

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ЗЕЛЕНСКОГО М.Е.
«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
методы поисков полезных ископаемых

Диссертация М.Е. Зеленского представляет собой значимые исследования мирового уровня, посвященные выявлению факторов рудоносности мантийных расплавов, основанные на природных данных, экспериментальных исследованиях и моделировании процессов в условиях метасоматизированной мантии и верхней коры.

Во введении по литературным данным раскрывается потенциал мантийных пород для концентрирования элементов группы платины (ЭПГ) и подчеркивается роль флюидов, образующихся при и метасоматозе и плавлении пород мантийного клина в перераспределении и накоплении стратегически важных металлов. Показано, что поведение летучих компонентов, в первую очередь, серы и водорода, определяют редокс условия, влияющие на поведение литофильных и сидерофильных элементов. Во введении подчеркивается необходимость выявления форм концентрирования этих элементов и их вовлечение в рудогенез. Цели, поставленные в работе, отвечают необходимости решать поставленные автором задачи.

Рисунок 1 демонстрирует взаимосвязи между «сущностями» защищаемых положений. Оппоненту представляется этот термин не совсем удачным, поскольку сущность подразумевает совокупность свойств предмета, без которых он не способен существовать... в отличие от изменчивых состояний предмета. Вероятно было бы логичнее использовать термин «суть».

Используемые автором многочисленные современные аналитические методы, а также публикация основных защищаемых положений в серии высокорейтинговых журналах (15) позволяют убедиться, что выполненная работа является достоверной.

Актуальность исследований М.Е. Зеленского определяется необходимостью выявления процессов сегрегирования стратегически важных металлов, таких как Cu, Ni, Au, элементы платиновой группы (ЭПГ) в несмешивающейся оксисульфидной жидкости в силикатном расплаве в различных физико-химических условиях. Проведенное им исследование направлено на выявление закономерностей формирования сульфидных рудных тел стратегических металлов, перераспределения их в процессе фракционирования расплавов, образованных в условиях мантийного метасоматоза.

Научная новизна работы заключается в выявлении факторов и условий образования молекулярного водорода из воды серпентина (оливина?), перераспределения Ni из оливина в сульфидную фазу, образования сульфатных минералов в мантийных ксенолитах, появлении сульфидной несмесимости в силикатном расплаве надсубдукционных магм и ликвации многокомпонентных сплавов халькогенов и благородных металлов с использованием эксперимента, термодинамического моделирования и исследования природных образцов.

Практическая значимость работы определяется получением закономерностей концентрирования и перераспределения рудного вещества в мантийно-коровой обстановке в различных редокс-условиях, что, несомненно, является элементом построения генетических моделей рудных месторождений, способствующих успешному поиску стратегических металлов. Практическая значимость также заключается в разработке поисковых минералогических критериев, являющихся индикаторами рудоносности интрузий.

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Она построена так, что каждая глава последовательно обосновывает защищаемые положения с описанием проводимых экспериментов и с учетом цитируемых публикаций.

Отсутствуют отдельные главы, посвященные обзору изученности проблемы, в которой были бы рассмотрены достижения в области исследований и возможных решений поставленных автором задач и использованным методам. На фоне довольно большого объёма исследований, отражённых в многочисленных публикациях в международных журналах высокого рейтинга, автор мог бы указать на недостаток знаний в выбранной научной области и подчеркнуть роль проводимых им экспериментов для восполнения этого пробела. Хотя значительная часть этой информации раскрывается непосредственно во введении к самим главам.

Обоснование первого защищаемого положения приведено в главе 1. Оно является важным научным достижением в области петрологии, которое на основе экспериментальных данных, моделирования и природных наблюдений показывает возможность образования высокомагнезиального магнетита в условиях верхней коры и нижней мантии за счет окисления кумулусного оливина водными глубинными флюидами, с последующей его перекристаллизацией и выделением свободного водорода. В главе 1 рассматриваются различные варианты окисления мантийных пород: водой, ионами S^{4+} , S^{6+} или Fe^{3+} в расплаве. В обосновании этого защищаемого положения речь идет о температурах более $700^{\circ}C$, а также о том, что реакция окисления оливина $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (образование магнезиохромита) протекает в открытой системе с выносом водорода за

пределы кристаллов оливина, что подтверждается отсутствием во включениях восстановленных фаз, тогда как остаточные флюиды при этом восстанавливаются (способствует сегрегации сульфидной фазы – восстановлению сульфата до сульфида). Этот вывод обосновывается природными наблюдениями (включениями в оливине из ксенолитов в продуктах вулканической деятельности), собственными экспериментальными исследованиями при различных редокс-условиях и объемах водного флюида, которые в работе хорошо иллюстрированы, а также термодинамическим моделированием с демонстрацией реакций взаимодействия воды и оливина при давлениях, соответствующих верхней мантии.

