

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Н.И.Сук "Жидкостная несмешимость в щелочных магматических системах (экспериментальные исследования)», представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.04 - петрология, вулканология

Диссертационная работа Н.И.Сук посвящена одной из фундаментальных проблем магматической петрологии – роли ликвационных явлений в образовании изверженных горных пород и генетически связанных с ними рудных месторождений. В диссертации для решения поставленных задач использован экспериментальный подход и основное внимание сосредоточено на изучении щелочных флюидно-магматических систем с участием солевых расплавов. Несмотря на то, что в этой области выполнено множество экспериментальных исследований, проблема флюидно-магматического взаимодействия остается весьма актуальной, так как изучение природных объектов дает геологам все новые свидетельства важной роли сложных по составу солевых флюидных фаз, образующихся при глубокой дифференциации магм, в перераспределении и концентрировании рудных и редких элементов.

Заявленная автором цель работы состояла в экспериментальном моделировании наблюдаемого расслаивания природных щелочных интрузий, которое сопровождается образованием фосфатных (апатитовых), редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых), а также карбонатитовых REE-Ba-Sr месторождений. Главными природными объектами изучения и приложения полученных экспериментальных данных явились Хибинский и Ловоозерский щелочные массивы. Для достижения поставленной цели автором были экспериментально изучены фазовые отношения, а также межфазовые распределения петрогенных, редких и рудных элементов в ряде флюидно-магматических систем. В качестве силикатной составляющей в них использовались смеси природных минералов, моделирующие составы щелочных пород, а в качестве флюидной составляющей помимо воды - соли, главным образом, щелочных и щелочно-земельных элементов (Na, K, Ca и др) - фосфаты, карбонаты, хлориды, фториды, сульфаты. Основная часть опытов проводилась в интервале температур 800-1250 °C при давлении 1-2 кбар в сухих и водных условиях.

Диссертация состоит из трех частей основного текста и приложения, в котором представлены выполненные автором анализы природных минералов, которые были использованы для термометрии пород. Две первые части работы (~ 1/3 по объему) являются в основном литературным обзором. В первой части дано достаточно полное описание строения Хибинского и Ловоозерского расслоенных комплексов, их минералогического и химического состава, приведены имеющиеся данные о физико-химических условиях формирования слагающих их пород и руд. Здесь же приведены новые данные о

температурах образования щелочных пород Хибинского и Ловоозерского массивов, полученные автором на основании собственных анализов минералов, используя известные минералогические геотермометры. Эти данные в целом хорошо согласуются с уже имеющимися аналогичными данными. Вторая часть работы представляет собой краткий очерк ликвационных гипотез, которые предлагались для объяснения образования различных магматических пород и связанных с ними руд. Более детально, на основании имеющихся геолого-геохимических и экспериментальных данных, рассмотрены ликвационные гипотезы происхождения расслоенных щелочных комплексов и связанных с ними апатитовых и лопаритовых рудных месторождений. Результаты собственных экспериментальных исследований представлены в третьей части работы, состоящей из восьми глав.

В качестве основных достоинств диссертационной работы можно выделить следующие.

1. Автором получен большой объем новых оригинальных экспериментальных данных по изучению силикатных водно-солевых систем. Выполнены многочисленные трудоемкие эксперименты при высоких РТ параметрах на установках высокого давления в широком диапазоне составов. В результате получены новые данные для систем в присутствии сложных флюидных фаз, содержащих различные солевые компоненты. Важно отметить, что продукты опытов проанализированы на высоком уровне с использованием современных локальных методов рентгеноспектрального анализа, а также атомно-адсорбционным, эмиссионным, ICP-MS методами.

2. В работе представлены новые оригинальные результаты изучения фазовых отношений в силикатно – фосфатных системах: нефелин – апатит – NaPO_3 , нефелин – калиевый полевошпат – апатит – NaPO_3 , альбит – апатит – NaPO_3 и альбит – диопсид – NaPO_3 при $T=1250^\circ\text{C}$ и $P=2$ кбар. Новое заключается в том, что, во-первых, значительно расширен круг составов, по сравнению с предыдущими исследованиями. В результате удалось очертить область несмесимости в этих системах, определить равновесные составы модельных для щелочных магм силикатных и фосфатных расплавов. Во-вторых, получена информация о влиянии на размеры области жидкостной несмесимости солевых добавок. В-третьих, исследовано распределение между силикатными и фосфатными расплавами ряда характерных для щелочных магм элементов (REE (La, Ce), Ti, Zr, W, Sn, Nb, Ta). Показано, что эти элементы преимущественно распределяются в фосфатный расплав. Для вольфрама показано, что добавление в солевой фосфатный расплав фтора (в виде NaF) увеличивает такую тенденцию. Однако, следует отметить, что эти данные имеют пока в основном полуколичественный или качественный характер. Это обусловлено, главным образом, экспериментальными проблемами, связанными с невозможностью закалить солевые жидкости. Возникающие при закалке солевых расплавов кристаллические фазы (в том числе

