ОТЗЫВ

на диссертацию **Замятина Дмитрия Александровича**
«Кристаллохимия и спектроскопия циркона в решении вопросов его микрозондового химического U-Th-Pb-датирования»,
представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук
по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография»

В диссертации Д.А. Замятин исследует циркон различными методами анализа, изучая его кристаллохимию и спектроскопию, проводит химическое датирование зерен минерала нескольких геологических объектов Урала. Рукопись состоит из введения, почему-то не указанного в содержании, четырех глав, заключения и списка литературы. Автор выполнил некоторую работу в рамках диссертационного исследования, опубликовал пять статей в журналах по списку ВАК, но раскрыть тему диссертации не получилось.

Рукопись содержит множество ошибок, неточностей, слов-паразитов, и, к сожалению, выглядит наспех написанной. Из множества замечаний опишу лишь некоторые:

1. Третье защищаемое положение вызывает удивление: неужели десятки-сотни зарубежных (и российских) научных статей о химическом датировании циркона, опубликованных ДО диссертационной работы Замятина Д.А., без его «необходимого этапа» «анализа метамиктного состояния циркона и замкнутости U-Th-Pb-системы по кристаллохимическим и спектроскопическим данным» являются пустышками? Вторая часть того же третьего защищаемого положения гласит: «повышенная концентрация воды… – признаки вторичного преобразования высоко-уранового циркона…», так с этим никто и не спорит, это очевидно. Таким образом, в третьем защищаемом положении нет какой-либо научной проблематики.

2. В названии диссертации упомянут циркон, а в самой рукописи описаны только его стандарты и U-содержащий циркон. Почему тогда не изучен и Th-содержащий циркон (и система циркон-торит)? В 4 главе Д.А. Замятин зачем-то приводит химическое датирование уранинита, коффинита из Шарташского гранитного массива и монацита из Адуйского гранитного массива, что выглядит неуместно, т.к. название рукописи четко привязано к циркону.

3. Рецензент не согласен с: «основная масса публикаций посвящена датированию минералов …, ксенотима,…», как раз статей по химическому датированию ксенотима намного МЕНЬШЕ, чем по датированию циркона из-за наложения линий иттрия и свинца.

4. Рецензент не согласен с: «Напротив, корректные химические датировки минерала циркона немногочисленны и ограничиваются работами…», затем приводится **ВСЕГО 12** (!) ссылок, тогда когда на 2010 год (на момент защиты моей диссертации) их было более трёх десятков, а сейчас опубликованных работ по данной теме около сотни.

5. На рис. 2.1.3 и 2.1.4 диссертант неправильно обозначил шкалу «Положение спектрометра, $Sin\theta*10^5$» – он ведь вертикальный и стоит на месте. Правильнее её назвать «Положение позиции рефлекса Вульфа-Брэгговского отражения линии на шкале спектрометра, $Sin\theta*10^5$».

6. Вокруг Pb *M*α-линии с частичным наложением располагаются ζ_1 и ζ_2 *M*-линии тория, а линия Th *M*ζ, которую указывает диссертант, не существует. Диссертант напутал линии Y $L\gamma_{2,3}$: в тексте (стр. 38) говорится об учете наложения линии Y $L\gamma_3$, а в таблице 2.1.1 – о Y $L\gamma_2$, что не так. Здесь же в таблице НЕ указан и порядок линий отражения.

7. Диссертанту лучше говорить об учёте наложения пиков линий, а не о коррекции. Ведь взаимное наложение линий никак не скорректируешь – что есть, то и есть – линии не растащишь. Более верно сказать, что корректируется не интенсивность линии перекрывания, а интенсивность аналитического сигнала, на который накладывается мешающая линия.

8. Зачем диссертантом приведена формула для *DetLim* (предел обнаружения)? Ведь не зная, что такое: «α, β, γ, λ(α, β) – некоторые коэффициенты и параметры» – этой формулой, исходя из рукописи, читатель никак не воспользуется.

9. В выводах по главе 2 написано: «Развита и усовершенствована методика определения концентрации U, Th, Pb и лёгких элементов O и F в цирконе, учитывающая эффект «миграции»

элементов под действием пучка электронов…». Фтор как раз сильно «мигрирует», интенсивность его линии необходимо измерять ДО, а не ПОСЛЕ линии кислорода; к тому же, интенсивность фона у фтора специально измеряют с одной стороны, а не с двух.

10. Для получения корректной «возрастной» карты циркона, используя приложение «Age Mapping», диссертанту необходима и карта распределения интенсивности линии Y *Lα* (для учёта спектрального наложения с аналитической линией свинца), что описано и в руководстве. К тому же, не всегда возможно провести картирование циркона из-за маленького размера и эпоксидной смолы, в которую зачастую вмонтированы зерна. Иначе это приведёт к выгоранию эпоксидки вокруг кристалла и загрязнению колонны микрозонда.

11. Диссертант при подготовке рукописи был невнимательным и рассеянным, поскольку грамотный аналитик-микрозондовик не пишет: «карты элементов» (прямо в первом защищаемом положении, и многократно далее по тексту) – нужно писать: «**карты распределения** характеристического рентгеновского излучения/**интенсивности** такой-то линии такого-то элемента…» или «**карта распределения содержания**/концентрации такого-то элемента».

Замятин Д.А. неправильно использует аналитические термины, например: «анализируют» не элемент или линию, а содержание элемента, минерал, породу… «Измеряют» не содержание элемента, а интенсивность линии, аналитический сигнал, «определяют» (т.е. рассчитывают) не интенсивность, а концентрацию/содержание элемента, значение возраста.

