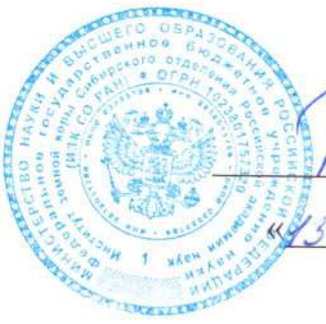
УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН ИЗК СО РАН

Член-корр. РАН, д.г.-м.н.



_____ Д.П. Гладкочуб

«13» февраля 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института земной коры
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИЗК СО РАН)

Диссертационная работа «РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ПРИ АНАЛИЗЕ РУДНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ» выполнена в Центре коллективного пользования (ЦКП) «Геодинамика и геохронология» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН).

В период подготовки диссертации в 2021-2024 гг. соискатель Жиличева Алена Николаевна обучалась в аспирантуре ИЗК СО РАН и работала в Центре коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры в должности инженера (2022 г.- ноябрь 2023 г.) и ведущего инженера (ноябрь 2023 г. - наст. вр.).

В 2021 г. окончила Иркутский государственный университет присуждением квалификации магистр химии.

В 2024 г. окончила аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН) по направлению подготовки 05.06.01 «Науки о земле» с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Документы о сдаче кандидатских экзаменов выданы Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Иркутским научным центром Сибирского отделения Российской академии наук (ИНЦ СО РАН) по предметам «История философии науки» в 2022 г., «Английский язык» в 2022

г. и Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН) по предмету «Аналитическая химия» в 2024 г.

Научный руководитель – кандидат химических наук Пашкова Галина Валерьевна, старший научный сотрудник Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН).

Материалы диссертации представлены соискателем на научном семинаре ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Присутствовало 16 человек.

В ходе обсуждения доложенных результатов диссертационного исследования были заданы следующие вопросы:

- д. ф.-м. н. Шабанова. Для характеристики правильности результатов вы использовали относительное расхождение между полученными и известными значениями. Почему вы определили границы приемлемых результатов в пределах ±25%?
- д.х.н. Васильева. На каком приборе и каким образом вы измеряли размер частиц? Какая модель используется для расчета размера частиц?
- д.г.-м.н. Иванов А.В. Существуют ли похожие методики определения элементного состава руд методом РФА ПВО? В чем заключается актуальность работы?
- д.х.н. Финкельштейн А.Л. Расскажите, пожалуйста, подробнее про способ LS-декомпозиции.
- к.х.н. Чупарина Е.В. Проводили ли вы сравнение результатов, полученных вами в ходе программы МСИ, с другими лабораториями?
- к.х.н. Коржова Е.Н. В какой форме добавляете внутренний стандарт при анализе суспензий?
- к.х.н. Мальцев А.С. Для чего вы применяли способ экстракции?

На все вопросы соискателем предоставлены исчерпывающие ответы и комментарии.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Актуальность темы исследования

Руды являются специфическими и сложными объектами анализа, что обусловлено их разнообразным фазовым составом, высокими вариациями содержаний как петрогенных, так и рудных элементов. Для определения элементного состава руд наряду с классическими методами химического

анализа (весовыми и объёмными) широко используются физико-химические и физические методы анализа.

Распространённым методом определения элементного состава геологических объектов, в том числе различных типов руд, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Метод РФА обеспечивает количественное определение широкого круга элементов, как основных породообразующих и рудных, так и микроэлементов. Этот метод, как правило, требует проведения трудоемких градуировочных процедур для учета матричных эффектов с использованием образцов сравнения, соответствующих составу анализируемых проб. Для каждого типа руд необходимо иметь свой специфический набор градуировочных образцов.

