

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»

Диссертационная работа Тамаровой Анастасии Павловны посвящена изучению фазовых взаимоотношений и распределения примесных элементов в экспериментах при 21.5-24.0 ГПа и 1100-2300 °С в упрощенных и многокомпонентных системах, моделирующих мантийное вещество на глубинах вблизи границы переходной зоны и нижней мантии, в интервале глубин 608-670 км. .

В основе работы лежат результаты более 40 экспериментов в упрощенных ($\text{MgSiO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{MgSiO}_3\text{/Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{/CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-REE}$) и многокомпонентных (пиролит-карбонат-*REE*, пиролит-вода-*REE*) модельных системах. Эксперименты проводили в Геодинамическом Исследовательском Центре Университета Эхиме (Мацуяма, Япония) на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» «Orange-2000». Исследование взаимоотношений и состава минералов проводили на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV» (Jeol, Токио, Япония), оснащенный ЭДС спектрометром «INCA-Energy 350», в лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ (Москва, Россия). Анализы примесных элементов проводили в лаборатории Геохимического Исследовательского Центра Университета Токио и в государственной лаборатории континентальной динамики Северо-западного Университета (Сиань, Китай). Исследование специально отобранных фаз

методом монокристалльной рентгеновской дифрактометрии проводилось в Департаменте Наук о Земле Университета Флоренции (Италия). Атомистическое моделирование проводилось с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

Актуальность работы обусловлена недостаточной изученностью поведения Na, K и редкоземельных элементов на глубинах переходной зоны и нижней мантии Земли.

Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнений. В работе впервые выявлены механизмы вхождения и установлена растворимость натрия в кристаллических фазах в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Установлены новые закономерности межфазного распределения редкоземельных элементов, возможные в переходной зоне и нижней мантии Земли. Полученные экспериментальные данные о вхождении примесных элементов в структуры главных фаз в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли имеют приложение к проблеме минералогии мантии Земли и зарождению глубинных щелочных расплавов. Комплекс полученных данных будет использован для интерпретации происхождения включений глубинных кристаллических фаз и расплавов в природных алмазах.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает вопросов, так как автор корректно и грамотно использует широкий спектр взаимодополняющих методов исследования, выполненных независимо на современной аппаратуре. Анализ и интерпретация результатов экспериментов сомнений не вызывают. Достоверность научных положений подтверждается большим количеством исследованного материала и большим объемом работ, проведенных по анализу образцов. Выводы работы отражают ее содержание.

Во **Введении** автор диссертации показывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, характеризует фактический материал и методы исследования, рассматривает научную и практическую значимость

полученных результатов, указывает свой личный вклад, приводит данные об апробации работы на международных и отечественных конференциях и в публикациях. Во Введении формулируются четыре защищаемых положения, которые в полной мере обоснованы оригинальными данными автора, изложенными в диссертации. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых WoS, и значительное количество тезисов докладов на конференциях. Апробация данной работы не вызывает сомнений, так же, как и квалификация Тамаровой А.П.

В целом, диссертация Тамаровой А.П. состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы (246 наименования), включающего публикации автора (4 наименования), и приложения с таблицами 1 и 2. Объем диссертации составляет 141 страницу, в том числе 50 рисунков.

Глава 1 посвящена обзору литературных данных по особенностям составов главных фаз переходной зоны и нижней мантии Земли по природным и экспериментальным данным. Глава отражает скрупулёзную работу автора над анализом существующей литературы. При ознакомлении с этой главой у меня возникли следующие замечания и вопросы.

Включения ферропериклаза в алмазе не являются однозначным критерием для отнесения этих алмазов к нижнемантийным. Периклаз может образовываться в ходе кристаллизации алмаза при частичном восстановлении карбонат-содержащего расплава при параметрах верхней мантии Земли (Palyanov et al. 2013; Bulatov et al. 2019).

В тексте литературного обзора говорится о включениях бриджманита и CaSiO_3 перовскита в алмазах. В действительности это включения ортопироксена и CaSiO_3 со структурой типа валстромита (breyite).

При обсуждении ассоциаций включений в одном алмазе важно разделять минеральные фазы, находящиеся в прямом контакте в одном включении от таковых в разных включениях. Если это учитывать, то число однозначных свидетельств нижнемантийного происхождения алмазов заметно

уменьшится. Помимо общей статистики, было бы интересно увидеть статистику ассоциаций “in-touch”.

