

УТВЕРЖДАЮ
Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института вулканологии и сейсмологии
Дальневосточного отделения
Российской академии наук,
член-корреспондент РАН,
д-р геол.-минерал. наук А.Ю. Озеров



2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения РАН

**на диссертацию Зеленского Михаила Евгеньевича «РЕДОКС-УСЛОВИЯ КАК
ФАКТОР РУДОНОСНОСТИ, МЕТАСОМАТОЗА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ В МАНТИИ И НАДСУБДУКЦИОННЫХ МАГМАХ», представленную
на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по
специальности: 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
поиски полезных ископаемых**

Диссертационная работа М.Е. Зеленского посвящена процессам, происходящим в мантии в зонах субдукции. Автором четко сформулирована цель исследования: установление механизмов редокс-метасоматических преобразований мантийных перидотитов и закономерностей перераспределения серы, никеля, меди, золота и ЭПГ в условиях надсубдукционной мантии и связанных с ней магматических систем. Актуальность исследования определяется тем, что изменение редокс-условий являются одним из важнейших факторов, контролирующих перераспределение и накопление халькофильных и сидерофильных элементов в магматических системах, что приводит к образованию рудных скоплений. Поэтому изучение механизмов миграции рудных элементов в мантии важно для разработки геохимических критериев оценки рудоносности магматических систем.

Результаты работы М.Е. Зеленского опубликованы в десятках публикаций, наиболее значимые из которых (16 работ в ведущих международных журналах) приведены в автореферате, в большинстве публикаций соискатель был первым автором. Полученные

соискателем данные использованы при успешном выполнении нескольких грантов РФФИ и госзаданий НИР ИЭМ РАН.

Защищаемые положения хорошо обоснованы наблюдениями на природных объектах, экспериментальными данными и термодинамическими расчетами. Выбор природных объектов основан на многолетнем полевом опыте автора. В диссертации показаны уникальные находки: базальт вулкана Плоский Толбачик с фенокристаллом оливина, содержащим рой многофазных флюидных включений; кристаллы оливина из базальтов Толбачика с роем сульфидных включений; образцы мантийных гарцбургитов (ксенолитов в продуктах извержения вулкана Шивелуч) с многочисленными глобулами никелистых сульфидов или с обилием сульфатов. Работу отличает применение самых современных методов исследования, включая лазерную абляцию + ICP, SIMS и полный набор оптической микроскопии, электронной и зондовой микроскопии. При этом автор проявляет глубокое понимание достоинств и ограничений используемых методов. Это позволило детально исследовать уникальный и обширный авторский материал. Эксперименты при высоких Р-Т параметрах (выше 1000 °С и до 2.8 ГПа) по взаимодействию оливинов с флюидами различного состава при разных редокс-условиях и обработка результатов этих экспериментов стали важной частью работы, в некоторых случаях убедительным обоснованием возможных процессов в природных объектах. Впечатляет знакомство автора с современным состоянием проблемы. Каждый раздел сопровождается исчерпывающим обзором публикаций по теме.

Работа состоит из шести глав, в которых последовательно решаются задачи, поставленные автором.

В первой главе рассмотрены реакции в системе «вода-оливин», показывающие, что вода служит окислителем двухвалентного железа в оливине. На примере мантийных ксенолитов, отобранных на некоторых вулканах Камчатки и Курильских о-вов, было показано наличие кристаллов магматического оливина с флюидно-шпинелевыми включениями. Здесь же, в первой главе, экспериментально показано, что вода служит окислителем оливина. Подробно представлена методика эксперимента, который проводился с разным набором редокс-буферов или без, а также с добавлением в систему Са-содержащих минералов, включая ангидрит. Распространенность и реакционная способность оливина при высоких температурах делают его потенциально важным участником окислительно-восстановительных процессов в мантии.

Есть одно замечание по поводу рассуждений в начале этого раздела об окислительно-восстановительных свойствах «глубинных флюидов» – о свободном водороде и реакциях (1) и (2). На наш взгляд, здесь не хватает определения «глубинного флюида» – что это такое в

условиях мантийного клина, поскольку равновесие (1) служит буфером H_2 только в газовой (флюидной) фазе. Если отношение флюид/порода мало, буферировать H_2 будет отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в породе (по-разному в зависимости от Fe-содержащего минерального состава) и равновесие (2). Скорее, контроль H_2 в условиях водосодержащей мантии будет осуществляться породными буферами. И, кстати, уравнение (5) – это водородный буфер QFM. Второе замечание, скорее, дополнение, относится к термодинамическим расчетам летучести водорода для выбранной комбинации Fe-минералов. При 1473 °C для буфера NNO $\log R_H = \log(H_2/H_2O) = -1/83 - 467/T = -2.14$. В точности, как рассчитанная средняя мольная доля (Таблица 1.5). Термодинамика взята из базы данных HSC.

