

Отзыв официального оппонента

о диссертации Шацкого Антона Фарисовича «Условия образования карбонатов и механизм миграции карбонатных расплавов в мантии Земли», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - минералогия, кристаллография

За многие годы научных исследований мантии накопилось немало свидетельств того, что карбонаты и их магматические производные оказывают существенное влияние на процессы мантийного минералообразования, магнегенерации и массопереноса, а также на реологию глубинных пород. Согласно современным представлениям, карбонаты встречаются во всех твердых оболочках Земли, за исключением ядра. Вместе с тем, фазовые отношения во многих карбонатных системах при высоких давлениях до сих пор остаются неизученными. Этим определяется актуальность представленной диссертации, в которой приводятся экспериментальные и термодинамические данные по двойным и тройным карбонатным системам при давлении 6 ГПа, отвечающем процессам мантийного метасоматоза, алмазо- и кимберлитобразования. Важно подчеркнуть, что А.Ф. Шацким были получены фундаментальные научные знания, которые будут широко востребованы в научной среде, войдут в справочную и учебную литературу. Представленных уникальных материалов вполне хватило бы для успешной защиты докторской диссертации, но соискатель этим не ограничился. В работу элегантно вписан еще один важный раздел, посвященный миграции расплавов в твердофазовой среде при высоком давлении. И здесь мы тоже сталкиваемся с результатами мирового уровня, о чем будет сказано более подробно в соответствующем разделе отзыва.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и большого списка литературы (590 наименований).

Основу диссертации составляют эксперименты, выполненные на многопуансонных аппаратах высокого давления. В ходе выполнения работы были использованы разнообразные аналитические методы: сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, микрозондовый и рентгеноструктурный анализы, рентгеновская дифракция. В итоге исследований А.Ф. Шацким были получены новые результаты, отсутствующие в литературе или отличающиеся от ранее опубликованных своей новизной и оригинальностью выводов.

Сформулированная в работе цель исследования имеет 3 составляющих: выявить ассоциации карбонатных фаз, контролирующих начало плавления, определить составы субсолидусных карбонатных расплавов и установить механизм миграции этих расплавов в

мантии. Если строго следовать этой формулировке, то миграцию расплавов в мантии следовало бы изучать не при 17-24 ГПа, а при значительно более низких давлениях (6 ГПа), отвечающих другим сериям экспериментов.

Во втором защищаемом положении говорится о возможности «частичного плавления мантийного вещества и образовании высоко-щелочных карбонатных расплавов в основании кратонов на глубинах 180-210 км». Однако этот вывод не вполне соответствует первой части защищаемого положения. Если температура плавления в этих системах при 6 ГПа на 100-200°C ниже континентальной геотермы, то процесс плавления в мантии должен начаться при более низком давлении, когда температура была ниже. Здесь же уместно указать, что результаты опытов, выполненные при одном давлении (6 ГПа), распространяются в защищаемом положении на вполне определенный диапазон глубинности – 180-210 км. В тексте диссертации перевод 6 ГПа в 180-210 км остается без обсуждения. Стоит также обратить внимание, что вывод о возможности плавления карбонатного вещества делается на основе изучения чисто карбонатных систем; плавление в карбонатно-силикатных системах может происходить при иных P-T параметрах, что, собственно, демонстрируется в Главе 6.

В **первой главе** приводится содержательный литературный обзор по тематике диссертации. Здесь рассматриваются свидетельства существования карбонатных и водно-карбонатных расплавов в мантии, а также современные данные о фазовых отношениях в карбонатных системах. Этот раздел свидетельствует о том, что автор уверенно ориентируется в широком спектре вопросов физической химии, петрологии, минералогии и геохимии. Вместе с тем бросаются в глаза некоторые неточности. Например, используется малопонятный термин «частичный карбонатитовый расплав», смысл которого улавливается только после знакомства с соответствующим рисунком (рис. 1.1.1). Отметим также, что область устойчивости магнезита в перидотитовой мантии, показанная на рис.1.2.3, явно переоценена; нижний температурный предел *в мантии* не может устанавливаться по температуре.

Во **второй главе** дается содержательный и интересный обзор моделей миграции расплавов через горные породы, а также деформаций пород в присутствии межзернового флюида/расплава. В обзоре убедительно показывается, что механизм и движущие силы сегрегации карбонатных и карбонатно-силикатных расплавов в мантийных условиях остаются слабоизученными; механизмы деформации пород в присутствии флюида известны, но их верификация в условиях высоких давлений не проводилась.

