Минобрнауки России

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ГИН РАН)

Пыжевский переулок, дом 7, строение 1, Москва, 119017
Тел.: (495) 951-07-73, (495) 953-18-19
e-mail: gin@ginras.ru; http://www.ginras.ru
ОКПО 02698737; ОГРН 1037739505858;
ИНН/КПП 7706007378/770601001

25.02.2025 №13102-01-05/37-1

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Директор
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН)
Академик РАН
Кирилл Евгеньевич Дегтярев

25 февраля 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Жиличевой Алены Николаевны «Разработка методических подходов при анализе рудных образцов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. - «Аналитическая химия».

I. Общая характеристика работы

Диссертационная работа Жиличевой А.Н. посвящена разработке методических подходов к элементному анализу широкого круга рудных материалов различного состава (оксидные железные и марганцевые руды, сульфидные медно-никелевые руды, железомарганцевые конкреции) методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением (РФА ПВО), позволяющих с требуемой точностью определять их основной и примесный состав. Сформулированные цель и задачи соответствуют выводам, результаты работы изложены полно и последовательно.

II. Актуальность темы

Разнообразный фазовый состав, широкий диапазон содержаний петрогенных и рудных элементов, а также микрокомпонентов, делают руды специфическими и сложными

объектами для анализа. Для определения элементного состава руд недостаточно использовать только классические методы химического анализа, требуется применение различных инструментальных физико-химических методов.

Распространённым методом элементного анализа рудных материалов, не требующим сложной и длительной пробоподготовки, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Данный метод обеспечивает количественное определение большинства необходимых элементов в широком диапазоне содержаний, однако требует проведения трудоемких градуировочных процедур для учета матричных эффектов с использованием образцов сравнения, соответствующих составу анализируемых проб. Таким образом для каждого типа руд необходимо иметь свой специфический набор градуировочных образцов с аттестованными содержаниями целевых аналитов, что в большинстве случаев не всегда возможно. В связи с этим разработка новых подходов к элементному анализу рудных материалов является важной задачей.

Перспективным методом, позволяющим проводить градуировку прибора с использованием стандартных растворов элементов и имеющим более низкие пределы обнаружения, является рентгенофлуоресцентная спектрометрия с полным внешним отражением (РФА ПВО). Также преимуществами данного метода являются возможности применения способа внутреннего стандарта и анализ суспензий твёрдого материала. Известны единичные работы, в которых описан способ определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО в неводных суспензиях. В связи с чем, разработка подходов к элементному анализу широкого круга рудных материалов различного состава методом РФА ПВО является весьма актуальной задачей.

III. Научная новизна

Разработан способ приготовления суспензий для последующего РФА ПВО анализа, основанный на измельчении порошковых проб рудных материалов в водной среде с добавлением внутреннего стандарта, и позволяющий получить мономодальное распределение частиц со средним размером 2-6 мкм. Предложены и апробированы различные способы устранения и уменьшения спектральных наложений при РФА ПВО анализе рудных материалов. Разработаны методические подходы, позволяющие проводить количественное определение широкого круга аналитов в суспензиях различных типов рудных материалов (оксидные железные и марганцевые руды, сульфидные медно-никелевые руды, железомарганцевые конкреции) методом РФА ПВО. Разработанные методические подходы прошли апробацию при участии в межлабораторных сличительных испытаниях.

IV. Практическая и теоретическая ценность

Разработанные Жиличевой А.Н. методические подходы использованы для экспрессного определения широкого круга элементов в рудах разнообразного состава и внедрены в практику работы ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН. Предложенные в данной диссертационной работе дополнительные градуировочные процедуры позволяют проводить анализ руд с использованием минимального количества стандартных образцов. Способ сверхтонкого измельчения порошковых проб позволяет получить стабильную суспензию с равномерным распределением внутреннего стандарта и избежать трудоемких процедур переведения анализируемых образцов в раствор, что уменьшает время и трудозатраты на проведение

анализа. Методика определения S, Ni и Cu в сульфидных медно-никелевых рудах, предложенная Жиличевой А.Н., использована для характеристики образцов Норильск-Талнахского месторождения, а также протестирована при участии в программе проверки квалификации аналитических лабораторий.

V. Достоверность результатов и выводов

Степень достоверности полученных результатов исследования и степень обоснованности сделанных автором выводов подтверждена результатами анализа стандартных образцов рудных материалов разных типов с известным химическим составом, внутрилабораторной воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современного поверенного оборудования, а также участием в межлабораторных сличительных испытаниях. Помимо этого, достоверность результатов исследования и выводов подтверждена их публикацией в рецензируемых российских и зарубежных журналах.

