

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук Тамаровой Анастасии
Павловны
на тему: «Минеральные ассоциации и межфазное распределение
примесных элементов на границе переходной зоны и нижней мантии
Земли»
по специальности 25.00.04 – «Петрология, вулканология»

В диссертационной работе Тамаровой Анастасии Павловны представлены результаты по изучению и установлению закономерностей распределения примесных элементов между основными минеральными фазами переходной зоны и нижней мантии Земли.

Актуальность избранной темы определяется необходимостью получения экспериментальных данных о влиянии примесных элементов на границы фазовых переходов основных пороодообразующих минералов в глубинных сферах Земли. Кроме того, распределение примесных (в том числе, редкоземельных) элементов между мантийными минералами и расплавами при высоких давлениях и температурах имеет ключевое значение для всех геохимических моделей, связанных с плавлением земной мантии

Научные положения, выводы и практические рекомендации предложенные А.П. Тамаровой в ходе выполнения исследования соответствуют поставленным задачам и полученным результатам исследования, хорошо обоснованы и логично вытекают из основного содержания диссертационного исследования. На это указывает сравнительный анализ большого числа источников (список литературы включает 242 наименования). Кроме того работа получила широкую апробацию на российских и международных конференциях, а основные результаты и выводы опубликованы в 4 статьях в реферируемых журналах.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. А.П. Тамарова принимала непосредственное участие и лично выполняла подготовку и проведение всех экспериментальных работ (более 40 экспериментов при высоком давлении, более 400 электронно-зондовых анализов продуктов экспериментов), в том числе обработку и интерпретацию полученных результатов.

В ходе выполнения работы получены принципиально **новые научные результаты**. Определены условия образования натрийсодержащих фаз (бриджманита, рингвудита, ферропериклаза) и влияние натрия на параметры фазовых переходов. Впервые установлены пределы вхождения натрия в структуру минералов в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Определено влияние Na на структурные особенности натрийсодержащих рингвудита и бриджманита. Определена структура высокobarной фазы $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, полученной при 22 ГПа. Установлены новые закономерности межфазного распределения редкоземельных элементов, возможные в переходной зоне и нижней мантии Земли.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав и заключения.

Во введении обосновывается актуальность поставленной темы, сформулированы цели, задачи, защищаемые положения, научное и практическое значение работы.

Стр. 4-5. Цели и задачи работы.

«(1) анализ литературных данных и изучение уже известных механизмов вхождения и закономерностей распределения примесных элементов в фазах мантии Земли».

Любая научная работа, курсовая, диплом или статья, тем более диссертация на соискание степени кандидата наук, подразумевает анализ литературных данных. Поэтому первая задача с одной стороны является необходимым пунктом при выполнении работы, а с другой стороны настолько сама собой подразумевающаяся, что, как правило, не нуждается в отдельной формулировке.

«(2) постановка экспериментов в упрощенных и многокомпонентных системах в диапазоне температур 1100-2300°С и при давлении 21,5-24 ГПа»

Формулировка второй задачи тоже вызывает вопрос. Просто постановка экспериментов при любых РТ-параметрах не приведет к какому-либо результату, если не указать для чего это выполняется. Задача *«постановка экспериментов для изучения фазовых отношений (или фазового состояния, или распределения примесных элементов) упрощенных и многокомпонентных систем в диапазоне температур 1100-2300°С и при давлении 21,5-24 ГПа»* была бы более логична.

«(4) изучение зависимости содержания примесных элементов в этих фазах от различных параметров (температура, давление, состав системы)»

Зависимость, скорее всего, «определяют».

Не смотря на некоторые редакционные замечания к задачам работы, цель работы и сформулированные задачи хорошо соотносятся между собой. Задачи приведены в логической последовательности поэтапного выполнения работы.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературных данных по составу главных фаз переходной зоны и нижней мантии Земли в природе и эксперименте. Приведены особенности получения природных – минералогических данных по включениям в алмазах с глубин переходной зоны и нижней мантии, а также актуальные направления экспериментальных исследований минеральных фаз с этих глубин и модельных систем при соответствующих РТ параметрах.

Стр 13. При обсуждении пределов вхождения железистого компонента было бы полезно учесть и работы Исмаиловой Л.С. с соавторами (Ismailova et al., 2016) по синтезу железистого бриджманита. Обсуждение результатов данной работы дополнило общую картину. При этом на рис.1.стр.14 «Диаграмма состава бриджманитов...» составы бриджманитов, полученных в работе (Ismailova et al., 2016), учтены.

Во второй главе приведена методика проведения экспериментов при высоких давлениях и аналитическому изучению полученных образцов. Описана подготовка стартовых веществ.

