

**ОТГОВОР**

на рецензиите и становищата на Научното жури направени върху дисертационния труд представен за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.4. Науки за Земята, научна специалност Минералогия и кристалография, с автор: гл. ас. **Валентин Йорданов Ганев** на тема: „**LA-ICP-MS аналитичен подход за изотопни изследвания на твърдофазни геоложки обекти**“

Уважаеми членове на Научното жури,

Благодаря, за предоставените от Вас детайлни становища и рецензии, а също така и за Вашата като цяло положителна оценка на представеният от мен дисертационен труд. Приемам направените от членовете на Научното жури забележки относно забелязаните пропуски от моя страна по печатното оформяне на дисертацията, които са свързани с неволни граматични грешки (изпуснати запетайки, буквени символи, членуване с пълен и непълен член и т.н.). В крайният вариант на автореферата с тираж над необходимия минимум от 10 броя (изпълнен с цветен печат в печатницата на БАН) повечето от тези граматични пропуски са забелязани и поправени в периода преди получаване на рецензиите.

По останалите въпроси и забележки отправени към мен от страна на рецензентите, смятам за необходимо да насоча по-конкретно Вашето внимание към следното:

**Към рецензията на проф. д-р Ирена Пейчева, ГИ-БАН:**

**1. Отправени забележки и коментари**

В т. 9 на рецензията, една от забележките е към оформлението на дисертацията по отношение начина на цитиране на литературата в текста (т.е. с цифрени означения). Реших да използвам този най-разпространен за физичните и химични издания начин, тъй като съм физик и този начин на цитиране ми е най-близък.

Във връзка със забележката относно „почти липсата на цитати“ в Част 2 на дисертацията озаглавена „Основни принципи на работа и приложение на ICP-MS спектрометрите“ отговорът ми е следния:

В Част 2 на дисертацията са цитирани общо 52 литературни източника (с номерация от 9<sup>-та</sup> до 60<sup>-та</sup> цитат). Това е около 42 % от общия брой цитати (123) в работата. Тази част е теоретичната основа на дисертацията, което е указано в Увода и не предполага представяне на собствени данни. Това е подчертано и с броят на цитирани литературни източници в нея.

По отношение забележката за по-точно цитиране във връзка с представени фигури и схеми в теоретичната част на дисертацията:

Отчитане под формата на точен цитат на конкретен авторския принос по отношение на някои графики и фигури представени с цел по-лесно онагледяване на изложеният материал в теоретичната част на работата не винаги беше практически изпълнимо. Това са например Фиг. 2 (протонно-неутронната диаграма), Фиг.1 (зависимостта на енергията на свързване от атомното число), някои обобщени йонно-оптични схеми и др. Подобни диаграми присъстват в различни учебници по физика, химия и маспектрометрия, но не са авторско дело на авторите на тези учебници, нито са цитирани по съответният начин от тях. Това не пречи те да се използват за онагледяване на изложеният там материал. На този принцип съм си позволил да направя това и аз в теоретичната част на дисертацията, като този вид фигури са адаптирани от мен за целите на дисертацията.

По отношение забележката относно начина за означаване на изотопните отношения:

В случаите, когато става въпрос за измерени такива, а не за теоретично приети техни стойности, в редица специализирани литературни източници, освен при наличие на специфична изотопна интерференция се допускат различни варианти на означение, в това число използваните  $^{206}/^{238}$  и  $6/8$ . Няма общоприето правило за използване единствено на запис в цитираната от проф. Пейчева форма. Означението на определен изотоп също допуска освен вариантът  $^A X$  и записът  $A X$ , който често се използва в графични представяния на данни. Кратки означения от вида на  $6/8$  се използват в литературата за означение на определените отклонения в изотопните отношения. Този принцип е използван и в дисертацията, като в контекста на изложение е ясно че различната форма на запис не цели промяна на смисъла.