Во второй главе диссертации экспериментально изучены реакции в системе «оливин – Н-О-S флюид». Поводом для экспериментов стала находка магматического оливина в базальте извержения 1941 г. вулкана Плоский Толбачик, содержащего многофазные флюидные включения, где определены Fe-Ni сульфиды, элементарная сера и $MgSO_4$. Флюид в эксперименте состоял или из чистого SO_2 , или из раствора SO_2 в воде. Редокс-условия контролировались различными буферными системами от восстановительной (железистый гематит) до окислительной (гематит-магнетит). Давление достигало 2.8 ГПа. Сложнейший эксперимент, в котором необходимо было учитывать массу особенностей, как при проведении опытов, так и при обработке результатов (определение баланса продуктов диспропорционирования SO_2 (сульфидов, H_2S и сульфатов), а также анализ продуктов реакций и многое другое).

Сделана также успешная попытка сравнить результаты эксперимента с результатами термодинамических расчетов. Оказалось, что, несмотря на некоторые допущения и упрощения, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

В общем, это основополагающая глава, где детально, на основе тщательного анализа природных объектов и прямых экспериментов обосновывается появление в оливинах флюидных включений с сульфидами и предлагаются механизмы, объясняющие все многообразие продуктов взаимодействия оливина с Н-О-S флюидом в мантийном интервале Р-Т условий. Обоснованно утверждается, что под влиянием Н-О-S флюида из оливина извлекается никель и концентрируется в Fe-Ni-сульфидах.

Одно небольшое замечание к этой главе. На стр. 62 сказано, что магматический флюид содержит незначительное количество HCl. На самом деле в «надсубдукционном» магматическом флюиде содержание C, S и Cl сравнимы (напр., Taran and Zelenski (2014) или работы Зеленского и др. по магматическим газам Толбачика. До 0.14 % во включениях Толбачика, стр. 167 диссертации). И вообще, интересно было бы взглянуть на результаты тех же опытов, но с 0.5M раствором NaCl.

В третьей главе показано, как формируются Fe-Ni-сульфиды при метасоматическом замещении Ni-содержащего оливина в процессе мантийного метасоматоза с участием кремнезема. Подробнейшим образом исследованы ксенолиты изверженных продуктов вулкана Шивелуч, представленные гарцбургитами мантийного клина. Эти гарцбургиты содержат Fe-Ni сульфиды, а также медистые сульфиды и ангидрит. Здесь автором применены сложные методы разделения сульфидной и сульфатной серы для расчетов отношений серных компонентов и изотопного анализа (мантийной) серы, а также набор аналитических методов, включающий рамановскую спектроскопию, лазерную абляцию и ИСП. Этот раздел насыщен интереснейшим материалом и дискуссией высокого уровня, основанной на современном понимании проблем взаимодействия мантия – слэб.

Несколько вопросов и замечаний.

– Стр. 110. Пржилки пироксена и амфибола-флогопита. Эти образования коровые или мантийные? Какой там амфибол? Можно ли оценить давление по геобарометрам?

– Стр. 125. 680-860 °C. Что означает такая температура в мантии?

– Стр. 130. «Значительная часть серы имеет...» Какая часть, сколько?

– Стр. 131 Реакция 3.4а. Предлагается механизм освобождения никеля, перевод его в ионную форму. Откуда H⁺? Оливин + вода дают щелочную реакцию при серпентинизации. Хорошо бы сначала посмотреть, насколько такая реакция имеет смысл. Т.е. здесь просится отдельный текст по свойствам расплава или смеси воды с кремнеземом при мантийных P-T. Какая, например, константа равновесия между (для простоты) фаялитом, Fe(2+), водой и SiO₂?

– Стр. 134. Вывод 2. Можно было бы, хотя бы спекулятивно показать, что эта реакция идет в указанных условиях. Вывод 3. Чтобы предполагать диспропорционирование SO₂, нужно понять, как субдуцированная морская вода (сульфаты) превратились в SO₂. И где вывод об изотопном составе серы?

В главе 4 рассмотрена проблема сульфидно-силикатной несмесимости в надсубдукционных магмах. Наличие сульфидной фазы на ранних этапах эволюции окисленных магм в зоне субдукции – достаточно редкое явление. Найденные М.Е. Зеленским сульфиды в примитивных надсубдукционных магмах Камчатки предоставляют редкую возможность исследовать феномен сульфидно-силикатной жидкостной несмесимости *in situ* в природных условиях. Автором детально изучены сульфидные глобулы микронного размера, заключенные в фенокристаллах оливина из базальтов побочных шлаковых конусов вулкана Толбачик, приведены данные о составах сульфидов. Зафиксирована сильная изменчивость их составов, аналогичная вариациям составов сульфидных включений в стеклах и фенокристаллов из пород в других тектонических обстановках. Показано, что

насыщение сульфидами произошло в примитивной базальтовой магме и сохранялось во время кристаллизации оливина, несмотря на окисленный характер расплава. Предложен механизм, способствующий насыщению сульфида халькофильными элементами во время зарождения сульфидных капель. Изотопный состав серы и примитивный характер базальтов, вмещающих оливины с сульфидами, исключают ассимиляцию коровой серы. В качестве объяснения наличия сульфидной фазы в окисленных островодужных базальтах предложено плавление метасоматизированной мантии с сульфидно-сульфатной минерализацией.

