

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Червяковской Марии Владимировны
«Определение микроэлементного и изотопного (U-Pb, Lu-Hf) состава природных полигенных (полихронных) зерен циркона ЛА-ИСП-МС-методом», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия

Актуальность темы диссертации. Для установления последовательности геологических событий в истории Земли с середины 20 века используют метод радиоизотопного датирования – определение абсолютного возраста горных пород и минералов, основанный на измерении аналитических сигналов стабильных дочерних изотопов, накопленных в геологических образцах при распаде материнских изотопов радиоактивных элементов (U, Th, Re и др.). Развитие геохронологии связано с изучением изотопных систем при использовании высокоточных термоионизационных масс-спектрометров. Измеренные с точностью менее 1-2% отн. изотопные отношения в минералах-геохронометрах (циркон, монацит, рутил и др.) используют для расчета абсолютного возраста их образования. Исследования последних десятилетий ориентированы на разработку экспрессных методик анализа минералов без использования химической подготовки для их перевода в раствор и концентрирования изотопов. Современные высокоразрешающие масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой в сочетании с лазерным испарением вещества (ЛА-ИСП-МС) ориентированы на выполнение прямых (без использования химической пробоподготовки) локальных измерений непосредственно в минерале. Однако получаемая изотопная спектральная информация в значительной мере зависит от происхождения и степени сохранности минерала (матрицы) и многочисленных параметров аппаратуры. Метод ЛА-ИСП-МС относительный, и в погрешность масс-спектрометрических измерений существенное значение вносит градуировка (её способность учитывать матричные и спектральные помехи, если образцы сравнены (ОС) адекватны анализируемым пробам). Поэтому исследования, направленные на снижение влияний перечисленных помех и повышение точности результатов определения микроэлементного состава и изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$, $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ в природных полигенных (полихронных) цирконах с использованием современного оборудования, являются актуальными задачами аналитической химии, от успешного решения которых зависит также формирование новых знаний в науках о Земле.

Структура диссертационной работы. На рецензию представлена рукопись объемом 234 страницы. В нее включены введение, шесть глав основного текста, заключение, список литературы (183 ссылки) и Приложение с данными микроэлементного и изотопного составов природных цирконов. Применяемые сокращения, аббревиатуры и обозначения величин даны отдельным списком. В конце каждой главы приведены выводы. Заключение включает 10 выводов по работе в целом, также рассмотрены перспективы дальнейших исследований.

Анализ содержания диссертации по главам. В **Главе 1** сделан достаточно полный обзор (с. 14-36) аналитических возможностей методов определения микроэлементного и изотопного (Pb-U, Lu-Hf) состава цирконов, а также структуры и физико-химических свойств природного циркона как геохронометра, от которых зависит точность результатов ЛА-ИСП-МС анализа. Корректно сформулированы задачи исследования.

В **Главе 2** (с. 37-55) представлены технические характеристики использованной для разработки аналитических методик аппаратуры: многоколлекторный МС Neptune Plus (ThermoScientific); квадрупольный МС NexION 300S (PerkinElmer); синхронизируемая со спектрометрами ЛА-приставка NWR 213 (ESI) – лазер Nd:YAG, длина волны излучения 213 нм,

длительность импульса 4-7 нс; микронзонда Cameca SX100 и сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM6390LV с приставкой для катодolumинесценции (КЛ) Horiba H-CLUE iHR500; конфокального спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) LabRAM HR800 Evolution с возбуждением от He-Ne лазера. Это универсальное дорогостоящее оборудование используется для решения задач геохронологии во всём мире (литературные ссылки – это, в основном англоязычные публикации). Эффективность использования этих приборов связана с методиками и приемами, которые разработаны автором в рамках поставленных задач. Приведены данные о сертифицированных образцах сравнения (ОС), использованных для градуировки разрабатываемых методик, контроля правильности и точности результатов. Для стандартных стекол (NIST SRM 612 и 610, США) – валовые содержания РЗЭ, для сертифицированных образцов природных полигенных (полихронных) цирконов – валовые содержания U, Pb и Th, изотопные отношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и возраст. Перечислены использованные стандартные растворы анализов, реактивы, газы. Кратко описаны методики выделения зерен акцессорных цирконов из горных пород и их подготовка для ЛА-ИСП-МС-анализа. Описаны методики определения параметров спектров КРС и КЛ, а также методика СЭМ-РСМА для получения изображений кристаллов, определения микроэлементного и изотопного составов циркона.

