

Отзыв

на диссертацию Асавина Алексея Михайловича «Коэффициенты распределения в системе расплав - оливин - кальциевый пироксен и фракционирование редких элементов в щелочных расплавах по экспериментальным и природным данным», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.04 - Петрология и вулканология.

Диссертация включает 5 глав, и ее содержание суммировано в виде пяти защищаемых положений.

Глава 1 - преимущественно обзорная и включает в себя термодинамическое описание коэффициентов распределения редких и малых элементов в равновесии минерал-расплав и современное состояние проблемы, анализ петрохимических характеристик внутриплитного магматизма и некоторые другие вопросы.

На большом материале по геохимии редких элементов в вулканических сериях океанических островов показано, что постоянство Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U и других парных реперных отношений в первичных расплавах не всегда наблюдается. Существуют глобальные геохимические зоны в океанических регионах, отличающиеся по петрохимическим и редкометальным характеристикам. Из выполненного автором обзора опубликованных значений коэффициентов распределения минерал/расплав (Кр) становится ясно, что при постоянстве величин Кр нельзя получить наблюдаемую картину. По этой причине автор диссертации пытается оценить вариации Кр в природных первичных расплавах повышенной щелочности.

С моей точки зрения, литературный обзор слишком поверхностный. Я бы предпочел увидеть здесь не беглое описание 35-летнего исследования коэффициентов распределения, а более детальное изложение достижений, скажем, последних 15-20 лет в области экспериментальных и теоретических исследований проблемы. Я также не думаю, что цитата и формула из работы докомпьютерной эры (Антипин и др., 1984) по поводу различия между равновесными и эффективными коэффициентами распределения могут быть интересны современному читателю. Нам важны именно равновесные коэффициенты распределения и экспериментально полученные зависимости этих величин от интенсивных и экстенсивных параметров. Применить эти коэффициенты для анализа природных, часто неравновесных процессов помогут современные комплексы типа «Комагат», «MELTS» или «Petrolog».

Глава написана эклектично. Наряду с обзорами приведены и результаты собственных исследований: разработка компьютерной системы хранения данных и

анализа информации по распределению редких элементов в щелочных сериях океанических островов, разработка информационной базы данных по геохимии внутриплитного океанического вулканизма, анализ петрохимических характеристик внутриплитного магматизма. Было бы более логичным обзоры и собственные исследования разнести по разным главам диссертации.

Глава 2 посвящена ультраосновным расплавам, главным образом Маймеча-Котуйской щелочной провинции.

Рассмотрены стратиграфия, геология, петрохимия и геохимия редких элементов в меймечитовых и пикритовых расплавах. Доказывается самостоятельность этих первичных магм. Проведены расчеты окислительного и температурного режима в этих расплавах и построена в целом согласованную модель их эволюции. Получено большое количество оценок коэффициентов распределения Ni, Co, Cr, Cu, TR и других редких элементов между оливином и расплавом для природных ультраосновных расплавов.

Диаграмма расчетной степени недосыщенности расплава серой (стр. 95-97, рис. 2.12) мне не кажется информативной. Модель Li & Ripley (2005) предполагает сильную зависимость насыщения расплава серой от температуры. Выбор автором *постоянной* температуры (1200°C для своих данных и 1500°C для литературных) для всех образцов некорректен. Ошибка в 100°C изменяет растворимость серы в расплаве при прочих равных условиях на 30-40%, а ошибка в 200°C - уже в два с лишним раза. Принимая во внимание также иные ошибки модели Li & Ripley (2005), трудно согласится с тем, что расчетная степень недосыщенности расплавов серой или отсутствие собственных сульфидных фаз может служить обоснованием различного режима летучих в пикритах и меймечитах.

Очень небрежно описано и во многом некорректно выполнено определение летучести кислорода в пикритах и меймечитах и сопряженное с этим разделение валового железа в расплаве на двух- и трехвалентное, что необходимо для расчетов K_d оливин/расплав. Оно выполнено двумя методами. Первый метод основан на сочетании работ Poustovetov (2000) и Poustovetov & Roeder (2001). Второй метод заключается в сочетании работ Maurel & Maurel (1984) и Николаев и др. (1996). Кстати, автор дает ошибочную ссылку Maurel & Maurel (1982) и также неверно цитирует ее в списке литературы. Итак, насколько я понимаю, Асавин, используя состав шпинели, находит летучесть кислорода и далее, уже с помощью уравнения из работы Николаев и др. (1996), находит соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в сосуществующем силикатном расплаве. Проблема, однако, заключается в том, что модель Toplis (2005), с которой Асавин сравнивает свой K_d оливин/расплав, калибрована при условии разделения валового железа в расплаве на двух-

