

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

к.х.н., доцента **Осколка Кирилла Владимировича**

на диссертацию **Татарина 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)

---

### Актуальность

Получение информации об элементном/химическом составе микровключений, не искажённой влиянием матрицы, является важнейшей задачей всех методов локального анализа и электронно-зондового рентгеноэмиссионного метода, в частности. Для образцов с идеально гладкой поверхностью проблема получения адекватных результатов рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) возникает при экранировании включения слоем матрицы, а также если размер области зондирования сопоставим или превышает размер микровключения. По сути, это условие является естественным ограничением метода. Диссертационная работа *В. В. Татарина* посвящена созданию и обоснованию научно-методического подхода, позволяющего преодолеть указанное ограничение и расширить аналитические возможности метода РСМА.

Для проверки адекватности предложенного подхода автор применил его при установлении пробности и определении примесного состава включений самородного золота микронного и субмикронного размера в сульфидных минералах. Эта информация необходима для изучения генезиса золоторудных месторождений, а также оценки количества золота, которое может быть извлечено при обогащении руды. Таким образом, научное исследование, выполненное *В. В. Татариновым*, является весьма актуальным как с химико-аналитической, так и геохимической точки зрения.

### Научная новизна

Разработаны двух- и трёхмерная модификации квазиодномерной Монте-Карло модели Лава-Кокса-Скотта, позволяющие описывать процессы взаимодействия с веществом электронов с энергией 20 кэВ применительно к минералам, содержащим тонкодисперсные включения.

Предложены математические выражения, позволяющие оценить разрешение метода РСМА по поверхности образца в зависимости от атомного номера



химических элементов, представляющих интерес при изучении сульфидных минералов золоторудных месторождений.

Разработан способ определения элементного состава самородного тонкодисперсного золота в гомогенной сульфидной матрице, когда размер включений сопоставим или меньше размера области зондирования.

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

### **Практическая значимость**

По сравнению с существующими способами применение предложенного в работе подхода повышает достоверность результатов определения пробности тонкодисперсного золота в сульфидных минералах методом РСМА и позволяет оценить неопределённость результатов анализа микровключений, размер которых не превышает размера области зондирования (1–2 мкм и менее). Разработанный способ может быть использован в лабораториях, специализирующихся на РСМА сульфидных минералов золоторудных месторождений с применением рентгеновских спектрометров как с волновой, так и энергетической дисперсией. Полученная информация может быть полезна для выявления особенностей генезиса золоторудных месторождений, при проведении оценки перспектив промышленного извлечения золота.

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

### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы, содержащего 199 наименований источников. Включает в себя 61 иллюстрацию и 21 таблицу. Изложена на 165 страницах, включая 5 приложений. Диссертация оформлена качественно. Её построение весьма логично и полностью соответствует цели работы.

Во **введении** (стр. 5-13) автор аргументировано обосновывает актуальность темы, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, а также формулирует основные положения, выносимые на защиту.



В **главе 1** (стр. 14-46) рассмотрена специфика анализируемых объектов и проблемы количественного РСМА микровключений самородного золота в сульфидных минералах. Обзор литературы посвящен вопросам формирования аналитического сигнала. Показано, что существующие алгоритмы моделирования электронного транспорта методом Монте-Карло не позволяют адекватно описывать процессы генерирования рентгеновского излучения в гомогенной матрице, содержащей микровключения размером меньше области зондирования.

В **главе 2** (стр. 47-77) рассмотрена модифицированная автором модель Лава-Кокса-Скотта, позволяющая преодолеть указанное ограничение и построить функцию распределения рентгеновского излучения по глубине образца для включений самородного золота микронного и субмикронного размера в гомогенной матрице сульфидного минерала. Адекватность предложенных двух- и трёхмерной моделей подтверждена сравнением полученных результатов с литературными данными.

Разработанный алгоритм использован в работе для расчёта, соответственно, латерального и радиального распределений интенсивности рентгеновского излучения относительно электронного зонда. На основе этих данных получены аппроксимирующие математические формулы, позволяющие для точечного зонда оценить разрешение РСМА по поверхности при определении по спектральным линиям *K*- и *L*-серии ряда химических элементов, представляющих интерес при изучении золоторудных месторождений. Следует отметить, что в большинстве случаев относительная погрешность результатов не превышает 10%. Оценка локальности позволяет получить минимальный размер включений, при котором результаты РСМА не искажены влиянием матрицы. При этом более реалистичную картину даёт суммирование результата оценки локальности с диаметром электронного зонда.

В **главе 3** (стр. 78-95) предложен эффективный способ его нахождения, основанный на сопоставлении ширины контура микровключения золота на изображениях образца, полученных с помощью РСМ-анализатора в характеристическом рентгеновском излучении и обратно рассеянных первичных электронах.

Для субмикронных включений золота в пирите и арсенопирите с помощью алгоритма, предложенного автором, получены зависимости приведенных интенсивностей характеристического излучения аналита и матричного компонента от размера микровключения при фиксированном положении («соосном» частице) электронного зонда разного диаметра. Показано, что характер распределений сильно зависит от формы включения (кубическая частица или тонкая



пластина). А неопределённость диаметра/положения зонда может приводить к заметным изменениям интенсивностей линий.