В **Главе 3** (с. 56-107) подробно рассмотрены этапы разработки двух методик ЛА-ИСП-МС и алгоритмов, составленных для расчета содержания примесей и изотопных отношений в цирконах: (1) для определения микроэлементного состава циркона и изотопных отношений с использованием квадрупольного ИСП-МС NexION 300S и приставки лазерной абляции NWR 213; (2) для измерения изотопных отношений Pb/U, Pb/Th, Pb/Pb, Lu/Hf, Yb/Hf на многоколлекторном МС Neptune Plus с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Изучены условия фракционирования элементов из стекол и природных цирконов при изменении условий лазерного испарения (траектория движения, мощность лазерного луча, частота импульсов, время преабляции, промывки и работы лазера, расход транспортирующего газа, промывка системы и т.д.) при детектировании квадрупольным или многоколлекторным масс-спектрометром и вариациях их индивидуальных операционных параметров (мощность радиочастотного генератора, расходов плазмообразующего, вспомогательного и транспортирующего газов, конфигурации детекторов, последовательности и длительности измерений сигналов изотопов и т.д.), а также способов обработки спектральных сигналов для коррекции дрейфа и изобарных наложений в зависимости от масс-спектрометра, зональности и радиационного повреждения кристаллов. Экспериментально показана необходимость и предложены приемы корректировки временного дрейфа в измерениях аналитических сигналов при определении микроэлементного состава стандартных стекол. Для учета этого эффекта и влияния фракционного испарения элементов из зерен разных цирконов использован традиционный способ внутреннего стандарта (внутренний стандарт – Si – макроэлемент в структуре циркона).

Найдены и рекомендованы оптимальные операционные параметры двух методик ЛА-ИСП-МС датирования и способы корректировки аналитических сигналов. Критерием оптимального выбора являлось получение максимальных сигналов изотопов (Pb, U, Th, Hg, Lu, Hf, Yb и др.) при минимальных значениях времени измерения и погрешности измерения аналитических сигналов изотопов при анализе стандартных растворов, стекол и природных цирконов. Получены значения изотопных отношений $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ при последовательном анализе в соседних кратерах или одном кратере с локальностью 25-50 мкм. Неопределенность единичного измерения (2σ) при диаметре кратера 50 мкм составила 0.002-0.008 %. На модельных стандартных растворах показано, что для изотопная система Lu/Hf может быть использована для цирконов, если отношение концентраций Yb/Hf меняется от 1/1000 до 1/10 и Lu/Hf от 1/1000 до 1/50.

Основной вывод по итогам экспериментов, представленных в гл. 3. Прецизионность и правильность результатов химического анализа цирконов (валового и изотопного) улучшены за счет выявления вкладов от эффектов, максимально влияющих на точность измерений, оптимизации большого числа операционных параметров использованного оборудования, и применения традиционных в аналитической химии приемов, таких как учет контрольного опыта, применение внутренних элементов-стандартов и внешних стандартов – образцов сравнения, что обеспечило повышение точности результатов и снижение неопределенности определения микроэлементного состава и возрастных характеристик цирконов. Оценка метрологических характеристик результатов выполнена по результатам анализа образцов сравнения в соответствии с общепринятыми приемами статистической обработки данных.

Глава 4 (с. 108-125), безусловно, отличается оригинальностью, так в ней объединены результаты применения разных аналитических методов для повышения точности определения элементного (изотопного) и вещественного состава цирконов с разными физико-химическими свойствами, зависящими от истории их происхождения. Объединяет эти физические методы химического анализа то, что они относительные, т.е. перед анализом необходимо выполнить их градуировку по некоторому свойству в образцах сравнения адекватных исследуемым пробам. Понятие «адекватность», строго говоря, в аналитической химии не имеет четких количественных показателей, т.к. разнообразие сочетаний аналитов и их диапазонов безмерно велико в природных объектах даже для весьма близких по макроэлементному составу. Автор использует качественные характеристики (изображения областей кристаллической зональности и внутренней текстуры зерен цирконов), полученные методами сканирующей электронной микроскопии одновременно с результатами количественных оценок (величина рамановского сдвига и полуширина моды асимметричных валентных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния света, яркость свечения спектров катодolumинесценции, отражающая значения накопленной радиационной и эквивалентной дозы, полученных цирконом при распаде примесей U и Th). Такой подход указывает на возможность теоретического обоснования применения того или иного ОС для внешней стандартизации при датировке изучаемых образцов цирконов по изотопному сдвигу или статистическим методам SHRIMP (построение конкордии). Это хорошая перспектива.

В **главах 5 и 6** (с. 126-188) предложенное сочетание аналитических методов и способов интерпретации их результатов автор демонстрирует на примерах изучения цирконов Урала, Якутии, Казахстана и Русской платформы, разных по возрасту и происхождению, структуре, текстуре, степени распада. Полученные автором геохронологические данные по датировке древних температурных событий на основании изучения зерен циркония на этих территориях удовлетворительно согласуются с исследованиями других авторов.