и содержащие редкие элементы), возможно также ликвационный распад их на фосфатную и фторидную жидкости, существенно затрудняют точное определение концентраций элементов в этой фазах.

3. Во алюмосиликатных системах, содержащих Ti, REE, Sr и Nb, при 1200 – 1250°C и 2 кбар под давлением водного или щелочного (растворы NaOH) флюида обнаружена титанатно-силикатная жидкостная несмешимость, которая может, по мнению автора, иметь определяющее значение для образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений на магматическом этапе при формировании щелочных расслоенных комплексов.

4. Получены новые результаты по фазовым равновесиям и распределению ряда редких элементов в силикатно-карбонатных системах. Новое в том, что кроме чисто силикатно-карбонатных составов исследовались составы с добавками других солей фосфатов, фторидов, хлоридов и сульфатов. Выявлено неоднородное строение закалочных карбонатных фаз – их разделение на существенно натровые и кальциевые составляющие, а также при добавлении других солей образование локальных участков, обогащенных соответственно фторидами или другими солями. Предполагается, что эти неоднородности могли существовать и в жидком состоянии (очевидно, это требует дальнейшего подтверждения). Установлено, что коэффициенты разделения REE между несмешивающимися силикатной и карбонатной фазами зависят от исходного состава магматического расплава и коррелируют с составом сосуществующего силикатного расплава. Добавление к карбонатным расплавам фосфатных и фторидных добавок ведет к увеличению коэффициента разделения REE между несмешивающимися расплавами и таким образом способствует извлечению REE солевыми расплавами в изученных системах.

5. Проведено экспериментальное исследование условий кристаллизации лопарита в сложных силикатно-солевых системах при $T=400-1200^{\circ}\text{C}$ и давлении 1-2 кбар, что позволило уточнить условия кристаллизации лопарита в широком диапазоне температур и выявило зависимость его состава от состава флюидной фазы.

6. В целом полученные данные по флюидно-магматическим системам, представленные в работе, подтверждают эффективную роль плотных солевых растворов, возникающих при гетерогенизации флюидов, в концентрировании ряда редких и рудных элементов. В частности, концентрирование REE, Sr, Ni, Nb, Ta, W, Sn в фосфатных, W в хлоридных, Sr и Ba в сульфатных солевых жидкостях.

По тексту представленной диссертационной работы можно сделать ряд серьезных замечаний.

1. Прежде всего, необходимо отметить недостаточно полное и адекватное описание использованных методических процедур, а также представление полученных результатов

экспериментальных исследований. Особенно это касается материалов в главе 3.1, где излагаются результаты экспериментального исследования силикатно-фосфатных систем.

Конкретно это проявляется в следующем.

а) В главе 3.1 не приведены составы исходных смесей, использованных в опытах. Исходные силикатно-фосфатные составы указаны только графически на диаграммах (рис. 3.1.1, 3.1.2), что для экспериментальных работ представляется совершенно недостаточным. Не представлены составы исходных смесей и для модельных экспериментов с апатит-нефелиновыми расплавами (стр. 114). В тексте имеется только ссылка на более раннюю публикацию (Сук, 1990).

б) Результаты химического анализа исходных минеральных фаз, используемых в эксперименте, а также продуктов, полученных после опытов, в таблицах приведены к 100 % (табл 3.1.2-3.15 и др.). Это затрудняет оценку качества выполненных анализов. Кроме того анализ фаз в данной системе, которые содержат воду и другие летучие компоненты, может дать информацию о их концентрации в синтезированных фазах. Сам автор на основе дефицита в микрозондовых анализах закалочных силикатной и фосфатной фаз делает вывод о различной растворимости воды в сосуществующих силикатном и фосфатном расплавах, хотя в работе эти данные отсутствуют. Другой пример. В разделе, где описываются эксперименты по распределении вольфрама между силикатным и фосфатным расплавами с добавками фтора (NaF), не указаны исходные смеси (содержания вольфрама), а составы образующихся после опытов фаз представлено в атомных процентах, приведенных к 100%, что затрудняет оценить качество представленных данных.

