

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГЕМ РАН

член-корреспондент РАН В.А. Петров

« 25.07. 2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Николаева Георгия Сергеевича на тему:
«ОКСИ-, БАРО-, ТЕРМОМЕТРИЯ ШПИНЕЛИДОВ: Модель SPINMELT-2.0 и методики
её применения», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-
минералогических наук, по специальности: 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Диссертационная работа Николаева Георгия Сергеевича посвящена проблеме разработки принципов и методов компьютерного моделирования фазовых равновесий при образовании и эволюции магматических расплавов.

Актуальность работы обусловлена тем, что шпинелид является главным экономическим источником хрома. Кроме того, шпинелид является чутким индикатором условий минералообразования. Потенциальная ценность этого минерала до сих пор в полной мере не раскрыта, несмотря на многолетние экспериментальные и теоретические исследования. Компьютерное моделирование, основанное на обобщении экспериментального материала, является одним из главных современных методов для выяснения закономерностей распределения элементов в природных системах и условий локализации месторождений.

Целью работы является разработка новой модели равновесия шпинелид-расплав, учитывающей экспериментальные данные, использовавшиеся в предыдущих работах, так и новейшие результаты, опубликованные в последние годы.

Задачи исследования сформулированы корректно и, помимо создания новой модели включают систематическое исследование достоинств и недостатков предыдущих подходов и рабочих моделей – инструментов физико-химического моделирования.

Фактический материал и личный вклад. Исследование основано на обобщении огромного массива экспериментальных данных, накопленных за более чем 50-летнюю историю исследования равновесий минералов и расплава. Обобщение и обработка данных основаны на оригинальных подходах и моделях, разработанных автором. В качестве конечного продукта автор предлагает программный комплекс SPINMELT 2, который с успехом используется петрологами и геохимиками для выяснения условия генерации и эволюции магм.

Научная новизна работы заключается в выявлении преимуществ и недостатков существующих термо-, баро- и окси-барометров и создании новой модели равновесия шпинелид-расплав, наиболее полно учитывающей все последние экспериментальные и теоретические работы.

Апробация работы. Результаты работы были опубликованы в 5 статьях из перечня журналов списка ВАК РФ. Результаты работ докладывались на 13 всероссийских и международных конференциях.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка используемой литературы (224 наименований), изложенных на 148 страницах. Работа содержит 26 рисунков и 14 таблицы.

Рассмотрим более детально содержание диссертации:

Введение содержит обоснование актуальности исследования, формулировки цели и задач, оценку научной новизны и другие необходимые данные, а также защищаемые положения.

ХРОМШПИНЕЛИДА В ПЕТРОЛОГИИ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД. Эта глава – наиболее значительная по объему в диссертации. Она представляет собой обзор экспериментальных и теоретических исследований минеральных равновесий с участием минералов шпинелевой группы, а также разработанных на их основе термометров, барометров и оксибарометров, используемых для природных магматических и мантийных парагенезисов. Автор провел детальный анализ огромного литературного материала, начиная с наиболее ранних теоретических построений 1960-х годов до сегодняшнего дня. Надо признать, что проведенная работа достигла цели – представленный обзор является, пожалуй, наиболее полным и детальным в литературе. Обзор хорошо продуман и структурирован, читается с большим интересом, несмотря на большое количество формул и реакций. Автору удалось показать динамику данного направления исследований и выявить причины активного появления новых термометров и барометров и устаревания популярных зависимостей.

Большой объем информации не позволил автору тщательно проверить каждую из цитируемых работ. В частности, утверждается, что уравнение Jayasuriya et al., 2004 ([American Mineralogist, v. 89, pp. 1597-1609], ссылка на статью отсутствует в списке литературы) основано «на ЯГР-исследовании степени окисления железа в анортит-диопсидовом расплаве», что неверно. Их уравнение основано на 293 экспериментах (Sack et al., 1980; Thornber et al., 1980; Kilinc et al., 1983; Kress and Carmichael, 1988, 1991; Moore et al., 1995), в которых отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} определено мокрой химией.

Несмотря на подробность обзора, существуют пробелы. В частности, вне внимания автора оказались работы 1970-1990 гг новосибирских исследователей, впоследствии продолженные в сотрудничестве с немецкими учеными. Было проведено большое количество экспериментов по фазовому равновесию в различных системах с участием оливина, пироксенов, граната и шпинели. Особое внимание уделялось влиянию хрома на

фазовые отношения и распределение компонентов (напр. Дорошев и др. 1997 [Геология и геофизика, т. 38, с 523-545]; Brey et al., 1999 [European Journal of Mineralogy, v. 11, pp. 599-617]). На основании этих исследований были разработаны термометры и барометры для ассоциаций с участием граната, шпинели, оливина и пироксенов (Girnis et al., 1999 [The J.B. Dawson volume: Proceedings of the VIIth Int. Kimberlite Conf., Capetown, pp. 247-254]). Кроме того, в конце раздела было бы логично дать общую оценку современного состояния исследований в данном направлении и выделить наиболее важные противоречия и «белые пятна».