Заключительная часть главы 4 очень хорошо объясняет особенности сульфидной неоднородности в магмах (оливинах) Толбачика и вообще, в подобных системах с очагами, осаждением, захватом мелких капель сульфидов.

Несколько вопросов и комментариев.

– Стр. 167. Что нового в Толбачинских сульфидах? Почему они похожи на Гавайские и другие? Диффузионные потоки металлов. Из чего они состоят? Что диффундирует? Ионы? Молекулы сульфидов?

Там же: «..можно рассматривать как концентрации этих летучих в расплаве при давлении и температуре захвата включений (< 0.5 МПа и < 1230 °С; Kamenetsky et al., 2018). 0.5МПа это 5 бар. Это где и как?

– Стр. 169. «Происхождение столь высокой серы остается неясным, однако изотопный состав серы в сульфидах $\delta^{34}\text{S} = +4.5 \pm 2\text{‰}$...» Это только сульфиды или общая сера? По изотопному составу это общая островодужная сера.

Глава 5 посвящена проблеме насыщения сульфидов ЭПГ и золотом в надсубдукционных магмах. На примере ЭПГ-составов сульфидных капель в оливинах Толбачика приведены прямые доказательства возможности захвата такими сульфидами частиц ЭПГ непосредственно из силикатного расплава. Для исследований были использованы сульфидные глобулы, описанные в предыдущей главе. Некоторые сульфидные глобулы содержат мельчайшие фазы, состоящие из элементов с высоким атомным числом (Pd, Ag, Te, Pt, Au, Pb и Bi), которые составили 45 комбинаций; размер этих микровключений обычно попадает в диапазон 0.2-0.5 мкм. По мнению автора, большинство микровключений образовалось in-situ в результате фракционной кристаллизации сульфидного расплава во время остывания сульфида. Содержания халькофильных и высокорсидерофильных элементов в сульфидных глобулах, измеренные методом La-ICP-MS, варьируют на 2-4 порядка. Самое высокое содержание ЭПГ и Au в сульфиде составляет 436 ppm, а минимальное в нескольких сульфидных глобулах – несколько ppm благородных металлов. На достаточно хорошем, статистически значимом материале в работе показано, что распределение концентраций ЭПГ в сульфидных глобулах – логнормальное. В работе

также показано, что наблюдаемые в некоторых глобулах аномально высокие концентрации некоторых ЭПГ можно объяснить частичным растворением сульфида. Этот же процесс может приводить к появлению микрочастиц непосредственно в силикатном расплаве.

В 6 главе обобщены данные о содержаниях ЭПГ в магматических и мантийных породах Камчатки, на собственных данных рассмотрены различные формы их присутствия. Наиболее важным итогом этой части работы представляется вывод о том, что концентратором ЭПГ подгруппы иридия в окисленной надсубдукционной мантии может служить хромшпинель. Концентрации Os+Ir+Ru+Rh в окисленной хромшпинели (с отношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ менее 1.5) могут превышать 1000 ppb, при этом ЭПГ равномерно распределены в кристаллической решетке минерала.

В заключении диссертации подчеркнуто, что результаты работы позволяют проследить единую последовательность процессов от взаимодействия мантийного оливина с водными и серосодержащими флюидами до формирования сульфидных расплавов и концентрирования рудных элементов в надсубдукционных магмах. Наиболее важным представляется вывод о том, что поведение ЭПГ и золота определяется как сульфидной ликвацией, так и фугитивностью кислорода и серы: Ru, Rh, Os, Ir преимущественно концентрируются в хромшпинели, тогда как Pt и Pd способны образовывать многокомпонентные Cu-S-Se-Te-содержащие жидкости и собственные фазы.

Оценивая в целом диссертационную работу М.Е. Зеленского, можно отметить, что она является научным трудом высокого уровня, как по постановке задач, так и по решению этих задач. Многочисленные проблемы «subduction factory» решаются сейчас многими исследовательскими группами, и большая часть этих проблем остается трудно решаемыми на уровне наблюдений и анализа доступных природных объектов. Необходимы эксперименты, моделирующие условия мантийного клина, термодинамические и другие расчеты реальных многокомпонентных, многофазных систем. Этим занимаются во многих лабораториях мира. М.Е. Зеленский, благодаря детальнейшему изучению природных объектов (мантийных ксенолитов, оливинов в базальтах), а также модельным экспериментам при мантийных P-T условиях, внес значительный вклад в понимание процессов мантийного метасоматоза с участием оливина и водно-серного флюида, а также миграции и накопления элементов платиновой группы и золота в мантийном клине и надсубдукционных магмах. Полученные автором результаты могут быть применены также в прикладных целях, для совершенствования критериев поиска и оценки перспектив магматических и гидротермальных месторождений Ni, Cu, Au и ЭПГ.

Работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а М.Е. Зеленский заслуживает присуждения искомой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические поиски полезных ископаемых.



Подпись

Отдел
кадров

ЗВ. ОК ИВИС ДВО РАН

Завсегды.

к.ф.-м.н. А.А. Долгая