Във връзка със забележката относно начинът за представяне на използваните технически съкращения от английски език в дисертацията, смятам за необходимо да поясня, че изборът ми в това отношение е направен според принципа на минимално необходимата достатъчност. От голяма полза за прецизиране на специфичната научна терминология, би било наличието на преведени на български език съвременни книги и монографии на англоезични автори по изотопна маспектрометрия или написани такива от водещи български специалисти в тази област. За съжаление, такива към момента липсват напълно.

Значенията на съответните съкращения на английски, за които конкретно е забележката на проф. Пейчева са представени в приложението. По-сложен за решаване обаче, е въпросът с правилният по смисъл превод на български език. За голяма част от тези съкратено изписани термини не ми е известно да има общоприет от българските специалисти в областта превод. В тези случаи, в текста на дисертацията съм предложил собствен вариант.

По отношение коментарът на проф. Пейчева относно знаците след десетичната запетая в Таблица 4, предполагам че тя има в предвид колоните със статистическите отклонения в изотопните отношения. Това е в резултат от неправилния трансфер от MS Excel в MS Word, при който MS Word автоматично (по подразбиране) е добавил по още 3 нули точно в тези колони, без да отчете зададения предварително формат. Където съм успял да забележа навреме този ефект от страна на използваната текстообработваща програма, съм го коригирал.

По отношение представяне на съдържанието на Hf в ppm в Таблица 8 ще отговоря след уточнение от страна на проф. Пейчева, какво точно има в предвид.

Не виждам връзка на коментара относно предварителното изпарение на повърхностния слой от цирконите за избягване на замърсявания, с разликите в дълбочината на получаване на CL изображенията и практически използваемата част от сигнала при LA-ICP-MS датировки на циркони. Със или без предварително изпарение, почти цялата част от LA-ICP-MS сигнала използван за датировка е извън зоната от което е получено CL изображението. Идеята, представена в дисертацията в това отношение е, че много внимателно трябва да се анализират характеристиките на LA-ICP-MS сигнала в дълбочина, за да се търсят връзки със CL зоналността или с данни, получени от други локални методи, като SIMS/SHRIMP.

Не разбрах и коментара за връзката между пространственото мислене на геолозите, придобито от курсовете по минералогия и кристалография и отношенията между специфичните области на сигналите от лазерен, електронен и йонен сноп. Ако проф. Пейчева желае, може да уточни коментара си в тази връзка.

## **2. Поставени въпроси:**

Как е изчислен коефициентът на корелация (Rho) при геохронологичните анализи от различните програми?

1. *perAGE* и *Iolite* използват корелационен коефициент на Пийърсън;
2. *SILLS* (използвана в дисертацията само за тестове със стандарти) не изчислява коефициент на корелация. Потребителите на *SILLS*, които използват този софтуер за

геохронология (което не препоръчвам), могат да изчисляват коефициента на корелация, използвайки отношението между статистическите отклонения между двете изотопни съотношения, както предполагам процедурат и потребителите на GLITER, тъй като и този софтуер не изчислява експлицитно коефициента на корелация.

Какво включват представените „погрешности“ на индивидуалните LA-ICP-MS анализи?

Отделните анализи представени в таблиците с геохронологички данни са с коригираните изотопни отношения, което е стандартната практика за метода LA-ICP-MS с използване на цирконов стандарт. Следователно, те включват както статистическа оценка по стандартното отклонение, определено в отделния анализ, така и оценка на систематичната грешка, определена по измерванията в стандарта. В отговора си няма да цитирам точните математически формули. Те са общодостъпни в документацията към съответните програми.

Какво е обяснението на вариациите в индивидуалните възрастови определения на цирконите от Белоречката тектонска единица и за коя част от единицата се отнасят те? Смята ли докторантът, че възрастта на всички метагранити от района на Бяла река е  $327 \pm 3$  Ma?

Тези два въпроса (първият от които съдържа два подвъпроса) смятам за свързани и отговорът ми към тях е представен общо, както следва.