Глава 2. ТЕСТИРОВАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ЭВМ-МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШПИНЕЛИДОВ. На основании испытания различных моделей равновесия расплав-шпинелид показано, что наилучшее согласование с экспериментальными данными достигается при использовании программы SPINMELT. Максимальные отклонения получены для популярной программы MELTS Гиорсоу и др. Этот результат в какой-то степени предсказуем, поскольку из трех программных комплексов MELTS является наиболее универсальным. Возможность экстраполяции в большом диапазоне составов и условий неизбежно оборачивается снижением предсказательной точности. Есть и другая причина. Программы семейства MELTS основаны на разнообразных данных, включая результаты изучения субсолидусных равновесий и инструментальные определения термодинамических свойств фаз. Согласование таких разнородных данных может приводить к систематическим ошибкам. Так, в экспериментах с участием силикатных расплавов обычно мало внимание уделяется равновесности составов сосуществующих твердых фаз. Кристаллические фазы в этих опытах часто неоднородны, а в публикациях обычно приводятся средние составы или составы краевых зон. В случае целенаправленного изучения реакций между кристаллическими фазами выбор равновесных составов может быть основан на анализе контактирующих минералов или наиболее прореагировавших зон. Как следствие, составы

сосуществующих фаз из экспериментов с расплавами часто плохо согласуются с моделями, основанными на субсолидусных экспериментах, особенно при невысоких температурах ($<1200^{\circ}\text{C}$).

Глава 3. ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЫСОКОБАРНЫХ ОПЫТОВ

В данной главе проводится тестирование модели Балльхауса-Берри-Грина, часто используемой для оценок потенциала кислорода в природных системах. Отмечены систематические отклонения, особенно заметные в восстановительных условиях. Это определило необходимость новой калибровки оливин-шпинелевого оксидометра. В отличие от модели Балльхауса-Берри-Грина, оливин-шпинелевый оксидометр, разработанный диссертантом не требует присутствия ортопироксена в ассоциации. Это отличие весьма существенно, поскольку ассоциация оливин-шпинель встречается намного чаще, чем ассоциация оливин-ортопироксен-шпинель. Такое усовершенствование очень привлекательно для практического применения, но требует специального комментария. Уравнение Николаева основано на той же реакции, что и модель Балльхауса-Берри-Грина, и автор совершенно справедливо отмечает, что равновесие зависит от потенциала SiO_2 . В формулировке Балльхауса-Берри-Грина потенциал SiO_2 буферизуется равновесием оливина и ортопироксена. В ассоциации оливин-шпинель потенциал SiO_2 не фиксируется, поэтому летучесть кислорода может варьировать при заданном составе оливина и шпинели. Предлагаемое решение проблемы основано на том, что в природных магматических системах активность SiO_2 варьирует в узких пределах, и влиянием этого параметра можно пренебречь. В принципе, это справедливо для большинства магматических и мантийных систем, и возможная ошибка не повлияет на петрологические выводы. Максимальных отклонений можно ожидать в сильно недосыщенных кремнеземом системах, например, в карбонатитах. К сожалению, количественно эффект влияния

вариаций SiO_2 не был оценен, хотя сделать это не трудно. Максимальные вариации активности SiO_2 для равновесия оливин-шпинель определяются интервалом от равновесия оливин-ортопироксен до оливин-ферропериклаз и могут быть оценены из термодинамических свойств твердых фаз.

Нам также представляется слишком произвольным подход к выводу уравнения, когда «точки, выходящие за интервал 2σ , исключались из выборки». Наши модели и аналитические приборы несовершенны, и в этом случае могут быть отброшены вполне равновесные и важные опыты. Возможно, следовало бы увеличить критический порог для исключения точек до 3σ , что является обычной практикой в статистической обработке данных.

ГЛАВА 4. ФОРМУЛИРОВКА, КАЛИБРОВКА МОДЕЛИ SPINMELT-2.0 И ЕЁ АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

В данной главе описана баз данных, использованная для калибровки модели равновесия шпинель-силикатный расплав. Детально разобраны принципы отбора экспериментов, использованных для калибровки. Приводятся уравнения для расчета равновесий с участием компонентов шпинели и расплава. Полностью равновесие описывается пятью уравнениями, коэффициенты которых определялись методом наименьших квадратов на основании 300-400 опытов. Эти результаты приведены в табл. 4-2, где также показаны стандартные отклонения коэффициентов и статистические характеристики регрессионной модели. Приводится также алгоритм расчета состава шпинели и температуры для заданного состава расплава, давления и потенциала кислорода.

