

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ГЕОХИ РАН

чл.-корр. РАН, д.г.-м.н.

Костицын Ю.А.



2019 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Диссертация **«Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

В период подготовки диссертации **Амосова Алена Андреевна** являлась младшим научным сотрудником лаборатории рентгеновских методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

В 2014 г. А.А. Амосова окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Иркутский государственный технический университет по специальности «Нanomатериалы».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2019 году Институтом геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

А.А. Амосова работает в ИГХ СО РАН с 2014 г. в должности инженера-исследователя лаборатории спектральных методов анализа. С 2017 г. и по настоящее время соискатель Амосова А.А. является младшим научным сотрудником лаборатории рентгеновских методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

Научный руководитель:

доктор технических наук Финкельштейн Александр Львович является главным научным сотрудником, заведующим лабораторией рентгеновских методов анализа в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии

им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

*(Выписка из протокола семинара при дирекции с участием лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов от 16 июля 2019 г.)*

Присутствовали 22 человека: академик РАН Мясоєдов Б.Ф. (Президиум РАН), член-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П., д.х.н. Марютина Т.А., д.ф.-м.н. Филиппов М.Н. (ИОНХ РАН), к.ф.-м.н. Алов Н.В. (МГУ), к.х.н. Михайлова А.В., Данилов Д.В. (МГУ), к.х.н. Тютюнник О.А., к.х.н. Гребнева О.Н., к.х.н. Груздева А.Н., к.х.н. Захарченко Е.А., Ромашова Т.В. и другие научные сотрудники ГЕОХИ РАН.

Председатель: член-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П.

Слушали: доклад Амосовой А.А. по диссертационной работе на тему: «Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Краткое содержание доклада:

В докладе сформулирована цель работы, которая состоит в разработке методических процедур рентгенофлуоресцентного определения содержания основных породообразующих элементов из навесок менее 500 мг в образцах озерных и торфяных отложений для палеоэкологических исследований.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

- разработать способ подготовки проб гомогенизацией сплавлением малой навески для РФА изверженных и осадочных горных пород и провести его метрологические исследования;
- исследовать возможность и оценить погрешности рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из прессованных порошковых образцов торфяных отложений с широкими вариациями содержания органического вещества;
- апробировать разработанный способ РФА для определения химического состава реальных образцов торфяных и озерных отложений;
- исследовать изменчивость содержаний основных породообразующих элементов по глубине озерных и торфяных отложений для реконструкций природных условий в Восточной Сибири в голоцене с временным разрешением приблизительно 100 лет.

В докладе приведено решение поставленных целей и задач. Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из малых навесок (110 мг) образцов изверженных и осадочных горных пород, гомогенизированных сплавлением с метаборатом лития. Показано, что предлагаемый способ для широкого диапазона изверженных пород от ультраосновного до кислого состава и осадочных пород карбонатно-силикатного



состава обеспечивает погрешность определения, сопоставимую с методикой РФА, оперирующей навеской 500 мг.

Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из прессованных порошковых образцов торфяных отложений массой 300 мг с широкими вариациями содержания органического вещества, достигающими 70 %.

Проведены теоретические и экспериментальные оценки влияния гранулометрического и минерального состава торфяных отложений на интенсивность рентгеновской флуоресценции и доказано, что истирание проб до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм снижает погрешность результатов РФА торфяных отложений.

Впервые на основании данных РФА озерных и торфяных отложений проведены первые реконструкции истории процессов химического выветривания в пойме реки Сенцы и Баунтовской впадине (Восточная Сибирь) с высоким временным разрешением приблизительно 100 лет.

После доклада Амосовой А.А. были заданы следующие вопросы:

*Филиппов М.Н.*

Нет ли противоречий в теоретических и экспериментальных оценках влияния крупности частиц торфяных отложений на интенсивность рентгеновской флуоресценции?

*Гребнева О.Н.*

1. Какова цель использования малой навески пробы?
2. Какова чистота используемых реагентов?
3. Почему выбрана именно навеска пробы 110 мг?

*Марютина Т.А.*

1. В чем заключается научная новизна вашей работы?
2. Какова масса одного сантиметра керна донных отложений?

*Алов Н.В.*

1. Каковы отличия практической значимости работы от ее научной новизны?
2. Какие были критерии для выбора объектов исследования?
3. Разрешаются ли аналитические линии Ba L $\alpha$  и Ti K $\alpha$ ?

При обсуждении работы выступили:

д.ф.-м.н. Филиппов М.Н. (ИОНХ РАН) (рецензент, рецензия прилагается)

Рецензент отметил, что диссертация Амосовой А.А. посвящена решению актуальной научной задачи – разработке способов рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов с использованием малых аналитических навесок изверженных и осадочных горных пород, и торфяных отложений, имеющей важное значение для теории и практики пробоподготовки при анализе природных материалов.

Важным этапом работы является разработка и применения способа РФА для анализа сложных реальных объектов, на примере анализа торфяных отложений поймы реки Сенцы и донных отложений озера Баунт (Республика Бурятия).

В работе предложены способы рентгенофлуоресцентного определения элементов, позволяющие использовать метод РФА для определения элементного состава кернов донных отложений с малым шагом, тем самым улучшая временное разрешение климатических записей.

Рецензент подчеркнул научную новизну работы. Разработанный автором способ РФА и улучшение качества сплавления проб позволили получить результаты для донных отложений с минимальным шагом деления кернов.

Замечания к работе, изложенные на первом семинаре, исправлены. Необходимо незначительно изменить структуру доклада.

Рассматриваемая работа, безусловно, вызывает интерес. Материалы диссертации достаточно полно изложены в опубликованных работах автора. Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают её ценности, работа может быть представлена к защите на диссертационном совете Д 002.109.01.

Секретарем семинара Захарченко Е.А. зачитаны отзывы рецензентов к.х.н. Коржовой Е.Н, д.т.н. Ревенко А.Г. и к.ф.-м.н. Кузьминой Т.Г (отзывы прилагаются). В отзывах отмечено, что представленная работа посвящена решению важных проблем аналитической химии и палеоэкологии: разработке способов определения петрогенных элементов с помощью РФА из ограниченной массы материала применительно к образцам природного происхождения, таким как озерные и торфяные отложения. Решена задача по определению химического состава образцов торфяных отложений, которые являются одними из наиболее сложных объектов исследования для РФА. В работе разработаны и тщательно с метрологической точки зрения оценены методики анализа РФА озерных и торфяных отложений из малых навесок проб. Весь комплекс проведенных исследований представляет несомненный научный интерес и вносит соответствующий вклад в развитие рентгенофлуоресцентного метода анализа. Разработанные методики внедрены в практику аналитических работ ИГХ СО РАН и нашли широкое применение при изучении кернов торфяных и донных отложений целого ряда озер и рек Восточной Сибири. Замечания рецензентов, озвученные при первой апробации работы, учтены в исправленном варианте диссертации. Обзор научной литературы дополнен критическим рассмотрением источников, существенно исправлен текст главы 2, добавлен иллюстративный материал (главы 2 и 3), улучшающий восприятие работы. Исправленное заключение работы содержит выводы и практические рекомендации, показывающее, что поставленная цель достигнута, новизна и практическая значимость проведенных исследований очевидна. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия, требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может быть представлена в диссертационный совет ГЕОХИ РАН.

