

«УТВЕРЖДАЮ»
директор ФГБУН
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)
доктор химических наук



К.А. Брылев

«21» февраля 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» о диссертации Дарьина Федора Андреевича «Развитие метода конфокальной рентгеновской микроскопии для исследования микровключений в различные геологические матрицы», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики.

Современный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), являясь одним из наиболее востребованных методов элементного анализа веществ, имеет принципиальное ограничение - сравнительно высокие пределы обнаружения (массовая доля около 1 млн^{-1}), что на несколько порядков величины хуже, чем у других распространенных методов – атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектрометрии, твердотельной масс-спектрометрии, инструментального нейтроноактивационного анализа. Это, в частности, делает невозможным использование РФА без предварительного концентрирования для анализа экологических и многих биомедицинских объектов.

Уникальные характеристики синхротронного излучения – высокая интенсивность, намного превосходящая обычные лабораторные источники рентгеновского излучения, широкий спектральный диапазон, состояние поляризации делают этот вид излучения исключительно удобным для использования в рентгенофлуоресцентном анализе. В течении последних десятилетий именно с применением синхротронного излучения связывали прогресс в РФА. В то же время систематического исследования

аналитических характеристик РФА с синхротронным излучением (РФА-СИ) при анализе конкретных классов объектов фактически не проводили. Большинство работ посвящено демонстрации рекордных значений на специальных образцах. Изучению реальных, прежде всего, метрологических характеристик метода уделялось недостаточно внимания.

Проводить геохимический поиск месторождений полезных ископаемых, эколого-геологическую оценку уровня загрязнения окружающей среды, рассматривать вопросы реконструкции климата, геологические вопросы образования рудоносных слоев и многое другое. Следует отметить, что зачастую полезная информация извлекается из объектов исследования, имеющих структурирование на микроуровне: это могут быть слои, твердые и газо-жидкостные включения, а также отдельные микрочастицы.

Данная работа посвящена именно систематическому исследованию возможностей РФА-СИ с использованием синхротронного излучения для анализа различных классов объектов. Достоинствами метода РФА-СИ являются панорамность, экспрессность, а также достаточно простая пробоподготовка. Применение рентгеновской оптики при исследовании микроструктурированных объектов позволяет получать необходимое пространственное разрешение без потери интегральной интенсивности возбуждающего излучения. Автором с коллегами был создан унифицированный модуль конфокальный рентгеновский микроскоп (КРМ), позволяющий получить сфокусированный пучок на поверхности образца размером порядка 15 мкм. Эта работа заполняет в значительной мере пробел, существовавший в исследованиях РФА-СИ с синхротронным возбуждением. Учитывая сказанное, **считаем тему работы Ф.А. Дарьина актуальной.** **Кардинально новым** является подход с использованием конфокальной микроскопии с расстройкой, который позволяет, контролируемо варьировать размер фокусного пятна (конфокального объема) на образце и сократить время эксперимента в задачах, не требующих сверхвысокого пространственного разрешения.

По материалам диссертации опубликовано 26 работ в рецензируемых журналах и сборниках трудов конференций. Основные результаты диссертации представлены в девяти публикациях, из них восемь в научных изданиях, рекомендуемых ВАК при Минобрнауки России [80, 82, 83, 92-94, 99-101].

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна, практическая значимость,

защищаемые положения. Приведены сведения о личном вкладе соискателя, публикациях и выступлениях на конференциях.

Первая глава (стр. 12-42) – литературный обзор, охватывающий 101 источник. В литературном обзоре рассмотрены основные характеристики синхротронного излучения, история развития РФА-СИ с использованием синхротронного излучения, особенности регистрации флуоресцентного излучения при синхротронном возбуждении. Приведены результаты анализа полученные другими методами (атомно-эмиссионным анализом и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрией, нейтронно-активационный анализом). Отдельное внимание уделено в обзоре литературы распределительному анализу геологических объектов. В заключение обзора сформулированы направления исследования настоящей работы. Отдельные материалы обзорного характера по конкретным проблемам содержатся также в главах 3-5. Приведены примеры экспериментальных станций, созданных на источниках СИ за рубежом, на которых реализован метод конфокальной рентгеновской микроскопии. Рассмотрены варианты фокусировки рентгеновского излучения, применяемые на этих станциях.

