянных электронах (режим BSE) излишне контрастны, что приводит к потере деталей изображения и искажает размер включения.
4. Стр. 106–108. Соискатель путает понятия «образца сравнения» и «контрольного образца состава», именно о последних идет речь в таблицах 16, 17. А вот относительно каких образцов сравнения рассчитаны поправки, приведенные в табл. 18, остаётся неясным.

Высказанные замечания не снижают благоприятного впечатления от работы и имеют характер пожеланий, отражая интерес рецензентов к содержанию работы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, индексируемых в реферативно-библиографических базах Scopus и Web of Science (входят в Перечень ВАК при Минобрнауки России); 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ; 1 статья в журнале, индексируемом в системе РИНЦ.

Аппробация. Основные результаты диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях, опубликованы в 15 материалах конференций.

Заключение. Диссертация Татарина В.В. является законченной научно-квалификационной работой, которая содержит новое решение актуальной научной задачи, направленной на расширение сферы применения РСМА и на повышение его возможностей в области определения состава микронных и субмикронных включений. Все выводы, сформулированные в работе, в достаточной степени **достоверны и обоснованы**. Разработанные методики могут быть использованы в научно-исследовательских и производственных учреждениях, ведущих изучение золотосодержащего сырья и обладающих аппаратурой для рентгеноспектрального микроанализа

Диссертация Татарина В.В. удовлетворяет формуле научной специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (шифр 1.4.2 – в соответствии с новой номенклатурой специальностей) 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.

По актуальности проведенных исследований и уровню полученных научных результатов представленная диссертация полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пунктах 9-14 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), а её автор **Татаринев Василий Вадимович** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (1.4.2).

Отзыв ведущей организации подготовил **Лаврентьев Юрий Григорьевич**, доктор технических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноспектральных методов анализа.

27.05.2021

Ю.Г. Лаврентьев

Отзыв обсуждён и одобрен на семинаре лаборатории рентгеноспектральных методов анализа (772). Результаты голосования: «за» – 13, «против» – 0, «воздержались» – 0.

Протокол № 5 от 14 мая 2021 г.

И.о. зав. лабораторией

рентгеноспектральных методов анализа,

к.г.-м.н.

Н.С. Карманов

Отзыв согласован на заседании Учёного совета Института геологии и минералогии СО РАН (Протокол № 11 от 27.05.2021 г.).

Зам. председателя Учёного совета

д.г.-м.н.



Учёный секретарь ИГМ СО РАН

к.г.-м.н.

В.Н. Реутский

Д.А. Самданов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск г, Академика Коптюга пр-кт, д. 3

Телефон: (+7 383) 373-05-26

E-mail: director@igm.nsc.ru