в) На диаграммах которые демонстрируют составы сосуществующих жидких фаз силикатной и фосфатной жидкости (рис. 3.1.5.) важно было бы представить исходные составы, чтобы сравнить их положение на диаграммах с положением коннод, связывающие сосуществующие составы силикатного и солевого расплавов.

г) Не всегда понятно как рассчитывались коэффициенты разделения между силикатными и флюидными фазами в водосодержащих системах, когда не определялось содержание воды в жидких и флюидных солевых фазах. Например, в силикатно-фосфатной системе с водой содержания воды в сосуществующих фазах не определялось (составы синтезированных фаз, представленные в работе приведены к 100 %). Таким образом, очевидно, речь идет о концентрациях и, соответственно, о коэффициентах разделения элемента для безводных аналогов данных расплавов (?).

д) Требуется пояснения, как рассчитывался общий состав карбонатных фаз, которые после экспериментов в силикатно-карбонатных системах были весьма неоднородны.

2. Второе важное замечание касается петрологических приложений экспериментальных результатов, полученных для алюмосиликат-фосфатных систем. Речь идет о предлагаемом

автором объяснении происхождения щелочных апатитоносных пород и собственно апатитовых руд в расслоенных щелочных комплексах на примере Хибинского массива. Утверждение о том, что ликвация является основным механизмом формирования апатит-уртитов, апатитовых руд, а также вмещающих эти породы ийолитов и уртитов, по мнению оппонента, не получило аргументированного обоснования. Действительно уже имевшиеся и новые полученные автором экспериментальные данные свидетельствуют о существовании широкой области несмешиваемости в силикатно-фосфатных системах. Однако сейчас вопрос стоит не о вытекающей из этих данных принципиальной *возможности* ликвационного механизма, а насколько эта возможность может быть реализована при тех параметрах и для тех составов жидкостей, которые соответствуют конкретным природным магматическим системам.

К настоящему времени хорошо разработана и продолжает развиваться на основе петролого-геохимических и экспериментальных данных альтернативная концепция формирования щелочных пород расслоенных комплексов и связанных с ними апатитовых и лопаритовых руд. В ее основе в качестве главного механизма выступает кристаллизация рудных минералов (апатита, сфена, лопарита) из щелочных аломосиликатных магм, обогащенных летучими компонентами, с последующим пространственным разделением и сортировкой кристаллических и расплавных фаз внутри магматической камеры аналогично процессам, которые имеют место при формировании расслоенных базит-ультрабазитовых комплексов.

В связи с этим для обоснования точки зрения о ликвационном механизме, как минимум, необходимо: во-первых, привести доказательства того, что, в щелочных исходных расплавах или расплавах, образующихся в ходе их эволюции, достигались такие высокие концентрации фосфора, при которых согласно экспериментам, происходит ликвационное расщепление расплава с образованием отдельного фосфатного расплава. Соответственно необходимо привести доводы, опровергающие предлагаемый «кристаллизационный» механизм, согласно которому, накопление фосфора в процессе эволюции приводит к насыщению расплава апатитом, в результате чего происходит его кристаллизация, прежде чем концентрация фосфатных компонентов в расплаве достигнет тех значений, которые вызовут ликвацию.

Еще один момент. Если говорить о «прямом» моделировании природных процессов, то его необходимо вести при температурных и флюидных условиях близких к установленным для природных объектов, т.е. при температурах ниже 1000°C, и тех содержаниях воды и других летучих которые характерны для природных магм. В работе приведены данные модельных экспериментов с апатит-нефелиновыми расплавами при 1250°C и 2 кбар, в которых была получена ликвация. Но в диссертации не указаны данные ни о исходных

составах ни о флюидном режиме в данных опытах (приведена только ссылка на более раннюю публикацию автора 1990 г).

