

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Института экспериментальной
минералогии РАН
Чл.-корр. РАН, д.-г.-м. н. Ю. Б. Шаповалов
07 декабря 2016 г.

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии
Российской академии наук (ИЭМ РАН)
ул. Ак. Осипьяна, 4, г. Черноголовка, Московская
область, 142432
Тел./факс: 8(495)993-58-17, <http://www.iem.ac.ru>

Отзыв

официальной ведущей организации
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН)
на диссертационную работу 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, вулканология

Диссертация А.М. Асавина посвящена вариациям коэффициентов распределения (Кр) минерал-расплав для редких элементов. Кр являются фундаментальными величинами, определяющими закономерности концентрирования и рассеяния элементов в природных процессах. Исследования проведены на примере ряда природных вулканических серий островов Атлантического океана Святая Елена, Гран Канария, Тристан да Кунья, ультраосновных и ларнит-нормативных вулканитов Маймеча-Котуйской провинции, мелилититов Восточно-Африканских рифтовых серий и Терского берега Кольского полуострова, агапитовых люавритов Ловоозерского массива. Кроме того, автор проводил ряд высокотемпературных экспериментов на установке цилиндр-поршень и в изотермических высоко температурных печах. Значения Кр определяют эффективность концентрирования или рассеивания редких элементов в магматических процессах, и, непосредственно влияют на образование рудных магматогенных месторождений. Редкие элементы также широко используются как показатель процессов дифференциации в вулканических сериях. Поэтому модели, описывающие процессы их формирования, опираются на соответствующие значения Кр. В этой связи актуальность диссертационной работы А.М. Асавина как по предмету исследования, так и по выбору объектов (вулканических серий) не вызывает сомнений.

Рецензируемая диссертация, написанная на 371 страницах, состоит из введения, 5 глав и заключения, содержит 152 рисунка и 104 таблиц. Список цитируемой литературы включает 776 наименований. Введение содержит необходимую общую информацию. Во введении обосновывается актуальность работы, указаны её цель и задачи, объекты и методы исследования, показана его научная новизна, сведения о публикациях и апробации диссертационной работы и т.п. Особо отмечено, что по результатам работы разработана

база данных GIM, на которую получено государственное регистрационное свидетельство №10720 от 27 декабря, 2006г.

В первой части 1-ой главы приведен обзор термодинамического описания Кр, а также истории исследований по этой теме за последние 50 лет. Эта глава представляет собой, по сути, литературный обзор методик исследования Кр, выявленных закономерностей их вариаций, определяет круг изученных равновесий и типов расплавов. Критический анализ литературных данных, представленный в этой главе, позволил диссертанту обозначить недостаточно изученные области в исследовании равновесий. Одним из таких примеров являются равновесия в расплавах повышенной щелочности, для которых имеющиеся данные разрознены и немногочисленные или, вообще, отсутствуют. Кроме того, показана роль различных параметров магматического процесса, в первую очередь, температуры и щелочности расплава, в качестве основных управляющих факторов, ответственных за вариации Кр.