К этой части исследований можно применить только незначительные замечания:

- *получение объемных изображений микроскопических включений со «значительной протяженностью по вертикали» не проясняет размер глубины их фокусировки.*
- *в изложении четко не определены границы «открытой системы», необходимой для отвода свободного водорода, образованного по реакции взаимодействия оливина и воды. Вероятно, «открытость» определяется только границей оливин/расплав. В дальнейшем судьба водорода не однозначна, весь он расходуется на восстановление серы или удаляется дальше, образуя мантийные потоки «восстановительных струй»? В следующей главе автором констатируется, что отток водорода во внешнее пространство отсутствует.*

Значимость Второго защищаемого положения заключается в том, что автор исследует не взаимодействие элементарной серы с оливином, мобилизующей из него Fe и Ni, что не являлось бы предметом защиты, поскольку это уже было доказано ранее, а рассматривает реальные системы в условиях гидротированной мантии, содержащей окисленные флюиды. Соискателем обосновываются продукты реакции оливина при разных температурах, давлениях и в различных редокс-условиях, в том числе в окисленной среде, соответствующей природным флюидам, состав которых определен на основе изучения флюидных включений. Эксперименты проводились с использованием различных буферных смесей и без внешнего буфера, и результаты этих экспериментов детально охарактеризованы в работе. При этом восхищает то усердие, которое предпринято автором для преодоления сложностей методических подходов. Различные гипотезы образования сульфидных фаз в многофазных включениях в оливине были проверены соискателем в экспериментах, а результаты экспериментов верифицированы термодинамическим моделированием.

На основе собственных экспериментальных данных, соискателем обосновано образование никеленосных магм, продуцирующих магматические месторождения, не

только в условиях высоких, но и умеренных степенях частичного плавления мантийного субстрата под действием одного лишь H–O–S флюида. S-содержащий водный флюид реагируя с оливином в условии метасоматизированной мантии способствует образованию Fe-Ni сульфидов и вторичных силикатов, тогда как растворимые продукты выносятся из зоны реакции. Следовательно, ассоциация форстерита, содержащего сероводородный флюид во включениях, может быть критерием надсубдукционных систем.

-Следовало бы предоставить понятие «H–O–S флюида» в самом начале 2-й главы. Изначально было не понятно, это комплексное соединение такого состава или ряд комплексных соединений, содержащих эти три элемента? Только в дальнейшем при чтении работы становится понятным, что под H–O–S флюидом подразумевается сернистый газ, растворенный в воде.

- Точки анализов на рис. 2.4. и в таблице 2.4 не совпадают.

Третье защищаемое положение касается метасоматоза мантийных перидотитов из ксенолитов в андезитах вулкана Шивелуч, где обнаружен метасоматический ортопироксен в ассоциации с ангидритом, содержащие включения сульфидов. Соискателем детально и обоснованно доказывается, что гарцбургит образован за счет дунитового протолита в верхней мантии путем воздействия на него надсубдукционного расплава/флюида, содержащего SiO₂ и H₂S: оливин переходит в ортопироксен, никель – в расплав, где он реагируя с H₂S, образует сульфиды никеля. Сульфидно-сульфатная ассоциация связывается с присутствием во флюидах одновременно как окисленной, так и восстановленной серы, значительная часть которой в ксенолитах имеет не мантийное, а субдукционное происхождение.

- Согласно разделу Методы, высокоточный анализ состава оливинов проводился на электронном микрозонде JEOL JXA-8230. Пределы обнаружения не указаны, но в таблицах 3.5 и 3.6 приведены 4 знака после запятой. Навряд ли анализы на JEOL JXA-8230 имеют такую точность.

Четвертое защищаемое положение представляет уникальные данные о химическом и фазовом составе сульфидных глобул, включенных в оливин мантийных ксенолитов и доказывает сегрегацию сульфидного расплава в надсубдукционных окислительных магмах при условии высокой концентрации (> 4000 ppm) суммарной (сульфидной и сульфатной) серы. Соискателем показано, что в окисленной надсубдукционной магме сегрегация сульфида возможна за счет насыщения расплава общей серой в результате плавления метасоматизированной мантии, что открывает

возможность формирования сульфидных отложений на глубинных уровнях магматических систем в зонах субдукции.