VI. Содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 155 страниц печатного текста, включает в себя 33 таблицы, 36 рисунков, 14 приложений и 153 библиографические ссылки.

В разделе «**Введение**» (стр. 5-10) автор диссертации обосновывает актуальность темы диссертационного исследования, излагает его цели и задачи, научную новизну и практическую значимость; формулирует положения, выносимые на защиту; указывает личный вклад автора диссертации; а также приводит данные по апробации результатов исследования на различных конференциях и совещаниях.

В **Главе 1** (стр. 11-42) диссертации представлен обзор литературы. Приводится классификация рудных материалов, подробно описываются особенности сульфидных, железных, марганцевых руд и железомарганцевых конкреций. Обсуждаются методы элементного анализа геологических материалов, особое внимание уделяется методу рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением (РФА ПВО). Показаны преимущества метода РФА ПВО перед классическим вариантом РФА Продемонстрированы области применения РФА ПВО при определении состава геологических образцов, показано, что наиболее популярным способом подготовки твердых проб к анализу является приготовление суспензии с использованием ПАВ. Показано, что в настоящее время существуют единичные публикации, в которых метод РФА ПВО применяют для определения элементов в рудах, в связи с чем обосновывается актуальность дополнительного изучения возможностей применения метода РФА ПВО для элементного анализа различных рудных материалов.

В **Главе 2** (стр. 43-63) приводятся данные по изучению факторов, влияющих на точность анализа суспензий образцов рудных материалов, а именно: поверхностная плотность «тонкого» слоя, степень измельчения твёрдого образца для приготовления суспензии, погрешность отбора аликвоты суспензии, равномерность распределения внутреннего стандарта в суспензии. Также в главе представлены данные по оценке повторяемости и правильности результатов анализа суспензий рудных материалов на основе ПАВ.

В **Главе 3** (стр. 64-83) предложен новый способ приготовления суспензий, основанный на измельчении 100 мг порошка руды в водной среде с добавлением

внутреннего стандарта в вибрационной шаровой мельнице, оснащенной размольными стаканами объёмом 10 мл и шарами диаметром 1 мм (мокрое измельчение). Проведено сравнение эффективности сухого и мокрого измельчения для образцов с различным содержанием сульфидных и силикатных минералов. Выполнены оценки правильности результатов определения K, Ca, Mn, Ti, Fe, Cu, Zn, Ni, Ba, V, Co, As и Pb для суспензий железных, марганцевых, сульфидных медно-никелевых руд и железомарганцевых конкреций, подготовленных к анализу мокрым измельчением.

В **Главе 4** (стр. 84-103) описаны результаты разработки методических подходов для уменьшения и устранения наложений аналитических линий в спектрах при РФА ПВО определении элементов в рудных материалах. Предложено использовать экстракцию железа из раствора пробы руды метилизобутилкетоном, что позволило улучшить точность определения V, Mn и Co, линии которых находятся вблизи интенсивного пика Fe. Экстракция железа привела к значительному снижению интенсивности фона и улучшению контрастности пиков близлежащих элементов, и, соответственно, пределов обнаружения (0,6-19 мг/кг), по сравнению со способом мокрого измельчения (7-30 мг/кг). Проведено сравнение результатов определения Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, La, Ce и Pb в стандартных образцах (СО) железомарганцевых конкрециях методом РФА ПВО для следующих способов расчета концентраций: 1) способ внутреннего стандарта; 2) градуирование с использованием трех СО; 3) способ, основанный на LS-декомпозиции спектров и градуирования с использованием одного СО. На реальных образцах железомарганцевых конкреций и корок показано, что применение дополнительных градировочных процедур улучшает правильность результатов РФА ПВО по сравнению со способом внутреннего стандарта.

В **Главе 5** (стр. 104-116) приведены результаты участия в межлабораторных сличительных испытаниях при анализе 11 образцов сульфидных медно-никелевых руд с применением подходов, разработанных ранее. Для повышения точности определения элементов предложено использовать дополнительную градуировку с применением образцов сравнения, проанализированных аттестованными методиками: атомно-абсорбционная спектрометрия для Cu и Ni, гравиметрия для S. Качество полученных результатов РФА ПВО анализа оценивали по величине Z-индекса, который показал, что для серы выявлено три неудовлетворительных результата, для меди – три сомнительных результата. Для Ni все полученные результаты были удовлетворительными. Относительные расхождения между результатами РФА ПВО и значениями, приписанными в рамках МСИ для 11 образцов сульфидных медно-никелевых руд, составили менее 10%.