Вторая часть 1-ой главы посвящена как рассмотрению вулканических серий океанических островов Атлантического океана, так и разработке инструментов для количественного их описания, обработки и хранения информации. В качестве такого инструмента диссертант предложил использовать базы данных и электронные географические информационные системы (ГИС). Для их разработки и создания были рассмотрены различные программные решения и технологии анализа данных и на основе этого анализа спроектирован и создан соответствующий программно-информационный продукт, защищенный государственным регистрационным свидетельством. С помощью созданных базы данных и ГИС был проведён анализ геохимии внутриплитного магматизма Атлантики. Впервые статистически обоснованы и выделены типы первичных магматических базальтовых расплавов океанических островов (ОИВ). Показаны их статистические распределения в различных вулканических центрах. Принципиально новым результатом полученным автором с помощью электронных карт и не известным ранее является установленная им закономерное изменение элементного и минерального состава горячих точек Атлантики. Всего выделено семь различных петрохимических зон. Очерчена зона центральной Атлантики, в которой среди первичных расплавов преобладают первичные магмы повышенной щелочности. Этот же результат подтвержден распределением редких элементов – Zr, Nb, Sr, Ba и др. Анализ концентраций редких элементов позволил установить факт значительных вариаций парных отношений Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U в пределах отдельных вулканических серий океанических островов. Этот факт не может быть объяснен за счет кристаллизационной дифференциации, поскольку Кр указанных парных элементов по имеющимся в литературе данным не различаются. Из этих положений первой главы вытекает постановка задачи диссертации: необходимость получения данных по величинам Кр парных элементов в выделенных типах первичных расплавов повышенной щелочности, для объяснения полученной информации. По результатам этой главы сформулировано 1-ое защищаемое положение: "установлена глобальная пространственная гетерогенность пород, выраженная в разном уровне щелочности центральных, северных и южных проявлений магматизма океанических островов, и значительные вариации величин отношений Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Zr/Nb в дифференцированных вулканических сериях". Особенностью этой главы является большое внимание, которое уделено разработке базы данных и построению электронных карт, технологиям программирования, что полностью отвечает поставленным задачам. Именно этот подход позволил получить принципиально новые геохимические результаты по вулканизму океанических островов, недоступные без применения информационных технологий, и в значительной степени определил достижение целей исследования. Диссертант продемонстрировал совершенное владение новым инструментарием обработки данных.

Во второй главе рассмотрены ультраосновные вулканические серии Маймеча-Котуйской провинции. Это уникальный район, где широко представлены высокотемпературные лавы. В главе на обширном собственном материале, собранном автором в течение нескольких полевых сезонов, представлены результаты по геохимии вулканитов этой серии, оценки Кр для оливина и шпинелей. Существенной частью этой главы является выполненная автором и имеющая самостоятельную ценность работа по классификации вулканитов и определению геохимических критериев для разделения меймечитов и пикритов. Для этого автор обобщил имеющуюся информацию по аналогичным породам. В этой главе доказывается принципиальная позиция автора о самостоятельности данных типов расплавов, которая отличается от позиций ряда других авторов. Для этого была выполнена термометрия минералов вкрапленников оливина и шпинели и определены степени равновесности их с расплавами (аналогичных по составу с основной массой), температуры равновесия и фугитивности кислорода. Автор использовал ряд новых геотермометров Редера-Пустоветова, модели Топлеса, Николаева-Борисова-Арискина и другие модели. В результате этой работы были определены равновесные ассоциации и для них был различными физико-химическими методами выполнен комплекс аналитических работ для оценки значений Кр. Хотелось бы отметить, что диссертант уделил особое внимание оценке аналитических ошибок определения содержания исследуемых элементов методами искровой масс-спектрометрии, квантометрическим эмиссионно-спектральным методом, методом нейтронной активации. Это позволило надежно оценить точность определения как величин Кр, так и их вариаций в природных вулканитах. В итоге диссертант получил представительную информацию по вариациям Кр в высокотемпературных природных магмах и сумел оценить главные факторы, отвечающие за наблюдаемые Кр. Удалось выявить значительные отличия значений Кр в пикритах и меймечитах от соответствующих значений в базальтовых и других низкотемпературных магмах, а также от опубликованных в литературе данных. Сформулированное автором по результатам этой главы защищаемое положение обосновано. К сожалению, при формулировке этого положения на стр. 158 автором допущено рассогласование падежей. С учётом коррекции это защищаемое сформулировано следующим образом: "Установлены равновесные субликвидусные ассоциации оливин-расплав и шпинель-расплав в меймечитах и пикритах с необычайно широким интервалом температур (1700-1200°C), что приводит к значительным вариациям коэффициентов распределения для большинства изученных элементов".