к.ф.-м.н. Алов Н.В. (МГУ) отметил, что автором работы предложены эффективные способы определения элементного состава донных отложений для целей палеоэкологических исследований методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Рецензент подчеркнул научную новизну работы, её актуальность и метрологические оценки разработанного способа. Показана практическая значимость разработанных способов для анализа геохимических объектов ограниченной массы.

Необходимо дополнить доклад списком публикаций и конференций.

Оценивая представленный материал в целом, отмечено, что указанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают существа основных положений, выносимых на защиту, и могут быть учтены при доработке текста диссертации.

После незначительной доработки диссертация может быть представлена к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

д.х.н. Марютина Т.А. отметила обоснованность практической значимости работы, рекомендовала привести вместо диапазона относительных отклонений непосредственно результаты определения элементов для торфяных отложений в таблице по оценкам правильности результатов. Соискатель обладает всеми характеристиками и профессиональными умениями соответствующими кандидату наук. Высказала мнение, что в докладе необходимо усилить акцент на формулировке научной новизны работы.

к.х.н. Гребнева О.Н высказала мнение о безусловном интересе к выполненной работе, рекомендовала улучшить представление полученных результатов, обратить внимание на необходимость пояснения использования навески пробы 110 мг и в докладе, и в автореферате.

Член-корр., д.х.н. Колотов В.П. высказал мнение, что работа является актуальной и интересной. Показаны новые возможности использования рентгенофлуоресцентного анализа для палеоэкологических исследований. В работе необходимо усилить акцент на научной новизне работы, обратить внимание на высказанные замечания. Рекомендует данную работу к защите с учетом доработки на основании состоявшегося обсуждения.

Академик РАН Мясоедов Б.Ф. отметил, что работа бесспорно интересна, она отвечает тематике диссертационного совета. Рекомендовал обратить внимание на высказанные замечания. После учета замечаний диссертацию можно представлять к защите на ученом совете.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Заключение: диссертационная работа Амосовой А.А.  
«Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для



палеоэкологических исследований» может быть представлена к защите на диссертационном совете Д.002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

Постановили:

1. Диссертационная работа Амосовой А.А. «Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. – Аналитическая химия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. В данной работе содержится решение актуальной проблемы аналитической химии – рентгенофлуоресцентного определения содержания основных породообразующих элементов из малых навесок в образцах озерных и торфяных отложений для палеоэкологических исследований. Содержание работы соответствует специальности 02.00.02. – Аналитическая химия.

Актуальность темы: Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) в последние десятилетия получил распространение при определении элементного состава озерных и морских отложений, информация о котором позволяет исследовать изменения природной среды и климата прошлого. Ненарушенные озерные отложения и торфяники современных болот являются природными архивами и используются для реконструкции природных условий за длительное время. Детальные высокоразрешающие региональные записи природной среды и климата прошлого являются частью данных, на которых основываются модели будущего глобального изменения климата.

Интерес представляют вариации содержаний основных породообразующих (петрогенных) элементов в озерных и торфяных отложениях, для определения которых используются методы атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой, атомной абсорбции, классический химический силикатный анализ и некоторые другие. Метод РФА обладает очевидным преимуществом в производительности по сравнению с упомянутыми методами, современная аппаратура обеспечивает высокую 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. Последнее обстоятельство затрудняет применение метода в случаях, когда масса материала для анализа ограничена, в частности, при исследованиях кернов озерных и торфяных отложений. Уменьшение величины шага опробования керна позволяет повысить временное разрешение климатических записей до нескольких десятилетий.

Поэтому представляется актуальной разработка методик рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов из навесок менее 500 мг. Особую актуальность приобретает применение метода РФА для определения породообразующих элементов в торфяных отложениях, содержащих в

отдельных случаях более 70 % органического вещества и плохо поддающихся гомогенизации сплавлением, обычно используемой при анализе горных пород.

Научная новизна: Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из малых навесок (110 мг) образцов изверженных и осадочных горных пород, гомогенизированных сплавлением с метаборатом лития. Показано, что предлагаемый способ для широкого диапазона изверженных пород от ультраосновного до кислого состава и осадочных пород карбонатно-силикатного состава обеспечивает погрешность определения, сопоставимую с методикой РФА, оперирующей навеской 500 мг.

Разработан способ рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из прессованных порошковых образцов торфяных отложений массой 300 мг с широкими вариациями содержания органического вещества, достигающими 70 %.

Получены теоретические и экспериментальные оценки влияния гранулометрического и минерального состава торфяных отложений на интенсивность рентгеновской флуоресценции. Показано, что истирание проб до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм снижает погрешность результатов РФА торфяных отложений.

На основании данных РФА озерных и торфяных отложений проведены первые реконструкции истории процессов химического выветривания в пойме реки Сенцы и Баунтовской впадине (Восточная Сибирь) с высоким временным разрешением приблизительно 100 лет.

Практическая значимость работы: Разработанные способы РФА применены для изучения кернов донных отложений озер Каскадное, Баунт, Арахлей, Шас-Нур и торфяных отложений пойм рек Енгарги и Сенцы (Восточная Сибирь), внедрены в аналитическую практику ИГХ СО РАН и используются для анализа других геохимических объектов ограниченной массы. Результаты определений в совокупности с данными других методов (палинологического анализа, радиоуглеродного анализа и др.) легли в основу палеоэкологических реконструкций условий окружающей среды Восточной Сибири.

Достоверность полученных результатов подтверждается многочисленными экспериментальными данными, погрешности которых оценены по аттестованным стандартным образцам, данным аттестованных методик анализа с применением методов математической статистики.

#### Личный вклад автора.

Автор лично занимался разработкой способов РФА изверженных и осадочных пород, торфяных и озерных отложений, проведением метрологических исследований разработанных способов, применением разработанных способов к анализу реальных объектов, участвовал в планировании и проведении экспериментов, в обсуждении результатов исследований, в написании статей.

#### Вклад соавторов печатных работ

д.т.н. Финкельштейн А.Л и д.г.н. Безрукова Е.В. (ИГХ СО РАН) – постановка проблемы и научное руководство; обсуждение результатов исследований;

к.х.н. Чубаров В.М. и инж.-иссл. Татаринов В.В. (ИГХ СО РАН) – помощь в организации и проведении экспериментов, обработка результатов;

к.х.н. Пашкова Г.В. (ИЗК СО РАН) – обсуждение результатов исследований;

вед. инженер Пантеева С.В. (ИЗК СО РАН) – проведение анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;

к.г.-м.н. Маркова (Шолохова) Ю.Н. (ИГХ СО РАН) – проведение анализа образцов керна озера Баунт методом РФА СИ;

д.г.н. Безрукова Е.В. (ИГХ СО РАН) и к.г.-м.н. Кулагина Н.В. (ИЗК СО РАН) – интерпретация данных биостратиграфических исследований.

Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объеме опубликованы в 7 статьях, из них 5 статей входят в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus), и 14 тезисах докладов конференций. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 "Положения о присуждении ученых степеней" (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в ред. Постановления № 335 от 21 апреля 2016 г.)

