

В.Л.ЛЕВИН

(Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева)

**О СТАТЬЕ КОМАШКО Л.В. И МАРЧЕНКО Л.Г.
«ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ
СУЛЬФИДНО-ВКРАПЛЕННЫХ ШУНГИТСОДЕРЖАЩИХ РУД
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ «ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО ТИПА» КАЗАХСТАНА»**

*Если из истории убрать всю ложь, то это совсем не значит, что останется одна
только правда –*

в результате может вообще ничего не остаться.

Станислав Ежи Лец

Опубликована статья («Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук», 2012, №3), в которой описана методика, разработанная и применяемая авторами в течение ряда лет [1, 2, 3] для установления соединений благородных металлов в сульфидах и углеродистом веществе некоторых месторождений методами просвечивающей электронной микроскопии.

На наш взгляд методика, представляет собой набор заблуждений и ошибок, порождённых иллюзией высокой технической оснащённости и глубоким непониманием того, как всё работает. Термины: «просвечивающий электронный микроскоп», «микродифракция электронов» «наноразмерный» совсем не обязательно определяют высокий уровень научных исследований авторов. Подобные статьи вводят в заблуждение читателей, однако, пока ещё не всех.

Поясним сказанное.

Подготовка образца и изготовление препарата для просвечивающей электронной микроскопии. Методика сухого препарирования, использованная авторами, обладает рядом существенных недостатков, один из которых заключается в том, что в препарате остаётся большое количество частиц недопустимо большого размера, имеющих плохой электрический и тепловой контакт с подложкой.

Просмотр препарата в приборе и описание фотографий. При плохом теплоотводе от частицы в препарате (см. выше), она легко может под воздействием луча электронов нагреться до температуры плавления. Авторы заблуждаются, считая, что произойти такое

с частицей может только в поле зрения экрана электронного микроскопа. При работе луч электронов имеет диаметр в несколько десятков микрон и при перемещении препарата частицы попадают под луч вне поля зрения оператора. Появляясь на экране микроскопа, крупные частицы имеют именно такой вид, как на рис. 2, 3, 4 и представляют собой **продукты теплового разложения и частичной сублимации** (в вакууме прибора) исходного материала. Нам сотни раз приходилось наблюдать подобную картину для частиц такого размера, даже если они были «окутаны» репликой. Естественно, ни о каком изучении этих частиц методом микродифракции не может быть и речи, не говоря уже о том, что подобная работа имеет побочным эффектом загрязнение прибора. А попытки авторов описать эти остатки исходного материала в нанотерминах вызывают лишь недоумение. Зато испарившийся материал оседает, конденсируясь поблизости от места испарения, на «холодных» участках плёнки-подложки в виде мельчайших частиц, дающих **прекрасные электронограммы с большим числом тонких колец**.

Особых замечаний заслуживает рис. 1. Во-первых, хорошо видно, что изображение находится не в фокусе и демонстрирует сильный некомпенсированный астигматизм. Во-вторых, совершенно очевидно, что обе частицы представлены монокристаллами и **не могут давать кольцевую электронограмму** и, в-третьих, тёмная полоска вдоль нижнего кристалла не что иное, как толщинный контур, появление которого обусловлено динамическими эффектами рассеяния электронов, а не канал, заполненный чем-то. Это сразу будет заметно при изменении ускоряющего напряжения.

Никак нельзя пройти и мимо рис. 2, на котором авторы сравнивают свои фотографии полуразложившихся кристаллов, с фотографиями, сделанными на приборах гораздо более высокого класса другими исследователями: а) в просвечивающем приборе и б) в растровом. Это ещё одна иллюзия авторов, считающих, что все фото этого рисунка демонстрируют одно и то же. Фото авторов (в, г) не имеют ничего общего с фото (а, б), взятыми из литературы (стенки нанотрубок в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ 125К, использованном авторами, при его паспортном разрешении, в принципе рассмотреть невозможно, а **сравнивать фото** из растрового микроскопа (б) с фото из просвечивающего (в, г) **бессмысленно. К тому же ЭМ 125К не имеет системы анализа**). Пожалуй, здесь стоит упомянуть термин «наноформный», который используют авторы. Если он легитимен, то тогда легитимны термины: миллиформный, дециформный, килоформный, мегаформный и пр.?