Следует также иметь в виду, что использование тройных петрохимических диаграмм, демонстрирующих сходство составов сосуществующих жидких фаз, полученных экспериментально, с составами природных силикатных пород и руд, в качестве доказательства ликвационного механизма их генезиса является не очень убедительным. Примером может служить тройная диаграмма (Or+Ab+An)-(Ne+Ks)-Ap на рис. 1.1.5, в которой не учитываются содержания железа, титана и некоторых других элементов. В качестве исходного расплава, при ликвации которого вызывает образование апатит-нефелиновых пород (apatитоносных уртитов) и нефелиновых сиенитов, показаны мельтейгиты, составы обогащенные темноцветными минералами, по сравнению с другими породами. Вызывает сомнение, что мельтейгиты, попадающие в область несмесимости, при ликвации могут дать комплементарные расплавы, соответствующие обогащенным апатитом уртитам и нефелиновым сиенитам.

В связи с вышесказанным представляется, что первое защищаемое положение сформулировано не совсем корректно. Речь может идти только о том, что предложена гипотетическая модель формирования апатит-уртитового горизонта в нефелин-сиенитовом Хибинском массиве.

3. Другое аналогичное по сути замечание относится и к утверждению об образовании лопаритового оруденения Ловоозерского массива. Полученные автором оригинальные данные свидетельствуют о наличии области «титанатно-силикатной жидкостной несмесимости» в алюмосиликатных расплавах, содержащих значительные количества лопаритовых составляющих - оксидов титана, ниобия, тантала, редких земель. В связи с этим второе защищаемое положение, которое говорит об этом и о возможности реализации этого явления в природных магмах, сформулировано в целом корректно и не вызывает возражений. Однако приложение такого механизма к образованию лопаритового месторождения Ловоозерского массива, судя по материалам диссертации, остается не обоснованным. Здесь та же ситуация, как и с апатитовыми рудами Хибин. Автору необходимо было бы показать, что исходные природные магмы при физико-химических параметрах их внедрения или дифференциации имели (или достигали) такие высокие концентрации лопаритовых компонентов, которые соответствуют ликвации по экспериментальным данным. Вместе с тем имеющиеся экспериментальные данные о насыщении щелочных расплавов лопаритом свидетельствуют о том, что он может кристаллизоваться уже при небольших содержаниях лопаритовых компонентов (оксидов Nb, Ta, REE) в расплаве ~1.5-2 мас.% (Векслер и др. 1989), т.е. при значительно меньших концентрациях, чем требуется для ликвации. Следует принять во внимание, что по

имеющимся оценкам содержание «лопаритовых компонентов» в усредненном составе Ловозерского массива составляет ~1.46 мас.%. К сожалению, эти вопросы в диссертации не обсуждаются.

Главная проблема для петрологических приложений полученных в работе экспериментальных данных, по-видимому, заключается в том, что они представляют собой отдельные изобарно-изотермические сечения, а во многих случаях только отдельные участки (фрагменты) более сложных многокомпонентных систем. Поэтому трудно полностью представить эволюцию исходных магматических жидкостей при изменении температуры и других физико-химических параметров. Иллюстрацией разных путей эволюции магматических жидкостей с ликвацией или без нее может служить классическая диаграмма плавкости $Ks-Fa-Q$, в которой установлена обширная область несмешиваемости алюмосиликатных и обогащенных железом силикатных расплавов. В этой системе фаялит можно рассматривать в качестве аналога лопарита. В зависимости от содержания фаялитового компонента в исходном расплаве снижении температуры может вызвать либо ликвационное расщепление с образованием высокожелезистого расплава, либо кристаллизацию фаялита. Если содержание фаялита в расплаве ниже некоторого предельного значения ликвационного расщепления при охлаждении системы не происходит.

В целом можно отметить, что недостатком работы является отсутствие обсуждения альтернативных механизмов образования рассматриваемых пород.

Замечания более частного порядка.

4. При изложении результатов исследования равновесий силикатных расплавов с водосодержащими гетерогенными флюидами (водно-карбонатных и других составов) в работе было бы важно привести данные (экспериментальные или расчетные), характеризующие составы существенно водной фазы, парциальные давления воды, CO_2 и других летучих в системе.

5. При анализе результатов исследования многокомпонентных силикатно-флюидных систем было бы важно учитывать имеющиеся результаты изучения краевых силикатных и солевых систем.

6. Диссертация имеет обширный список литературы. Вместе с тем в работе не использованы (не приведены или оставлены без внимания) некоторые важные результаты предыдущих исследований, которые имеют непосредственное отношение к затрагиваемым в диссертации проблемам.