2. Рекомендовать диссертационную работу Амосовой А.А. *«Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований»* на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия к защите на диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

3. Рекомендовать в качестве оппонентов:

**Трунову Валентину Александровну**, д.х.н., с.н.с., лаборатория спектроскопии неорганических соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

**Алова Николая Викторовича**, к.ф.-м.н., в.н.с. кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

4. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН, г. Иркутск).

Результаты голосования: «за» - 22 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 6 от 16.07.2019 г.

Председатель семинара,  
член-корр., д.х.н.

Владимир Пантелеймонович Колотов

Секретарь семинара,  
к.х.н.

Елена Александровна Захарченко



УТВЕРЖДАЮ:

Директор ИГХ СО РАН

Перепелов А.Б.

«19» ~~Апреля~~ 2019 г.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

Диссертационная работа **«Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации **Амосова Алена Андреевна** являлась младшим научным сотрудником лаборатории рентгеновских методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

В 2014 г. А.А. Амосова окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Иркутский государственный технический университет по специальности «Нanomатериалы».

С 1 сентября 2014 года по 31 августа 2018 соискатель Амосова Алена Андреевна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН). Диплом об окончании аспирантуры с приложением, включающим результаты обучения, выдан ИГХ СО РАН в 2018 году. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано ИГХ СО РАН 28.03.2019 г.



А.А. Амосова работает в ИГХ СО РАН с 16.09.2014 в должности инженера-исследователя лаборатории спектральных методов анализа, с 18.12.2017 по настоящее время – в должности младшего научного сотрудника в лаборатории рентгеновских методов анализа.

Научный руководитель – доктор технических наук Александр Львович Финкельштейн, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

*(выписка из протокола заседания секции по аналитической химии от 10 апреля 2019 г.)*

Присутствовали 21 человек:

сотрудники ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН: гл.н.с., д.т.н. А.Л. Финкельштейн; г.н.с., д.г.н. Безрукова Е.В.; с.н.с., к.х.н. О.Ю. Белозерова; с.н.с., к.х.н. Е.В. Чупарина; с.н.с., к.х.н. В.М. Чубаров; с.н.с., к.г.-м.н. О.В. Зарубина; н.с. к.ф.-м.н. Н.В. Брянский; с.н.с, к.х.н. Ю.В. Сокольникова; н.с., к.х.н. Т.С. Айсуева; н.с., к.г.-м.н. М.А. Крайнов; гл. спец., к.ф.-м.н. В.И. Меньшиков; глав. спец, к.х.н. Л.Ф. Суворова; м.н.с. А.М. Доржеева; м.н.с. С.Н. Просекин; инж.-иссл. В.В. Татарinov; инж.-иссл. Зимин М.Д. Сотрудники ФГБУН Института земной коры СО РАН: г.н.с., д.т.н. А.Г. Ревенко; с.н.с., к.х.н. Г.В. Пашкова; н.с., к.г.-м.н. С.И. Штельмах; вед.инженер А.С. Мальцев. Сотрудник Иркутского государственного университета: к.х.н. Е.Н. Коржова.

Слушали: доклад Амосовой А.А. по диссертационной работе на тему: **«Рентгенофлуоресцентное определение петрогенных элементов в донных отложениях для палеоклиматических исследований»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Краткое содержание доклада:

Цель диссертационного исследования состояла в разработке методических процедур рентгенофлуоресцентного определения содержания основных породообразующих элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) и некоторых микроэлементов (Ba, Sr, Zr) из навесок менее 500 мг в образцах озерных и торфяных отложений для палеоэкологических исследований. Конкретные задачи исследования были следующими:



- Выбрать способ подготовки проб донных отложений к рентгенофлуоресцентному анализу (РФА) гомогенизацией сплавлением с боратами лития;

- Оценить применимость выбранного способа пробоподготовки для РФА изверженных и осадочных горных пород;

- Исследовать возможность и оценить погрешности рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из прессованных порошковых образцов торфяных отложений с широкими вариациями содержания органического вещества;

- Оценить метрологические характеристики и апробировать методику РФА для определения состава реальных образцов торфяных и озерных отложений;

- Исследовать изменчивость содержаний основных породообразующих элементов по глубине керна донных отложений озера Баунт и разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы для реконструкций природных условий в Восточной Сибири.

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в изверженных горных породах из малых навесок массой 110 мг. Исследованы способы пробоподготовки с использованием боратов лития в различных соотношениях. Способ с использованием навески пробы 110 мг и 1.1 г метабората лития выбран как оптимальный. Методика обеспечивает погрешность определения, сопоставимую с методикой анализа, оперирующей навеской 500 мг, которая используется в ИГХ СО РАН в качестве рутинной процедуры.

Исследована возможность применения разработанных процедур подготовки проб для РФА изверженных горных пород при анализе осадочных горных пород. Показано, что разработанная методика рентгенофлуоресцентного анализа позволяет количественно определять содержания породообразующих элементов из гомогенизированных сплавлением образцов массой 110 мг. Метрологические характеристики оценены по стандартным образцам осадочных горных пород (речные и озерные отложения, илы, глины и другие) и сравнением результатов РФА с результатами анализа методами атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии для донных отложений озера Баунт. Для всех определяемых породообразующих элементов величины относительного стандартного отклонения не превышают допустимых значений, и результаты определений соответствуют III категории точности количественного химического анализа.



Исследована возможность количественного рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов в торфяных отложениях, отличающихся высоким содержанием органической составляющей, достигающей 70 % мас. Рассмотрены два способа пробоподготовки, включающие прокаливание пробы и гомогенизацию сплавлением и определение петрогенных элементов непосредственно из исходной прессованной порошковой пробы. Изучено влияние гранулометрического состава порошковых проб на интенсивность рентгеновской флуоресценции. Показано, что основной вклад в погрешность РФА вносит этап измельчения и прессования. Из-за отсутствия стандартных образцов торфяных отложений с аттестованным содержанием петрогенных элементов, точность результатов РФА оценена сопоставлением с результатами анализа методами атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. Показано, что анализ гомогенизированных проб обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом прессованных образцов, однако не во всех случаях обеспечивает количественный анализ, соответствующий III категории точности.

Данные РФА об элементном составе торфяных отложений поймы реки Сенцы позволили определить вариации климатических модулей и выяснить изменения природных условий за последние 4700 лет. Результаты исследований в комплексе с палинологическими и литологическими данными использованы для реконструкции региональных палеоэкологических изменений. По данным РФА образцов керн донных отложений озера Баунт в комплексе с данными палинологического и радиоуглеродного анализов были получены первые высокоразрешающие реконструкции изменений условий природной среды бассейна континентального озера Баунт за последние 7000 лет.

После доклада Амосовой А.А. были заданы следующие вопросы:

Н.В. Брянский:

1. Какая погрешность для прессованных и сплавленных образцов?
2. Второе защищаемое положение следует конкретизировать и переформулировать.

О.В. Зарубина:

3. Почему у Вас в диапазонах погрешностей значения содержаний приведены с двумя знаками после запятой? В ОСТах они даны с одним знаком.

В.И. Меньшиков:

- 4.. Что Вы защищаете в третьем защищаемом положении: результаты или их применимость и достоверность?