и трёхвалентное с помощью уравнения Kilinc et al. (1983). Таким образом, у Асавина на самом деле просто не было выбора: он также обязан был использовать модель Kilinc et al. (1983), а вовсе не Николаев и др. (1996), даже если бы последняя модель была на порядок лучше первой! Интересно, что Maurel & Maurel (1984) в своих калибровках также подразделяли железо на двух- и трехвалентное с помощью модели Kilinc et al. (1983). Таким образом, оптимальным вариантом расчетов было бы использование уравнений (3) и (4) из Maurel & Maurel (1984), которые дают содержание Fe_2O_3 в расплаве, нахождение FeO в расплаве и подстановка искомой величины в модель Toplis (2005).

Из мелких замечаний:

На рисунках спектров редких земель (2.26-2.31) нормировка дается то по данным Sun & McDonough (1989), то по данным McDonough & Sun (1995). Следовало бы придерживаться одного источника, например, для всех рисунков McDonough & Sun (1995).

Глава 3 описывает высоко-кальциевые первичные щелочные магмы.

На природном и экспериментальном материале показана возможность изменения Zr/Hf и других парных отношений в фойдитовых расплавах.

Автор показал, что величины K_d Fe-Mg (Ol/melt) очень низкие (<0.2), что соответствует установленной зависимости Gee & Sack (1988) K_d от состава расплава (Рис. 3.8). Мне представляется, что одной констатации факта и ссылки на работу 25-летней давности явно недостаточно. Очень не хватает хотя бы минимального обсуждения. Связано ли столь аномально низкие значения с влиянием состава расплава и/или высоким отношением Fe^{3+}/Fe_{tot} в расплаве?

Большое внимание в данной главе посвящено описанию проблемы интерференции Zr и Hf в ходе микронзондового анализа образцов, содержащих оба этих элемента, а также приготовлению стандартных Zr- и Hf-содержащих стекол. На самом деле, описание всех экспериментальных и аналитических проблем из всех глав было бы полезно вынести в отдельную главу, чтобы очистить все остальные для изложения результатов и их интерпретации.

Много замечаний по технике и интерпретации эксперимента:

1) f_{O_2} опытов на воздухе (если ампулы не заварены), это не NiNiO+1, как у автора, а примерно NiNiO+7. Если ампулы заварены, то предполагаемую летучесть NiNiO+1 следует обосновать.

2) Гомогенное распределение компонентов в стеклах вокруг кристаллов вкрапленников не является достаточным для утверждения о достижении равновесия расплав/кристалл. Гомогенность стекол связана с конвекцией в расплавах и на порядки

более высокими, по сравнению с твердыми фазами, коэффициентами диффузии. Гомогенность кристаллических фаз могла бы быть признаком равновесия, но об этом в тексте нет ни слова.

Из мелких замечаний:

Несколько раздражает употребляемый сленг, вместо полноценных предложений, например: «... появляется акмитовый минал... из-за чего не формируется чермак и натрия не остается на формирование мелилита» (стр. 199); «Полная температура ликвидуса составила 1280°C.» (стр. 193); «недостаточная длительность выдержки на изотерме» (стр. 212) и т.п.

Глава 4 посвящена щелочно-базальтовым магмам.

На большом природном материале демонстрируется снижение величины Кр ряда редких элементов при понижении температур равновесия, большей частью за счет влияния на Кр изменения состава расплава. Петрологические расчеты автора и ряд геологических наблюдений говорят о несостоятельности гипотезы формирования всех членов щелочно-базальтовых серий из единого материнского расплава.

Из мелких замечаний:

«Величины Kd колеблются в разумном интервале 0.23-0.54...» (стр. 254) - не совсем научное определение.

Глава 5 описывает щелочные расплавы заключительных этапов фракционирования.

Собраны данные по величинам Кр в дифференцированных расплавах различной щелочности. Анализ этих данных позволяет выявить резкое уменьшение Кр редкоземельных и литофильных элементов в агпайтовых расплавах. По мнению Асавина именно изменение величин Кр позволяет объяснить резкое накопление редких элементов в агпайтовых расплавах, возникновение рудных концентраций в низкотемпературных магмах.