И, наконец, таблица.

Скажем прямо – она приводит в крайнее недоумение, а ведь это единственный фактический материал, который должен был обосновать сделанные авторами в нескольких статьях выводы [1, 2, 3]. Опустим такие «мелочи», как то, что вместо «*d* измеренное» авторы пишут «*d* расчётное». Но как можно утверждать, что 17 линий составной электронограммы с негатива 58 соответствуют 10 химическим соединениям? Ведь в среднем это меньше 2-х линий на фазу. А где **погрешность**, с которой авторы определяли «*d* измеренное»? Судя по всему, авторы не знают, что это такое и пытались находить соответствие в базе данных для той группы чисел, которую они привели в графе «Расчётные», возведя их в абсолют. Из таблицы также видно, что авторам неизвестно следующее: **совпадение, проверяемой фазы с фазой из рентгеновской базы данных,**

определяется не только по совпадению межплоскостных расстояний, но и по совпадению интенсивностей соответствующих отражений и сравнивать свои данные начинают не с самой интенсивной линии, а с линии, имеющей наибольшую величину в ангстремах. Получить же адекватное соотношение интенсивностей для отражений, зарегистрированных на фотопластинке или фотоплёнке невозможно потому, что **почернение эмульсии во время экспозиции достигает насыщения** гораздо раньше окончания последней и интенсивность сильных отражений будет занижена в разы.

Так как при 10 соединениях количество каждой фазы **в том месте, с которого снята электронограмма**, равно примерно 10 процентам, то проявиться должны только **самые интенсивные линии**. Проверим это. Для соединения под номером 1 самая интенсивная линия с межплоскостным расстоянием 3,51 Å, а её нет в составной электронограмме авторов! Значит **нет в образце и самой фазы!** Для фазы под номером 2 наиболее сильная линия 2,77 Å – есть, а следующей по интенсивности 2,63 Å – нет! Значит **в образце и этой фазы нет!** Для фазы под номером 3 наиболее сильная линия – 2,27 Å, а её тоже нет в составной электронограмме! Это означает, что и эта **фаза отсутствует в образце!** И т.д. и т.п.

На этом, собственно говоря, анализ «методики» можно было бы и закончить. Однако стоит показать, какую информацию можно получить из дифракционных картин авторов.

Выше мы уже говорили о погрешности измерений. Суммарная погрешность состоит из суммы погрешностей, внесённых в результат определения какого-либо параметра на разных этапах. Теперь попробуем оценить **максимальную погрешность**, с которой авторы определяли межплоскостные расстояния по кольцевым электронограммам, полученным ими в просвечивающем электронном микроскопе. Используем для этого настольную книгу каждого научного сотрудника, занимающегося съёмкой электронограмм с использованием просвечивающего электронного микроскопа и их расшифровкой. Это книга **К. Эндрюса и соавторов «Электронограммы и их интерпретация»** [4].

Предельная точность, с которой можно измерить межплоскостные расстояния из электронограмм – 0,1 %. И это при соблюдении правил, сформулированных Агаром [4, с.42] и учёте многих других тонкостей. При среднем диаметре колец на электронограмме равном 20 мм – это 0,02 мм. Для справки: международным союзом кристаллографов принято, что две линии совпадают, если разница между ними не превышает 0,03 мм [6]. Казалось бы разница невелика, а что в реальности?

Отсутствие контроля за током объективной линзы может дать ошибку до 3 % [4, с.44]. Использование неплоской поддерживающей сетки и отсутствие стандарта рядом с измеряемой частицей легко даст ошибку 5 % [4, с.45]. Измерения на электронограмме с помощью обычной линейки, а не с помощью высокоточного компаратора, дают вклад в общую ошибку порядка 5 % [4, с.58]. Существуют и другие ошибки, но их вклад в суммарную значительно меньше. **Итого порядка 13 %, а это уже 2,5 мм!!!. (сравните с 0,03 мм. – В.Л.). При такой ошибке получится совпадение с десятками, если не с сотнями соединений и сам поиск теряет смысл.**

Современные доступные поисковые программы, например PCPDFWIN, использующие международную базу рентгеноструктурных данных PDF 2 не могут быть использованы для поиска по набору d без интенсивностей [5], однако есть одна программа, которая позволяет это сделать. Вносим 17 линий составной электронограммы с негатива 58 в программу анализа рентгеновских спектров «Analyses of X-ray Spectrums» фирмы Comphys Laboratory (1992) с условной ошибкой $\pm 2\%$. Результат: из 100 соединений, демонстрирующих наибольшее соответствие, редких земель нет ни в одном, а из благородных металлов только в одном соединении имеется некоторое количество платины.