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия с полным внешним отражением (РФА ПВО) – вариант энергодисперсионного РФА. Достоинствами РФА ПВО являются более низкие пределы обнаружения по сравнению с традиционным РФА из-за невысокого уровня фона в спектре, обусловленного рассеянием первичного рентгеновского излучения. Градуировка спектрометра с использованием стандартных растворов элементов и применение способа внутреннего стандарта упрощает проведение РФА ПВО. Для анализа твердых образцов часто используются два способа пробоподготовки: перевод в раствор с помощью химических реактивов и приготовление суспензии. Перевод пробы в раствор позволяет устранить влияние размера частиц и приготовить излучатель в виде «тонкого» излучающего слоя, что приводит к минимизации матричных эффектов. Некоторые минералы, входящие в состав руд, отличаются высокой устойчивостью к кислотам, поэтому для полного переведения пробы в раствор необходимо применение ряда сложных трудоемких химических процедур. Альтернативным способом подготовки твердых образцов к РФА ПВО является приготовление суспензии из порошка анализируемого материала. Этот способ требует минимальной обработки пробы, однако результаты анализа существенно зависят от гомогенности и седиментационной устойчивости суспензии. Для рудных образцов приготовление стабильной суспензии затруднено из-за их высокой плотности (>3 г/см^3). Известны единичные работы, в которых описан способ определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО в неводных суспензиях. Оценка возможностей РФА ПВО для других типов руд требует дополнительного изучения. При подготовке проб необходимо учитывать многокомпонентный фазовый (минеральный) состав и неоднородность распределения рудных минералов, которые приводят к проблемам, связанным с подготовкой представительной порошковой пробы, отбором аликвоты суспензии и её

нанесением в виде «тонкого» слоя на подложку-отражатель. При определении элементов в разных типах руд важно оценить матричные эффекты, применимость способа внутреннего стандарта и влияние спектральных наложений.

Цель работы состояла в совершенствовании и оптимизации методических походов при определении элементного состава рудных образцов методом РФА ПВО.

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

1. Изучить факторы, влияющие на точность определения элементного состава руд, приготовленных в виде суспензий методом РФА ПВО;
2. Выбрать оптимальный способ приготовления суспензий, обеспечивающий минимальный размер частиц анализируемой пробы и равномерное распределение внутреннего стандарта;
3. Оценить эффективность способа внутреннего стандарта при анализе рудных образцов в виде суспензий и предложить способы учета спектральных наложений и матричных эффектов для повышения точности количественного определения элементов в рудных образцах методом РФА ПВО;
4. Провести валидацию и апробацию предложенных методических подходов с помощью стандартных образцов разных типов рудных образцов, участия в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ).

Научная новизна и теоретическая значимость работы

В работе впервые получены следующие результаты:

1. Получены оценки значений поверхностной плотности «тонкого» ненасыщенного излучателя из высушенной суспензии на подложке-отражателе с учетом коэффициентов ослабления рентгенофлуоресцентного излучения аналита и внутреннего стандарта, рассчитанных для изучаемых руд, состав которых моделировали пиритом (FeS_2), пиролюзитом (MnO_2), магнетитом (Fe_3O_4);
2. Разработан способ приготовления суспензий к РФА ПВО, основанный на измельчении порошковых проб в водной среде с добавлением внутреннего стандарта, и позволяющий получить мономодальное распределение частиц со средним размером 2-6 мкм;
3. Предложен способ, основанный на экстракции железа, для определения Ti, V, Cr, Mn, Co и Ba в железных рудах, а также апробированы дополнительные градуировочные процедуры для Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba,

La, Ce и Pb в железомарганцевых конкрециях и корках с целью устранения или уменьшения спектральных наложений в РФА ПВО;

4. Разработан способ определения S (2,8-36 масс. %), Ni (0,4-5,3 масс. %) и Cu (0,7-26 масс. %) в водных суспензиях сульфидных медно-никелевых руд и проведена ее апробация при участии в межлабораторных сличительных испытаниях.

Практическая значимость исследования

Разработанные методические подходы использованы для экспрессного определения широкого круга элементов в рудах разнообразного состава. Предложенные 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. В ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН способ приготовления суспензий мокрым измельчением применяется для анализа не только рудных образцов, но и для различных горных пород и минералов.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России (№ проекта 13.1902.24.44, № соглашения 075-15-2024-641).

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Исследования, описанные в диссертации, были выполнены лично автором или в сотрудничестве с коллегами. Автор лично собрал, систематизировал и анализировал данные из литературы по теме работы. Он также планировал, ставил и проводил эксперименты, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты, а затем готовил их к публикации.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

По материалам диссертации опубликовано 10 работ: 4 статьи в научных изданиях, рекомендуемых ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 6 тезисов докладов.