В качестве замечаний к данному разделу отметим следующее. (I) В уравнении (5) для распределения T_i ряд коэффициентов существенно меньше стандартного отклонения. Удаление из уравнения соответствующих параметров позволило бы улучшить свойства

модели без потери точности воспроизведения исходных данных. (II) При тестировании моделей в качестве характеристики точности используется среднее абсолютное отклонение, а не стандартное (среднее квадратичное) отклонение. У автора могут быть веские основания для этого, учитывая, что распределение отклонений не является нормальным. Но в этом случае логично было бы использовать и для калибровки уравнений минимизацию среднего абсолютного отклонения. Это позволило бы добиться лучшего согласования модели с экспериментальными данными.

ГЛАВА 5. ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ, ЕЁ СВОЙСТВА И ВЕРИФИКАЦИЯ. В этой главе приводятся результаты тестирования программы SPINMELT 2.0 на основании выборки экспериментальных данных. Детально разбирается также влияние различных факторов на ликвидусные температуры и состав шпинелида. Замечаний к этой главе нет.

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПРИЁМОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДЕЛИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

В последней главе приводятся примеры приложения модели к кристаллизации магм вулканов Камчатки. Проведена реконструкция кристаллизации шпинели в расплавах вулкана Горелый и условий кристаллизации первичных магм вулкана Плоский Толбачик. Проведено дополнительное тестирование термометрии на основании Al в оливине в равновесии со шпинелью. Приводятся также результаты изучения влияния сульфидной серы на кристаллизацию хромшпинелида. Все эти примеры показали, что полученные зависимости хорошо согласуются с природными наблюдениями и могут с успехом использоваться для петрологического моделирования.

Для объективной оценки диссертации мы провели собственное тестирование программы SPINMELT 2.0, которая является главной целью и достижением диссертации. Программа доступна для загрузки для разных платформ и операционных систем. Мы использовали версию для MS Windows. Установка прошла без проблем, программа сразу

была готова к работе. Ввод составов и условий осуществляется с помощью файла Excel. Программа позволяет рассчитывать температуру, потенциал кислорода и состав шпинели при заданном составе расплава и давлении. Для тестирования была использована выборка из ~120 экспериментов разных авторов с «базальтовыми» составами в номинально безводных условиях. Для выбранных экспериментов мы получили стандартное отклонение для потенциала кислорода около 0.7 логарифмических единиц и температуры 30°C. Это хороший результат, учитывая, что экспериментальная выборка составлялась случайным образом без оценки надежности заявленных параметров. Отбрасывались только явно ошибочные анализы (например, $>1 \text{ мас } \% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ в расплаве). Таким образом, мы можем рекомендовать использование программы SPINMELT 2.0 для петрологического моделирования. В качестве пожелания отметим, что на выходе хорошо было бы получать оценки точности определяемых параметров. Это несложно сделать, поскольку для всех коэффициентов определены стандартные отклонения.

В работе сформулированы три защищаемых положения, связанные с разработкой и методами применения программы SPINMELT 2.0. Все защищаемые положения обоснованы приведенным материалом. Результаты опубликованы в ведущих журналах из списка ВАК. Автореферат работы полностью отражает основное содержание диссертации.

Заключение ведущей организации. Отмеченные замечания несколько не умаляют хорошего впечатления от работы, практически все они носят рекомендательный, уточняющий характер. Актуальность, научная новизна, значимость диссертационной работы, обоснованность и достоверность научных положений и выводов сомнений не вызывают. Совокупность защищаемых положений диссертации показывает, что в ней представлено решение задачи, имеющей важное научное и практическое значение.

Рассматриваемая диссертация соответствует критериям, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней» и утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 для ученой степени кандидата наук, а ее автор Николаев Георгий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Главный научный сотрудник лаборатории геохимии ИГЕМ РАН

доктор геолого-минералогических наук

Гирнис Андрей Владиславович

Ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии ИГЕМ РАН

доктор геолого-минералогических наук

Борисов Александр Александрович

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального отзыва ведущей организации на заседании лаборатории геохимии ИГЕМ РАН

Заведующий лабораторией геохимии,

главный научный сотрудник ИГЕМ РАН

доктор геолого-минералогических наук

Прокофьев Всеволод Юрьевич

16.07.2024 г.

