

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

д-ра физ.-мат. наук, профессора **Степовича Михаила Адольфовича**
о диссертации **Татарина Василия Вадимовича**
«Электронно-зондовый микроанализ тонкодисперсных включений золота
в сульфидных минералах», представленной к защите на соискание
учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия (1.4.2)
в диссертационном совете Д 002.109.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки «Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)»

Возможности современной электронной микроскопии позволяют получать изображения в электронах с высоким разрешением вплоть до первых нанометров. Локальность рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА), с помощью которого может быть количественно определён химический состав изучаемых объектов, ограничена областью генерации аналитического сигнала в образце. При изучении природных и техногенных сред часто возникает необходимость определения состава тонкодисперсных объектов, размер которых может быть меньше размера области генерации аналитического сигнала в образце (1-4 мкм и менее) или сопоставим с ней. Часть таких объектов, особенно в геологических образцах, находится в матрицах, представляющих собой гомогенные зёрна минералов. Определение достоверного состава включений в подобных ассоциациях не представляется возможным из-за необходимости разделения аналитического сигнала элементов включения и элементов матрицы. Существующие методы матричной коррекции, которые используются в программном обеспечении электронных микроскопов и электронно-зондовых микроанализаторов, разработаны только для гомогенных образцов и в большинстве случаев не могут быть применены для определения количественного состава тонкодисперсных включений в матрицах в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце. Разработка методических подходов для определения состава подобных объектов может быть проведена с привлечением метода Монте-Карло. Однако, существующие программные пакеты для моделирования электронного транспорта не ориентированы для работы с включениями в матрицах.

В диссертации Татарина В.В. предложен новый методический подход для оценки состава тонкодисперсных включений самородного золота в матрице сульфидных минералов. Обоснование подхода выполнено с использованием разработанной автором модификации модели Монте-Карло, адаптированной для изучения включений в матрицах в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце.

Актуальность. Значительная часть проявлений самородного золота на золоторудных месторождениях находится в виде тонкодисперсных включений, размер которых составляет единицы и доли микрометров. Такие включения чаще всего находятся в зёрнах сульфидных минералов (пирит, арсенопирит, сфалерит, халькопирит и другие). РСМА выступает одним из главных аналитических методов для изучения золотоносных руд. На данный момент не разработаны программные инструменты для проведения

РСМА тонкодисперсных включений размером менее 1-2 мкм в матрицах и методические подходы для определения их количественного состава. С учётом изложенного, считаю тему диссертации Татарина В.В. актуальной.

Научная новизна

1. Разработана модификация квазиодномерной модели Монте-Карло, которая позволяет учитывать влияние размера и состава тонкодисперсных включений в гомогенных матрицах на интенсивность аналитического сигнала. Предложенная модификация была адаптирована для двумерного и трёхмерного случая и значительно проще в реализации по сравнению с моделями, используемыми в современных программных решениях для моделирования электронного транспорта. Показано, что в большинстве случаев для учёта матричных эффектов при РСМА тонкодисперсного золота в минералах достаточно использования двумерной модели, которая может быть запрограммирована с помощью макросов в широкодоступном MS Excel.

2. На основе аппроксимаций, полученных при проведении моделирования методом Монте-Карло, предложены аналитические выражения, которые позволяют оценить пространственное разрешение (локальность) метода РСМА в зависимости от атомного номера для элементов, представляющих интерес при изучении минералов золоторудных месторождений. С помощью данных выражений может быть определён минимальный размер тонкодисперсных включений, при котором они могут быть проанализированы без «захвата» элементов матрицы.

3. Впервые предложен теоретически обоснованный и экспериментально подтверждённый способ РСМА, позволяющий проводить оценку состава основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений самородного золота в сульфидных минералах в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше размера области генерации рентгеновского излучения в образце. Способ основан на экстраполяции зависимости между рассчитанными методом Монте-Карло интенсивностями аналитического сигнала элементов включения и элементов матрицы в область, где интенсивность аналитического сигнала элемента матрицы стремится к нулю. Экспериментальная проверка предложенного способа проведена на специально подготовленном искусственном образце пирита с напылёнными слоями чистого золота, имитирующими природные тонкодисперсные включения в пирите.

4. С помощью предложенного способа определён состав основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсного золота в рудах Наталкинского золоторудного месторождения, являющегося одними из крупнейших в России, а также состав тонкодисперсного электрума в аллювиальных отложениях на площади золото-серебряного месторождения Дукат. Показано, что использование предложенного способа позволяет снизить неопределённость результатов РСМА в 2-17 раз по сравнению с процедурой «нормировки» содержания на 100 %, предполагающей исключение из результатов РСМА элементов матрицы.