1. А.Н. Жиличева, Г.В. Пашкова, А.В. Кархова, Н.Н. Ухова, В.М. Чубаров. Определение S, Ni, Cu в сульфидных медно-никелевых рудах методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением: опыт участия в программе проверки квалификации аналитических лабораторий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90. – № 7. – С 8-16. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-8-16

2. A.N. Zhilicheva, G.V. Pashkova, V.M. Chubarov, A.S. Maltsev, D.O. Kirsanov, V.V. Panchuk. Consideration of spectral interference in TXRF using a limited number of calibration samples: case study of ferromanganese nodules // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2024. – V. 222, 107070. https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107070

3. G.V. Pashkova, V.M. Chubarov, T.F. Akhmetzhanov, A.N. Zhilicheva, M.M. Mukhamedova, A.L. Finkelshtein, O.Yu. Belozerova. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2020. – V. 168, 105856 https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105856.

4. G.V. Pashkova, A.N. Zhilicheva, V.M. Chubarov, A.S. Maltsev, N.N. Ukhova, V.A. Pellinen, J V. Sokolnikova, D.O. Kirsanov, V.V. Panchuk, A.E. Marfin. Improvement of suspension-assisted total reflection X-ray fluorescence analysis of ores using wet grinding and empirical calibrations // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2022. – V. 198, 106549. https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106549.

Основные результаты исследований представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2023); XXXIII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В. Ф. Барковского (Екатеринбург, 2023); XI Всероссийская научная конференция и школа «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (Новосибирск, 2021); 1st International Summer School on Total-Reflection X-Ray Fluorescence (Италия, 2021); Рабочее совещание лаборатории орогенеза по итогам одноименного проекта (Иркутск, 2021)

1. А.Н. Жиличева, А.И. Осипова, П.А. Радомский. Применение рентгенофлуоресцентного спектрометра с полным внешним отражением при анализе геологических объектов / Тез. докл. XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В. Ф. Барковского Екатеринбург, 24–27 апреля 2023 г.

2. А.Н. Жиличева, Г. В. Пашкова, В. М. Чубаров, А. С. Мальцев Сравнение способов расчета концентраций элементов при рентгенофлуоресцентном анализе с полным внешним отражением на примере океанических железомарганцевых конкреций и корок / Тез. докл. IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 24–30 сентября 2023 г. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2023. – С. 119.

3. А.Н. Жиличева, Г.В. Пашкова, С.В. Пантеева, В.М. Чубаров, А.Е. Марфин Сравнение способов подготовки сульфидных медно-никелевых руд к рентгенофлуоресцентному анализу с полным внешним отражением / В сборнике: XI Всероссийская научная конференция и школа «Аналитика Сибири и Дальнего востока», посвященная 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича, 2021.

4. A.N. Zhilicheva, G.V. Pashkova, V.M. Chubarov, A.E. Marfin Total reflection x-ray fluorescence analysis of sulfide copper-nickel ores using wet grinding procedure for preparation suspensions 1st International Summer School on Total-reflection X-Ray Fluorescence (ISS-TXRF) 20th-24th of September 2021, University of Bari (Italy).

5. Г.В. Пашкова, А.С. Мальцев, А.Г. Ревенко, А.Н. Жиличева Рентгенофлуоресцентный анализ в геологических исследованиях: возможности и опыт применения / материалы рабочего совещания лаборатории орогенеза по итогам одноименного проекта. В сборнике: Орогенез: образование и рост континентов и суперконтинентов. Иркутск, 2021. С. 8.

6. А.Н. Жиличева, Г.В. Пашкова Определение основных компонентов сульфидных медно-никелевых руд методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / Тез. докл. научно-теоретической конференции аспирантов и студентов Иркутского государственного университета. Вестник Иркутского университета, 2020.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Жиличевой Алены Николаевны соответствует паспорту научной специальности 1.4.2 – Аналитическая химия (отрасль науки – химические) в пунктах:

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

4. Методическое обеспечение химического анализа.

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

9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения.

Диссертационная работа Жиличевой Алены Николаевны «РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ПРИ АНАЛИЗЕ РУДНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ» является законченным исследованием, имеет научную и прикладную значимость и рекомендуется к представлению в диссертационном совете 01.4.002.92 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук для защиты на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия.

Заключение принято на научном семинаре ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Присутствовало 16 человек, председатель – д.т.н. А.Г. Ревенко, секретарь – С.В. Пантеева. Результаты открытого голосования по вопросу принятия заключения по диссертации А.Н. Жиличевой: за – 16, против – 0, воздержалось – 0. Протокол №5 от 5 ноября 2024 г.

Председатель
научного семинара
ЦКП «Геодинамика и геохронология» д.т.н А.Г. Ревенко

Секретарь
научного семинара
ЦКП «Геодинамика и геохронология» С.В. Пантеева