а) В специальной главе 1.2. по литературным данным рассмотрены физико-химические условия образования пород расслоенных комплексов Хибин и Ловозера. В частности, в ней обобщены данные об окислительно-восстановительном и флюидном режиме. К сожалению, оставлены без внимания данные о концентрациях воды и других летучих в природных

магмах щелочных расслоенных интрузий. Справедливо указывая на широкие вариации летучести кислорода при становлении различных магматических комплексов, в работе не приведены новые данные о летучести кислорода и составе флюидов в магмах Хибинской интрузии (Рябчиков, Когарко, *Геохимия* №12, 2009).

б) Другой пример. В ряде экспериментальных работ по силикатно-карбонатным системам сделан вывод о полной смесимости силикатных и карбонатных компонентов в надликвидусной области температур и, соответственно об отсутствии области жидкостной несмесимости. Ликвационная интерпретация результатов в предыдущих исследований этих же систем считается ошибочной и связана с проблемами закалки карбонатно-силикатных жидкостей и флюидов (Анфилов, Пуртов, *Геохимия* №7, 2003 и др.). Этот вывод относится и к системам, используемым в диссертационной работе (системы $\text{Ab-Na}_2\text{CO}_3$ и др.). В диссертации в обзоре и при обсуждении собственных результатов исследования силикатно-карбонатных равновесий эти вопросы, к сожалению, не рассматриваются. После экспериментов на высокотемпературной центрифуге по разделению силикатных и карбонатных жидкостей (Veksler et al., 1998) эта проблема полностью снята или для некоторых флюидносиликатных систем она остается актуальной (?).

в) При анализе зависимости растворимости хлора в алюмосиликатных расплавах от его состава уместно было бы использовать имеющиеся данные по растворимости хлора в щелочных расплавах из работ Signorelli S., Carroll M.R. (*Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 2851-2862, 2000; *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**, 209-218, 2002).

7. В работе справедливо отмечается важная рудогенерирующую роль плотных солевых фаз, возникающих при развитии жидкостной несмесимости флюидно-магматических систем, более эффективная по сравнению с низкоконцентрированными водно-солевыми флюидами (защищаемое положение № 4). Однако, для справедливости необходимо отметить, что водно-хлоридные флюиды (с относительно повышенными концентрациями хлоридов) также способны достаточно эффективно извлекать некоторые рудные компоненты из силикатных расплавов (Zn, Pb, Cu, REE и др.). Коэффициенты распределения этих металлов флюид/расплав при определенных *PTX* условиях могут быть заметно выше 1.

Некоторые замечания редакционного плана.

1. Не очень четко сформулированы цели и основные результаты исследований, представленных в разделах, посвященные межфазовому распределению элементов в боросиликатных и алюмофосфатных системах (3.2.2.1 и 3.2.2.2.). В этих системах были использованы составы, соответствующие материалам матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Какое прикладное значение имеют полученные данные четко не показано.

2. Первая фраза в третьем защищаемом положении составлена не вполне удачно: «Экспериментально при 900-1250°C и P=2 кбар создана модель формирования карбонатитовых месторождений редких земель,».

3. В тексте диссертации встречаются повторы при изложении результатов предыдущих исследований.

Несмотря на сделанные замечания, оценивая диссертационную работу в целом, необходимо отметить, что представленный в ней большой экспериментальный материал существенно расширяет наши знания о состоянии вещества во флюидно-магматических системах, имеющих важное значение для понимания процессов формирования щелочных пород и связанных с ними рудных месторождений. Ее результаты могут иметь практическое значение при разработке способов обогащения и извлечения некоторых рудных элементов из пород и руд, а также при разработке методов переработки боросиликатных и алюмофосфатных стекол, используемых в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов.

Текст диссертации написан четко и информативно, хорошо иллюстрирован. Опубликованные работы в рецензируемых журналах и автореферат полностью отражают содержание диссертации, которая отвечает требованиям ВАК РФ к докторским диссертациям, а ее автор Н.И.Сук заслуживает присуждения степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.04 - петрология, вулканология.

Ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН,
доктор геолого-минералогических наук

О.А.Луканин

О.А.Луканин



Подпись г-на
удостоверил

О.А.Луканин
Зав. кафедрой ГЕОХИ РАН

19.10.2015.

Луканин Олег Александрович, доктор геолого-минералогических наук,
ведущий научный сотрудник, лаб. геохимии мантии Земли, Институт геохимии и
аналитической химии имени В.И.Вернадского (ГЕОХИ РАН)
Тел. 8 4991373055, lukanin@geokhi.ru