

ОТЗЫВ

на диссертацию Ивановой Марины Александровны
«Первое твердое вещество, образованное в Солнечной системе»,
представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук
по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

Диссертация Марины Александровны Ивановой посвящена проблемам генезиса, морфологии, минералогии и геохронологии преобразования CAIs (Ca-Al-тугоплавкие включения) в углистых хондритах CV3 и CH-CB, которые являются первыми конденсатами в остывающем газопылевом диске на самой ранней стадии эволюции Солнечной системы.

В диссертации обобщены результаты работ по углистым хондритам, выполненные автором за последний 20-летний период и представленные более чем в 25 научных публикациях, большинство из которых были опубликованы в рецензируемых журналах 1-2 квартиля. Все эти эксклюзивные данные по CAIs свидетельствуют об очень значительном вкладе Марины Александровны в российскую и мировую метеоритику и космохимию, а представление исследований на многочисленных научных конференциях по метеоритике говорят о высшем уровне апробации результатов работ, представленных в диссертации.

Основными целями выполненной работы явились реконструкция и геохронология процессов преобразования вещества протопланетного диска в CAIs и хондрах и их последующих изменений на родительских астероидах, выявление механизмов, ответственных за химическое и изотопное фракционирование малоизученных типов вещества на самых ранних стадиях образования и обнаружение генетических связей между типами первичного вещества.

Актуальность работы и ее научная новизна, задачи исследований, личный вклад соискателя и защищаемые положения не вызывают никаких сомнений и возражений. Все аналитические данные были получены с использованием новейшего оборудования и сделаны на очень высоком уровне. Впервые был рассчитан возраст образования Солнечной системы ^{207}Pb - ^{206}Pb методом на основании надежно определенных значений $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношений, полученных для каждого отдельного CAI CV хондритов, построена хронологическая последовательность образования тугоплавких включений и хондр, подтвержден временной интервал их образования и впервые оценено время преобразования минералов аккреционных кайм вокруг тугоплавких включений под действием водных флюидов или метасоматоза на родительских астероидах. Были детально изучены новые типы CAIs и их минералогия. В процессе исследований были идентифицированы и зарегистрированы две новые минеральные фазы: дмитрийивановит CaAl_2O_4 и рубинит $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Несмотря на супервысокий уровень представленной диссертации, у рецензента есть несколько вопросов, замечаний и комментариев по тексту диссертации и автореферата. В основном, они относятся к общей минералогии, минералогии CAIs и химизму конкретных минералов и интерпретации их составов.

Везде по тексту.

Диссертант использует название «гибонит» для фазы $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Это не очень корректно, поскольку это не немецкий термин, и во всех русских минералогических справочниках (включая последний - Кривовичев, 2021) используется «хибонит» (реже ибонит). Да, это неблагозвучно по-русски, но что делать.....

Как все-таки правильно писать дмитривановит или дмитрийивановит? У Кривовичева (2021) и на русских минералогических сайтах приводится второй вариант.

Стр. 24-25 (диссертация). «Как правило, во внешней кайме Варк-Ловеринга встречается Al,Ti-диопсид. Высоко-титанистый и высоко-глиноземистый пироксен, названный фассаитом, может находиться как в центральной, так и в периферийной части включений и характеризоваться зональностью состава по Al и Ti.»

К сожалению, не всегда понятно какой состав имеет клинопироксен.

Стр. 48. «Природные и синтетические кристаллические минералы использовались как в качестве калибровочных стандартов, так и в качестве неизвестных минералов, которые анализировались в начале и в конце каждого цикла измерений.»

Не совсем понятна фраза.

Стр. 49. «Кристаллографическая структура неизвестного алюмината кальция была определена *in situ* с помощью системы ThermoNoran PhaseID EBSD, »

Это дано в описании метода. К сожалению, только в конце диссертации выясняется, что неизвестный Ca-алюминат – это дмитрийивановит.

Стр. 146. «Наилучшая эмпирическая формула оксида-1: $[(\text{Sc}_{0,66}\text{Ti}^{4+}_{0,41}\text{Ca}_{0,39}\text{Y}_{0,52}\text{V}^{3+}_{0,01})_{1,99}(\text{Zr,Hf})_3]_{4,99}\text{O}_9$. Подобная фаза была ранее описана в работе (Noonan et al., 1977) в тугоплавком включении 1105-42 углистого хондрита Ornans (CO3). Возможно, что эта минеральная фаза близка по составу кальциртиту $\text{CaZr}_3\text{TiO}_9$, обогащенного Y (Xiong et al., 2020)».

Начиная с 1990-х годов, формула кальциртита рассматривается MMA как $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ (смотри ссылки ниже), и в связи с этим, формулу Ca-Zr-оксида-1, по-видимому, нужно приводить в следующем виде, $\text{CaScZr}_5\text{TiYO}_{16}$.