По-видимому, заинтересовавшемуся читателю теперь понятны ответы на вопросы, которые авторы поставили в своей статье, а именно:

«1 – каким образом удалось исследовать на обычном просвечивающем электронном микроскопе ряд экзотических наноразмерных минералов, содержащих золото, платиноиды и редкоземельные элементы?

2 – какими методиками пользовались авторы?» [1].

Очень хотелось бы верить в то, что авторы по недостатку знаний в соответствующих областях науки добросовестно заблуждаются, а не используют дефицит информированных специалистов в нынешнем научном сообществе для приукрашивания своих результатов негодными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1 Комашко Л.В. и Марченко Л.Г. Электронно-микроскопические исследования образцов сульфидно-вкрапленных шунгитсодержащих руд месторождений благородных металлов «черносланцевого типа» Казахстана // Изв. НАН РК. Серия геол. и тех. наук. – 2012. – № 3. – С. 61-67.

2 Марченко Л.Г. О формах и характере ассоциативности благородных металлов с редкими и рассеянными элементами на месторождениях «черносланцевого» типа в Казахстане // Изв. НАН РК. Серия геологическая. – 2008. – № 6. – С. 49-69.

3 Марченко Л.Г., Комашко Л.В. Золото-платиноидная нано-минералогия в решении проблемы комплексного освоения месторождений благородных металлов «черносланцевого» типа // Изв. НАН РК. Серия геологическая. – 2009. – № 3. – С.

4 Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971, – 256с.

5 Пахомов Л.Г., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Кирьянов К.В. Физические методы исследования неорганических веществ и материалов. Учебн. пособие Нижегородского государственного университета. Нижний Новгород, 2006. – 84с.

6 Курзина И.А., Годымчук А.Ю., Качаев А.А. Рентгенофазовый анализ нанопорошков. Учебн. пособие Томского политехнического университета. – Изд-во ТПУ, 2010. – 14с.

REFERENCES

1 Komashko L.V. i Marchenko L.G. Jelektronno-mikroskopicheskie issledovanija obrazcov sul'fidno-vkraplennyh shungitsoderzhashhih rud mestorozhdenij blagorodnyh metallov «chernoslancevogo tipa» Kazahstana // Izv. NAN RK. Serija geol. i teh. nauk. – 2012. – № 3. – S. 61-67.

2 Marchenko L.G. O formah i haraktere asociativnosti blagorodnyh metallov s redkimi i rassejannymi jelementami na mestorozhdenijah «chernoslancevogo» tipa v Kazahstane // Izv. NAN RK. Serija geologicheskaja. – 2008. – № 6. – S. 49-69.

3 Marchenko L.G., Komashko L.V. Zoloto-platinoidnaja nano-mineralogija v reshenii problemy kompleksnogo osvoenija mestorozhdenij blagorodnyh metallov «chernoslancevogo» tipa // Izv. NAN RK. Serija geologicheskaja. – 2009. – № 3. – S.

4 Andrews K., Dyson D., Keowns S. Jelektronogrammy i ih interpretacija. – M.: Mir, 1971, – 256s.

5 Pahomov L.G., Chernorukov N.G., Sulejmanov E.V., Kir'janov K.V. Fizicheskie metody issledovanija neorganicheskikh veshhestv i materialov. Uchebn. posobie Nizhegorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Nizhnij Novgorod, 2006. – 84s.

6 Kurzina I.A., Godymchuk A.Ju., Kachaev A.A. Rentgenofazovyj analiz nanoporoshkov. Uchebn. posobie Tomskogo politehnicheskogo universiteta. – Izd-vo TPU, 2010. – 14s.