Практическая значимость. Аналитические данные, полученные с помощью разработанного способа, могут быть использованы как для выявления особенностей генезиса золоторудных месторождений, так и для разработки схем обогащения руд. Применение предложенного способа позволяет повысить достоверность определения пробы тонкодисперсного золота, доля которого на некоторых месторождениях может достигать до 80 % и более, что имеет важное значение для определения промышленной значимости рудной минерализации. Разработанный способ успешно используется при

изучении руд Наталкинского месторождения на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol ltd) в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН в г.Иркутске. Способ может быть внедрён в практику других лабораторий, специализирующихся на изучении золотосодержащего сырья с использованием электронной микроскопии и РСМА.

Структура и объём работы. Диссертация Татаринова В.В. имеет традиционную структуру и по оформлению отвечает требованиям ГОСТ Р 7.0.11–2011. Рукопись состоит из введения, четырёх глав (литературный обзор, моделирование, экспериментальная часть в виде двух глав с описанием результатов для синтетических и природных объектов), заключения, выводов и списка литературы, содержащего 199 наименований источников. Структура диссертации сформирована логично и соответствует заявленной цели исследования. Содержание работы изложено на 165 страницах машинописного текста (включая приложения) и обладает внутренним единством, материалы рукописи в достаточном для понимания объёме снабжены иллюстрациями (61 рисунок), все необходимые данные хорошо систематизированы в виде таблиц (21 таблица), которые облегчают понимание и анализ полученных автором результатов и обсуждаются в тексте работы. В виде отдельных структурных единиц в конце рукописи вынесены использованные сокращения, а также список работ, опубликованных автором по теме диссертации. Рукопись включает в себя 5 приложений, в которых приведены вспомогательные материалы, позволяющие выполнить проверку достоверности полученных автором результатов, в том числе формулы для проведения расчётов, значения физических величин, описание алгоритмов, использованных для проведения моделирования методом Монте-Карло, а также примеры полученных спектров.

Во введении (стр. 5-13) обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, её научная новизна и практическая значимость, защищаемые положения, приведены сведения о личном вкладе автора, количестве публикаций, зарегистрированной интеллектуальной собственности и апробации полученных результатов.

Глава 1 (стр. 14-46) представляет собой литературный обзор, в котором обсуждаются особенности РСМА применительно к изучению форм нахождения золота в минералах, в том числе выражения для описания процессов взаимодействия электронов киловольтных энергий с веществом и возбуждаемого ими рентгеновского излучения при РСМА. Автором проведён критический анализ подходов для моделирования процессов переноса электронов в веществе и обоснована возможность использования простой квазиодномерной Монте-Карло модели Лава, Кокса и Скотта для оценки характеристик возбуждения рентгеновского излучения при изучении неомогенных образцов, в том числе минералов с включениями золота. Показано, что модель, основанная на приближении непрерывного замедления, позволяет получить адекватную зависимость поведения сечения ионизации в диапазоне энергий, в котором проводится РСМА. Рассматриваются поправки на матричные эффекты, которые применяются в рамках метода ZAF-коррекции, используемого в программном обеспечении микроанализаторов для анализа самородного золота, а также существующие подходы для учёта матричных эффектов при изучении включений, размер которых сопоставим с размером области генерации рентгеновского излучения.

Главы 2-4 являются оригинальными и содержат описание результатов, полученных диссертантом при проведении моделирования методом Монте-Карло с использованием авторской программы и при изучении образцов на микроанализаторе.

В главе 2 (стр. 47-77) предложена модификация квазиодномерной модели Лава, Кокса и Скотта для двумерного и трёхмерного случая, проведена калибровка модели по фактору обратного рассеяния и коэффициентам обратного рассеяния, выполнен тест модели, в ходе которого результаты расчётов с помощью разработанной модификации модели были сопоставлены с литературными данными. Автором проведено сравнение функций распределения рентгеновского излучения по глубине образца $\varphi(\rho z)$, полученных с помощью двумерной и трёхмерной модификации модели, по результатам которого сделан вывод о том, что для аналитических линий с энергией более 3 кэВ достаточно двумерной модели для описания картины взаимодействия электронов с веществом, которая обеспечивает приемлемую точность при расчёте поправок на поглощение $f(\chi)$. На основе результатов моделирования методом Монте-Карло с использованием разработанной модификации модели были получены выражения для оценки пространственного разрешения (локальности) РСМА в зависимости от атомного номера для ряда элементов, представляющих интерес при геологическом изучении золотосодержащего сырья.

