

**ОТЗЫВ официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук**

**Дугушкиной Ксении Анатольевны**

**на тему: «Включения и ксенолиты в обыкновенных и углистых хондритах»**

**по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография, геохимия,**

**геохимические методы поисков полезных ископаемых»**

Прочитав работу соискателя, в который раз удивляешься, на сколько разнообразными бывают компоненты метеоритов и, особенно, хондритов, не говоря уже о брекчиях. Даже самый обыкновенный равновесный хондрит может содержать самые необыкновенные включения и класты, нужно только их обнаружить! Как говорил профессор Геро Курат: «Нет «обыкновенных» хондритов, если даже они и совсем «обыкновенные» (в кавычках), то все равно обычно содержат что-то интересное внутри». Это почти дословный перевод его высказывания. Представленная работа наилучшим образом соответствует такому впечатлению и наблюдениям многих специалистов, работающих в области метеоритики.

Все вновь найденные фрагменты и включения в метеоритах содержат в большинстве случаев новую и очень важную научную информацию о небулярных процессах, аккреции, эволюции вещества в недрах планет, спутников и астероидов, импактных событиях и процессы космического выветривания. В связи с этим представленная работа, в которой как раз изучаются включения и ксенолиты в обыкновенных хондритах является такой актуальной.

Выводы, сформулированные в настоящей работе, вполне обоснованы и достаточно аргументированы. Их достоверность проверена возможными сравнениями с современными данными по аналогичным объектам, изученным в ведущих лабораториях мира, и новые полученные данные неоднократно обсуждались на конференциях и были опубликованы в рецензируемых научных журналах соискателем. В работе использованы самые передовые методы исследования и методики такие, как рамановская спектроскопия, дифракция

обратно-рассеянных электронов и масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы с применением лазерной абляции. Новизну работы характеризуют впервые проведенные исследования 1) богатых форстеритом включений методом дифракции обратно-рассеянных электронов, 2) уникального ксенолита из метеорита Челябинск, сложенного колосниковыми хондрами и не содержащие мезостазиа, 3) редких компонентов метеорита Северный Колчим, и впервые проведена соискателем классификация новых хондритов. Также, впервые получены данные о локальной кристаллической ориентировке минералов в богатых SiO<sub>2</sub> компонентах (SRC) хондритов Северный Колчим и Shinejinst. Обращает внимание большой объем аналитических данных, полученных соискателем. Список изученной литературы внушительный, включает 362 наименования.

Результаты этих исследований, несомненно, вносят значительный вклад в научные знания процессов формирования хондритового вещества. Однако к работе есть замечания и вопросы, а также отмечаются некоторые утверждения спорного характера. Портит впечатление большое количество мелких ошибок в изложении и стилистике, ошибки, опечатки и отсутствие согласования в некоторых предложениях. Эти мелкие замечания отправлены соискателю в виде отдельного файла, а в отзыве хотелось бы сконцентрироваться на наиболее существенных моментах и вопросах общепринятой терминологии. Комментарии оппонента к текстам соискателя выделены курсивом для удобства чтения и перечислены ниже:

стр. 4. *В тексте диссертации и автореферате лучше использовать термин «несгруппированные» (ungrouped) метеориты вместо «неклассифицированные», так как исследователи пытались их классифицировать, но они не могут быть отнесены по своим характеристикам ни к одной известной группе, поэтому в международном номенклатурном комитете используется термин – «несгруппированные».*

стр. 5. Соискатель пишет: «В неравновесных хондритах повсеместно встречаются ксенолиты....» *Ксенолиты встречаются не только в неравновесных, но и в*

*равновесных хондритах.*

На стр. 6. «клиноэнстатитовая кайма.....имеет реакционную природу и сформировалась в результате взаимодействия с небулярным веществом в протопланетном диске». *С каким веществом имеется в виду, есть газ, пыль?....*