А.Г. Ревенко:

5. Делали ли Вы оценку массы, участвующей в формировании излучающего слоя при РФА образцов с массой 110 мг?

Е.Н. Коржова:

6. Какая навеска используется для приготовления прессованных образцов?

О.Ю. Белозерова:

7. При изучении зависимости интенсивности от размера частиц всегда использовался один анализатор? Какова погрешность определения размеров частиц?

Е.Н. Коржова:

8. Контролируется ли размер частиц при анализе порошковых образцов? В докладе не прозвучали данные рекомендации.

Е.В. Чупарина:

9. Почему результаты гранулометрических исследований Вы не оформили в виде защищаемого положения?

А.Г. Ревенко:

10. Истирание проб и определение гранулометрического состава вы делали до или после прокаливании образцов?

Е.Н. Коржова:

11. В докладе не прозвучало о градуировочных функциях, которые используются при определении содержаний компонентов.

Е.В. Чупарина:

12. Как Вы думаете, с чем связаны более высокие погрешности определения содержаний отдельных элементов: натрия, фосфора и других?

При обсуждении работы выступили:

к.х.н. Коржова Е.Н. (ИГУ) (рецензент, рецензия прилагается) – отметила, что текст работы перетерпел существенные изменения по сравнению с вариантом выпускной квалификационной работы, появились дополнительные оценки, в частности оценки гранулометрического состава, при этом новизна работы, актуальность, практическая значимость не вызывают никаких вопросов; высказала мнение, что в литературном обзоре местами отсутствует анализ публикаций, критичный подход к изучению некоторых литературных источников, однако главы рассмотрены объемно и работа должна защищаться по химическим наукам. Рекомендовала работу к защите после уточнения и доработки ряда моментов, а именно конкретизации цели исследований, рекомендаций по



использовании методик, указания их преимуществ и дополнения выводов количественными оценками.

д.т.н. Ревенко А.Г. (ИЗК СО РАН) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что в работе представлены новые подходы и процедуры приготовления образцов, работа имеет все элементы, необходимые для представления в совет по химическим наукам по специальности “Аналитическая химия”, но необходимо учесть замечания, объяснить в каждом случае полученные результаты.

д.т.н. Финкельштейн А.Л. (ИГХ СО РАН) (научный руководитель) – отметил, что была поставлена задача по разработке методики РФА торфяных и озерных отложений для палеоэкологических исследований. Амосова А.А. ее выполняла в рамках своей аспирантуры и является созревшим специалистом, может самостоятельно ставить задачи в определенной области, сама может получить понимание в области, в которой она еще не была специалистом, например в палинологии. Рекомендовал диссертационную работу к защите в совете ГЕОХИ РАН.

д.г.н. Безрукова Е.В. (ИГХ СО РАН) – отметила, что работа, безусловно, важная и выполнена на хорошем аналитическом уровне, что оценки относительных скоростей интенсивности химического выветривания в водосборах озерных бассейнов очень важны для палеоэкологических реконструкций и что с помощью полученных данных впервые удалось получить палеоэкологические оценки в Восточной Сибири; рекомендовала заменить термин “палеоклиматические” в названии диссертационной работы на “палеоэкологические”; отметила, что соискатель показала на примерах, что разработанная методика применима для реконструкции условий в огромных водосборных бассейнах озер.

к.х.н. Белозерова О.Ю. (ИГХ СО РАН) – рекомендовала усилить доклад более четкими формулировками актуальности и новизны исследований, убрать большие куски текста из презентации, выделить главное и не пытаться представить весь материал, отметила, что недоработки в докладе являются устранимыми.

По итогам обсуждения принято следующее **закключение**: диссертационная работа Амосовой А.А. «Рентгенофлуоресцентное определение петрогенных элементов в донных отложениях для палеоклиматических исследований» после доработки и учета замечаний может быть представлена к защите в диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02.– Аналитическая химия.



### **Постановили:**

1. Диссертационная работа Амосовой А.А. «Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоклиматических исследований» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. – Аналитическая химия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. В данной работе содержится решение такой научной проблемы, как рентгенофлуоресцентного определения содержания основных породообразующих из малых навесок в образцах озерных и торфяных отложений для палеоэкологических исследований.

**Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.02.** – Аналитическая химия, а именно следующим областям исследований, предусмотренным паспортом этой специальности: 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; 7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; 9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения; 12. Анализ объектов окружающей среды; 14. Анализ природных веществ.

**Актуальность темы** диссертационной работы обусловлена тем, что рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) в последние десятилетия получил распространение при определении элементного состава осадков озерных и морских отложений, информация о котором позволяет исследовать изменения природной среды и климата прошлого. Ненарушенные озерные отложения и торфяники современных болот являются природными архивами и используются для реконструкции условий природной среды прошлого за длительное время. Детальные высокоразрешающие региональные записи природной среды и климата прошлого являются частью данных, на которых основываются различные модели будущего глобального изменения климата. Интерес представляют вариации содержаний основных породообразующих (петрогенных) элементов в озерных и торфяных отложениях. Для определения петрогенных элементов используются методы атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой, атомной абсорбции, классический химический силикатный анализ и некоторые другие. Метод РФА обладает очевидным преимуществом в производительности, стоимости и точности определения по сравнению с упомянутыми методами, но обычно оперирует сравнительно большими навесками пробы 500 мг и более. Последнее обстоятельство ограничивает его применение, в случаях, когда имеется



дефицит материала, в частности, при исследованиях кернов озерных и торфяных отложений. Уменьшение величины шага опробования керна позволяет повысить временное разрешение климатических записей до нескольких десятилетий. Поэтому представляется актуальным разработка методики определения петрогенных элементов из навесок менее 500 мг с помощью рентгенофлуоресцентного метода. Особую актуальность приобретает применение РФА для определения породообразующих элементов в торфяных отложениях, содержащих в отдельных случаях до 90 % органического вещества и плохо поддающихся гомогенизации сплавлением, обычно используемой при анализе горных пород.

**Научная новизна** заключается в следующем:

1. Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из гомогенизированных сплавлением с боратными флюсами образцов изверженных горных пород из навесок 50 и 110 мг, обеспечивающая погрешность определения, сопоставимую с методикой РФА, оперирующей навеской 500 мг.

2. Исследована возможность применения новых процедур подготовки проб для рентгенофлуоресцентного анализа осадочных горных пород и показано, что разработанная методика позволяет количественно определять содержания породообразующих элементов из гомогенизированных сплавлением образцов озерных отложений массой 110 мг.

3. Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из прессованных порошковых образцов торфяных отложений массой 300 мг с широкими вариациями содержания органического вещества.

**Практическая значимость работы.** Разработанная оригинальная методика рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из навески 110 мг используется в лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН в дополнение к методике рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в изверженных и осадочных горных породах из навески 500 мг. Методика РФА применена для изучения кернов донных отложений озер Каскадное, Баунт, Арахлей, Шас-Нур и торфяных отложений пойм рек Енгарги и Сенцы (Восточная Сибирь). Результаты определений в комплексе с данными других методов (палинологического анализа, радиоуглеродного анализа и др.) легли в основу палеоэкологических реконструкций условий природной среды Восточной Сибири в прошлом.