Стр. 38. *«В качестве исходных веществ в экспериментах использовались смеси оксидов кремния, алюминия, магния и железа, а также карбонаты натрия и калия в качестве источников щелочных металлов. Оксиды смешивались в необходимых пропорциях, растирались до гомогенного состояния в присутствии этилового спирта».*

Какая чистота была используемых химических реактивов оксидов, карбонатов? В чем выполнялось растирание оксидов? Если оксиды растирались, то каким образом в стартовые смеси добавлялись карбонаты? Просушивались ли смеси после растирания с этиловым спиртом? Каким образом хранились стартовые смеси с карбонатами калия и натрия? Как контролировалась гигроскопичность щелочных карбонатов и сделанных на их основе стартовых смесей?

Стр. 39. *«В наших экспериментах не использовались буферы фугитивности кислорода....»*

Тем не менее, активность или фугитивность кислорода можно оценить по аппроксимирующим уравнениям для расчета кислородных буферов. Делались ли подобные оценки?

Стр. 39. *«В системах с трехвалентным железом ($MgSiO_3-Na_2CO_3$), трехвалентное состояние железа соответствует результатам кристаллохимических пересчетов».*

Не понятно, про какие именно системы идет речь и где в них железо.

Общее замечание к подглаве 2.1. Для удобства восприятия все стартовые составы можно было разместить в сводной таблице.

Стр. 40. 2.2 Методика экспериментов на многопуансонном аппарате высокого давления

«Стартовые составы помещались в ампулы из рения».

Какая толщина стенки ампулы? Каким образом изготавливались ампулы?

«Давление калибровалось при комнатной температуре с использованием переходов полупроводник-металл Bi, ZnS и GaAs (Irifune et al., 2004). Влияние температуры на давление было дополнительно скорректировано с использованием фазовых переходов α - β и β - γ оливина (Katsura и Ito, 1989)».

Можно было бы привести графики калибровок. Не указана погрешность определения давления.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты по изучению межфазного распределения калия и натрия в упрощенных модельных системах при параметрах переходной зоны и нижней мантии.

Стр. 43. *«В этих опытах были использованы следующие стартовые составы: А..., Б..., В ...и Г...»* В чем разница результатов экспериментов с использованием стартовых смесей В и Г? Для какой цели использовались эти две системы?

Стр. 43. *«При относительно низких температурах (1300-1400оС) наблюдается парагенезис, состоящий из: рингвудита (65%), карбоната (до 15%), расплава (до 10%), калиевой фазы-Х (до 5%) и $KAlSi_3O_8$ со структурой голландита (до 5%)...»* и далее по тексту.

Каким образом оценивалось процентное содержание фаз в экспериментальных образцах?

Каким аналитическим методом/методами определялись/идентифицировались экспериментальные фазы кроме электронно-зондового анализа, учитывая их малый размер – первые десятки микрон?

Стр. 49, 54. *«... рингвудит присутствует в качестве одной из главных фаз даже при нехарактерно высоких для него давлениях».*

Присутствие рингвудита в экспериментах при 23, 24 ГПа не может ли быть в результате градиента по давлению в рамках экспериментального объема?

Стр.56. *«В образцах без железа ферропериклаз обычно темнее остальных фаз. В системах, где в стартовых составах присутствовало железо, этот минерал становится светлее большинства фаз...»* в данном случае и в других подобных далее по тексту.

Не понятно, что имеется ввиду? Можно только догадаться, что описывается изображение экспериментальных образцов полученных при сканирующей электронной микроскопии. Если это так, то хорошо было бы это указать.

Стр. 63. Подглава 3.3 Модельная система $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$ при давлении 22–24 ГПа и температуре 1600–1900°C.

Сложно воспринимается информация по изучению систем без точного указания стартовых составов. Стартовый состав изучаемой системы указан только в подписи к рис. 18 на стр. 63, что совсем не очевидно для читателя.

Четвертая глава посвящена представлению результатов по экспериментальному изучению межфазного распределения редкоземельных элементов в простых системах в условиях частичного плавления при параметрах переходной зоны и нижней мантии.

Стр. 66. *«Парагенезисы, соответствующие давлению 21,5 ГПа. При более низком давлении модельные системы были исследованы при температуре 1600 °C».* При каком давлении в результате были исследованы модельные системы?

Стр. 67. *«Парагенезисы, соответствующие давлению 24 ГПа. Модельные системы при более высоком давлении были также исследованы при температуре 1600 °C».* Фразы без указания точных параметров эксперимента очень путают.

Стр. 67 . *«Это связано с распадом рингвудита по реакции $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2(\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{SiO}_2$, которая происходит вблизи границы стабильности рингвудита».*

«Вблизи» - весьма неточное определение. А не «вблизи» реакция не происходит?