В дисертацията е представена LA-ICP-MS геохронология по системата U-Pb на сборна (съставна) проба в циркони от метагранити на Белоречката литотектонска единица. В нея се съдържат цирконови зърна от различни части на единицата. Подбрани са групи от няколко циркона от метагранити от различни локалитети, които са с различна степен на метаморфизъм и деформация (от ниска до силно деформирани). Цел на изследването е, използвайки локалните възможности за датирание с LA-ICP-MS на характеристични области с осцилаторна зоналност в цирконите от сборната проба, да се провери хипотезата за еднофазно внедряване на протолита на метагранитите. Обосновката за необходимост от подобно изследване е накратко следната. В статията, „**U-Pb zircon dating of metagranites from Byala reka region in the East Rhodopes, Bulgaria**“, **Proc. XV Congress CBGA, Geol. Soc. Greece, Sp. Pub. 4, pp. 637- 642 (1995)** с автори Пейчева, фон Куадт (цитирана в дисертацията под номер 109) се представят U-Pb датировки на циркони от различни части на метагранитите от Бяла река, направени с метода TIMS. Според авторите, те подкрепят идеята за многофазно внедряване на

гранита представена от Мачева и Колчева в публикацията „**Metagranitoids from East Rhodopes - occurrences and main features**“, *Compt. rend. Acad. Bulg. Sci.* **45 (6), pp. 63-66 (1992)**. Внимателният прочит на работата на Мачева и Колчева обаче показва, че в нея се поддържа еднофазно внедряване на гранитите от Бяла река. Тази статия е цитирана в дисертацията под номер 107. В заключителната част на публикацията на Пейчева и фон Куадт се предлага провеждането на допълнителни минералого-петрографски и геохимични изследвания с цел уточняване фазите на внедряване на Белоречките метагранити. Представената в дисертацията LA-ICP-MS геохронология по системата U-Pb на съставна проба от циркони на метагранити от Белоречката литотектонска единица е в контекста на това уточнение. Получените резултати показват, добре групиран конкордантен клъстер с възраст  $327 \pm 3.6$  Ma. Въпросните вариации в отделните възрасти по изтопното отношение 206/238 ( $363 \pm 17$  Ma до  $305 \pm 13$ ) не пречат в изчислението на общата възраст по конкордия. Подобни разлики във възрастта по отношението 206/238 са определени и в някои единични зърна от пробата, като измерванията в тях са направени в практически идентични зони според получените CL изображения. Следователно, в този случай не могат да се правят категорични разделяния на подгрупи по възраст, които да се отнасят към една или друга част на литотектонската единица. Подобни разлики във възрастта не са изключение за циркони от метаморфни скали. Към това трябва да се добавят и разликите в точността на LA-ICP-MS в сравнение с TIMS в полза на последния, които обаче в голяма степен се компенсират от локалността на LA-ICP-MS за обекти с микроразнообразие, като цирконите и възможността за по-голям брой измервания. Представената по този начин в дисертацията LA-ICP-MS геохронология действително подкрепя идеята за еднофазно внедряване на гранитния протолит в този район, която е на Мачева и Колчева. В този случай, с нея е свързана и определената средна за пробата възраст от  $327 \pm 3.6$  Ma. Получените по-рано с TIMS възрасти от Пейчева и фон Куадт ( $310 \pm 5.5$  Ma,  $319 \pm 9$  Ma и  $305 \pm 52$  Ma) следва да се отнасят като доказателства (в случай, че двамата автори интерпретират първите две възрасти за отделни, макар че те значително се припокриват в интервалите на съответните им грешки) в подкрепа на хипотезата за многофазно (полифазно) внедряване на гранита, която обаче следва да се приема не като формулирана от Мачева и Колчева.

Коя от двете хипотези е вярна – еднофазната на Мачева и Колчева или многофазната на Пейчева и фон Куадт? Този въпрос не може да се реши само с инструментите на изотопната геохимия и в частност на метода LA-ICP-MS. Данните получени от

изотопните методи за датирание трябва да бъдат подкрепени със съответните теренни, петроложки и геохимични резултати. Това не е цел на настоящия дисертационен труд.

Относно въпроса за представените на Фиг. 22 в дисертацията данни за цирконовия стандарт Penglai, отговорът ми е, че те са по мои измервания. В противен случай, не бих пропуснал да цитирам източника.