В разделе **Выводы** (стр. 117-119) кратко сформулированы основные достижения данной работы. Затем на стр. 120-122 следует список работ, опубликованных Жиличевой А.Н. по теме диссертационного исследования, и разделы **Список литературы** (стр. 123-140) и **Приложения** (стр. 141-155).

Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в Scopus, Web of Sciences, РИНЦ, перечень ВАК. Кроме того, по материалам работы сделано 6 докладов на различных конференциях и опубликовано 6 тезисов докладов.

VII. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты данного диссертационного исследования могут быть использованы в целом ряде научных учреждений, занимающихся исследованиями в области элементного анализа различных типов рудных материалов и иных геологических объектов с использованием метода РФА ПВО, таких как ГИН РАН, ИГЕМ РАН, ГЕОХИ РАН, ВСЕГЕИ, ИГХ СО РАН и других.

VIII. Замечания и комментарии по диссертации

К содержанию диссертации имеется несколько замечаний и комментариев.

1. В обзоре литературы способам учета наложений, в том числе многомерным градуировкам, уделано всего 3 страницы (стр. 32-34), что кажется недостаточным, особенно с учётом того, что использование LS-декомпозиции спектров является важной частью работы. Также в обзоре литературы при описании методов элементного анализа геологических материалов (разд. 1.2) отсутствует информация о варианте атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения, хотя данный вариант АЭС является наиболее широко используемым.

2. Автором продемонстрировано, что применение LS-декомпозиции значительно улучшает точность определения ряда элементов для образцов, содержащих железо в диапазоне концентраций 5,4-17,4 масс.%. Однако в явном виде не приводится результата проверки этого способа применительно к анализу железных руд (25-65 масс.% железа), для которых была опробована экстракция железа. В итоге остаётся вопрос: можно ли LS-декомпозицию использовать при значительных содержаниях железа в образце (выше 20%) или же без химического удаления железа в виде экстракции не обойтись?

3. В разделе 3.2 Объекты анализа указано: «В качестве объектов исследования в этой работе выбраны 13 образцов сульфидных руд Норильск-Талнахского месторождения, содержание сульфидов в которых изменялось от 10 до 95 %.». Создание таких маленьких подразделов (а цитата выше содержит весь текст этого подраздела) не оправдано. Также, как и не оправдано повторение из главы в главу какой именно использовался РФА ПВО спектрометр, анализатор размеров частиц, аналитические весы и в раствор внутреннего стандарта, т.к. во всех главах (кроме обзора литературы) они одни и те же. Присутствие отдельных подразделов с материалами и аппаратурой в начале каждой главы (кроме обзора литературы) кажется избыточным, т.к. большая часть оборудования повторяется. В тоже время часть результатов, которые хорошо было бы видеть по ходу текста, вынесены в приложения.

4. В главе 5 приводятся результаты только по определению S, Ni и Cu в рамках межлабораторных сличительных испытаний. В качестве финального результата было бы интереснее увидеть определение более проблемных элементов (Co, Ba, Ti, Pb, As) с применением подходов, предложенных автором, на широком круге рудных материалов.

Заключение

Работа Жиличевой А.Н. производит хорошее впечатление своим оригинальным подходом, продуманностью и целенаправленностью проведенных ей исследований. Основное содержание, защищаемые положения, а также выводы и рекомендации, приведённые в диссертации, в достаточной мере обоснованы и имеют важное научно-практическое значение. Полученные результаты и методические наработки автора могут

быть использованы при аналогичных работах со схожими геологическими объектами анализа. Автореферат и опубликованные работы по теме исследования полностью соответствуют содержанию диссертации.

Диссертационная работа Жиличевой Алены Николаевны «Разработка методических подходов при анализе рудных образцов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. - «Аналитическая химия», является целостной, законченной научно-квалификационной работой и соответствует всем требованиям, предъявляемым пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г, к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Жиличева Алена Николаевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – «Аналитическая химия».

Отзыв на диссертационную работу был заслушан и утверждён на заседании лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН (протокол заседания №1/25 от 18 февраля 2025 года), одним из направлений научной и практической деятельности которой является разработка и применение методик рентгенофлуоресцентного анализа при определении макро- и микроэлементного состава различных геологических объектов.

