

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Амосовой Алены Андреевны**
«Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях
для палеоэкологических исследований», представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 –
аналитическая химия

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 спектроскопии, твердотельной масс-спектрометрии, инструментального нейтроноактивационного анализа. Это, в частности, делает невозможным использование РФА без предварительного концентрирования для анализа экологических и многих биомедицинских объектов. Снижение предела обнаружения РФА для приборов с возбуждением рентгеновской трубкой практически невозможно, поскольку связано с фундаментальной проблемой – величиной фона, возникающего в результате взаимодействия возбуждающего излучения с пробой. Неселективность возбуждения полихроматическим излучением трубки вызывает дополнительные проблемы, в результате чего в многоэлементных пробах условия возбуждения аналитического сигнала для ряда элементов могут быть неоптимальными, что также приводит к росту пределов обнаружения.

Тем не менее, метод РФА в последние десятилетия получил распространение при определении элементного состава озерных и морских отложений, он позволяет исследовать изменения природной среды и климата прошлого. Прямое определение озерных отложений и торфяников современных болот, которые являются природными архивами, используют для реконструкции природных условий за длительное время.

Метод РФА обладает очевидным преимуществом в производительности по сравнению с другими используемыми перечисленными методами. Современная аппаратура обеспечивает прецизионность измерений аналитического сигнала. Однако правильность определения элементов остается предметом изучения при разработке методик анализа реальных объектов. Для рентгенофлуоресцентного

определения основных породообразующих элементов обычно используются сравнительно большие навески пробы 500 мг и более, а это существенно ухудшает пространственное разрешение при пошаговом сканировании.

Актуальность. Повысить временное разрешение климатических записей до нескольких десятилетий при сканировании керна позволяет именно уменьшение массы образца. Поэтому снижение массы навесок исследуемых образцов и является актуальной темой исследования и для определения петрогенных элементов из навесок менее 500 мг и особенно для определения породообразующих элементов в торфяных отложениях, содержащих в отдельных случаях более 70 % органического вещества.

Автором были решены поставленные задачи, проведены метрологические исследования, апробирован разработанный способ РФА для определения химического состава реальных образцов торфяных и озерных отложений.

Новизна. Впервые разработан способ РФА определения основных породообразующих элементов из малых навесок (**110 мг**) образцов изверженных и осадочных горных пород, порошковых образцов торфяных отложений массой **300 мг** с широкими вариациями содержания органического вещества. Получены теоретические и экспериментальные оценки влияния гранулометрического и минерального состава торфяных отложений, показано влияние размера частиц на погрешность результатов РФА торфяных отложений. Выполнены первые реконструкции истории процессов химического выветривания в пойме реки Сенцы и Баунтовской впадине (Восточная Сибирь) с высоким временным разрешением приблизительно 100 лет методом РФА. Результаты применения разработанных способов РФА для исследования торфяных и донных отложений рек и озер Восточной Сибири позволили построить высокоразрешающие записи интенсивности процессов химического выветривания в прошлом, что существенно повышает надежность палеоэкологических реконструкций.

Личный вклад автора является определяющим в большинстве публикаций.

Публикации. По результатам диссертационной работы имеется 22 публикации, в том числе 3 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 2 статьи в журнале, рекомендуемом ВАК

и 2 статьи в журнале, индексируемом в базе РИНЦ; 15 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Текст диссертации оформлен качественно, его построение логично и соответствует цели работы.

В автореферате диссертации, изложенном на 23 стр. текста, отражены основные результаты, полученные в работе. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка сокращений, изложенных на 142 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц, 24 рисунка, 10 приложений и список литературы, насчитывающий 166 наименований.

I Глава. Литературный обзор (стр. 15-25). Автор слегка касается исследования периода голоцена (эпоха, длящаяся последние 12 тысяч лет вплоть до современности). Данные об изменении природной среды и климата голоцена являются основой для создания моделей будущего глобального климата.

Показано, что определение элементного состава донных отложений может выполняться различными методами анализа, но особое место занимает РФА, в литературном обзоре рассмотрены основные характеристики и его история развития в различных модификациях: рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией (РФА ВД), энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА ЭД), микро-РФА, рентгенофлуоресцентный анализ с возбуждением синхротронным излучением (РФА СИ) и рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО). Отдельное внимание автор уделяет в обзоре литературы методу РФА ВД. Рассматриваются различные способы определения элементного состава в виде порошковых излучателей, в том числе и сканирование керна.

Особо интересна информация о kern-сканере последнего поколения Itrax (COX Analytical Systems, Швеция), который позволяет сканировать керн с высоким пространственным разрешением. Он включает фокусирующую систему с прямоугольным капиллярным рентгеновским волноводом и энергодисперсионным детектором и позволяет сканировать керн с шагом 0.2 мм для получения геохимических данных с высоким разрешением.

В обзоре рассмотрены также различные способы пробоподготовки исследуемых образцов.

Литературный обзор написан интересно, ясно и он может служить основой для написания более обширного обзора рентгеновских методов элементного анализа различных веществ.

В заключении первой главы выявлены неизученные возможности применения метода РФА ВД с гомогенизацией к таким объектам, как осадочные горные породы и керны донных и торфяных отложений, открыт вопрос о требуемой точности определения петрогенных элементов для палеоэкологических реконструкций, остается поиск компромисса между точностью определения и производительностью РФА ВД порошковых или гомогенизированных проб для конкретных объектов, кернов донных отложений, что актуально.