**Достоверность полученных результатов** подтверждается многочисленными экспериментальными данными, погрешности которых оценены по аттестованным стандартным образцам, данным аттестованных методик анализа с применением методов математической статистики.

**Личный вклад автора:** Основные результаты, изложенные в работе, получены лично диссертантом. Вклад соавторов печатных работ: Финкельштейн А.Л и Безрукова Е.В. – постановка проблемы и научное руководство; обсуждение результатов исследований; Чубаров В.М., Пашкова Г.В., Татаринцов В.В. – помощь в организации и проведении экспериментов, обработка результатов; Пантеева С.В. – проведение анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; Маркова Ю.Н. – проведение анализа образцов керна озера Баунт методом РФА СИ; Безрукова Е.В. и Кулагина Н.В. – интерпретация данных биостратиграфических исследований. Личный вклад диссертанта в большинстве публикаций является определяющим.

**Апробация работы:** Основные положения диссертации получили отражение в статьях, отчетах НИР, отчетах по грантам РФФИ и РНФ, тезисах докладов на российских и международных конференциях. Результаты исследований были представлены на следующих региональных, всероссийских и международных конференциях: 4<sup>th</sup> Conference on X-Ray Analysis (Улан-Батор, Монголия, 2015), European Conference on X-Ray Spectrometry (Гётеборг, Швеция, 2016), X Всероссийская научная конференция с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016), XXVII Всероссийская молодежная конференция с участием исследователей из других стран «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2017), Colloquium Spectroscopicum Internationale XL (Пиза, Италия, 2017), Всероссийская конференция с международным участием «Современные направления развития геохимии», посвящённой 60-летию Института геохимии СО РАН и 100-летию со дня рождения академика Л. В. Таусона (Иркутск, 2017), Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017), Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии - 2018» (Иркутск, 2018), European Conference on X-Ray Spectrometry (Любляна, Словения, 2018), 10<sup>th</sup> International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials (Сидней, Австралия, 2018), 5<sup>th</sup> International Conference on X-ray analysis (Улан-Батор, Монголия, 2018).

**Публикации.** По результатам диссертационной работы имеется 21 публикация, в том числе 3 статьи в иностранных научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 2 статьи в российском



журнале, рекомендуемом ВАК; 14 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

2. Изменить название диссертационной работы Амосовой А.А. на **«Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований»**

3. Внести изменения в доклад с учетом замечаний, сделанных участниками семинара.

4. Рекомендовать диссертационную работу Амосовой А.А. **«Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований»** на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. – Аналитическая химия на диссертационном совете Д 002.109.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

5. Рекомендовать в качестве официального оппонента:

д.х.н., с.н.с. лаборатории спектроскопии неорганических соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН Трунову Валентину Александровну.

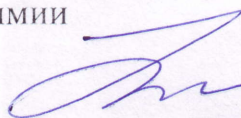
6. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук

Результаты голосования: «за» – 21, «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 64 от 10.04.2019.

Председатель секции по аналитической химии

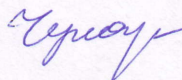
Ученого совета ИГХ СО РАН, г.н.с., д.т.н.



Финкельштейн А.Л.

Секретарь секции по аналитической химии

Ученого совет ИГХ СО РАН, с.н.с, к.х.н



Чупарина Е.В.



## **РЕЦЕНЗИЯ**

**на диссертацию Амосовой Алены Андреевны «Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований»  
на соискание ученой степени кандидата химических наук.**

### **Актуальность работы.**

Рентгенофлуоресцентный анализ имеет очевидные преимущества по сравнению с классическими химическими методами и многими спектральными методами с точки зрения производительности. Особый интерес представляет анализ кернов донных отложений. Однако для повышения временного разрешения реконструкции условий природной среды необходимо использовать сравнительно малые навески пробы. В обычных способах РФА используют навески от 500 мг и более. Простое уменьшение навески ведет к существенному ухудшению метрологических характеристик.

В рецензируемой работе предложены способы рентгенофлуоресцентного определения элементов с использованием малых (110 мг) навесок образцов изверженных и осадочных горных пород с применением сплавления с боратными флюсами и с использованием навесок 300 мг образцов торфяных отложений, подготовленных путем прессования. Метрологические характеристики предложенных способов находятся на уровне традиционных методик с большой массой навески. Это позволяет использовать метод РФА для определения элементного состава кернов донных отложений с малым шагом, тем самым улучшая временное разрешение климатических записей.

Учитывая сказанное, считаю тему работы актуальной.

### **Структура работы.**

Диссертация имеет традиционное построение: состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка литературы (168 источников), списка работ автора по теме диссертации и девяти приложений. Работа изложена на 134 страницах текста.

### **Содержание работы.**

Во введении (стр. 4-8) дана общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, дана характеристика научной новизны, практической ценности, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава 1 (стр. 9-22) представляет собой обзор литературы, посвященный использованию рентгенофлуоресцентного анализа донных отложений. Обзор достаточно полный, отражает современное состояние проблемы.

Глава 2 (стр. 23-47) содержит описание разработанного автором способа рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов из малых



навесок в изверженных и осадочных горных породах с гомогенизацией путем сплавления с боратыми флюсами.

Глава 3 (стр. 48-76) содержит описание разработанного способа определения основных породообразующих элементов в порошковых пробах торфяных отложений.

Глава 4 (стр. 77-91) содержит примеры использования разработанных способов рентгенофлуоресцентного анализа для реконструкции природных условий путем исследования торфяных и донных отложений.

В заключении (стр.92-94) сформулированы основные результаты работы.

#### **Новизна результатов.**

Все полученные автором результаты являются новыми. Особо хочу выделить детальные исследования метрологических характеристик предложенных способов, в особенности изучение вкладов разных факторов в суммарную погрешность. Весьма ценным является подробное исследование правильности результатов анализа с использованием широкого круга стандартных образцов.

**Достоверность результатов** не вызывает сомнений, характеристики разработанных способов проверены путем анализа стандартных образцов, сопоставлением с результатами других методов анализа и с литературными данными.

#### **Замечания**

1. Представляется неудачными формулировки научной новизны защищаемых положений. В частности:

Научная новизна.

п.1. Написано: «Разработана методика ...».. лучше «Разработан способ....»

п. 2. Исследовано. переформулировать, что именно получено для навесок 110 мг.

п.3. Разработан способ (аналогично п.1).

Аналогичные замечания относятся к защищаемым положениям.

2. Формулировка выводов.

Существенно сократить объем выводов 1-3 (убрать перечисления, описания, что делали и оставить только, что получили).

3. Автор неоднократно ссылается на отраслевой стандарт ОСТ 41-08-212-04, в частности упоминается III категория точности анализов. Имеет смысл пояснить для аналитиков, непосредственно не связанных с анализом минерального сырья, что речь идет о рядовых анализах, среднее квадратическое отклонение результатов которых не должно превышать допустимых средних квадратических отклонений. В свою очередь, значения допустимых отклонений для различных элементов приведены в Приложении к указанному документу. Имеет смысл после изложения результатов исследования метрологических



характеристик привести сводную таблицу с результатами эксперимента и допустимыми значениями.

Указанные замечания могут быть учтены путем незначительной доработки текста.