Обсуждение в тексте и Рис. 5.4 показывают, что автор диссертации не до конца разобрался в модели Blundy & Wood (1994). Прежде всего, r_0 и K_0 - это не радиус иона и коэффициент распределения элемента-хозяина, как считает Асавин (стр. 295), а коэффициент распределения и радиус некоторого идеального катиона, не искажающего решетку данного минерала. Такого идеального катиона для конкретного минерала физически может и не существовать, а параметры r_0 и K_0 в таком случае являются лишь величинами, определяющими положение максимума параболы на диаграммах Онума. Далее, Olin (2007) действительно предложил несколько иное, линейное, написание уравнения Blundy & Wood (1994), просто прологарифмировав его. Вряд ли в этом есть

что-то новое. Скорее всего, все исследователи подбирают параметры для модели Blundy & Wood (1994) именно таким образом, просто не акцентируя на этом внимание читателя.

Выполненная Асавиным проверка, насколько составы членов дифференцированных серий соответствуют гипотезе кристаллизационной дифференциации, у меня вызвала ряд вопросов. Автор пишет: «... Согласованной системой имеющей решение признавалось та, где сумма среднеквадратичной невязки ($\sum R^2$) была меньше 1.» (стр. 304-305). Почему именно единица? И почему все оксиды равнозначны? Далее, «...при ошибках определения доли фазы более 100 отн.% найденное решение не имело смысла». И что дальше? Выбрасывать фазу, пытаться играть с ее составом или забраковать весь расчет? Автор не дает рекомендаций. Я пересчитал в Excel один из вариантов Асавина (исходный - ТК46, конечный - ТК40, оливин, клинопироксен, магнетит и плагиоклаз - кристаллические фазы). Сумма среднеквадратичной невязки составила 1.54, то есть система должна быть признана несогласованной. Однако, из 1.5 невязки на основные компоненты, определяющие систему (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO и CaO) приходится лишь 0.41, то есть меньше трети суммарной невязки, а на TiO_2 и K_2O (то есть малые компоненты) уже 1.1, то есть больше двух третей всей невязки. Ошибки на доли оливина и пироксены всего лишь 17 и 13%, соответственно. А для плагиоклаза ошибка уже 112%, однако, и доля фазы всего 4.9%. Если учесть, что коэффициент корреляции $R^2 = 0.999$, то я бы назвал это решение приемлемым, однако по двум критериям Асавина оно должно быть отвергнуто. Резюмируя: принятие или непринятие подобного расчета будет явно волюнтаристским. Асавин, по его словам, провел более 500 подобных расчетов, и большинство из них дало отрицательный результат. В многом на этих расчетах основан его вывод о независимом происхождении тех или иных расплавов, например, анкармитов и щелочных оливиновых базальтов. Мне кажется, было бы полезно проверить подобные выводы с помощью программы КОМАГМАТ, тем более что авторы диссертации и программы работают в одном институте.

Если говорить об оформлении диссертации в целом, к сожалению, придется констатировать некоторую небрежность автора. Постоянно встречается путаница в надстрочных и подстрочных символах. Часто наблюдается «гремячая смесь» латинских и русских символов даже в написании одного уравнения. Не выполняется требование приведения величин в системе СИ. Так, энтальпия смешения приводится в единицах ккал/моль. Много претензий к списку литературы: (1) публикации в отечественных журналах часто даны в английском переводе, что раздражает; (2) много ссылок на старые краткие тезисы конференций, что несерьезно: если мысль стоящая, она будет в дальнейшем развернута в статью, если вздорная - ее и упоминать не стоит.

Несмотря на замечание, в заключение хочу отметить, что диссертационная работа А.М. Асавина содержит большой объем новых данных, полученных с применением комплекса современных методов исследования вещества. Результаты исследований важны для понимания поведения редких элементов в щелочных расплавах и эволюции внутриплитного магматизма океанических островов и подводных гор. Автор продемонстрировал достаточно высокую квалификацию и способность ставить и решать петрогенетические проблемы. Я полагаю, что А.М. Асавин заслуживает присуждения искомой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.04 - Петрология и вулканология.

Содержание диссертации достаточно полно отражено в автореферате и в публикациях в рецензируемых журналах.

Доктор геол.-мин. наук
ведущий научный сотрудник ИГЕМ РАН

А.А. Борисов