Третья глава диссертации посвящена величинам Кр в фойдитовых расплавах высокощелочных ларнит-нормативных магм. По той же схеме что и во 2й главе детально разобраны данные по фракционированию редких элементов в природных сериях. Показаны факторы, управляющие этим фракционированием. Приведены результаты диссертанта по образцам из таких серий Маймеча-Котуйской провинции, Турьего Мыса, Восточно-Африканских рифтов. В этой части диссертации её автор обратился к экспериментальным методам получения информации. Он провёл ряд опытов на высокотемпературных и высокобарных установках. Экспериментальные методы позволяют в отличие от природных образцов получать информацию, четко привязанную к условиям равновесия, фиксировать один из параметров влияющий на величину Кр, и, как следствие, более надежно оценивать величины Кр в равновесных условиях. В этой связи, новые экспериментальные данные, представленные в диссертации, имеют особую ценность. Были получены данные по Кр между мелилитом, пироксеном, магнетитом, флогопитом и соответствующими силикатными расплавами. Для получения этих данных автор самостоятельно разработал специальную аналитическую высокоточную методику для локального определения Zr и Hf в продуктах экспериментов с помощью микрозонда. На этой основе сделан вывод о различном типе фракционирования в фойдитовых сериях мелилитового и пироксенового состава, обнаружен факт различия Кр Zr и Hf для

магнетита, пироксена, флогопита. По результатам, описанным в этой главе, обосновано следующее защищаемое положение: "В экспериментально изученных фойдитовых расплавах на основе оригинальных методик анализа впервые определены коэффициенты распределения Zr и Hf для клинопироксена, флогопита, магнетита и мелилита, и TR для мелилита. Из-за значительной разницы в величинах Kp этих элементов, Zr/Hf отношение при фракционировании возрастает. Более высокие величины Kp редкоземельных элементов в меллите по сравнению с клинопироксеном, приводят к изменению темпов их накопления в ходе эволюции меллититовых расплавов". Установленная возможность изменения Zr/Hf отношения в фойдитовых магмах является одним из центральных выводов, сделанных в диссертации. Представленные в этой главе результаты непосредственно связаны с результатами первой главы и с сформулированным там первым защищаемым положением работы.

В четвёртой главе исследуются вариации Kp в щелочных оливин-базальтовых расплавах и их дифференциатах. В главе представлен обширный материал по геохимии островных серий – около 2000 анализов, в этих вулканитах исследованы равновесия оливин-расплав, пироксен-расплав. Исследования, описанные в этой главе, по структуре, в значительной степени, аналогичны исследованиям, представленным во второй главе, где рассмотрены ультраосновные вулканические серии Маймеча-Котуйской провинции. Построены тренды фракционирования редких элементов. На основе использования геотермометров Путика было проведено термометрирование минералов вкрапленников оливина клинопироксена плагиоклаза. Установлены равновесные ассоциации и измерены величина Kp. Использовались методы искровой масс-спектрометрии, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), микрозондовый анализ, элементный ICP-MS анализ, нейтронная активация. Данные показали разницу в величине вариаций Kp из разных групп расплавов – анкарамитов и анкарамитобазальтов, щелочных оливиновых базальтов трахибазальтов и трахиандезитов. Для части расплавов при их эволюции не наблюдается существенных увеличений величины Kp или даже наблюдаются тренды снижения этой величины. Этот парадокс (в ходе эволюции за счет влияния температурного фактора Kp должны расти) автор объясняет противоположным влиянием изменения состава расплава (роста щелочности) при его эволюции. Соотношение параметров расплава щелочности (Si/O NBO/T) и температур равновесия существенно различается в разных группах расплавов. Было показано что из-за этого при эволюции расплава суммирующий эффект приводит к слабому изменению Kp в щелочных оливиновых базальтах и трахибазальтах. Диссертант сформулировал следующее защищаемое положение: "В щелочно-базальтовых расплавах уменьшение температур и увеличение их щелочности приводят к постоянству величин коэффициентов распределения. Фракционирование субликвидусных фаз в щелочно-базальтовых расплавах не приводит к изменению величин отношений Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta и Zr/Nb". Эта формулировка о "постоянстве величин коэффициентов распределения" представляется излишне категоричной. Диссертанту стоило бы подчеркнуть взаимокompенсирующее влияние уменьшения температуры и увеличения щелочности в процессе эволюции щелочно-базальтовых расплавов, которое конечного счёта приводит к незначительным вариациям коэффициентов распределения, а фракционирование субликвидусных фаз в этих расплавах не приводит к существенному изменению отношений Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta и Zr/Nb.

