

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук А. Г. Симакина на диссертацию Николаева Георгия Сергеевича «Окси-, баро-, термометрия шпинелидов: Модель SPINMELT-2.0 и методики её применения», представленную на соискание учёной степени ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация Г.С. Николаева *посвящена* разработке и усовершенствованию моделей, связывающих состав магматических шпинелидов с составом сосуществующих расплава и оливина и значениями интенсивных параметров системы. Целью работы является разработка геосенсоров связанных с магматическим шпинелидом для определения летучести кислорода, температуры, а также оценки состава расплава и давления. *Актуальность* темы диссертационной работы Николаева Г.С. определяется тем, что месторождения хрома, а в ряде случаев и ЭПГ связаны с накоплением хромшпинели в массивах магматических пород.

Научная новизна диссертационной работы Николаева Г.С. заключается в том, что им предложены два новых инструмента для петрологических исследований: оливин-шпинелевый оксибарометр и модель для расчета состава шпинелида и его равновесной температуры по составу сосуществующего расплава и значениям давления и летучести кислорода.

Практическая значимость разработанные теоретические инструменты предназначены для использования в петрологических исследованиях, в том числе в ходе поисков новых месторождений ЭПГ и хрома.

Достоверность и обоснованность приведенных в работе полуэмпирических зависимостей обеспечивается тем, что они получены с использованием большого объема экспериментальной информации, накопленной за десятилетия исследований во всем мире.

Полный объем диссертации составляет 148 страниц с 26 рисунками и 14 таблицами. Список литературы содержит 224 наименований. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения.

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В первой главе изложены попытки использования составов сосуществующего хромшпинелида и других магматических минералов и расплава в целях окси-барометрии магматических пород. Вопрос рассмотрен во всей полноте на 73 стр. (половина объема диссертации), включая как описание классического оливин-ортопироксен-шпинелевого окси-барометра Ballhaus, Berry & Green (1991), так и максимально сложной модели твердого раствора шпинелидов Sack and Ghiorso (1991) с формулами на страницу текста. Эта глава может быть использована как учебный материал для спецкурса.

Во второй главе изложены результаты тестирования, части геосенсоров описанных в первой главе и реализованных в программных продуктах (программы семейства MELTS, SPINMELT, MELT-CHROMITE), на выборке данных из около 150 экспериментов. Тестирование показало, что самые сложные и термодинамически корректные модели семейства MELTS (Ghiorso et al., 2002) хуже всего воспроизводит состав и температуру ликвидусной шпинели. Ранняя версия автора диссертации и А.А. Арискина SPINMELT-1 самая простая в формулировке и самая точная.

В третьей главе изложены результаты калибровки нового оливин - шпинелевого оксибарометра. Авторы (Николаев Г.С. и Арискин А.А.) пренебрегли влиянием активности кремнезема на описываемое равновесие, что позволило рассматривать экспериментальные данные по равновесиям без ортопироксена (присутствие которого необходимо в оксибарометре BBG). Калибровка квадратичной по составу шпинели аппроксимации привела к среднему отклонению (1σ) в 0.5 лог.ед. Применение нового оксибарометра к массиву высокobarных экспериментальных данных в номинально безводных условиях (не использованных для калибровки) скорректировало оценки летучести кислорода к интервалу буферов ССО – IW-1. По классическому BBG оксибарометру максимальная летучесть кислорода превышала уровень ССО в среднем на 1 лог.ед. В номинально сухих экспериментах за счет диффузии водорода из внешней среды ожидается понижение летучести кислорода ниже уровня ССО (графитовый материал вкладыша должен обеспечивать равновесие $C+CO_2=2CO$ и уровень $fO_2=CCO$) в соответствии с данными полученными по новому оксибарометру.

В четвертой главе сформулирована новая модель равновесия шпинель-магматический расплав. В уравнениях модели, описывающих состав шпинели, используются члены пропорциональные давлению, $1/T$, содержанию воды, летучести кислорода и отражающие состав расплава. Замыкается система уравнений соотношениями, вытекающими из стехиометрии шпинели. Калибровка модели SPINMELT-2.0 осуществляется на большом объеме экспериментальных данных (392 пары

составов), охватывающих широкий диапазон составов расплавов нормальной щелочности от пикробазальтов до андезитов с содержанием воды до 8 мас.%. Представлена блок-схема и описание программы для итерационного решения системы уравнений относительно состава шпинели и температуры при заданном составе расплава, давлении и летучести кислорода.

В пятой главе представлены результаты тестирования модели на массиве данных использованных для калибровки. Средняя точность по температуре составила 23°C. Также проанализировано теоретическое (модельное) влияние различных факторов на состав шпинели. Отмечен сильный рост ликвидусной температуры с ростом летучести кислорода и содержания хрома в расплаве. Давление значительно снижает отношение Cr/Al в шпинели. Рост содержания CaO и SiO₂ уменьшает ликвидусную температуру шпинели. Влияние состава расплава на состав и ликвидусную температуру шпинели качественно объясняется в рамках концепции кислотно-основного взаимодействия Д.С.Коржинского.