Стр. 69. *«Рингвудит является основной фазой (в модельной системе $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4\text{--REE}$) парагенезисов, соответствующих давлению 21,5 ГПа. Этот минерал также был обнаружен и при 24 ГПа».*

При изучении карбонатсодержащих систем, образование рингвудита при 24 ГПа связывалось с влиянием щелочных компонентов и понижением температуры плавления общей системы (стр. 54). В таком случае, с чем связано образование рингвудита в модельной системе $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4\text{--REE}$ при 24 ГПа?

В пятой главе приведены экспериментальные результаты по межфазному распределению щелочей и примесных элементов в многокомпонентных системах в условиях частичного плавления при параметрах переходной зоны и нижней мантии Земли.

Стр. 77. *«Парагенезисы, соответствующие давлению 24 ГПа....Таким образом, для системы с 10 и 15 мас. % карбонатной смеси можно установить следующее изменение фазовых пропорций при возрастании температуры от 1700 до 2000°C: бриджманит – с 50 до 40%, ферропериклаз - с 20 до 10%, перовскитоподобный CaSiO_3 - с 15 до 0%, мэйджоритовый гранат – с 5 до 20%, расплав - с 10 до 25%».*

Как вы объясните отсутствие/присутствие рингвудита в экспериментальных продуктах при изучении многокомпонентной системы пиролит-карбонат-REE (10 и 15%) и системы MgSiO_3 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 / Fe_2O_3 - MgO (Глава 3). При изучении модельной системы MgSiO_3 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 / Fe_2O_3 - MgO рингвудит присутствует в качестве одной из главных фаз даже при нехарактерно высоких для него давлениях 24 ГПа. И расширение поля стабильности рингвудита в область более высоких давлений объяснялось снижением температуры плавления, вызванного присутствием карбоната в системе (стр.54). В пиролит-карбонат-REE тоже присутствует карбонатная составляющая, которая также снижает температуру плавления, однако в данной системе при 24 ГПа рингвудит не был найден.

Шестая глава посвящена приложению результатов экспериментов к проблеме состава и распространенности включений в алмазах переходной зоны и верхних частей нижней мантии.

Стр. 98. *«В наших исследованиях в образцах не был найден стишовит...»* В каких именно? В экспериментах, в которых в составе стартовых смесей присутствовал $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, стишовит как раз формировался. Опять не хватает конкретики, про какие системы и какие эксперименты идет речь.

Стр. 97-98. *«...исходя из полученных нами результатов, можно объяснить и преобладание ферропериклаза, и его железистый состав. Ферропериклаз является минералом на ликвидусе как в перидотитовой, так и в пиролитовой системе. Конечно, область $L + \text{Per}$ находится в слишком высокотемпературной области относительно мантийной геотермы: температуры выше 2200°C при том, что при 24 ГПа температура будет лишь около 1500°C. Однако если в качестве агента частичного плавления используется карбонат, особенно щелочной, то температура ликвидуса может значительно понизиться (до 1400-1700°C), и из материнских силикатно-карбонатных расплавов (которые считаются родительскими для алмаза) будет кристаллизоваться алмаз с включениями именно*

ферропериклаза. Таким образом, железистые составы ферропериклазов вполне могут образовываться и в пиролитовой мантии, хотя при этом и необходимо наличие щелочно-карбонатных расплавов».

Данный вывод действительно объясняет преобладание ферропериклаза среди включений в сверхглубинных алмазах. При этом не совсем понятен механизм формирования именно железистых разновидностей. При этом магнезиальность ферропериклаза по экспериментальным данным настоящей работы составляет 0,66-0,85, в то время как в природных разновидностях из включений в сверхглубинных алмазах варьирует в существенно более широких пределах вплоть до $\#Mg=0,36$ (обз. Kaminsky, 2017), так что соответствующие члены этого ряда могут быть отнесены к магнезиовюстититу. Поэтому каким образом вы объясняете «...возможность кристаллизации ферропериклаза в куда более значительном диапазоне магнезиальностей, без привнесения в систему необоснованно высоких содержаний каких-либо элементов» (стр.98).

Текст автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Вместе с тем, указанные замечания большей частью носят редакционный характер и не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает всем требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 25.00.04 – «Петрология, вулканология» (по геолого-минералогическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Тамарова Анастасия Павловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-

минералогических наук по специальности 25.00.04 – «Петрология, вулканология».

Официальный оппонент:

Доктор геолого-минералогических наук,
И.о.зав.лаб.мантии ИЭМ РАН

Спивак Анна Валерьевна

Контактные данные:

тел.: 7(905)7735373, e-mail: spivak@iem.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Адрес места работы:

143432, (Московская область) г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), лаборатория мантии.

Тел.: +7(496)5225876; e-mail: spivak@iem.ac.ru