#### **Към рецензията на проф. дфн Елена Стойкова, ИОМТ-БАН:**

Приемам забележките за нехронологично цитираната формула 2.5 и при някои фигури. По отношение на фигурите, тази нехронологичност е решение, наложено от трудностите свързани с тяхното оптимално пространствено разполагането в дисертацията и автореферата.

Фигурите използвани в доклади на конференции и статии са с означения на английски език, тъй като всички публикации приложени към дисертацията са на английски. Поради тази причина те са с означения на друг език, за разлика от някои от фигурите представени в теоретичната част на дисертационният труд.

Изразът „висок праг на чувствителност“ е употребен, като е взето в предвид често използваното в практиката на маспектрометричните измервания определение за „чувствителност“ (от англ. ез. Sensitivity) – най-малката абсолютна стойност на промяна на сигнала, която може да бъде детектирана в измерването с определен вид детектор (електронен умножител, Фарадеев цилиндър и т. н.). На местата на които този термин се среща в дисертацията, той е употребен правилно (основно в изложението отнасящо се до различните видове детектори). Стремил съм се да избягвам често срещаната в научната литература грешка, терминът „чувствителност“ да се използва, като синоним на „праг на детектиране“ (Limit of Detection). Това е постигнато, с изключение на едно място – стр. 42 във връзка с формула 2.41. В този конкретен случай, правилният термин следва да е „праг на детектиране“, което става ясно от математическият израз представен с 2.41.

Под израза „силно корелирана грешка“ използван на стр. 51 в контекста на параметризацията на Уедерил, сравнена с тази на Тера-Васербърг, се има в предвид следната особеност: в някои случаи, в определянето на изотопните отношения 207/235, 206/238 използвани по Уедерил не се отчита измерването на изотопа <sup>235</sup>U. Той се

изчислява по отношението 207/206 и коефициентът  $k = \left( \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) = \frac{1}{137.88}$ . Така,

корелацията в грешките на изотопните отношения 207/235, 206/238 се получава висока в сравнение с конкордията по Тера-Васербърг.

Приемам терминологичните забележки на рецензента по отношение на термините „лазерен сноп“ и „повърхностна плътност на лъчистия поток“. Употребата на вторият термин е заедно с отнасящата се към него физичната единица, което ще помогне на читателя придържащ се към БДС да разбере правилно смисъла на написаното.

Под „честота на аблация“, както под формата на въпрос е предположила проф. Стойкова, се има в предвид честотата на повторение на лазерните импулси измервана в Hz.

По отношение критиката на рецензента за начинът на представяне на фигурите съдържащи конкордантните криви и съдържащата в тях статистическа информация, в дисертацията е указано, че те са построени със софтуерният пакет Isoplot цитиран под номер 68 в литературата. Неговото използване е широко разпространено в геохронологичните изследвания. Той се предоставя в комплект с подробен „Упътване за ползвателя“ (User guide) в който подробно са описани всички използвани статистически означения съдържащи се в построяваните с този софтуер диаграми. В този контекст, експлицитното поясняване на статистическите означения на фигурите построени с Isoplot в текста на дисертацията не е необходимо. Такава е и най-често срещаната практика в специализираната литература отнасяща се до този вид изследвания.

Благодаря за препоръката на проф. Стойкова относно включване на операциите, съдържащи се в използваните софтуерни пакети под формата на приложение към дисертацията. Това обаче, в значителна степен би увеличило нейният обем.

Относно въпросът за влиянието на шума на сигналите по отношение на изотопните отношения, влошаване на отношението сигнал/шум в определен канал, на който се измерва съответния изотоп, ще понижи статистическите характеристики на изотопното отношение в определянето на което той участва.

Относно коментара на проф. Стойкова за включване на отделен списък на конференциите в автореферата, приложеният списък с публикации ясно показва кои от тях са представени и под формата на доклади на съответните конференции.

12.01.2014 г.

С уважение:



/В. Ганев/