При упоминании одновременного нахождения SiO_2 и периклаза важно оговаривать $\text{Mg}\#$ и сопоставлять полученные данные с фазовой диаграммой $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (Ito and Takahashi 1989). Об этом справедливо подчеркнули Томас Стахель с соавторами (Stachel et al. 2000).

Стр. 2. “В верхнемантийном энстатите из включений в алмазе содержание Al_2O_3 никогда не превышает 1 мас. %, тогда как в природном бриджманите может достигать 12 мас. % при обычном содержании 1-3 мас. %.” Автор не уточняет, что бриджманит – это в действительности ортопироксен. В этой связи желательно упомянуть растворимость Al_2O_3 в ортопироксене на глубинах 100-200 км (Gasparik 2003).

На стр. 31 речь идет об образовании карбонатных расплавов в основании нижней мантии. Однако общепринятая модель ставит под сомнение такую возможность, поскольку глубже 250 км в результате реакции диспропорционирования, $2\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0$, образуется металлическое железо, которое контролирует окислительно-восстановительные условия в нижней мантии на уровне буфера Fe-FeO (Frost and McCammon 2008). Какое влияние может оказывать давление на относительное положение кислородных буферов CCO, Fe-FeO? Какие структурные превращения могут происходить в карбонатах и их расплавах при давлениях нижней мантии, особенно в условиях их частичного восстановления? Какие последствия это может иметь для относительной устойчивости металлического железа и карбонатов или их высокобарических производных?

Глава 2 посвящена методике экспериментов и изучения образцов. В главе приводится детальная информация о подготовке стартовых веществ, описывается прессовое оборудование, порядок проведения высокобарических опытов и методика изучения экспериментальных образцов. К этой главе у меня возникли следующие комментарии.

В методике ничего не сказано о подготовке стартовых порошков оксидов и карбонатов перед взвешиванием. Вместе с тем в исследовании в качестве реагентов использовали MgO, а также Na₂CO₃ и K₂CO₃.

Стр. 39. “...можно с уверенностью сказать, что в опытах не происходило диспропорционирования железа, так как металлическое железо в образцах не было обнаружено.” Реакция диспропорционирования действительно могла не происходить, если FeO окислялся в процессе сушки стартовых смесей при 105 °С на воздухе. Однако, отсутствие металлического железа может быть объяснено и иначе. Металлическое железо, образующееся в результате реакции диспропорционирования, $2Fe^{2+} = Fe^{3+} + Fe^0$, могло реагировать с карбонатом.

В Главе 3 изложены результаты 18 экспериментов в интервале температур 1100–1900 °С при давлениях 21.5-24.0 ГПа по изучению распределения натрия и калия между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли. Результаты подробно изложены и хорошо проиллюстрированы. При прочтении этой главы у меня возникли следующие вопросы и комментарии.

Стр. 49, Рис. 10. Здесь и далее по тексту приводятся соотношения фаз. Обычно эти соотношения определяют путем расчета баланса масс. Каким образом их определяли в данном исследовании?

Стр. 61, последний абзац. Помимо объективных причин, выкрашивание мелкокристаллических агрегатов образцов может быть связано с (1) их неоднократной чисткой в ультразвуковой ванне, (2) использованием автоматической полировки на станке, (3) использованием в качестве СОЖ спирта, который растворяет в себе воду и может повредить щелочные карбонаты. В качестве СОЖ лучше использовать бензин. Для минимизации выкрашивания образцы в шашке лучше частично вскрывать и пропитывать маловязкой эпоксидной смолой в вакууме. После этого продолжать стачивание и делать финальную полировку.

В **Главе 4** приводятся данные 5 экспериментов при температуре 1600 °С при давлениях 21.5-24.0 ГПа по изучению распределения редкоземельных элементов между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли в простых системах. При ознакомлении с данной главой у меня возникли следующие вопросы.

Стр. 66. “Образцы состоят из бриджманита и перовскитоподобного CaSiO_3 в соотношении 1:1.” Каким образом определили, что CaSiO_3 в синтезированных образцах имеет перовскитоподобную структуру?

Стр. 67. Что такое “аморфный облик”?