В **третьей главе** излагается методика экспериментальных и аналитических исследований, приводятся сведения об исходных веществах. Хотелось бы отметить как глубокое и вдумчивое освоение всех методик и подходов, так и новаторское отношение к

рутинным процедурам. Так, автором была разработана новая методика проведения экспериментов в большом сжимаемом объеме при давлениях 17 и 24 ГПа с использованием прессового аппарата Каваи, а также многокапсульные конфигурации ячеек (с одновременной загрузкой от 16 до 42 образцов). Замечу, что многокапсульные опыты часто являются недостижимой мечтой экспериментаторов.

Четвертая глава является одной из ключевых в диссертации, т.к. здесь сосредоточены уникальные данные по фазовым взаимоотношениям в карбонатных системах, полученные на основе оригинальных экспериментальных исследований при 6 ГПа и 900–1700 °С. Вклад соискателя в копилку фундаментальных знаний о фазовых диаграммах с карбонатами трудно переоценить. Им были построены 8 бинарных и 7 тройных диаграмм для карбонатных систем, установлены основные ассоциации карбонатных фаз, контролирующие плавление, выявлено восемь новых соединений двойных карбонатов и серия полиморфных превращений в карбонатах. Наряду с вышеизложенными фундаментальными результатами, заслуживает внимание и методическое исследование, которое показало существенное влияние температуры сушки исходных щелочных карбонатов (система $K_2CO_3-CaCO_3$) на области плавления простых и двойных карбонатов.

Глава в целом написана на высоком профессиональном уровне, но некоторые ее части вызывают вопросы. Например, продукты опытов при 900-1000 °С, представленные на рис.4.1.1g&h, крайне неоднородны по составу. Ввиду отчетливой дискретности оттенков серого цвета, можно предположить существование, по крайней мере, 3 групп цветов (фаз?), явно выходящих за указанный в тексте диапазон составов (1-3 мол.%). Если здесь действительно присутствуют разные фазы, то это послужит хорошим оправданием для многочисленных экспериментов в субсолидусной области с совершенно однообразным результатом (рис. 4.2.1). Заметим также, что на диаграмме не указана область с инконгруэнтным плавлением, которая отмечалась в опыте при 1700 °С (рис. 4.1.1f).

На рис. 4.2.2g&h повторяются микрофотографии, представленные ранее для системы $FeCO_3-MgCO_3$. В этой системе нет опытов для краевого состава $FeCO_3$, поэтому формально их нельзя включать в систему $FeCO_3-CaCO_3$ и использовать для построения данной диаграммы без соответствующего обсуждения в тексте.

В названии **пятой главы** анонсируются исследования диффузии силикатных компонентов в щелочном карбонатном расплаве. С таким названием трудно согласится, т.к. транспорт силикатных компонентов осуществлялся не в карбонатных, а в водно-карбонатно-силикатных и водно-силикатных расплавах (при 17 и 24 ГПа). Следует также подчеркнуть, что в этой главе проводятся результаты исследований не только процессов диффузии, но также растворения и роста кристаллов. Привлечение ростовых процессов, конечно же,

снижает прецизионность полученных оценок. Тем не менее, это оптимальный на сегодняшний день подход для изучения кинетики в данной системе; он требует большой эрудиции и профессионализма.

Результаты проведенных экспериментов показали, что при достижении стационарных условий процесс массопереноса в карбонатно-силикатных расплавах лимитируется скоростью диффузии силикатных компонентов в расплаве. В работе приводятся единичные значения коэффициентов «минальной» диффузии Mg_2SiO_4 и $MgSiO_3$ в карбонатно-силикатных расплавах при P-T параметрах 16.5 ГПа/1700 °С и 24 ГПа/1500 °С, соответственно. Насколько мне известно, это первые оценки соответствующих коэффициентов диффузии при столь высоком давлении, их значение для геологии трудно переоценить. Вместе с тем, нельзя забывать о том, что это единичные оценки D и по ним нельзя оценить энергию активации диффузии. По этой причине любая экстраполяция этих данных в область иных температур с использованием энергии активации низкотемпературных экспериментов (табл. 5.6.1) будет иметь большие неопределенности.

Отмеченная специфика проведения кинетических экспериментов и их интерпретация порождают ряд вопросов, которые остались в тексте без внимания, либо не были освещены в достаточной мере.

Кинетические процессы в ампулах контролировались разницей температур на ее краях (50 °С). Есть ли оценки вклада температурного градиента в коэффициент диффузии?

Приведенные зарисовки продуктов кинетических опытов (рис.5.5.1) показывают очень неровные поверхности фаз и агрегатов. В связи с этим не ясно, как можно проводить их сепарацию, чтобы последующее взвешивание имело точность до 0.1 мас.% .

Из текста не ясно, как определялось расстояние пробега диффундирующих частиц в экспериментах. Например, на рис. 5.5.1в оно различается едва ли не в 2 раза.