Отдельное внимание уделено поликапиллярной рентгеновской оптике, как перспективной для использования в исследованиях микрочастиц, размерами порядка 10-100 мкм.

Глава 2 диссертации (стр. 42 – 74) содержит результаты исследований возможностей и характеристик РФА-СИ с использованием синхротронного излучения для распределительного анализа по длине керна. В этой главе дано описание станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа на накопительном кольце ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, на которой выполнена экспериментальная часть работы. На станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» установлен монохроматор-«бабочка» Si (111), энергетическое разрешение монохроматора $dE/E \sim 3 \cdot 10^{-4}$, диапазон рабочих энергий 6-41 кэВ. Показана принципиальная схема станции «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ». Поликапиллярная линза по сути своей – концентратор (много независимых каналов собирают излучение в одну точку), поэтому при изменении энергии фокусное расстояние остается неизменным. В качестве рентгенооптического элемента, собирающего флуоресцентное излучение с образца на детектор, также была выбрана поликапиллярная линза. Были разработаны двухслойные тест-объекты, состоящие из слоя золота с топологическим рисунком толщиной 50-60 мкм и нанесенным сверху титаном толщиной 15-25 мкм. Разработанные тест-

объекты были исследованы методами электронной микроскопии и сканирующего рентгенофлуоресцентного анализа в конфокальной схеме. В работе представлена двумерная карта распределения интенсивности сигнала флуоресценции от золота, хорошо согласующаяся с изображением, полученном на электронном микроскопе. Приведена электронная фотография поверхности двухслойного тест-объекта, состоящего из более тяжелого элемента (золото) с топографическим рисунком толщиной 60 мкм, покрытое более легким элементом (титан) толщиной 20 мкм (объект Au-Ti). На спектре флуоресценции, полученном при возбуждении пучком электронов с энергией 20 кэВ видны $K\alpha$, $K\beta$ и L-линии титана (4,5; 4,9 и 0,45 кэВ соответственно), следов золота не обнаружено, поскольку электроны полностью поглощаются в поверхностном слое титана толщиной порядка 1-2 мкм.

Основные результаты главы 2 показывают, что определены оптимальные параметры поликапиллярных линз для КРМ. На основании проведенных расчетов совместно с НКО ИЯФ СО РАН средствами Solid Edge 2020 разработана 3D-модель КРМ.

В соответствии с конструкторской документацией, разработанной в НКО ИЯФ СО РАН, изготовлен и собран модуль КРМ. Модуль установлен на станции «Локальный и сканирующий элементный анализ» накопителя ВЭПП-3 ЦКП «СЦСТИ», измерена аппаратная функция прибора, которая соответствует техническому заданию на конструкторскую документацию. Проведены исследования тест-объектов, продемонстрирована возможность 3D сканирования, определения элементного состава методом РФА и локальной структуры методом XAFS-спектроскопии в толще образца.

В 3-ей главе (стр.75-81) представлены результаты характеристик микрообъектов, отдельных частиц, включённых в различные матрицы или исследовать образцы с высоким пространственным разрешением (до 1-3 мкм, при использовании различных методов восстановления изображений). Модуль КРМ ориентирован на решение задач, получать информацию об элементном составе исследуемого образца, а, с другой стороны, выполнять одно-, двух- или трехмерное его сканирование пучком монохроматизированного СИ малого размера. Можно также регистрировать XAFS-спектры по выходу флуоресценции, что позволяет получать информацию о локальной структуре образцов и валентном состоянии исследуемых химических элементов. Возможно, осуществлять рентгенофлуоресцентную томографию, а при установке двухкоординатного детектора за модулем КРМ появляется возможность регистрации рассеянного излучения для восстановления структурной информации.

Применение разработанных протоколов позволяет обнаружить микрочастицу в керне и полностью охарактеризовать ее.