**Соответствие требованиям.**

Диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Основные результаты работы опубликованы.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02

Аналитическая химия, в частности областям исследований:

2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др).

7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии.

14. Анализ природных веществ.

В диссертации **содержится решение актуальной научной задачи** – разработка способов рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов с использованием малых аналитических навесок изверженных и осадочных горных пород, и торфяных отложений, имеющей важное значение для теории и практики пробоподготовки при анализе природных материалов.

Считаю, что диссертация **может быть представлена к защите** на соискание ученой степени кандидата химических наук в диссертационном совете Д 002.109.01 по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

**Рецензент**

**зав. лабораторией химического анализа**

**ИОНХ РАН,**

**доктор физ.-мат.наук, профессор**

**М.Н.Филиппов**



## Отзыв

на диссертационную работу Алены Андреевны Амосовой  
"Рентгенофлуоресцентное определение петрогенных элементов в  
донных отложениях для палеоклиматических исследований"

02.00.02 – Аналитическая химия

При решении многих задач, решаемых исследователями-геологами, одним из эффективных методов является рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА), который успешно применяется для количественного определения содержаний как основных, так и рассеянных элементов в различных геологических материалах. В литературе можно найти примеры применения РФА для исследования геологических объектов. С появлением современных автоматизированных аналитических систем нового поколения с усовершенствованным программным обеспечением и улучшенными аналитическими характеристиками возникает потребность в доработке существующих методик анализа: снижение пределов обнаружения и определения, уменьшение времени на выполнение анализа, уменьшение требуемой навески, расширение круга анализируемых материалов. Так, например, при исследовании эволюции природной среды, климата и экосистем используется информация о химическом составе торфяных отложений бассейнов озёр и болотных систем. Вследствие этого разработка новых методик рентгенофлуоресцентного определения основных порообразующих элементов для таких материалов представляется актуальной и своевременной.

Озёрные и болотные торфяные отложения представляют собой сравнительно сложный объект для аналитика. Это, в частности, большое содержание органики и явная неоднородность материала. Последнее особенно важно при необходимости получения информации требуемого качества из малых навесок. Достоинством диссертационной работы Амосовой А.А. является комплексный подход к решению поставленной задачи:

- выбран оптимальный способ подготовки проб исследуемых отложений гомогенизацией сплавлением с метаборатом, тетраборатом лития и их смесью;



- выполнена предварительная оценка метрологических характеристик и обоснована возможность применения выбранного способа пробоподготовки для РФА изверженных и осадочных горных пород;

- разработана методика рентгенофлуоресцентного определения основных пороодообразующих элементов и исследована возможность её применения для прессованных порошковых образцов торфяных отложений с широкими вариациями содержания органического вещества;

- апробирована методика для определения состава реальных образцов торфяных и донных отложений из сравнительно малых навесок (50 и 110 мг), обеспечивающая погрешность определения, сопоставимую со стандартно применяемой методикой анализа (навеска 500 мг);

- с использованием предложенной методики исследована изменчивость содержаний основных пороодообразующих элементов по глубине керна донных отложений озера Баунт и разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы для реконструкций природных условий в прошлом.

В работе необходимо отметить следующие недостатки:

1. В обзорной главе, кроме констатации современного состояния проблемы, автор должен выразить своё отношение к выполненным исследованиям, предложить читателям своё видение: что недостаточно хорошо или не совсем корректно сделано в отдельных работах.

2. Было бы целесообразно привести теоретические оценки ожидаемых погрешностей, возникающих из-за взаимных влияний элементов для исследуемых наборов проб, и оценить снижение этих погрешностей при разбавлении проб флюсом хотя бы для некоторых аналитических линий.

3. Представляется весьма желательной чёткая формулировка требований к разрабатываемой методике (в конце первой главы или же в первой части 2-ой главы).

4. Рекомендованные исправления по тексту переданы автору.

Отмеченные недостатки не изменяют общей положительной оценки работы. Теоретическая и экспериментальная подготовка автора, судя по представленным текстам автореферата и текста диссертации, находятся на высоком уровне.



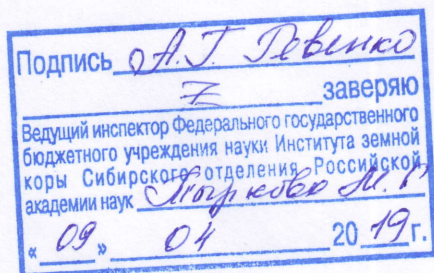
Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла апробацию на 10 Российских и международных конференциях. По результатам работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, 2 статьи в зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Таким образом, работа А.А. Амосовой "Рентгенофлуоресцентное определение петрогенных элементов в донных отложениях для палеоклиматических исследований" обладает необходимыми элементами диссертации: актуальностью, научной новизной и практической значимостью. Работа отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может быть представлена к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Гнс ЦКП «Геодинамика и геохронология»  
Института земной коры СО РАН, д.т.н., снс,  
председатель комиссии по рентгеновским  
методам анализа при ИСАХ РАН  
9.04.2019

А.Г. Ревенко

Почтовый адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128  
Институт земной коры СО РАН  
Телефон: (3952) 426156 E-mail: xray@crust.irk.ru





## Отзыв

на исправленный вариант диссертационной работы **Алены Андреевны Амосовой** "Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований"  
02.00.02 – Аналитическая химия

Текст диссертационной работы А.А. Амосовой существенно переработан. Сделанные на предварительном этапе замечания в основном учтены. Относительно целесообразности теоретических оценок ожидаемых погрешностей, возникающих из-за взаимных влияний элементов для исследуемых наборов проб, у диссертанта есть свои соображения.

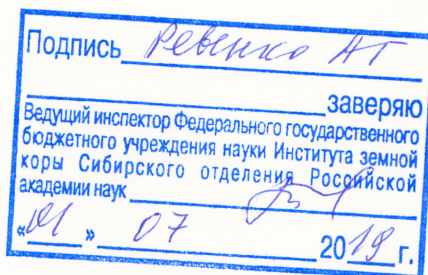
Я подтверждаю свой основной вывод: "работа А.А. Амосовой "Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований" обладает необходимыми элементами диссертации: актуальностью, научной новизной и практической значимостью. Работа отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может быть представлена к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия."

Гнс ЦКП «Геодинамика и геохронология»  
Института земной коры СО РАН, д.т.н., снс,  
председатель комиссии по рентгеновским  
методам анализа при НСАХ РАН  
1.07.2019



А.Г. Ревенко

Почтовый адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128  
Институт земной коры СО РАН  
Телефон: (3952) 426156  
E-mail: xray@crust.irk.ru





## Предварительный отзыв

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

Донные отложения являются источником очень ценной информации о процессах, происходивших в данном регионе в течение больших отрезков времени. Но эта информация представлена в «спрессованном» виде. Так, слой осадка толщиной в 1 см и, в частности, его химический состав, является отражением процессов, происходящих в промежутках времени от нескольких лет и до нескольких столетий. Для детальной палеореконструкции состояния окружающей среды и климатических условий необходимы данные с высоким временным разрешением, т.е. из очень узкого слоя керна. Таким образом, задача сводится к тому, чтобы научиться получать максимальную информацию из минимального количества исходного материала. Представленная работа посвящена решению именно этой проблемы: разработке методики определения петрогенных элементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) из ограниченной массы материала применительно к образцам природного происхождения, таким как осадочные и торфяные отложения. И в этом заключается ее актуальность.

