

ОТЗЫВ

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

Циркон - уникальный минерал, являющийся не только прекрасным геохронометром, но и минералом-контейнером, устойчивым в широком диапазоне температур и давлений в метаморфических, магматических и осадочных породах. Исследования, проводимые на протяжении последних десятилетий в ряде мировых научных центров, позволили в целом определить его применимость для датирования различных геологических событий.

Актуальность темы диссертации Д.А. Замятина обусловлена необходимостью изучения внутреннего строения и замкнутости U-Th-Pb системы циркона на субмикронном уровне. Значимость представленной работы определяется обоснованием и апробацией новых комплексных методик, позволяющих идентифицировать следы вторичных преобразований циркона. Эти методики являются важным вкладом в усовершенствовании «цирконометрии».

Рассматриваемая диссертация объемом 188 страниц включает введение, 4 главы и заключение, базируется на добротной фактологической основе, полученной с использованием современных методов анализа, хорошо иллюстрирована, содержит обширный список цитированной литературы.

Во введении проводится обоснование актуальности темы диссертации, формулируются цели и задачи исследования, научная новизна, практическое значение и приводятся основные защищаемые положения.

В первой главе кратко изложены литературные данные по кристаллохимии и спектроскопии циркона, включая экспериментальные данные и результаты атомистического моделирования. Выводы, полученные в результате этого, в целом логичного и последовательного, анализа используются в качестве основания для формулировки цели и задач диссертационной работы, а также обосновании актуальности исследования. В качестве замечания к этой главе следует отнести небрежность использования цитированной литературы. Некоторые утверждения, заимствованные из той или иной работы, приводятся как очевидные, хотя таковыми не являлись еще несколько лет назад.

Во второй главе приводится обзор обширного арсенала использованных аналитических методов исследования: рентгеноспектрального анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии, катодолуминесцентной, КР-спектроскопии и фотолюминесцентной микроспектрометрии, JPD-анализа текстуры циркона. В заключении формулируется алгоритм комплексного исследования зерен циркона. Основным

замечанием к этой главе является то, что значительная ее часть во многом повторяется в главе 4, где является более уместной. Вместе с тем, в методической части следовало бы уделить больше внимания альтернативным оценкам содержания воды в кристаллах циркона. Однако в работе определение содержания воды базируется исключительно на результатах определения избыточного кислорода. Данные КР- и ИК спектроскопии не используются в работе. В тексте этот важный момент не комментируется.

Третья глава состоит из нескольких крупных разделов, посвященных атомистическому моделированию нарушений кристаллической структуры циркона. В главе рассмотрены радиационные повреждения, примесные дефекты и твердые растворы. Первый из разделов посвящен методическим основам расчета структуры кристаллов циркона. В других разделах приведены результаты реперных расчетов для кристаллического циркона, коффинита и ксенотима; атомной структуры радиационных дефектов в цирконе; атомной структуры парных гетеровалентных замещений Y^{3+} и P^{5+} .

В результате проведенного атомистического моделирования Д.А. Замятину удалось сделать несколько важных выводов:

1. Определена структура ближнего порядка радиационных дефектов, возникающих при воздействии высокоэнергетических альфа-частиц на решетку циркона, а также рассчитаны значения пороговой энергии смещения кислорода, кремния, и циркония (24.7, 75.7 и 75.6 эВ, соответственно).
2. Определена структура ближнего порядка ксенотимоподобных гетеровалентных замещений (Y^{3+} и P^{5+}), характерных для природных высокопримесных цирконов.
3. Реконструированы средние структурные параметры ближнего порядка в твердых растворах замещения циркон-коффинит $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$. Термодинамические расчеты, проведенные Д.А. Замятиным, предсказывают отсутствие взаимной растворимости циркона и коффинита при нормальных условиях.

Четвертая глава диссертации посвящена анализу локального состава, структурного состояния, свойств и текстуры циркона и других U,Th- содержащих минералов геохронометров. В работе исследованы образцы циркона из кимберлитов трубки «Мир» (Якутия) и карбонатитов северной Австралии; циркона, уранинита, коффинита из гранитных пегматитов Шарташской интрузии (Средний Урал); циркона и монацита из Адуйского массива; гнейсов Талдыкского блока Мугоджар (Казахстан).