Научная новизна исследования. Изучение влияния на величину аналитических сигналов и оценка вкладов в погрешность их измерений эффектов фракционирования элементов из коллекции и базы данных зерен циркония с разной степенью радиационной деструкции при изменении операционных параметров ИСП-МС Neptune Plus, NexION 300S и ЛА-приставкой NWR 213 (плотность энергии и частота следования лазерных импульсов, размеры кратера). Результаты определения в установленных оптимизированных условиях микроэлементного состава и изотопных отношений в стандартах удовлетворяет требованиям к точности датировок и согласуются с аттестованными и ранее полученными данными.

Беспорным достижением рассматриваемой работы является включение в единый аналитический комплекс физических методов анализа, таких как СЭМ-РСМА, спектрометрия КРС и КЛ, для учета физико-химических свойств исследуемых цирконов, а также разработка алгоритма

применения этого комплекса для выбора наиболее адекватных образцов сравнения при использовании внешней стандартизации. Создание обширной базы данных по микроэлементному и изотопному составу и спектров КРС и КЛ для представительной выборки природных образцов цирконов различного генезиса, состава, возраста и степени радиационной деструкции, использование которой обеспечивает повышение точности изотопных измерений и геохронологических датировок, повышает производительность анализа.

Теоретическое и практическое значение выполненных исследований связано с получением новых данных и разработкой новых подходов, которые обеспечили улучшение точности результатов за счет минимизации вкладов изученных эффектов в измерения, использования оптимизированных условий анализа на современных ЛА-ИСП-масс-спектрометрах, а также привлечения других спектральных методов для получения дополнительной информации о физико-химических свойствах и особенностях исследуемых цирконов.

Разработаны две ЛА-ИСП-МС методики микроэлементного состава и исследования U-Pb и Lu-изотопных систем циркона. Оценены минимальные содержания для широкого круга аналитов при локальности 25 мкм и повторяемость как среднеквадратичное взвешенное отклонение результатов изотопных отношений для серии ОС при локальности 25 и 50 мкм: для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ – 0.07-0.59 и 0.38-1.4; для $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ – 0.7-2.3 и 0.62-4.4 и для $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ – 0.007-0.02 и 0.006-0.01 %. Разработанные методики анализа и датировки цирконов внедрены в практику ЦКП «Геоаналитик» УрО РАН и постоянно используются для получения новых сведений о составе и генезисе геологических объектов.

Достоверность результатов обеспечена использованием сертифицированных средств измерений (оборудование и стандартные образцы), а также получением согласованных результатов при использовании разных аналитических методов.

Материалы диссертации опубликованы в монографии и журналах аналитического профиля, входящих в перечень ВАК, Аттестационного совета УрФУ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus: Аналитика и контроль, Доклады РАН, Вестник Воронежского университета, Геодинамика и тектонофизика, Lithos, Precambrian Research. Результаты исследований докладывались на российских и международных конференциях 2014-2018 гг.

Автореферат соответствует содержанию работы. Оформление диссертации и автореферата в основном соответствует требованиям ГОСТов.

Основные замечания.

1. Основной недостаток диссертации состоит в том, что текст трудно читается, перегружен сокращениями (аббревиатурами). Теоретический и экспериментальный материал недостаточно структурирован, и, как следствие, текст изобилует неоправданными повторами. Много опечаток. Пространные геологические описания (особенно в главах 5 и 6) затушевывают достигнутые преимущества разработанных аналитических методик получения достоверной первичной геохронологической информации.
2. Отмечено, что разработанная методика позволяет определять микроэлементный состав цирконов и других силикатных минералов от Li до U при их содержании более 0.1 ppm, что требует экспериментального подтверждения. Однако ни в диссертации, ни в Приложении не приведены результаты определения и достигаемая точность для большого числа элементов из указанного перечня.

Заключение. Несмотря на имеющиеся замечания, рассмотренная диссертация М.В. Червяковской является научно-квалификационной работой, в которой, в рамках научной

специальности 1.4.2 «Аналитическая химия» (п.1-7), химические науки, на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные результаты и практические разработки, полученные лично автором, имеющие существенное значение для развития геоаналитики. Диссертация полностью соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Автор диссертационной работы – Мария Владимировна Червяковская – является сложившимся исследователем, и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Васильева Ирина Евгеньевна
доктор технических наук (специальность 02.00.02. – аналитическая химия),
главный научный сотрудник Аналитического отдела,
группа атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН)

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А;
Тел.: +7 (3952) 425837
Эл. почта: vasira@igc.irk.ru

28.01.2023