II Глава. РФА определение основных породообразующих элементов из малых навесок в изверженных и осадочных горных породах с гомогенизацией образцов сплавлением с боратными флюсами. Здесь рассматривается краткая характеристика пород, подготовка проб к анализу, аппаратура и измерения, выбор способа подготовки проб к РФА, определение основных породообразующих элементов из малых навесок в изверженных горных породах, оценка прецизионности и правильности РФА изверженных горных пород и рентгенофлуоресцентное определение Sr, Zr и Ba в этих породах.

Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в изверженных горных породах из навески 110 мг, который обеспечивает погрешность определения, сопоставимую с методикой анализа при использовании навески 500 мг. Способ гомогенизации порошкового материала сплавлением с использованием навески 110 мг пробы и 1.1 г метабората лития выбран как оптимальный. Доказана возможность определения малых содержаний Ba, Sr и Zr в сплавленных образцах изверженных горных пород. Предел обнаружения составил, мг/кг: 13, 38 и 64 для Ba, Sr и Zr соответственно.

III Глава. Определение основных породообразующих элементов в порошковых пробах торфяных отложений. Исследована возможность определения петрогенных элементов в торфяных отложениях из высушенных порошковых проб, подготовленных сплавлением с боратом лития из навесок массой 110 мг с помощью способа РФА осадочных горных пород. Показаны теоретические и экспериментальные оценки влияния минерального и гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции в образцах торфяных отложений. Дополнительное истирание проб торфяных отложений до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм приводит к уменьшению

погрешности РФА. Анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом прессованных образцов.

IV Глава. Использование данных рентгенофлуоресцентного анализа торфяных и озерных отложений для реконструкции природных условий в прошлом. В четвертой главе применен РФА торфяных и озерных отложений для реконструкции природных условий в прошлом. Представлены первые результаты реконструкции климата и ландшафтов Баунтовской котловины и бассейна озера Баунт в среднем-позднем голоцене на основе комплексного анализа донных отложений. Результаты этих исследований применяются для реконструкции региональных палеоэкологических изменений в комплексе с палинологическими и литологическими данными. Использование геохимических индексов вместе с данными палинологического и радиоуглеродного анализов позволило получить первые высокоразрешающие реконструкции изменений условий природной среды бассейна континентального озера Баунт за последние 7000 лет.

По моему мнению, основные результаты работы, составляющие научную новизну и практическую значимость, заключаются в следующем:

- Разработан способ РФА определения основных породообразующих элементов в изверженных и осадочных горных породах из навесок массой 110 мг, для него были получены метрологические характеристики результатов РФА, где оценки повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов РФА в диапазоне содержаний компонентов от 0.01-1.0 % составили менее 7 %, в диапазоне 1-10 % – менее 3.5 %, в диапазоне 10-25 % – менее 2 % и в диапазоне 25-75 % – менее 1 %, что не уступает по точности рядовому количественному химическому анализу.
- На основе оценки правильности результатов РФА показано, что для обеспечения более высокой точности перспективно использовать анализ сплавленных проб.
- Проведено рентгенофлуоресцентное определение петрогенных элементов в торфяных отложениях с высоким содержанием органической составляющей (70 %). Истирание проб торфяных отложений до 20 мкм приводит к уменьшению погрешности РФА.

Анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом прессованных образцов.

- Используя данные РФА торфяных и озерных отложений, проведены первые реконструкции истории процессов химического выветривания в пойме реки Сенцы и бассейне озера Баунт. Результаты этих исследований в комплексе с палинологическими и литологическими данными применены для реконструкции региональных палеоэкологических изменений.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. Глава 1, стр. 21 не указаны численные значения пространственного разрешения.
2. Глава 1, стр. 24 имеется описка «преператов», вместо «препаратов».
3. Глава 1. В литературном обзоре стр. 23 статьи 81-91 автор не показывает принципиальной разницы в них, в чем даются результаты, в нормированных интенсивностях исследуемых элементов или в концентрациях. Этот вопрос очень важен, так как получения значений концентраций при РФА-сканировании актуально и сегодня.
4. Глава 1, стр. 25, по моему мнению, в тексте не хватает цифровой информации при определении точности.
5. Глава 4, стр. 89, таблица 26 и стр. 95, таблица 28 не имеют идентичности между текстом на стр.89 и обеими таблицами, перепутаны данные в 3-й и 4-й строчках.

Незначительные опечатки и указанные замечания носят частный характер и не снижают научной и практической ценности диссертации, выполненной по актуальной теме на высоком научном и экспериментальном уровне. В общем, в работе представлено очень высокое качество выполненных исследований, что подтверждено множеством таблиц (28), рисунков (24) и 10-ти приложений.

Сформулированные выводы диссертации логично вытекают из содержания работы. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях.

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

Выполненное **А.А. Амосовой** исследование **соответствует паспорту специальности 02.00.02** - аналитическая химия по формуле и областям исследований: п. 2 - методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); п. 7 - теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; п. 12 - анализ объектов окружающей среды. Содержание исследований **соответствует отрасли наук – химические науки.**

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 наук, а ее автор **А.А. Амосова** **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.**

Трунова Валентина Александровна



доктор химических наук (специальность – 02.00.02 аналитическая химия), старший научный сотрудник, лаборатории спектроскопии неорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева 3.

Эл. почта : trunova@niic.nsc.ru

Сайт: <http://www.niic.nsc.ru/>

Телефон: +7(383) 3308957

Я, Трунова Валентина Александровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

19 ноября 2019 г.

Заверяю

И.о. ученого секретаря Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), кандидат химических наук