Rastsvetaeva, R.K., Pushcharovskii, D.Y., Spiridonov, E.M., Gekimyants, V.M. (1995) Crystal structure of ordered calzirtite $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$. Crystallography Reports: 40: 746-748.

Callegari, A., Mazzi, F., Ungaretti, P. (1997) The crystal structure of orthorhombic calzirtite from Val Malenco (Italy). Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte: 1997: 467-480.

Bulakh, A.G., Nesterov, A.R., Anastasenko, G.F., Anisimov, I.S. (1999) Crystal morphology and intergrowths of calzirtite $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{TiO}_{16}$, zirkelite $(\text{Ti,Ca,Zr})\text{O}_{2-x}$, zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ in phoscorites and carbonatites of the Kola Peninsula (Russia). Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte: 1999: 11-20.

Holtstam, D., Bindi, L. (2022): Crystal structure and composition of hiärneite, $\text{Ca}_2\text{Zr}_4\text{Mn}^{3+}\text{SbTiO}_{16}$, and constitution of the calzirtite group. Mineralogical Magazine: 86 (2): 314-318/

Стр. 152. Таблица 12, включение 33Е.

Возможно ошибка для состава шпинели, поскольку высокие значения даны для MgO и CaO.

Стр. 153. Рис. 54.

Для верхнего треугольника не совсем понятен принцип разделения элементов по миналам, поскольку Ti присутствует в двух углах треугольника. Для нижнего графика не ясна доля тетраэдрического Al и доля Ti^{3+} .

Стр. 157.

«Пироксены в центральной части 33E-1 содержат > 33 мол.% CaScAlSiO_6 и, следовательно, относятся к девиситу (Ma and Rossman, 2009a), а пироксены в кайме WL представлены Zr-, Sc- Al-диопсидом (табл. 14; рис. 59). Содержание TiO_2 (4.7-10.7 мас.%) и Sc_2O_3 (2.8-11.1 мас.%) в девисите аналогично содержанию этих оксидов в пироксенах UR CAIs E101.1, HIB-11 и OSCAR (Simon et al., 1991; El Goresy et al., 2002).»

К сожалению, нигде не приводится расчет этих клинопироксенов по миналам (он отсутствует в таблице 14). В случае доминирования одного из миналов относительно легко охарактеризовать эти сложные Ca-клинопироксены. Но как быть с термином «Zr-Sc-Al-диопсидом», что это действительно диопсид или более сложный минал, судя по низким концентрациям SiO_2 и высоким Al_2O_3 ? По-видимому, характеристика всех клинопироксенов по минальному составу способствовала бы более ясному пониманию их специфики. Следует отметить, что расчет пироксенов по миналам – это дело неблагодарное и очень трудоемкое из-за обилия минералов в семействе. Поскольку все исследованные клинопироксены являются кальциевыми и низкожелезистыми, то диссертант могла бы попытаться привести их составы в пределах шести-семи Ca-миналов: диопсид $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, кушироит $\text{CaAl}(\text{AlSiO}_6)$, гроссманит $\text{CaTi}^{3+}(\text{AlSiO}_6)$, девисит $\text{CaSc}^{3+}(\text{AlSiO}_6)$, гипотетические фассаит $\text{CaMg}_{0.5}\text{Ti}^{4+}_{0.5}(\text{AlSiO}_6)$, $\text{CaTi}^{4+}_{0.5}\text{M}^{3+}_{0.5}(\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_6)$ и $\text{CaZr}^{4+}_{0.5}\text{M}^{3+}_{0.5}(\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_6)$, где $\text{M}^{3+}=\text{Al}$, Ti^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} .

Стр. 209.

«Дополнительная фаза, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$ (майенит), была получена экспериментально только в присутствии воды, и его хлор-содержащий аналог был найден в CAIs CV3 хондритов (Ma et al., 2010).»

Хлормайенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_4\text{Cl}_2]$ (изначально блеарлеит, название дискредитировано) был обнаружен в этом метеорите. Собственно майенит пока не обнаружен в природе, поскольку в силу структурных особенностей он нестабилен и достаточно быстро деградирует в гидратированные разновидности.

В целом, приведенные замечания малозначительны и не имеют большого влияния на общую линию диссертации. Текст автореферата соответствует основному содержанию диссертации работы. Работа выполнена на очень высоком уровне. Диссертация «Первое твердое вещество, образованное в Солнечной системе» соответствует всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Иванова Марина Александровна, безоговорочно заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Старший научный сотрудник,

Кандидат геолого-минералогических наук,

Лаборатория термобарогеохимии,

Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С.Соболева

Шарыгин Виктор Викторович



ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИПОВА Е.Е.
16.08.2022 г.