Стр. 13. «По структурным особенностям хондры классифицируются на порфиновые (POP, PO, PP) и непорфиновые (колосниковые оливиновые (VO), радиально-лучистые (RP), скрытокристаллические (CC) типы». *К непорфириновым хондрам также относятся зернистые хондры, сложенные оливином, пироксеном или оливином и пироксеном, но не содержащие мезостазиса. Аббревиатура (G, grained)*

Стр 13. Автор пишет: «В настоящее время нет единой точки зрения относительно механизма формирования хондр. Преобладающим мнением является их образование в результате быстрого застывания капель расплава в протосолнечной небуле, однако механизм появления капель в достаточно холодном газово-пылевом облаке неясен». *Здесь надо было бы пояснить, какие вообще могут существовать источники нагрева в газово-пылевом облаке для образования капель расплава. Хондры могли образовываться не только в холодном газо-пылевом облаке, смотря, на сколько близко к Солнцу они формировались.*

На стр 14 соискатель пишет: «Примером таких обособлений являются хромит плагиоклазовые скопления (chromite-plagioclase assemblages)». *Здесь нужно привести ссылки на исследования и описания этих объектов. Много было сделано нашими исследователями (Krot, Ivanova and Wasson, 1993; Ivanova and Krot, 1994), работы которых вообще не приводятся в диссертации. Кандидатская диссертация оппонента была по теме: «Хромитовые объекты в обыкновенных хондритах», в которой подробнейшим образом изучены хромитовые хондры и*

включения во всей коллекции метеоритов РАН. <https://earthpapers.net/hromitovye-obekty-v-obyknovennyh-hondritah>.

На стр. 16 написано «Минеральный состав CAIs довольно разнообразный, он представлен первичными и вторичными минералами. К основным, наиболее часто встречающимся первичным минералам относятся – мелилит, шпинель, кальциевый пироксен, анортит и форстерит. К вторичным минералам относятся нефелин, содалит, волластонит, геденбергит, грассуляр андрадит, кальцит, точилинит и другие». *Первичные и вторичные минералы – это в каком процессе? Анортит, например, может быть, как первичным, так и вторичным минералом. Здесь нужно внести ясность. Первичные минералы CAIs – это те, которые образуются первыми непосредственно при формировании CAIs, например, при конденсации, при кристаллизации расплава, или при перекристаллизации в твердом состоянии. Вторичными фазами являются такие минералы, которые образуются в результате замещения при реакциях с газом или расплавом, обычно по краям первичной фазы. Например, в тонкозернистых нерасплавленных мелилитовых включениях (тип FTA) встречается замещение анортитом и кальциевым пироксеном, но в то же время во включениях, которые однозначно кристаллизуются из капель расплава (в CAIs типа B), анортит и кальциевый пироксен являются первичными фазами (MacPherson, 2014). Нефелин – однозначно вторичная фаза в CAIs.*

На стр. 19 автор пишет: «В UR CAIs минералы имеют обедненный  $^{16}\text{O}$  изотопный состав кислорода (Ivanova et al., 2012; MacPherson, 2014)». *Здесь допущена неточность. В UR CAIs именно ультратугоплавкие минералы Zr, Y, Sc имеют обедненный  $^{16}\text{O}$  изотопный состав кислорода (Ivanova et al., 2012; MacPherson, 2014), и не во всех UR CAIs, а другие минералы могут быть обогащены  $^{16}\text{O}$ . Шпинель, например, всегда обогащена  $^{16}\text{O}$  даже в ультратугоплавких включениях.*

Стр 24. «...зерна тугоплавкого форстерита обогащены изотопом кислорода  $^{16}\text{O}$ , и являются **твердыми** предшественниками железомagneзиальных хондр (Libourel et al., 2006; Krot et. al., 2018 и др.). Слово «твердыми» неудачно использовано для изложения. В каком смысле оно применяется? Имеется в виду действительными предшественниками или они являются неожидкими, и негазовыми? И форстерит всегда тугоплавкий минерал, легкоплавкого не бывает.