Полученные результаты по диффузии сравниваются на стр. 279 с экспериментальными данными (Hammouda and Laporte, 2000). На основе этого высказывается предположение, с которым трудно согласиться: «..транспорт расплава путем механизма растворения-пересадения, экспериментально опробованный при 1 ГПа на карбонатитовом расплаве (Hammouda and Laporte, 2000), может быть перенесен и на большие глубины, вплоть до верхних горизонтов нижней мантии». Если даже пренебречь влиянием давления на энергию активации диффузии, следует обратить внимание, что в опытах (Hammouda and Laporte, 2000) растворенное вещество перемещалось не на противоположной стороне расплавленной области, как в экспериментах А.Ф. Шацкого, а на границе расплав-порода. В этом случае не только исключается объемная диффузия через объем расплава (т.е. сокращается длина

пробега), но и действует более быстрая диффузия по границам зерен (сравните рис. 2.3.5 и рис. 5.5.1).

В заключительной главе диссертации показываются возможные применения полученных экспериментальных результатов к мантийным процессам. В частности, здесь затрагиваются вопросы образования карбонатитовых расплавов в мантии, а также механизмы и скорости их миграции. Выясняется, что система $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ адекватно отражает минимальную температуру плавления в карбонатизированном эклогите и оказывается совершенно неприемлемой для карбонатизированного лерцолита. На что дается рациональное объяснение.

В этой главе приводится обстоятельный анализ движущих сил (поверхностное натяжение, температурный градиент, разность растворимостей стабильной и метастабильной фаз и градиент напряжений), способных оказывать влияние на миграцию изолированных включений расплава в мантии. Приведенные аргументы не позволяют усомниться в том, что механизм растворения-переотложения является в мантии доминирующим при миграции.

Заслуживают внимания оценки автора, касающиеся влияния термального градиента и деформаций на подъем мантийных плюмов. Вывод о том, что механические деформации оказывают значительно большее влияние на скорость перемещения расплава, чем отмечаемый в плюмах температурный градиент, является вполне обоснованным.

Некоторые вопросы, затрагиваемые в этой главе, представляются дискуссионными.

Так, предложенное на рис. 6.2.3 рассеивание магматической камеры по механизму растворения-пересадки представляется не вполне очевидным. Дело в том, что магматические очаги (за исключением так называемых «холодных плюмов») являются более высокотемпературными, чем вмещающие породы. В этом случае диффузионный процесс может контролироваться не разностью поверхностных энергий «сухой» и смоченной расплавом породы, а градиентом температур. А градиент в этом случае будет обратным по отношению к кинетическим экспериментам, представленным в Главе 5. Следовательно, градиент должен противодействовать рассеянию расплава и миграции в него силикатных компонентов. Поэтому я не могу согласиться с однозначностью вывода об исчезновении магматических камер в мантии *по этому механизму*.

В разделе 6.2.3 рассматривается механизм миграции расплава, обусловленной фазовыми превращениями, а точнее $\Delta\mu$ стабильной и метастабильной фаз. Мне кажется, что основные эффекты и соответствующие объемы миграции флюида связаны не с полиморфными переходами, а с минеральными реакциями, т. е. с метастабильностью самих пород (на примере высокобарных комплексов Норвегии хорошо известно, что объемы неизменной коры на мантийных глубинах могут составлять десятки объемных процентов). Движущей

силой миграции флюида в этом случае едва ли является $\Delta\mu$, скорее механические напряжения, связанные с объемным эффектом реакций. Например, превращение габбро в эклогит имеет отрицательный объемный эффект, способствующий миграции флюида в ослабленные зоны.

Сделанные замечания не снижают общую высокую оценку работы. Полученные автором фундаментальные данные по термодинамике карбонатных систем и миграции карбонатитовых расплавов, несомненно, являются новым крупным научным достижением, которое имеет большое значение для дальнейших исследований глубинных оболочек Земли.

Диссертация и автореферат написаны ясным научным языком, хорошо иллюстрированы и оформлены. Структура диссертации и порядок изложения материала логически оправданы, характер выводов соответствует приводимым материалам. Защищаемые положения обоснованы и доказаны, работа полностью соответствует выбранной специальности. Результаты диссертационного исследования докладывались на научных конференциях и были опубликованы в многочисленных печатных работах в ведущих международных и отечественных журналах (из списка ВАК). Автореферат соответствует тексту диссертации.

Таким образом, не вызывает сомнения, что диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Шацкий Антон Фарисович, заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Заведующий кафедрой петрологии
геологического факультета МГУ
доктор геол.-мин. наук

Перчук Алексей Леонидович

5 ноября 2014 г.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

геологический ф-т

119234 Москва, Ленинские горы, д.1

тел. (495)939-13-05

alp@geol.msu.ru