Диссертация защищается в России в русскоязычном пространстве, поэтому диссертанту в рукописи лучше использовать аббревиатуру рентгеноспектрального микрозондового анализа – РСМА, а не иностранную «EPMA». По всему тексту рукописи слово «кристалл-анализатор» склоняется по-разному – то первое слово склоняется, то нет… Всё же, «лёгкий» элемент нужно писать с кавычками. Часто используется слово-паразит «типично», «типичный» – во многих абзацах является уже речевой ошибкой. Десятки раз диссертант путает дефис и тире, что сильно бросается в глаза.

Рецензента поразило: «в металлическом Si» – когда это кремний успел стать металлом? Ещё с уроков химии известно, что это неметалл.

Зачем было определять содержание Tb (тербия), если его содержание во всех изученных диссертантом зернах циркона ниже предела его обнаружения? То же самое и по пробе циркона из Шарташского массива – в таблице 4.3.1 приводятся содержания Tb, Dy и Ho на уровне 0,01 мас.%, что в 14 (!) раз меньше их предела обнаружения, полученных самим Д.А. Замятиным (стр. 39-40).

В примечании к таблице 2.1.2 диссертант забыл обозначить колонки 7 и 8. В рукописи **очень много описок** и недоработок.

12. Угнетает отсутствие ссылок на широко известные работы (приведу лишь несколько):

диссертация Geisler T. (Гамбург, 1999) посвящена химическому датированию циркона с подробным описанием методических особенностей;

диссертация Váczi T. (Вена, 2009) «Mineralogical studies on zircon» также описывает радиационные повреждения, рамановскую спектроскопию, спектроскопические методики по исследованию циркона – даже содержание диссертационной работы Замятина Д.А. схоже с этой рукописью;

диссертация Петрова Д.Б. (Москва, 2007) по теме «Рентгеноспектральное определение тория, урана и свинца в акцессорных минералах» под руководством ведущего специалиста РСМА Романенко И.М.;

статья Королюка В.Н. и Нигматулиной Е.Н. (2013) Регистрация *Mα*-линии свинца в фосфатах редких земель на микроанализаторе JEOL JXA-8100;

статья Куликовой И.М. и Набелкина О.А. Рентгеноспектральный анализ минералов, содержащих редкоземельные элементы (2014), а также методическое пособие Куликовой И.М. (Москва, 1995) «Микрозондовый анализ содержания **кислорода** в различных минералах»;

работа Кононковой Н.Н., Куликовой И.М., Сорохтиной Н.В. (2014) Определение Th, U и REE в редкометалльных минералах с варьирующимися содержаниями компонентов методом РСМА.

Также «забыты» многочисленные работы ведущих специалистов России в области РСМА по данной тематике: Лаврентьева Ю.Г., Королюка В.Н., Карманова Н.С. (ИГМ СО РАН), Романенко И.М., Вирюс А.А. (ИЭМ РАН, более 10 лет успешно датируют цирконы методом химического датирования), Филиппова М.Н. (ИОНХ РАН), Борисовского С.Е. (ИГЕМ РАН). Также не упомянута дипломная работа Мустафиной Альбины (2012) по теме: «Электронно-зондовый микроанализ состава и химическое датирование метамиктных цирконов», которую она писала в той же лаборатории, на том же приборе, что и диссертант…

13. К сожалению, в рукописи Д.А. Замятина ужасающей выглядит ловкая «Статистическая обработка полученных данных…» (стр. 117 и рис. 4.3.3), которая уменьшает значение погрешности возраста с ±22 до ±3 млн лет, т.е. погрешность сопоставима с изотопными исследованиями? Напомню, что погрешность РСМА (относительный метод анализа, не абсолютный) составляет 3 отн.%, погрешность определения содержания Pb, приведенная диссертантом, 2,8 отн.% (+ погрешности определения содержания U и Th), так почему же погрешность возраста составляет 1 отн.%? Здесь же, значение возраста по уранините 317±2 млн лет, т.е. погрешность менее 1 отн. %? Аналитики-изотописты или позавидуют диссертанту, или посмеются над такими данными химического датирования, что убедит их в провале данного метода.

Таким образом, в рукопись нужно внести множество правок, а самому диссертанту повысить уровень знаний по аналитической химии. Представленную рукопись нужно сильно дорабатывать, провести литературный обзор множества работ по химическому датированию циркона, и определению «лёгких» элементов O и F. **Главный минус** всей диссертационной работы – **неправильные значения интенсивности спектральных наложений**, что ставит **под сомнение** всю **методику** химического датирования **диссертанта**. На данный момент Д.А. Замятин **не заслуживает** присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Хиллер Вера Витальевна
Кандидат геолого-минералогических наук (25.00.05)
Старший научный сотрудник лаб. региональной геологии и геотектоники ФГБУН Института геологии и геохимии УрО РАН (ИГГ УрО РАН), член комиссии по рентгеновским методам анализа при Научном совете по аналитической химии РАН.
Адрес: 620016 г. Екатеринбург ул. Академика Вонсовского, 15
Адрес электронной почты: hilvervit@mail.ru
Рабочий телефон: +7 (908)-917-42-31

Я, Хиллер Вера Витальевна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д999.081.03 и их дальнейшую обработку.

25 сентября 2017 г.

Место печати Подпись

Подпись с.н.с. Хиллер В.В. заверяю:

Подпись Хиллер В.В.
Зав. общим отделом