Стр. 30. Речь идет о металлических нодулях: «Также отмечались находки подобных нодулей в обыкновенных (Scott 1982a; Greeley et al., 2017; Ray et al., 2017; и др.) и углистых хондритах (Rubin, 1993; Ivanov et al., 1996; Zolensky et al., 1996, 2003a; Иванов, 2003; Krot et al., 2005c; и др.)». Не вполне корректно приведены ссылки на работы Ivanov et al., 1996; Zolensky et al., 1996, 2003a; Иванов, 2003. Там речь идет о кластах энстатитового хондрита и щелочной породы в микробрекчии Кайдун, и описанные в этих работах металлические нодули не имеют отношения к основному веществу углистого хондрита-хозяина.

Стр. 37. Прекурсоры. Слово «прекурсоры» лучше все-таки заменить словом предшественники.

Стр. 40. Таблица 2.1 (продолжение). В таблице упомянута брекчия Кайдун. В ней перечислены не все класты и не все даны ссылки. На сегодняшний день, в этой брекчии обнаружены и щелочные породы, и обыкновенные хондриты, и даже R хондриты. Если уж эта микробрекчия упоминается в работе, следовало бы более точно ее охарактеризовать и дать соответствующие ссылки.

На стр. 40 упоминается работа (Zolensky et al., 2009) для классификации ксенолитов. Из этого изложения неясно, для какого типа хондритов описываются ксенолиты, для какого-то определенного типа или дается их общая характеристика, в целом.

Стр. 42. Соискатель пишет «углеродистых и обычных хондритов (Kracher et al., 1985; Scott et al., 1982b)». *Нет углеродистых и обычных хондритов, есть углистые и обыкновенные хондриты.*

На стр. 44 соискатель упоминает о хромит-плагиоклазовые скопления. *На самом деле это не скопления, а хромитовые включения и хондры или просто хромитовые объекты (см. Krot et al., 1993; Ivanova and Krot, 1994).*

Стр. 44. И далее : «В ударно-измененных обыкновенных хондритах часто встречаются хромит-плагиоклазовые скопления - chromite-plagioclase assemblages (Ramdohr, 1963, 1967; Rubin, 2003; Walker et al., 2016; Litasov et al., 2019). *Здесь уместо бы было упомянуть работы Krot, Ivanova and Wasson (1993) The origin of chromitic chondrules and the volatility of Cr under a range of nebular conditions. Earth Planet. Sci. Letters, no. 119, 569-584, и Ivanova M.A., Krot A.N. (1994) Chromite chondrules and inclusions in ordinary chondrites. Geochemistry International, 31(12), 19-35. или Иванова М.А., Крот А.Н. 1994. Хромитовые хондры и включения в обыкновенных хондритах. Геохимия, 5, 642-659. в которых очень подробно описываются хромитовые объекты в обыкновенных хондритах. Хромитовые объекты встречаются во всех обыкновенных хондритах, ударных и неударных, разных петрологических типов, но больше всего они встречаются в Н-хондритах. Кроме плагиоклазового стекла они содержат еще и фосфаты (мерриллит, апатит). Есть такой наш метеорит, Рагули (НЗ.8), где больше всего найдено хромитовых хондр и включений. Он имеет ударную стадию S2 и неравновесный. А Rubin (2003) в своей работе изучил только хондриты высокого петрологического типа (5 и 6) и высоких ударных стадий (S3-S6), и Chr-включения там непервичные, очень измененные. В неравновесных хондритах он просто их не исследовал.*

Стр. 47-49. Методы исследования. *При описании методов исследования, например, электронно-зондового анализа (EPMA), не были указаны очень важные характеристики, с помощью которых трудно оценивать качество полученных*