Стр. 67. “В парагенезисах, соответствующих 21.5 ГПа иногда встречается SiO_2 (стишовит) (рис. 19в, г). 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.” На Рис. 19в хорошо виден прямой контакт между стишовитом и ферропериклазом, что указывает на, то что система отвечает трехфазному полю рингвудит + периклаз + стишовит. А вот на Рис 19г такой контакт отсутствует. Интересно сопоставить состав сосуществующих фаз с диаграммой Mg из работы (Ito and Takahashi 1989) на предмет железистости фаз.

В **Главе 5** приводятся данные 14 экспериментов в интервале температур 1300–2300 °С при давлениях 22-24 ГПа по изучению распределения щелочей и примесных элементов между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли в многокомпонентных системах. При ознакомлении с данной главой у меня возникли следующие вопросы и комментарии.

Стр. 76. “В некоторых случаях расплав занимает интерстициальное положение, однако зачастую скапливается в углах высокотемпературной части образца. Подобное явление характерно для экспериментов, выполненных на многопуансонном оборудовании, и обусловлено наличием небольшого градиента температур внутри образца (~50°С). Данный эффект невозможно устранить в полной мере, однако можно минимизировать короткими выдержками эксперимента, которые не всегда соответствуют

поставленным задачам.” Не ясно, что автор имела в виду: (1) Устранение температурного градиента путем минимизации длительности опытов? Или (2) борьбу с обособлением расплава в горячей зоне?

Стр. 89. “При повышении температуры растет магнезиальность расплава, а содержание щелочей и примесных элементов уменьшается. Это объясняется тем, что в первых же каплях расплава большинство некогерентных элементов перераспределяется в его состав, а затем, при повышении содержания основных элементов с температурой, пропорции начинают смещаться.” Можно сформулировать проще. С увеличением температуры растворимость силикатных/оксидных компонентов в карбонатном расплаве возрастает, что приводит к понижению концентрации натрия.

Стр. 90. “Примечательно, что, хотя при 22 ГПа, вероятнее всего, образовывался акимотоит, а не бриджманит, зависимости распределения примесных элементов как в акимитоите, так и в бриджманите, одинаковы.” Не понятно почему “вероятно”. Каким образом идентифицировали данные фазы?

Глава 6 посвящена обсуждению результатов исследований. Глава очень хорошо и понятно написана. К этому разделу у меня один комментарий.

Стр. 96. Учитывая (1) возможность избирательного захвата включений алмазом и (2) неоднозначности отнесения всех включений ферропериклаза к нижнемантийным, утверждение о том, что ферропериклаз является самым распространенным минералом нижней мантии Земли спорно. Насколько это утверждение согласуется с современными геохимическими представлениями о валовом элементном составе планеты Земля и с геофизическими наблюдениями?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает 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».

Список литературных источников, упомянутых в Отзыве

- Bulatov, V.K., Girnis, A.V., Brey, G.P., Woodland, A.B., and Höfer, H.E. (2019) Ferropericlasite crystallization under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174(5), 45.
- Frost, D.J., and McCammon, C.A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36, 389-420.
- Gasparik, T. (2003) Phase diagrams for geoscientists. *An Atlas of the Earth's Interior*, Springer Ed.
- Ito, E., and Takahashi, E. (1989) Postspinel transformations in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 and some geophysical implications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B8), 10637-10646.
- Palyanov, Y.N., Bataleva, Y.V., Sokol, A.G., Borzdov, Y.M., Kupriyanov, I.N., Reutsky, V.N., and Sobolev, N.V. (2013) Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(51), 20408-20413.
- Stachel, T., Harris, J.W., Brey, G.P., and Joswig, W. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140(1), 16-27.

Официальный оппонент:

Профессор РАН, доктор геолого-минералогических наук, заведующий
Лабораторией фазовых превращений и диаграмм состояния вещества Земли
при высоких давлениях № 454 ИГМ СО РАН.

ОРГ. ПРАВ.ФОРМА «Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук»

ШАЦКИЙ Антон Фарисович

Контактные данные:

тел.: +7(3832) 373-05-26 (доб. 742), e-mail: shatskiy@igm.nsc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, ул. проспект Академика Коптюга, д. 3,

Институт геологии и минералогии СО РАН;

ИГМ СО РАН, Лаб. 454

Тел.: +7(3832) 373-05-26 (доб. 742); e-mail: shatskiy@igm.nsc.ru

Подпись сотрудника *Шатский А.Ф.*

ОРГАНИЗАЦИИ И.О. Фамилия удостоверяющего

руководитель/кадровый работник

конц.слерич

дата *22*