Исследованные зерна циркона из кимберлитовой трубки «Мир» характеризуются минимальной степенью метамиктизации. Доказательства этого базируются на комплексе методов, который указан в Главе 2. Д.А. Замятиным предлагается использовать «кимберлитовые» цирконы в качестве первичного стандарта для выполнения калибровок по элементам Zr, Si, O и в качестве вторичного стандарта для проверки правильности определения концентрации Hf. При этом в работе Краснобаева А.А. (Краснобаев 1986), на выводы которой опирается соискатель, в качестве источника циркона в кимберлитах

рассматриваются высокотемпературные перидотиты, а не сами кимберлиты. В качестве замечания к этому разделу можно отметить, что автор не обсуждает типичность такого рода циркона в кимберлитах.

Далее в главе приведены данные изучения циркона из карбонатитов Северной Австралии, возраст которых по данным U-Pb датирования составляет 732 ± 5 млн. лет (Black & Gulson, 1978). В качестве замечания к этому разделу следует указать пренебрежение методами оптической микроскопии и скудность описания исходного фрагмента кристалла. Д.А. Замятин при описании циркона из карбонатитов МТ в начале предложения отмечает, что циркон – ювелирного качества, а в конце предложения этот же циркон становится полупрозрачным. Из текста диссертации не ясно, как соотносятся между собой пространственно однородные участки и участки с ростовой зональностью. Более полное использование этой информации позволило бы автору разобраться с процессами и этапами кристаллизации циркона в карбонатитовых комплексах.

Датирование циркона, уранинита и коффинита, отобранных из гранитных пегматитов Шарташской интрузии, вскрыли целый пласт проблем. Рамановские спектры метамиктизированного циркона оказываются не информативными для проведения количественных оценок степени дефектности, но это не препятствует получению оценок возраста для подобных цирконов. Значения средневзвешенных оценок U-Pb возраста, полученные по ураниниту – первого типа, оказались, по данным соискателя, более древними. Вместе с тем, оценки возраста, полученные для циркона (311 ± 7 млн.лет.) и уранинита (317 ± 5 млн.лет.), перекрываются, поэтому не очень ясно, почему автор указывает на более древние датировки, полученные по ураниниту. Вероятно, дополнительные исследования с отбором циркона и уранинита из одного и того же объекта с учетом их онтогении позволили бы более уверенно говорить о времени кристаллизации этих минералов-геохронометров. Странно, что полученная еще более древняя оценка возраста по коффиниту (321 ± 9 млн.лет.) полностью проигнорирована. Д.А. Замятин не комментирует в тексте диссертации факт того, что по включению получается более древний возраст, чем по минералу-хозяину, тогда как согласно его построениям возможно как «удревнение», так и «омоложение» внутренних зон циркона.

В разделе 4.4 рассматриваются особенности внутреннего строения и химического состава циркона из пегматитовой жилы «Телефонка» Адуйского массива. Д.А. Замятиным отмечаются необычные текстуры в зерне циркона, прекрасно наблюдаемые в отраженном свете, но, к сожалению рецензента, фотографии не приводятся. Соискателем делается весьма спорное утверждение о том, что эта зональность не является ростовой (стр. 122). Вместе с тем, далее в диссертации (стр. 127-128) Дмитрий Александрович рассуждает о природе возникновения подобной зональности и приходит к выводу, что диффузионно-реакционные процессы наряду с сопряженными процессами растворения-осаждения могут приводить к формированию подобного рода текстур. Отсутствие оценок времени

диффузионно-реакционного взаимодействия (а скорость диффузии в твердом теле при 200°С вряд ли будет высокой) затрудняет оценку достоверности данного вывода. В случае, сопряженных процессов растворения и роста, данную текстуру следовало бы рассматривать в качестве ростовой.

Сделанные замечания не могут существенно повлиять на общую положительную оценку диссертационной работы Д.А. Замятина. Практическая значимость работы определяется возможностью использования ее результатов для методических целей химического датирования U, Th-содержащих минералов-геохронометров. Сильными сторонами работы являются широкое привлечение автором результатов атомистического моделирования и использование комплексов современных методов, позволяющих исследовать текстурные особенности минералов-геохронометров на микронном и субмикронном уровне. Основные результаты опубликованы в 13 статьях в рецензируемых журналах, включая 5 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат соответствует содержанию диссертации и содержит все ее основные выводы.