*количественных анализов. Не были указаны стандарты, которые использовались для анализа содержания оксидов элементов и элементов в анализируемых минералах, (их обычно всегда перечисляют), пределы обнаружения, ускоряющее напряжение, ток, размер пучка электронов и скорость счета. Эти параметры являются важными, поскольку электронно-зондовый микроанализ – самый основной, и считается после сканирующей электронной микроскопии следующим важным этапом анализа вещества. Анализ дифракции обратно-рассеянных электронов также описан довольно скупо. Пределы обнаружения для микроэлементов, полученных с помощью метода LA-ICP-MS также нигде не приводятся.*

Стр. 51. Соискатель пишет, что изученные включения сложены крайне низкожелезистым форстеритом и дает разброс по железистости ( $f$  0.002-0.2) (таблица А.3). Однако железистость 0.2 – это уже не низкожелезистый оливин, а обычный оливин состава  $H$  хондритов. Вероятно, здесь опечатка, и, судя по данным из Таблицы А.3, разброс по железистости должен составлять 0.002-0.02.

И далее на стр. 51 отмечается, что содержания Mn и Cr в этих зернах (форстерита) меньше пределов обнаружения. Пределы обнаружения не приводятся в диссертации.

Таблица А-3. В Таблице А-3 непонятно, каким методом проанализированы минералы. Если представлены микронзондовые анализы, то анализы клинопироксен и ортопироксен в обыкновенных хондритах будут выглядеть по-другому. Если это результаты EDS-анализа, то тогда надо было это указать. Также из таблицы неясно, это средние анализы по зерну или отдельные представительные в точках? Если средние, то не показан нигде разброс, дисперсия значений. Сколько точек анализировалось для каждого минерала?

Стр. 51. В анализе химического состава лучше характеризовать минералы с помощью известных составляющих: для оливина  $Fa$  (фаялитовая составляющая или  $Fo$  (форстеритовая составляющая), в расчете которых присутствует содержание  $MnO$ . Особенно это важно для оливинов обыкновенных хондритов, так как они содержат  $MnO$ . Для пироксенов также следовало бы в таблице представить минералы –  $Wo$  (волластонит),  $En$  (энстатит), и  $Fs$  (ферросилит). Исходя из этих составов можно легко установить, к какому типу относится пироксен (хотя и без структурных особенностей). Из представленных таблиц, к сожалению, это не видно.

Стр. 55. На рисунке 3-5 показана спайдер-диаграмма. В распределении элементов везде наблюдается  $Sc$  пик. Какова, по мнению соискателя, природа этого пика?

Стр. 58. «Центральная часть зерен сложена форстеритом  $f$  0.01,  $CaO$  0. мас.%, периферия более железистая». Здесь не сообщается, сколько  $CaO$  содержалось (потеряна цифра) и насколько более железистая периферия.

Стр. 58. «Составы минералов слагающих хондру (RCh-04 из Allende) представлены в таблице А.5. Средний состав форстерита:  $SiO_2$   $41.9 \pm 0.1\%$ ,  $TiO_2$   $0.2 \pm 0.1\%$ ,  $Al_2O_3$   $0.6 \pm 0.4\%$ ,  $Cr_2O_3$   $0.3 \pm 0.1\%$ ,  $FeO$   $1.8 \pm 0.5\%$ ,  $MgO$   $54.9 \pm 0.6\%$ ,  $CaO$   $0.3 \pm 0.03\%$  ( $N=3$ )». Не указано содержание  $MnO$ , его там нет или оно ниже предела обнаружения? Это не обсуждается.

На стр. 66. делается «...однозначный вывод, что данная кайма сформировалась в результате замещения форстерита клиноэнстатитом в результате реакционного взаимодействия с внешней средой (вероятно, небулярным газом). Возникает вопрос, а почему реакционная кайма не могла возникнуть в результате взаимодействия с остаточным расплавом, а не с газом?