- В этом защищаемом положении понятие «низкая степень пересыщения расплава по FeS», возможно более логично было заменить на «недосыщенность расплава сульфидной серой», которая приводит к рассеиванию в нем Ni и Cu. Или термин «пересыщение» является необходимым в этом контексте?

- Рис. 4.5. – подписи к рисунку имеют сбой с номерами точек на изображении.

- «Содержание серы при насыщении сульфидом (SCSS) в силикатных расплавах зависит от...» (с. 168). В этом контексте смысл трудно воспринимается. Что имеется ввиду, содержание растворенной в расплаве серы или условия ликвации? Вероятно, это содержание серы в расплаве, при котором достигается полное насыщение, и выделяется сульфид.

Пятое защищаемое положение является важным и актуальным результатом, поскольку оно определяет факторы фракционирования благородных металлов в мантийных источниках и их накопления в магматических расплавах, продуцирующих месторождения в окисленных условиях метасоматизированной мантии и земной коры. При этом соискателем справедливо принимается процесс диффузии, как основной и ответственный за концентрацию благородных микроэлементов в сульфидном расплаве. В работе представлены уникальные данные по распределению минеральных фаз или кластеров ЭПГ в объеме сульфидных глобул, а также невидимые формы концентрирования и соотношение металлов платиновой группы в каждой из них.

На основе фактического материала Зеленский М.Е. обосновал аномально высокие концентрации платиноидов в отдельных каплях, либо частичным растворением сульфидной глобулы, оказавшейся в более окисленной среде, и насыщением остаточного расплава этими элементами, либо захватом кластеров ЭПГ (затравки) сульфидной каплей из силикатного расплава.

- Одно из замечаний относится к пункту 5.4.2., в котором описывается значительный разброс по составу благородных металлов: «одна глобула № 8-9 (Рис. 5.6, Табл. 5.3) содержит больше Os и Ir, чем все остальные 18 проанализированных глобул». Каждая сульфидная капля после кристаллизации является гетерогенной (что подтверждается изображением на рис. 5.5). Составляющие ее минералы (пирротин, пентландит, халькопирит и др.), образованные при распаде Mss и Iss , в силу K_d между этими фазами

будут концентрировать предпочтительные группы металлов. Автор предполагает, что сульфидная глобула, обогащенная тугоплавкими Os, Ir, Ru, связана с захватом сплава или сульфида этих элементов с последующим растворением микрофазы в сульфиде, но, возможно, неравномерность составов сульфидных глобул связана с захватом разных по составу сульфида капель: если преобладает Iss (халькопирит, пентландит), то он концентрирует в себе Pt-Pd, тогда как для Mss совместимыми являются тугоплавкие платиноиды. Другими словами, Mss концентрирует тугоплавкие ЭПГ (Os, Ir, Ru, Rh), тогда как Iss обогащается легкоплавкими (Pd, Pt, Au) в ходе кристаллизации сульфидной жидкости.

- На диаграмме «Ir vs Cr» (рис. 6.9) показана прямая корреляция для этих элементов. Нельзя исключать, что эта корреляция не обязательно обусловлена вхождением Ir в хромит. Эти элементы могут совместно накапливаются в остаточном расплаве при кристаллизации пород и отлагаться одновременно. Хромит не всегда является резервуаром для ЭПГ.

- Автор декларирует, что способность хромитинели к накоплению ЭПГ зависит от содержания Fe^{3+} в структуре. Им было установлено, что фракционирование Ir-ЭПГ в хромитинель при высоком fO_2 (низких соотношениях Fe^{2+}/Fe^{3+}) является закономерным явлением. Но коэффициенты распределения IPGE между хромитом и силикатным расплавом были ранее экспериментально и эмпирически установлены различными исследователями в широком диапазоне фугитивности кислорода, и соответствуют интервалу 40-1200 (Puchtel, Humayun, 2001; Richter et al., 2004; Puchtel et al., 2004; Brenan et al., 2012; Park et al., 2012, 2017; Zhukova et al., 2018). **Ими уже было показано, что Kd увеличивается при более высоких значениях fO_2 .** Диссертант лишь подтвердил этот ранее известный факт.