Для решения этой проблемы автором предлагается новая методика РФА основных пороодообразующих элементов в горных породах с использованием малой навески анализируемого вещества. Выбран способ пробоподготовки, обеспечивающий наилучшую гомогенизацию материала и исключающий зависимость от минерального состава – сплавление с флюсом. Рассмотрены и исследованы различные варианты этого способа: с использованием навесок в 100 и 500 мг и с добавлением различных флюсов. На стандартах горных пород проделан подробный дисперсионный анализ, учитывающий ошибку пробоподготовки и погрешность измерения для всех вариантов. Получены градуировочные зависимости. Проведена оценка прецизионности и правильности определений главных пороодообразующих элементов. По результатам проведенных исследований выбран, как наиболее оптимальный, способ пробоподготовки с использованием 110мг флюса + 1.1г метабората лития. Показано, что погрешности этого способа не уступают варианту, использующему 500 мг пробы. Аналогичный подход применен и для определения петрогенных элементов осадочных пород. Разработана методика анализа. Проведена оценка ее метрологических характеристик.

Другая важная задача, которая решалась автором – это определение химического состава торфа, его главных компонентов. Торф является одним из наиболее сложных объектов исследования для РФА. Его зольность может достигать 30 процентов. Стандартные образцы торфа отсутствуют.

Автором были рассмотрены два подхода к анализу проб торфяных отложений: с использованием методики, предполагающей сплавление 110мг пробы с флюсом, разработанной для осадочных пород, и анализ из спрессованных таблеток с использованием 300мг исходного материала.

Следует отметить, что автором проделана большая работа по всестороннему исследованию этого объекта анализа. С помощью дифрактометрического метода изучен минеральный состав торфа и выделены его основные минералы. Большое внимание уделено влиянию крупности зерна на интенсивность флуоресценции



аналитических линий определяемых элементов при использовании способа прессования таблеток. Впервые теоретически рассчитаны зависимости интенсивности флуоресценции от крупности зерна для основных минералов торфа. Полученные графики подробно проанализированы автором и сделаны соответствующие выводы. Приведены экспериментальные результаты по распределению частиц пробы по крупности в зависимости от времени растирания пробы. Это исследование вносит несомненный вклад в **научную новизну** работы. Разработана методика анализа торфа из прессованных таблеток. Получены градуировочные уравнения для петрогенных элементов и проделана оценка погрешностей методики.

Автором проведено сопоставление двух предлагаемых методик анализа торфа и сделан вывод, что использование методики с прессованием, которая уступает по точности методики на сплавленных образцах, целесообразно в том случае, когда изменения в содержании элементов от пробы к пробе превосходят погрешность анализа этих элементов.

Следует отметить, что проведен огромный объем экспериментов, достоверность результатов которых гарантирована использованием широкого набора СО и сопоставлением с другими современными физико-химическими методами исследований химического состава.

Таким образом, разработаны и тщательно с метрологической точки зрения оценены методики анализа РФА осадочных и торфяных отложений из малых навесок проб. Весь комплекс проведенных исследований представляет несомненный **научный интерес** и вносит соответствующий вклад в развитие рентгенофлуоресцентного метода анализа.

**Практический вклад** работы заключается в том, что разработанные методики внедрены в практику аналитических работ Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН и нашли широкое применение при изучении кернов торфяных и осадочных отложений целого ряда озер и рек Восточной Сибири. Данные РФА были сопоставлены с данными других методов анализа химического состава и показали хорошее совпадение.

В работе представлены результаты РФА по торфяным отложениям поймы реки Сенцы и донным отложениям озера Баунт. Благодаря методике, использующей минимальную навеску исходного материала, удалось получить информацию о химическом составе, а значит, и произвести палеореконструкцию состояния окружающей среды и климата с высоким временным разрешением. Поэтому выводы в этой части работы также имеют **большой научный интерес** и являются научным вкладом в изучение палеоэкологии и палеоклимата в данных регионах.

**Все замечания, сделанные мною на предварительном прослушивании работы, Амосовой А.А. были учтены.**

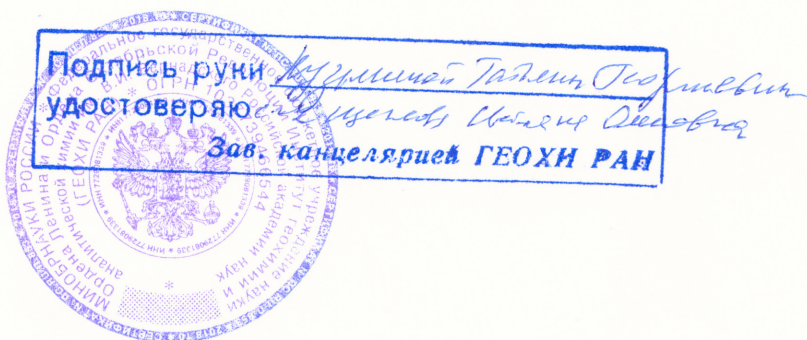
Работа заслуживает высокой оценки. Ее результаты имеют научное и практическое значение. Представлен огромный экспериментальный материал. Все данные, приведенные в работе, не вызывают сомнения в их достоверности. Все это свидетельствует том, что диссертант в полном объеме владеет рентгенфлуоресцентным методом анализа, хорошо понимает его особенности, грамотно ставит задачи и оценивает полученные результаты, владеет приемами статистической обработки данных. Это свидетельствует о высокой квалификации Амосовой А.А. Диссертационная работа Амосовой Алены Андреевны «Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоэкологических исследований», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия отвечает



паспорту указанной специальности и требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

Я считаю, что Амосова Алены Андреевны может быть допущена к защите данной диссертации на заседании специализированного совета ГЕОХИ РАН

Кузьмина Татьяна Георгиевна  
кандидат физ.-мат. наук,  
старший научный сотрудник  
Лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов  
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И.Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН),  
Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19  
Тел.:8-916-887-27-70;  
E-mail: kuzminatg@inbox.ru  
01.07.2019г.





## ОТЗЫВ

### о диссертационной работе Амосовой Алены Андреевны «Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для палеоклиматических исследований»

Получение информации о химическом составе природных материалов для фундаментальных исследований и решения прикладных задач в геологии, геохимии, экологии составляет важную проблему аналитической химии. Очевидна эффективность применения для этого рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА), аппаратное и методическое обеспечение которого непрерывно совершенствуется. Тем не менее, исследование донных отложений методом РФА с целью изучения закономерности распределения в них порообразующих элементов является сложной аналитической задачей вследствие ограниченной массы отбираемого материала, переменности его химического, минералогического и гранулометрического составов. Поэтому *актуальность* работы, целью которой является разработка методических процедур РФА донных отложений для палеоклиматических исследований, *не вызывает сомнения*. Использование данных, полученных с помощью разработанных методик РФА, позволившее провести некоторые исследования динамики природной среды Восточной Сибири, говорит о *большой практической значимости и новизне работы*.