В пятой главе рассмотрены вариации Kp в расплавах на заключительных этапах эволюции щелочных расплавов. Объектом исследования послужили фонолиты, трахиты, кварцевые трахиты океанических островов и порфиридный агпайтовый луюврит Ловоозерского массива. Рассмотрены Kp пироксенов и плагиоклазов и ряда щелочных минералов нефелина, щелочного амфибола. Фракционирование на завершающих этапах эволюции - наиболее важный этап для образования рудных магматогенных месторождений поэтому

вариации Кр на этом этапе особенно важны. Анализ изменений Кр показал наличие определенных противоречий: снижение температур равновесия приводит к резкому повышению Кр, для пироксенов. Например, Кр для редкоземельных элементов переходит через 1. То есть на заключительном этапе вместо накопления редких элементов в расплаве происходит либо резкое снижение такого накопления, либо происходит их рассеяние. В таких условиях нет возможностей для достижения в расплавах высоких концентраций редких элементов, необходимых для возникновения собственной редкометаллической минерализации. По существу, возникают безрудные расплавы, и формирование месторождений становится невозможным. В дополнительном разделе 5.4 диссертации представлена количественная модель фракционирования редких элементов в щелочнобазальтовых сериях, в которой были использованы и полученные в диссертации данные по коэффициентам распределения. В результате расчетов (приведено более 200 вариантов) предложена новая гипотеза формирования этих серий, подкреплённая как расчетами по макрокомпонентам, так и по редким элементам. Эта гипотеза предполагает одновременное существование разных, независимых источников расплавов, расположенные на разных глубинах и генерирующие первичные магмы различной щелочности. Растут значения Zr/Hf, Th/U относительно мантийного и снижаются Nb/Ta, Ni/Co отношения. Таким образом, даже незначительные различия в величинах Кр для парных редких элементов, выявленные в предыдущих главах, могут привести к наблюдаемой в пределах вулканической серии дисперсии величин реперных отношений редких элементов. При этом значительные отклонения от мантийных значений могут наблюдаться на каждом из этапов фракционирования магматической системы. Сильные вариации Кр Ni и Co в оливине на начальных высокотемпературных этапах могут привести к значительным изменениям Ni/Co отношения.

Наблюдаемые изменения в макросоставе пироксенов в конечных дифференциатах, согласуются с обнаруженным широким интервалом значений Кр в исследованных образцах. В работе приводятся расчеты энергии изоморфизма редкоземельных элементов для пироксенов по модели Олина. Величина энергии сильно зависит от щелочности расплава и чем она ниже, тем выше Кр. В сильно агапитовых расплавах такое снижение оказывается настолько значительным, что Кр падает до величин ниже 1. Этот механизм предложен диссертантом для решения проблемы возникновения рудоносных расплавов на последних этапах эволюции магматических очагов. Основываясь на предложенном механизме, представлено объяснение приуроченности рудных литофильных элементов преимущественно к агапитовым массивам типа Ловозера или Иллимаусак и отсутствие подобных месторождений на океанических островах. По результатам этой главы диссертант выносит на защиту следующее положение: "На последних этапах эволюции щелочных расплавов возрастание их щелочности и слабое изменение температур равновесия обуславливает значительное уменьшение Кр минерал-расплав и увеличение разницы между коэффициентами распределения для пар Zr-Hf, Th-U, Nb-Ta и Zr-Nb. Установленная закономерность объясняет резкое накопление этих элементов с формированием рудных концентраций на заключительных этапах эволюции агапитовых щелочных расплавов."