Отзыв составили:

Заведующий лабораторией химико-аналитических исследований, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН), кандидат химических наук — Дубенский Александр Сергеевич

Научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН), кандидат химических наук — Максимова Юлия Александровна

Подписи Александра Сергеевича Дубенского и Юлии Александровны Максимовой заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН), кандидат геолого-минералогических наук — Александрова Галина Николаевна

Сведения об организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук
Почтовый адрес: 119017 г. Москва, Пыжевский переулок, дом 7, строение 1
Интернет адрес: http://www.ginras.ru/
тел.: +7 (495) 953-18-19
факс: +7 (495) 951-04-43

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Жиличевой Алены Николаевны на тему «Разработка методических подходов при анализе рудных образцов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – «Аналитическая химия.

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Геологический институт Российской академии наук
Сокращённое наименование организации	ГИН РАН
Почтовый адрес организации с указанием индекса	119017, г. Москва, Пыжевский пер., д. 7. с. 1
Телефон с указанием кода города	Телефон: +7 (495) 953-18-19, +7 (495) 951-07-73
Адрес электронной почты	gin@ginras.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://ginras.ru/index.php
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. A.S. Dubenskiy, E.D. Yakurnova, Yu.A. Krasilnikova, I.F. Seregina, L.A. Pavlova, V.A. Davankov, M.A. Bolshov. Heterocyclic Amines: New Ion-Pair Reagents for the Simultaneous Reversible Sorption of Noble Metal Chlorocomplexes on a Hyper-Crosslinked Polystyrene Sorbent // Analytical Letters. 2020. V. 53. I. 8. P. 1266–1281. DOI: 10.1080/00032719.2019.1700994. 2. Okina O.I., Lyapunov S.M., Dubenskiy A.S., Erofeeva K.G. An investigation of trace elements' behavior during chemical preparation of ultramafic matrix rock samples using bomb digestion for analysis by ICP-MS // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2020. V. 35. P. 2627–2638. DOI: 10.1039/D0JA00255K. 3. Maksimova Yu. A., Dubenskiy A.S., Garmash A.V., Pashkova G.V., Shigapov I.V., Seregina I.F., Pavlova L.A., Sharanov P.Yu., Bolshov M.A. Simultaneous determination of Os, Ir, Pt and Au in sorbent phases by total reflection x-ray fluorescence // Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy. 2022. V. 196. P. 106521. https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106521. 4. Maksimova Yu.A., Dubenskiy A.S., Pavlova L.A., Shigapov I.V., Korshunov D.M., Seregina I.F., Davankov V.A., Bolshov M.A. Reversible sorptive preconcentration of noble metals followed by FI-ICP-MS determination // Molecules. 2022. V. 27. I. 19. P. 6746. https://doi.org/10.3390/molecules27196746. 5. A.V. Skoblenko (Pilitsyna), N.A. Kanygina, A.S. Dubenskiy, V.G. Batanova, Y. Dilek, V.S. Sheshukov, P.A. Serov. High-pressure metamorphism of Precambrian continental crust in the southwestern part of the Central Asian Orogenic Belt (South Kazakhstan and North Tien Shan) and tectonic implications for the evolution of the Palaeo-Asian Ocean // Geological Magazine. 2023. V. 160. I. 8. P. 1624–1648. https://doi.org/10.1017/S0016756823000626. 6. Kaminskii D.V., Chamov N.P., Krylov A.A., Neevin I.A., Buyakaite M.I., Degtyarev K.E., Dubenskii A.S., Kaminskii V.D., Logvina E.A., Okina O.I., Semenov P.B., Kil A.O., Petrov O.V., Pokrovskii B.G., Tolmacheva T.Yu. The first discovery of authigenic carbonates on the Laptev sea flank of Gakkel ridge (Arctic Ocean) // Doklady Earth Sciences. 2023. V. 512. I. 2. P. 963-967.

	https://doi.org/10.1134/S1028334X23601451. 7. Terekhov E.N., Makeyev A.B, Skublov S.G, Okina O.I., Maksimova Yu.A. Quartz porphyries on the outer islands in the gulf of Finland: volcanic comagmates of rapakivi granites // Journal of Volcanology and Seismology. 2023. V. 17. I. 6. P. 530-549. https://doi.org/10.1134/S0742046323700318. 8. Kuznetsov N.B., Strashko A.V., Romanyuk T.V., Nikishin A.M., Moskovsky D.V., Novikova A.S., Dubenskiy A.S., Erofeeva K.G., Sheshukov V.S. The First Results of U–Th–Pb Isotopic Dating of Detrital Zircons from the Chenka Sandstones – a Contribution to the Stratigraphy of the Cimmerides of the Mountainous Crimea // Stratigraphy and Geological Correlation. 2024. V. 32. I. 3. P. 56-87. https://doi.org/10.1134/S0869593824030031.

Директор ГИН РАН _____ К.Е. Дегтярев

(М.П.)