В первой главе дан обзор научной литературы по различным вариантам метода РФА, выделяются их возможности и некоторые ограничения при определении состава горных пород и донных отложений. Обоснованно выбран для анализа изучаемых материалов способ РФА с волновой дисперсией (РФА-ВД) и определены условия подготовки проб к анализу, на которые следует опираться для достижения цели работы. Недостаток написания этой главы состоит в поверхностном изложении ряда источников, нередко упоминается только анализируемый объект, что, возможно, связано с желанием автора включить все публикации по теме работы.

Ключевой проблемой при РФА изучаемых материалов является выбор оптимальных условий подготовки проб к анализу. Результаты этих исследований содержатся во второй и третьей главах, где эффективно применяется планирование эксперимента по схеме дисперсионного анализа и сравнение результатов РФА ( $C_{\text{рфа}}$ ) с аттестованными ( $C_{\text{атт}}$ ) содержаниями компонентов. Это позволило рекомендовать *новый оптимальный способ приготовления проб ограниченной массы для РФА* в виде стеклянных дисков (глава 2), и использовать его при решении практической задачи, что подтверждает научную новизну работы. Замечание: а) в тексте разделы 2.4 и 2.5 следует объединить в один; б) вследствие широкого диапазона содержаний компонентов в образцах при оценке стандартного отклонения вернее использовать относительные отклонения  $C_{\text{рфа}}$  и  $C_{\text{атт}}$ .

Правильность результатов определения порообразующих элементов и микроэлементов (Ba, Sr, Zr) в изверженных и осадочных горных породах с помощью разработанных методик РФА *подтверждены* соответствием с аттестованными данными для стандартных образцов или сопоставлением с результатами, полученными другими методами анализа. Показано, что *разработанные методики удовлетворяют требованиям, регламентируемым нормативными документами*. Замечание: при оценке доверительных интервалов результатов следует использовать коэффициент вариации, характеризующий внутрилабораторную прецизионность, а не рассчитывать его для каждой отдельной пробы.

Исследована возможность определения основных порообразующих элементов в торфяных отложениях, которые содержат органическое вещество до 70% (глава 3). Оригинальными являются *теоретические и экспериментальные оценки влияния минерального и гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции* с использованием стандартных образцов осадочных горных пород и реальных проб торфяных отложений. На основании полученных результатов сделано заключение, что анализ гомогенных сплавленных излучателей обеспечивает лучшую точность по сравнению с анализом прессованных порошковых проб, однако оба приема не



для всех компонентов обеспечивают точность, соответствующую III категории. Замечание: хотелось бы видеть *рекомендации*, в каких случаях следует применять каждый из предложенных способов подготовки проб торфяных отложений к анализу.

*Практическая значимость работы очевидна из результатов исследований, представленных в четвертой главе. Данные рентгенофлуоресцентного анализа торфяных и донных отложений, полученные с помощью разработанных методик, использованы для определения основных геохимических индексов. Они являются важными для решения палеографических и палеоэкологических задач.*

На мой взгляд, не совсем удачно сформулирована цель работы – она скорее напоминает перечисление решаемых задач. Это же касается и второго пункта новизны: «Процедуры подготовки пробы для анализа изверженных горных пород применены для анализа осадочных горных пород...». Фактически разработана и апробирована методика рентгенофлуоресцентного анализа осадочных горных пород с использованием нового способа пробоподготовки из малых навесок исследуемого материала.

Заключение содержит, в основном, качественные выводы, не подтвержденные количественными характеристиками. Например, «Из-за отсутствия стандартных образцов торфяных отложений с аттестованным содержанием петрогенных элементов, точность результатов РФА оценена сопоставлением с результатами анализа методами атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, спектрофотометрии и атомной абсорбции...», а вывод о наличии или отсутствии систематических погрешностей в результатах анализа исследуемых материалов отсутствует.

Указанные замечания относятся к оформлению работы, и не затрагивают ее существа.

Характеризуя диссертационную работу Амосовой А.А. в целом, можно отметить следующее.

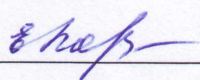
Содержание диссертации соответствует научной специальности 02.00.02 – аналитическая химия, так как включает исследования и разработку методических процедур для всех этапов определения химического состава сложных по природе объектов с помощью современного инструментального метода РФА-ВД. Тема исследований актуальна, поставленная цель достигнута.

Работа имеет несомненную практическую значимость и новизну. Достоверность данных не вызывает сомнения, так как они получены в результате большого объема квалифицированно выполненного эксперимента с использованием стандартных образцов состава различных природных сред, современного аналитического оборудования. Разработанные методические приемы могут быть использованы в других лабораториях, связанных с анализом геологических объектов.

Основные результаты работы опубликованы в печати, доложены на представительных отечественных и международных конференциях.

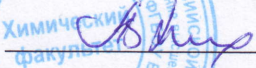
Представленная диссертационная работа может быть рекомендована к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Кандидат хим. наук, доцент

Иркутского государственного университета \_\_\_\_\_  Е.Н. Коржова

Подпись Коржовой Е.Н. заверяю.

Декан химического факультета

Иркутского государственного университета \_\_\_\_\_  Вильмс А.И.





**ОТЗЫВ**  
**на исправленную диссертационную работу Амосовой Алены Андреевны**  
**«Рентгенофлуоресцентное определение элементов в донных отложениях для**  
**палеоэкологических исследований»**

В исправленном варианте диссертационной работы обзор научной литературы дополнен критическим рассмотрением источников, посвященных различным вариантам метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для определения состава донных отложений. Это подтверждает сложность аналитической задачи, позволяет более обоснованно сделать выводы о недостатках применения способа РФА с волновой дисперсией и выделить проблемы, которые необходимо решить при выполнении исследований по теме рассматриваемой работы.

Сформулированные цель работы и пункты новизны подчеркивают актуальность и новизну представленных в работе результатов исследований.

Наиболее существенно исправлен текст в главе 2. Дополнен раздел 2.5.2 «Оценивание прецизионности и правильности РФА изверженных горных пород». В этом разделе приведены результаты метрологических исследований разработанного способа рентгенофлуоресцентного определения петрогенных элементов с использованием стандартных образцов. Получены оценки случайных погрешностей: повторяемости (коэффициент вариации  $V_r$ ) и внутрилабораторной прецизионности (коэффициент вариации  $V_{Rл}$ ) для различных поддиапазонов определяемых содержаний. Найденные значения  $V_{Rл}$  применены при оценивании правильности результатов РФА (таблица 9). Представленные данные проведенных метрологических исследований, несомненно, повышают достоверность результатов.

Добавленный иллюстративный материал в главах 2 и 3 в виде графиков и рисунков улучшает восприятие результатов работы.

Исправленное заключение работы содержит выводы и практические рекомендации, показывающие, что поставленная цель достигнута, новизна и практическая значимость проведенных исследований очевидна.

Замечания, сделанные при рассмотрении предыдущего варианта диссертационной работы Амосовой А.А., касались, в основном, ее оформления; они учтены в исправленном варианте.

Кандидат хим. наук, доцент

Иркутского государственного университета \_\_\_\_\_ Е.Н. Коржова

Подпись Коржовой Е.Н. заверяю.

/ Декан химического факультета

Иркутского государственного университета

Вильмс А.И.