Стр. 70. Средний состав хромита из матрицы по данным ЭДС анализа: SiO<sub>2</sub> 0.7%, TiO<sub>2</sub> 2.2%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.8%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55.8%, FeO 29.9%, MgO 3.8%, MnO 0.7% (N=5). *Если приводится средний состав, то следует привести и разброс значений, чтобы увидеть насколько однороден состав хромита.*

Стр. 72. Таблица. 4.1. Состав минералов (мас.%) богатых SiO<sub>2</sub> компонентов (SRC) из метеорита Shinejinst. *Следует уточнить, какой состав, поэтому в заголовке таблицы лучше писать «представительные составы минералов.....», чтобы не было вопросом, а сколько точек было проанализировано по каждому зерну, например. И, опять же, неизвестны пределы обнаружения, поэтому «н.о.» в таблице не очень информативно.*

Стр. 76. Таблица 4.2. *Требуется указать пределы обнаружения.*

Стр. 80. «Как отмечали многие исследователи (Brigham et al., 1986; Petaev et al., 1998; Metzler et al., 2011; Yamaguchi et al., 2019; и др.), валовый состав хондр, в которых найдены полиморфные модификации SiO<sub>2</sub>, свидетельствует о невозможности кристаллизации в них минералов кремнезема». *Это хорошо бы было показать на фазовой диаграмме SiO<sub>2</sub>-MgO, если нанести полученные валовые составы SiO<sub>2</sub>-хондр, и сразу было бы видно, что при данных составах кристобалит и клиноэнстатит получить невозможно или возможно.*

Стр. 84. Таблица 5.1. *В Таблице 5.1 валовый состав ксенолита представлен в элементах, а не в окислах, по сравнению с предыдущими таблицами валового состава хондр и включений, и не приводятся единицы измерения. Опять же, нет информации о пределах обнаружения элементов.*

Стр. 87. «Близкий состав слагающих ксенолит минералов (оливин, хромит, апатит) и минералов вмещающего метеорита Челябинск свидетельствует об уравнивании состава минералов в ходе метаморфизма в недрах родительского

тела метеорита Челябинск». *В результате какого процесса происходит уравнивание составов минералов при метаморфизме?*

Стр. 89. Наличие ламелей хромита в зернах оливина, вероятно, указывает на изначально более высокие содержания железа и хрома в последнем. Распад твердого раствора на оливин и хромит мог произойти в ходе метаморфизма в родительском теле метеорита Челябинск. *Интересно, как думает соискатель об источнике хрома в хондрах, в которых образуются хромитовые ламели?*

Стр. 90. «Вероятно, кайма сформировалась при взаимодействии ксенолит - небулярный газ». *А могла бы эта кайма образоваться при реакции с ударным расплавом? Если да, то почему не рассматривается такой вариант как альтернативное предположение?*

Стр. 94. «В низкокальциевом пироксене наблюдается аналогичная картина с отсутствием минерального равновесия по вариациям железистости ( $f$  0.03-0.17)». *Обычно оливин и пироксен в хондритах характеризуют не железистостью, а содержанием фаялитовой (или форстеритовой,  $Fa$  или  $Fo$ ) и ферросилитовой ( $Fs$ ) составляющей, соответственно. В анализах пироксена, особенно в таблице 6.1, отмечается заметное содержание  $MnO$ , которое обычно учитывается в расчетах  $Fs$ . При сравнительной характеристике данных это может иметь значение. Нет пределов обнаружения для  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ .*

Стр. 94. «Вариации содержания железа в оливине оценены при помощи процентного среднего отклонения (Percent Mean Deviation, или PMD) (Dodd et al., 1967)». *Обращаю внимание, что сейчас международный номенклатурный комитет для характеристики подтипов неравновесных обыкновенных хондритов использует формулу для расчета среднего отклонения  $Fa$  не по Dodd et al., 1967, а по книге Hutchison "METEORITES: A petrologic, chemical and isotopic synthesis" 2004.*

Стр. 95. Таблица 6.2. Состав металла и троилита (мас.%) в хондрите Северный Колчим. *Хорошо бы для полной характеристики добавить в анализ Cr, P и Si. И непонятно, каким методом был сделан анализ. Нет пределов обнаружения.*