В шестой главе продемонстрирована методика применения новой модели к решению петрологических задач на примере исследования шпинелидов (Spl) из базальтов вулкана Горелый и Плоский Толбачик (Камчатка). Используя состав расплава для вулкана Горелый по опубликованным оценкам, получено соответствие расчетного состава Spl для одного образца при некоторых значениях давления и летучести кислорода (содержание воды фиксировалось по литературным данным). Для второго состава такого соответствия получить не удалось, что говорит о том, что изученные Spl являются ксенокристами. Аналогичные расчеты для вулкана Плоский Толбачик показали, что Spl также является ксенокристаллом. Соответствие расчетного и наблюдаемого состава Spl удалось достичь, лишь модифицировав состав расплава добавкой котектической смеси оливина и Spl.

Из недостатков работы можно отметить следующие:

1. Во вводной части приводятся, как представляется, избыточные детали термодинамических моделей твердых растворов шпинелидов - невозможно ни проверить, ни понять формулу на 1 стр. текста. В тоже время во введении не описана структура минералов группы шпинели, твердым раствором которых является магматический шпинелид. Также, по-моему, следовало бы представить информацию о ред-окс состоянии железа и хрома в расплаве в зависимости от летучести кислорода по экспериментальным данным. Двухвалентный хром преобладает при низких $fO_2 \ll QFM$ более низких чем Fe^{2+} .

2. Основное содержание диссертации изложено на стр. 113-115. Обращает на себя внимание несквозная нумерация уравнений. Следовало бы использовать составной номер, например, глава-номер. В уравнении (2) на стр. 115 каким-то образом появляется коэффициент активности алюминия в шпинели странного вида. Следовало бы более

подробно описать, как определяется этот параметр. Проанализировав систему из пяти уравнений (1-5) на стр. 115, можно заключить, что она записана относительно 7 неизвестных: $\text{Fe}^{2+}_{\text{spl}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{spl}}$, Mg_{spl} , Ti_{spl} , Al_{spl} , Cr_{spl} , T , что в явном виде не указано. Требуется еще 2 уравнения для того, чтобы получить решение системы. Эти 2 уравнения даны в виде дополнительных соотношений (6-18), вытекающих из кристаллохимической модели Sack, 1982. Эта модель также используется для выражения активности хромитового минала в уравнении (1) через атомарные доли всех металлов, входящих в состав шпинели. Последние 2 уравнения хорошо бы было выписать в явном виде, например, в приложении.

3. В уравнении (1) не указана валентность хрома в расплаве, что является существенным недостатком. Если для хрома в шпинели это оправдано, то в расплаве нет. В очень восстановительных условиях (<QFM-1?) в расплаве появляется значительное количество Cr^{2+} . При этой летучести в расплаве практически нет окисного железа и поэтому трудно ожидать зависимости состава Spl от $f\text{O}_2$ при значениях ниже QFM-1, если не учитывать хром. А эта зависимость появляется в модели, которая формально не учитывает валентность хрома. И зависимость выглядит правдоподобно: на диаграмме (Cr-Al- Fe^{3+}) модельные составы смещаются вдоль стороны Cr-Al в сторону Al с падением летучести кислорода. Таким образом, становится оправдано использование независимых параметров ΔQFM и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$, что, видимо, позволяет в неявной форме учесть эффект восстановления хрома. Идеино выдержанные термодинамические модели смешения миналов в Spl, как показал автор, не способны отразить важные нюансы и поэтому проигрывают полуэмпирической модели.

4. По-моему, непроработанный параграф «6.4. Оценка влияния сульфидной серы на кристаллизацию хромшпинелида в базальтах нормальной щелочности» можно было не включать в диссертацию без ущерба для ее содержания. Согласно приведенным автором данным в системе с серой содержание хрома (хромита) в Spl выросло в основном за счет алюминия (глиноземистой шпинели) (Рис. 6-3). При интерпретации, видимо, следует учитывать, что хром присутствует в расплаве преимущественно в виде Cr^{3+} . Его содержание в расплаве мало и сопоставимо с содержанием S^{2-} , а Cr_2S_3 чрезвычайно стабильное соединение, плавящееся при T около 1300С. Видимо, сера комплексует в расплаве не только с железом, но и хромом. Причем в виду малого содержания хрома, это оказывает очень сильное влияние на его термодинамику в расплаве.

5. Работа оформлена аккуратно, но встречаются крайне редкие опечатки и неточности. Например выражение на стр. 34 «.. получил кривую второй степени..» вместо

полином второго порядка . На стр. 103 «..проведенного при нормальном давлении..», лучше при атмосферном давлении.

Однако указанные замечания не влияют на высокую оценку работы в целом. Полученные в работе результаты обладают существенной новизной, а диссертация представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком уровне. Результаты диссертации могут служить хорошей основой для дальнейших исследований и найти применение на геологических факультетах университетов и в геологических институтах РАН и МИНГЕО. Материалы диссертации были представлены на 13-ти международных и российских конференциях и опубликованы в 5-ти статьях в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, представляет собой законченную научно-квалификационную работу и полностью удовлетворяет критериям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Николаев Георгий Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник ИЭМ РАН

доктор физ.-мат. наук



Симакин А.Г.

Институт Экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)

142190, г. Черноголовка, МО, ул. Осипьяна, д. 4, ИЭМ РАН

Тел.: +7(49652)44425, E-Mail: IEM_direct@iem.ac.ru

Подпись д.ф.-м.н. Симакина А.Г. заверяю

Зам. директора по науке ИЭМ РАН к.х.н. М.В. Воронин



Подпись  ЗАВЕРЯЮ
ЗАВ.КАНЦЕЛЯРИЕЙ ИЭМ РАН
Е.А. ТИХОМИРОВА