В главе 3 (стр. 78-95) представлен новый подход для оценки содержаний основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсных включений золота в сульфидных минералах. Для обоснования подхода автором проведены расчёты методом Монте-Карло и даны оценки влияния размера микровключений и диаметра зонда на интенсивность аналитического сигнала золота при РСМА. С учётом этих данных получены зависимости между относительными интенсивностями аналитического сигнала элементов включения и элементов матрицы, которые позволяют оценить содержание основных компонентов включения. Обработку аналитических данных автор предлагает проводить с помощью уравнения линейной регрессии, а погрешность оценки содержаний элементов рассчитывать с помощью остаточного стандартного отклонения регрессионной зависимости. Для экспериментальной проверки результатов моделирования автором создан искусственный образец пирита с напылёнными слоями чистого золота и проведены его измерения методом РСМА с использованием волновых и энергодисперсионных спектрометров.

В главе 4 (стр. 96-122) приведены результаты определения состава основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсного золота в рудах месторождения Наталкинское с использованием предложенного способа. Дана характеристика объектам анализа, описаны особенности отбора и подготовки проб, а также аппаратура, условия измерения и образцы сравнения. Приведены сведения о результатах определения содержаний элементов в массивных образцах сравнения, а также коррекционные поправки, рассчитанные в рамках метода ZAF-коррекции. Апробация предложенного способа проведена на примере изучения четырёх типов минералов с включениями тонкодисперсного золота в пирите, арсенопирите, халькопирите и сфалерите. Приведено сравнение результатов, полученных с помощью разработанного способа, с результатами, полученными с помощью процедуры «нормировки» содержаний на 100 % с последующим исключением из результатов РСМА элементов матрицы.

В заключении и выводах изложены основные результаты работы.

Автореферат изложен на 23 страницах и полноценно отражает содержание диссертации. В автореферате приведена общая характеристика работы и описаны основные результаты диссертационного исследования, сформулированы защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость работы, описан личный вклад автора в проведённое исследование и опубликованные работы, кратко изложено содержание всех

глав и разделов диссертации, приведены выводы по работе, а также список публикаций автора по теме диссертации.

Достоверность полученных результатов убедительно подтверждена расчётными данными с помощью метода Монте-Карло и экспериментами с использованием РСМА, а также их сопоставлением с литературными данными. Предложенная модификация квазиодномерной модели Монте-Карло, адаптированная для двумерного и трёхмерного случая, позволяет получить результаты, сопоставимые с таковыми, полученными с помощью более сложной современной программы CASINO. Распределения рентгеновского излучения по глубине образца, построенные с помощью предложенной модификации модели, удовлетворительно согласуются с соответствующими распределениями в приближении непрерывного замедления, приведённым в работе Вернера, а также гауссианом Паквуда и Брауна. Оценки пространственного разрешения (локальности) РСМА, полученные с использованием модификации модели, сопоставлены с данными Рида. Глубина проникновения электронов, рассчитанная с помощью модификации модели, согласуется с расчётами по формуле Канаи-Окаямы. Полученные при моделировании формы облаков траекторий электронов имеют схожую конфигурацию и размеры с соответствующими формами, которые были представлены в книге Голстейна и визуализированы с помощью программы KASINO. Корректность предложенного подхода для определения содержаний основных компонентов (Au, Ag) тонкодисперсного золота в минералах подтверждена при изучении специально изготовленного искусственного образца известного химического состава и геометрии с включениями золота в виде напылённого тонкого слоя толщиной около 1 мкм в пирите. Изучение всех объектов методом РСМА проведено с использованием образцов сравнения самородного золота, пробность которого соответствует пробности напылённого золота в искусственном образце, а при изучении природных объектов – пробности массивных включений самородного золота в исследованной выборке проб.

Публикации. Все основные результаты диссертационного исследования, сформулированные в виде защищаемых положений и в выводах по работе, являются новыми, оригинальными и опубликованы в рецензируемых научных изданиях. Всего по теме диссертации автором опубликована 21 работа, в том числе 4 статьи в журналах, включённых в перечень ВАК при Минобрнауки России, из них 3 статьи включены в систему цитирования Web of Science (X-Ray Spectrometry; Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques; Minerals) и 1 статья в систему цитирования Scopus (Аналитика и контроль). По результатам выполнения работы создана программа для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом на языке C# и получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019612941 от 04.04.2019 г. Требования по количеству опубликованных работ, предъявляемые к кандидатским диссертациям, выполнены полностью.