Далее с помощью предложенного автором алгоритма для субмикронных включений золота в пирите вычислены так называемые «тренды» – зависимости приведенной (относительно массивного образца) интенсивности линии золота от приведённой интенсивности линии матричного компонента (железа или серы), полученные при перемещении электронного зонда фиксированного диаметра вдоль отрезка, проходящего по поверхности образца через микровключение и участок чистой матрицы. Показано, что экстраполяция трендов в область нулевых значений приведенной интенсивности матричного компонента, даёт единичную приведённую интенсивность элемента микровключения.

В свою очередь, пересчёт интенсивностей в содержания элементов с помощью метода ZAF-коррекции даёт линейные концентрационные тренды, т. е. зависимости концентрации элемента включения от концентрации матричных компонентов при изменении положения электронного зонда. Экстраполяция этих трендов в область нулевых содержаний матричных компонентов даёт содержание элемента микровключения, заданное при моделировании. Эта тенденция, выявленная теоретически, наблюдается для включений разной формы. Отмеченное поведение концентрационных трендов было подтверждено экспериментально при РСМА модельного образца, имитирующего микровключение золота в трещинах и кавернах сульфидных минералов.

В **главе 4** (стр.96-122) приведены результаты количественного РСМА включений самородного золота в образцах пирита, арсенопирита и халькопирита Наталкинского месторождения в Магаданской области. Показано, что при использовании научно-методического подхода, предложенного автором, пробаность и примесный состав субмикронных включений золота могут быть надёжно установлены с точностью, заметно превышающей точность широко используемого на практике метода нормировки. При анализе включений в образце сфалерита экспериментально подтверждено, что способ трендов даёт надёжные результаты при выполнении количественного РСМА включений самородного золота субмикронной протяжённости в любом направлении относительно электронного зонда – как продольном, так и поперечном. Это обстоятельство позволяет рассматривать предложенный автором подход в перспективе как достаточно универсальный, потенциально пригодный для решения более широкого круга химико-аналитических задач.

**В заключении и выводах** изложены все основные результаты работы.



**Аннотация** диссертации, изложенный на 23 страницах, полностью отражает содержание диссертации.

**Достоверность** результатов диссертационной работы, выполненной *В. В. Татариновым*, не вызывает никаких сомнений.

### **Публикации**

По результатам диссертационной работы имеется 21 публикация, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, 1 статья в журнале, индексируемом в РИНЦ, 15 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

### **Апробация**

Полученные *В. В. Татариновым* научные результаты были представлены в виде устных и стендовых докладов на многих российских и международных конференциях по электронной микроскопии, аналитической химии и геологии.

**Личный вклад автора** является определяющим в большинстве публикаций

---

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**:

- 1) На странице 8 аннотации перепутаны обозначения для графиков 2 и 4 на рисунке 1, б.
- 2) Все приведённые в работе распределения интенсивности характеристического излучения аналита и матричного элемента, вычисленные методом Монте-Карло, желательно сопровождать доверительным интервалом в каждой точке.
- 3) В работе при выполнении расчётов методом Монте-Карло использовано равномерное радиальное распределение числа электронов в зонде. Между тем, оно имеет, скорее, гауссов профиль. Выбор вида этой функции может повлиять, в частности, на результаты оценки минимального размера включений золота, при котором они могут быть проанализированы без «захвата» элементов сульфидной матрицы.
- 4) В разделе 1 главы 3 проведена оценка влияния формы и размера микровключений золота на интенсивности характеристических линий аналита (золота) и матричного компонента (железа), приведённых к значениям для чистого золота и пирита, соответственно. Все расчёты были выполнены в предположении, что микровключение имеет форму либо частицы, либо пластины, перпендикулярной поверхности образца. В пер-



вом случае возможно влияние на аналитический сигнал всех трёх измерений микровключения, во втором – только одного. Для полноты картины целесообразно было рассмотреть случаи, когда микровключение имеет форму нити, параллельной и перпендикулярной поверхности образца. Здесь возможно влияние только двух измерений микровключения на аналитический сигнал.

- 5) В работе приведены графики расчётных нелинейных трендов относительных интенсивностей спектральных линий компонентов включения и матрицы, а также экспериментальных линейных трендов содержаний компонентов включения и матрицы. Для более наглядной иллюстрации теоретического обоснования результатов, наблюдаемых в эксперименте, целесообразно привести также графики трендов содержаний (полученных теоретически) и трендов интенсивностей (полученных эмпирически).
- 6) Пробность золота и примесный состав может значительно отличаться для крупных и субмикронных включений, а также для разных субмикронных включений. Каким образом можно получить достоверную информацию о среднем элементе состава самородного золота в сульфидных рудах?

Сделанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертации, общей высокой оценки проведённого автором исследования. Сформулированные автором **выводы по работе и защищаемые положения в достаточной степени обоснованы.**

---

Диссертация *В. В. Татарина* является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития аналитической химии, а именно предложен новый подход для определения содержаний компонентов тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах золоторудных месторождений в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце.

Тема и содержание диссертации *В. В. Татарина* **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.



Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, 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 **Татаринов Василий Вадимович** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (1.4.2).

---

Официальный оппонент

**Осколок Кирилл Владимирович**

кандидат химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, доцент ВАК, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (МГУ)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

E-mail: k\_oskolok@mail.ru

Телефон: +7 (916) 186-58-67

Я, *Осколок Кирилл Владимирович*, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Осколок К. В.



27 мая 2021 года

Личную подпись к.х.н., доц. *Осколка К. В.* заверяю:

Должность

ФИО

Гербовая печать