В главе 4-ой (стр.82-108) показаны исследования современных донных отложений. Платино-медно-никелевого месторождения в Норильском регионе (Россия) и платиноносный хромитовый слой UG2 комплекса Бушвельд (ЮАР), детальное описание исследуемых образцов опубликовано в трех статьях. Что очень правильно автор даёт в 3-ей и 4-ой главах Блок-схемы каждого исследуемого материала: это -- Блок-схема модульного протокола исследования модульный протокол исследования, Блок-схема проведения исследований по излучению донных осадков, Блок-схема экспериментов по исследованию образцов из скважины BD14-28 рудника Куселека комплекса Бушвельд, Блок-схема проведения экспериментов по исследованию образцов Норильского региона, – Блок схема проведения экспериментов по исследованию образцов Сихотэ-Алиньского метеорита, Блок схема проведения экспериментов по исследованию образцов Челябинского метеорита.

Вот такую более полную, интересную информацию теперь можно получить на двух ускорительных установках: «Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ» (ИЯФ СО РАН), «РТМТ» и «РКФМ» (НИЦ «Курчатовский институт»). А именно возможно определять химический состав образцов внутри годового слоя, обнаруживать следы крупных землетрясений и извержений вулканов. При исследовании образцов рудных месторождений и частиц внеземного вещества возможно обнаруживать и характеризовать крупинки размерами от несколько микрон, а также выделять четкие границы минеральных зон. При помощи модуля КРМ возможно осуществлять картирование поверхности исследуемых образцов, определять геометрические параметры включений, а также исследовать их локальную структуру и валентное состояние химических элементов, что, в свою очередь, позволяет определять формы вхождения исследуемых элементов в минерал.

В отделе «Заключение» более подробно изложен материал основные результаты диссертационной работы.

Все научные результаты работы являются **новыми**. **Достоверность результатов и выводов диссертации** не вызывает сомнений. Правильность анализов подтверждена экспериментально с использованием аттестованных образцов состава и сравнением результатов с данными других методов химического анализа. В тех случаях, где имеются независимые литературные данные, достоверность подтверждена сравнением с ними.

Основные результаты диссертации опубликованы в 26 статьях, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук» «Журнал структурной химии», «Известия РАН. Серия физическая». Результаты диссертации неоднократно докладывались на Международных и Российских конференциях. **Автореферат диссертации правильно** и достаточно полно отражает ее содержание.

Результаты диссертации могут быть использованы для анализа геологических объектов с использованием синхротронного излучения на станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа на накопительном кольце ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск, при создании новых экспериментальных станций Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов», НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва. Поскольку результаты диссертации содержат большой объем новых сведений об аналитических возможностях РФА с синхротронным возбуждением, они могут быть использованы в учебных курсах, читаемых в МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва, МФТИ, г. Москва, Новосибирском и Иркутском госуниверситетах.

В работе имеются отдельные **недостатки**.

1. К сожалению, автор работы не сделал «Списка сокращений».
2. Аббревиатура РФА -- в нашем случае сокращение – рентгенофлуоресцентный анализ и РФА – может быть сокращением рентгенофазовый анализ.
3. На 5-ой и 6-ой страницах ВД пишете сокращение КРМ четыре раза, не объясняя его. И только во второй строчке «научная новизна» Вы даёте расшифровку конфокальный рентгеновский микроскоп (КРМ).

Отмеченные недостатки носят частный характер и не могут влиять на общую высокую оценку работы.


В целом, диссертация Ф.А. Дарьина является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение – создание методического обеспечения для РФА с синхротронным возбуждением для исследования геологических объектов.

Выполненное Ф.А. Дарьиным исследование **соответствует паспорту специальности** 1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики.

По актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, научной и практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным пп.9 -14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор **Ф.А. Дарьин - заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики.**

Отзыв подготовила:

Старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. Ак. А.В. Николаева» СО РАН Российской академии наук» (ИНХ СО РАН) доктор химических наук, СО РАН В.А. Трунова. Почтовый адрес: Новосибирск 630090, проспект Ак.Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, тел. +7(383)955-48-37, e-mail: valna-t@mail.ru


_____ (В.А. Трунова)

Ученый секретарь Института
доктор химических наук



Герасько О.А.