Стр. 101 и 110. «Учитывая присутствие в Северном Колчине класта, не отличающегося от него по составу, но отличающегося по степени метаморфизма (петрологическому типу), данный метеорит может быть также дополнительно классифицирован как геномиктовая брекчия (Genomict breccia) по классификации (Bischoff et al., 2006)». *А если учесть находку Назарова и др. (1983)- класта полевошпатового ахондрита в составе Северного Колчима, отличающегося по составу и происхождению от хондрита-хозяина, - то тогда Северный Колчим нельзя характеризовать как геномиктовая брекчия, а является полимиктовой.*

Стр. 102. Таблица 6.5. *Не указаны единицы измерения, и пределы обнаружения.*

Стр. 102. «Отличительной чертой энстатита из высокомагнезиальных хондр по сравнению с энстатитом из богатых форстеритом включений (Глава 3) является присутствие в нем примеси MnO выше пределов обнаружения электронно-зондового микроанализатора 0.12-0.41мас.%». *Без указанных пределов обнаружения сравнивать невозможно.*

Стр. 103. «В низкожелезистом оливине из высокомагнезиальных хондр в отличие от оливина из богатых форстеритом включений наблюдается присутствие примеси MnO 0.36-0.41 мас. %.» *Обычно содержание MnO коррелирует с железистостью оливина. Следовало бы показать это на корреляционных графиках. И вместо «**В низкожелезистом оливине из высокомагнезиальных хондр**» следует написать «в форстерите из.....»*

Стр. 103. Таблица 6.6. *Те же замечания, что и к другим таблицам.*

Стр. 106. «Хондра AlCh-01 по валовому составу соответствует CAIs Типа В (по MacPherson at al., 2005), скорее всего является переплавленным CAI». Данное утверждение неверно, так как CAIs типа В не содержат такого высокого содержания  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Cr_2O_3$  и  $FeO$ , но содержат гораздо больше  $CaO$ !. На диаграмме-треугольнике валовых составов CAIs эта хондра располагается далеко от области составов CAIs типа В (MacPherson, 2014; Иванова 2016). Полученные соискателем валовые составы богатых Al-хондр нужно было нанести на диаграмму составов CAIs (например,  $Ca_2SiO_4$ - $Al_2O_3$ - $Mg_2SiO_4$ ) и проверить.

Стр. 107. Таблица 6.8. Пределы обнаружения не показаны.

Стр. 110. «В метеорите Северный Колчим были установлены богатые форстеритом включения. Находки данных включений в обыкновенных хондритах крайне редки. Показано их сходство с богатыми форстеритом включениями, ранее описанными в углистых хондритах». Следовало бы отметить отличие форстеритовых включения в обыкновенных хондритах от форстеритовых включений в углистых хондритах, особенно по содержаниям  $MnO$  и иногда  $Cr_2O_3$  в оливине.

Вместе с тем, указанные замечания не уменьшают значимости диссертационного исследования и являются, в основном, рекомендациями для будущей научной работы соискателя с надеждой, что они все будут учтены. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография, геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (по геолого-минералогическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также

оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Дугушкина Ксения Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография, геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Официальный оппонент:

доктор геолого-минералогических наук,

старший научный сотрудник лаборатории метеоритики

и космохимии ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции

Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской

Академии Наук (ГЕОХИ РАН)

Иванова Марина Александровна

21.02.2023

тел.: 7(903)515-9131, e-mail: meteorite2000@mail.ru

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук защищена оппонентом в 1999 г. по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Диссертация на соискание ученой степени доктора геол.-мин. наук защищена по той же специальности 28.09.2022.

119991, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

г. Москва, ул. Косыгина, д. 19,

Лаборатория метеоритики и космохимии

Тел.: +7-495-939-7071; e-mail: meteorite2000@mail.ru