Диссертация Татарина В.В. прошла достаточно широкую и надёжную **апробацию**. Полученные результаты обсуждались на всероссийских и международных научных мероприятиях по электронной микроскопии, аналитической химии и геологии в России, Словении, Австралии и Монголии. По материалам устных и стендовых докладов диссертантом опубликовано 15 тезисов докладов в материалах конференций.

Личный вклад автора отражен в диссертации на стр. 10 и в автореферате на стр. 5. Указано, что основные результаты, изложенные в работе, получены лично диссертантом. 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 (Jeol Ltd) в лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Диссертация Татаринова В.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведённых автором исследований разработаны теоретические положения, подтверждённые расчётными и экспериментальными данными, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, а именно – предложен новый подход для определения состава тонкодисперсного золота в минералах золоторудных месторождений. На базе данного подхода автором разработан способ РСМА, который позволяет решить проблему определения пробности мелких включений золота в сульфидных минералах в тех случаях, когда размер включений сопоставим или меньше, чем размер области генерации рентгеновского излучения в образце. В дальнейшем предложенный подход может быть адаптирован для определения состава других объектов микронных и субмикронных размеров, находящихся в гомогенной матрице. Полученные результаты имеют важное практическое и хозяйственное значение, поскольку информация о составе тонкодисперсного золота используется при разработке схем обогащения руд и для проведения оценки экономической целесообразности переработки золотосодержащего сырья.

Тема и содержание диссертации Татаринова 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.

В то же время в работе имеются и **недостатки**. В качестве таковых можно указать следующие:

1) в табл. 6 на стр. 62 диссертации, приведены доверительные интервалы для результатов статистических расчетов глубины проникновения, но не указана доверительная вероятность и число траекторий;

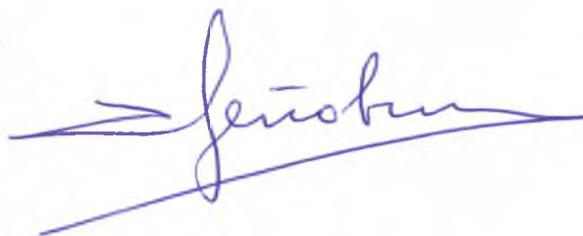
2) в разделе 3.4 главы 3 диссертации (стр. 88 и далее) автор приводит результаты оценки содержания элементов включения и матрицы на модельном образце – слоях чистого золота в пирите. Это может быть интерпретировано, как проверка правильности результатов анализа, получаемых с помощью предложенного в диссертации подхода. Но далее, в главе 4 приводятся результаты, полученные на реальных объектах, геометрия включений в которых существенно отличается от модельного случая (в частности, раздел 4.3 на стр. 108-112). Из текста раздела не ясно, проводилась ли проверка правильности в этом случае;

3) превышен объём автореферата.

Однако имеющиеся небольшие огрехи не влияют на в целом положительное восприятие диссертационной работы.

Оценивая работу в целом, считаю, что диссертационная работа Татаринова В.В. по актуальности поставленных задач, объёму и качеству выполненных диссертантом исследований, их научной новизне, достоверности и научной обоснованности полученных данных, а также объёму опубликованных результатов, полностью соответствует критериям, 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), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, 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,
профессор кафедры физики и математики
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Калужский государственный
университет им. К.Э. Циолковского»
(КГУ им. К.Э. Циолковского),
доктор физико-математических наук
(01.04.07 – физика конденсированного
состояния),
профессор

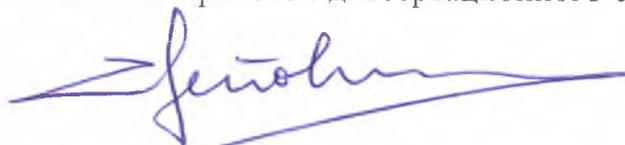


Степович Михаил Адольфович

248023, г. Калуга, ул. Степана Разина, д. 26,
КГУ им. К.Э. Циолковского.
Тел.: +7-910-9840390, +7-962-1646630.
Электронная почта: m.stepovich@mail.ru.
«27» мая 2021 г.

Я, Степович Михаил Адольфович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«27» мая 2021 г.



М.А. Степович

Подпись д-ра физ.-мат. наук, профессора Степовича Михаила Адольфовича заверяю.

Учёный секретарь ФГБОУ ВО
«Калужский государственный
университет
им. К.Э. Циолковского»

«27» мая 2021 г.



А.А. Везеничева