Диссертация А.М. Асавина не лишена недостатков. Диссертант порой использует нечёткие формулировки. Одним из таких примеров является вышеупомянутая нечёткая формулировка четвёртого защищаемого положения. Другим таким примером является утверждение на стр. 7, что "... энергия взаимодействия микрокомпонент-макрокомпонент много меньше энергии обратного взаимодействия - макрокомпонент-микрокомпонент." Это, конечно, не так, они равны друг другу. По-видимому, диссертант имел в виду, что энергия взаимодействия между микрокомпонентом и макрокомпонентом является существенной частью энергии (а значит и термодинамических потенциалов) для микрокомпонента и лишь пренебрежимо малой долей для энергии макрокомпонента, вследствие её большой величины. Как следствие, изменение энергии взаимодействия микрокомпонент-макрокомпонент

практически не влияет как на химический потенциал последнего, так и на химический потенциал системы в целом.

Как уже отмечалось выше, значительным достижением диссертационной работы является разработка и создание базы данных и ГИС. Диссертант достаточно подробно описывает структуры программных продуктов и используемые алгоритмы. Однако, в диссертации отсутствует описание алгоритмов пополнения базы данных при наличии противоречащих или различающихся результатов экспериментов, не описана в достаточной степени процедура согласования данных из различных источников.

Хотя анализ погрешности измерений достаточно полно и хорошо выполнен автором, на многих рисунках (см. например, рис. 2.5, 2.6 и т.д.) результаты представлены без нанесения соответствующих погрешностей, что затрудняет анализ устойчивости полученных зависимостей и достоверность, сделанных на этой основе выводов. Замечание больше относится к использованию данных других авторов, чем к представлению собственных результатов.

В ряде случаев автор грешит неточными оценками. Так на стр. 124 при рассмотрении вопроса о содержании воды в ультраосновных расплавах диссертант отмечает: "Опираясь на оценки содержания воды в экспериментах, из двух пересчитанных работ, следует рассматривать принятые при расчетах величины, скорее всего как поправочные коэффициенты модели, а не реальные содержания. Во всяком случае, эти значения надо делить не менее чем на 5, чтобы перейти к реальному содержанию воды в расплаве". Почему надо делить на величину не менее пяти остаётся неясным. А может можно разделить на 1000, ведь $1000 > 5$?

Диссертация хорошо структурирована и оформлена. Конечно, в работе такого объёма содержатся неизбежные грамматические ошибки, опечатки и неудачные выражения, часть из которых приведена выше. Однако, их количество не "зашкаливает" и не мешает чтению и пониманию работы.

В целом диссертационная работа А.М. Асавина представляет законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне. В ходе диссертационного исследования получены новые результаты, углубляющие наше понимание процессов формирования вулканических серий, фракционирование редких элементов в процессах эволюции магматических систем. Автореферат полностью соответствует материалу диссертации, а публикации А.М. Асавина адекватно отражают её основные результаты. В процессе подготовки диссертации и публикаций А.М. Асавин показал себя грамотным исследователем, готовым к самостоятельной научной работе. Диссертация отвечает квалификационным требованиям ВАК, а её автор – Алексей Михайлович Асавин несомненно заслуживает присвоения искомой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.04 – Петрология, вулканология.

Главный научный сотрудник ИЭМ РАН
доктор геолого-минералогических наук

Горбачёв Н.С.

Главный научный сотрудник ИЭМ РАН
доктор геолого-минералогических наук

Поляков В.Б.

Заведующий лабораторией радиоэкологии
доктор геолого-минералогических наук

Котельников А.Р.

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании Ученого совета ФГБУН
Института экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН) 28 ноября 2016 г., протокол
№ 7.

Председатель Ученого совета ИЭМ РАН
член-корреспондент РАН, д. г.-м. н.



Шаповалов Ю.Б.

Ученый секретарь совета, к. г.-м. н.

Федькин В.В.