В целом диссертация по научно-методическому уровню, новизне, фундаментальной и прикладной значимости полученных результатов отвечает требованиям «Положения о присуждении ученой степени кандидата наук», а ее автор Д.А. Замятин заслуживает присуждения искомой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Заведующий лабораторией
теоретических и экспериментальных исследований высокобарического
минералообразования

Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН

Профессор РАН

Д.-Г.-М.Н.

15.09.2017 г.



А.В. Корсаков

1. Golovin A. V., Korsakov A. V., Zaitsev A. N. In situ ambient and high-temperature Raman spectroscopic studies of nyerereite (Na, K)₂Ca (CO₃)₂: can hexagonal zemkorite be stable at earth-surface conditions? //J. Raman Spectrosc. – 2015. – V. 46. – Iss. 10. – P. 904-912. Doi:10.1002/jrs.4756
2. Korsakov A. V., Toporski J., Dieing T., Yang J., Zelenovskiy P. S. Internal diamond morphology: Raman imaging of metamorphic diamonds //J. Raman Spectrosc. – 2015. – V. 46. – Iss. 10. – P. 880-888. Doi: 10.1002/jrs.4738
3. Korsakov A. V., Zhimulev E. I., Mikhailenko D. S., Demin S. P., Kozmenko O. A. Graphite pseudomorphs after diamonds: An experimental study of graphite morphology and the role of H₂O in the graphitisation process //Lithos. – 2015. – V. 236-237. – P. 16-26. Doi: 10.1016/j.lithos.2015.08.012
4. Mikhailenko D. S., Korsakov A. V., Zelenovskiy P. S., Golovin A. V. Graphite-diamond relations in mantle rocks: Evidence from an eclogitic xenolith from the Udachnaya kimberlite (Siberian Craton) //Am. Mineral. – 2016. – V. 101. – Iss. 10. – P. 2155-2167. Doi: 10.2138/am-2016-5657
5. Mikhno A. O., Musiyachenko K. A., Shchepetova O. V., Korsakov A. V., Rashchenko, S. V. CO₂-bearing fluid inclusions associated with diamonds in zircon from the UHP Kokchetav gneisses. J. Raman Spectrosc. – 2017. – n/a-n/a. doi: 10.1002/jrs.5139
6. Mikhno A. O., Schmidt U., Korsakov A. V. Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging //Eur. J. Mineral. – 2013. – V. 25. – Iss. 5. – P. 807-816. Doi: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2321
7. Shchepetova O. V., Korsakov A., Mikhailenko D., Zelenovskiy P., Shur V., Ohfuji H. Forbidden mineral assemblage coesite-disordered graphite in diamond-bearing kyanite gneisses (Kokchetav Massif) //J. Raman Spectrosc. n/a-n/a. 10.1002/jrs.5167
8. Stepanov A. S., Hermann J., Korsakov A. V., Rubatto D. Geochemistry of ultrahigh-pressure anatexis: fractionation of elements in the Kokchetav gneisses during melting at diamond-facies conditions //Contrib. Mineral. Petrol. – 2014. – V. 167. – Iss. 5. – P. 1-25.
9. Stepanov A. S., Hermann J., Rubatto D., Korsakov A. V., Danyushevsky L. V. Melting history of an ultrahigh-pressure paragneiss revealed by multiphase solid inclusions in garnet, Kokchetav massif, Kazakhstan //J. Petrol. – 2016. – V. 57. – Iss. 8. – P. 1531-1554. Doi: 10.1093/petrology/egw049
10. Stepanov A. S., Rubatto D., Hermann J., Korsakov A. V. Contrasting P-T paths within the Barchi-Kol UHP terrain (Kokchetav Complex): Implications for subduction and exhumation of continental crust // Am. Mineral. – 2016. – V. 101. – P. 788-807. Doi: 10.2138/am-2016-5454
11. Zhukov V. P., Korsakov A. V. Evolution of host-inclusion systems: a visco-elastic model //J. Metamorph. Geol. – 2015. – V. 33. – Iss. 8. – P. 815-828. Doi: 10.1111/jmg.12149
12. Михно А.О., Корсаков А.В. Карбонатный, силикатный и сульфидный расплавы: гетерогенность минералообразующей среды в породах сверхвысоких давлений Кокчетавского массива // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1-2. – С.110-132. Doi: 10.1016/j.rgg.2015.01.005