Для тесной связи хромита с Ir-ЭПГ и Rh в ультрамафитовых породах существуют различные гипотезы, основная из которых - магматическая, включающая два варианта:

(1) Захват МПГ при кристаллизации хромита (Legendre and Auge, 1986; Peck et al., 1992; Zaccarini et al., 2002), поскольку Os-Ir-Ru сплавы имеют склонность к зародышеобразованию на гранях хромитовых зерен, который является коллектором мельчайших кластеров PGE (Mungall, 2005; Ballhaus et al., 2006). Это способствует их эффективному отделению от магмы (Ballhaus and Sylvester, 2000; Fiorentini et al., 2004). В этом случае основным фактором осаждения Ir-ЭПГ из магмы является возникновение окислительно-восстановительного градиента на границе раздела хромит-расплав, способствующего созданию локальных восстановительных условий за счет

избирательного поглощения Cr^{3+} и Fe^{3+} хромитом (Mungall, 2002, 2005; Finnigan et al., 2008). При этом растворимость ЭПГ в пограничном расплаве снижается в 5 раз (Borisov and Walker, 2000), обеспечивая мощную движущую силу для образования МПГ и их последующей изоляции в магматических кристаллах хромита, что объясняет ассоциацию хромита и минералов Ir-ЭПГ в природных магматических системах.

(2) Вхождение Ir-ЭПГ и Rh в качестве раствора в решетку хромита с последующим распадом их в минеральной форме при охлаждении (Righter et al., 2004). Основной фактор, контролирующий этот процесс, это **наличие двухвалентной октаэдрической позиции в структуре шпинели, поскольку двухвалентные Rh, Ir и Ru замещают Fe^{2+} или Mg^{2+}** . Коэффициенты распределения этих элементов в хромит возрастают с увеличением двухвалентных октаэдрических позиций, которые, в свою очередь положительно коррелируются с магнетитовой составляющей в шпинели, как в эксперименте, так и в природе (Brenan et al., 2012; Park et al., 2012, 2017) с последующим субсолидным переуравновешиванием при выпадении PGM из матрицы хромита (Barnes et al., 2016; Page' and Barnes, 2016). Больше октаэдрических позиций при одной и той же доле магнетитового минерала наблюдается в островодужных магмах, что связано с их флюидонасыщенностью и относительно более низкотемпературным характером по сравнению с внутриплитными или МОРБ-базальтами (Park et al., 2017).

Защищаемые положения, в некоторых случаях включающие известные закономерности, являются основой новых парадигм, полностью доказаны экспериментальными исследованиями и модельными построениями, а также комплексностью исследований и корректностью статистической обработки. Работа написана высоконаучным языком, хорошо иллюстрирована и на высоком уровне аргументирована.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Работа апробирована на ряде международных, всероссийских и региональных конференциях. По теме диссертации опубликовано 16 статей, из них 13 публикаций в рецензируемых журналах первого квартала, все опубликованы в международных изданиях. Это более, чем достаточно для подтверждения квалификации, т.е. результаты работы достаточно широко освещены и апробированы.

Можно сделать вывод, что Михаилом Евгеньевичем проведена большая работа по исследованию поведения элементов, в том числе, благородных металлов, в условиях метасоматизированной мантии по системам «оливин – водный флюид $\pm$ сера», «мантийный перидотит – халькофильные/сидерофильные элементы $\pm$ флюид $\pm$ сера» при различных физико-химических условиях. Сделанные к диссертации малочисленные

замечания, по сути, носят дискуссионный характер и не влияют на полноту приведённых доказательств защищаемых положений.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Порядка присуждения ученых степеней и может рассматриваться как научно-квалификационная работа, в которой решена научная проблема, имеющая важное экономическое значение, а также вносящая большой вклад в петрологию рудообразующих процессов.

Диссертация полностью отвечает критериям, установленным в пп. 9-11, 13 и 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 N 842 (ред. от 18.07.2026) "О порядке присуждения ученых степеней", а её автор, Зеленский М.Е. заслуживает присвоения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Отзыв подготовлен доктором геолого-минералогических наук, ведущим научным сотрудником Толстых Надеждой Дмитриевной.

e-mail: tolst@igm.nsc.ru

Тел.: 913 741 53 94

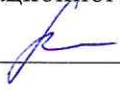
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Адрес: 630090, Новосибирск. Проспект академика Коптюга, 3, ИГМ СО РАН

+7(383) 333-26-00 (E-mail: director@igm.nsc.ru)

 _____ Толстых Надежда Дмитриевна

Я, Толстых Н.Д., даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

29.09.2026 г.  _____ Толстых Н.Д.

Подпись Толстых Н.Д. заверяю


Зав. канцелярией

