ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Зеленского Михаила Евгеньевича на тему «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».

Соответствие работы намеченной специальности

Представленная на рецензирование работа полностью соответствует специальности 1.6.4. – «Минералогия. Кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Актуальность темы диссертации.

Диссертационная работа М.Е.Зеленского посвящена важной в практическом и теоретическом плане проблеме фракционирования халькофильных и сидерофильных рудообразующих элементов в верхней мантии и продуцируемых расплавах надсубдукционной геодинамической обстановки. Второй важной проблемой, затронутой в диссертации, является мантийный метасоматоз, вызванный реакцией мантийных ультрамафитов с флюидами H-O-S состава.

Актуальность исследований определяется дискуссионностью многих вопросов минералообразования в надсубдукционной мантии и продуцированных в этих условиях расплавов, важностью изучения редокс условий и определяющих их реакций в отношении перераспределения халькофильных и сидерофильных элементов в данной геодинамической обстановке.

Целью исследований является расшифровка механизмов метасоматических преобразований мантийных ультрамафитов и перераспределения рудных элементов (Ni, Cu, PGE, Au) в мантийных породах и расплавах.

Для достижения указанной выше цели были определены **задачи**, наиболее значимыми из которых являются следующие:

1. Определение параметров системы «оливин – водный флюид» при давлениях выше поля устойчивости минералов группы серпентина;

2. Изучение поведения соединений серы в системе «оливин – H-O-S флюид» при высоких PT параметрах;

3. Проведение анализа минерального, химического и изотопного состава мантийных ксенолитов, базальтов, фенокристаллов, расплавных и флюидных включений в минералах Курило-Камчатской зоны субдукции.

Фактический материал, положенный в основу диссертационной работы, представлен: 1) результатами полевых исследований на вулканах Камчатки и Курильских островов (Валоваям, Шивелуч, Харчинский, Заречный, Ключевской, Безымянный, Толбачик, Бакенинг, Авачинский, Чиринкотан), 2) результатами экспериментов при высоких PT параметрах (T=900-1250°C; P до 2,8 ГПа) (более 100 экспериментов); 3) результатами аналитических исследований, включающих оптическую и электронную микроскопию с ЭДС, КР-спектроскопию, масс-спектрометрию (ICP-MS, LA-ICP-MS), определение валовых концентраций ЭПГ и Au в породах методами ICP-MS с предварительным концентрированием плавкой с NiS и изотопным разбавлением, определение изотопного состава серы методом вторичной ион-масс-спектрометрии (SIMS).

Личный вклад автора. В основу работы положены результаты многолетних исследований, проводимых автором, которые включают полевое изучение вулканических полей Камчатки и Курильских островов, экспериментальные исследования в условиях высоких температур и давлений, а также термодинамическое моделирование минералогических процессов. Работа обладает внутренним единством, содержит новые научно обоснованные результаты и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. Автором уточнены характеристики взаимодействия компонентов в системе «оливин – водный флюид» при температурах выше поля устойчивости серпентина

2. Впервые показано, что в условиях верхней мантии никель может перераспределяться из оливина в легкоплавкие сульфидные фазы как при воздействии богатых SiO_2 расплавов, так и под влиянием H-O-S флюида.

3. Впервые достоверно зафиксировано присутствие сульфатных минералов в мантийных ксенолитах.

4. Впервые исследована несмесимость между силикатными и сульфидными жидкостями в примитивных надсубдукционных магмах и показана ее роль в концентрации металлов.

Практическая значимость работы заключается в следующем: 1) получены новые данные об условиях концентрирования ЭПГ в сульфидных расплавах, условиях их кристаллизации и фазовом составе, что может иметь важное значение для совершенствования методов обогащения руд; 2) исследование зависимости содержания ЭПГ в хромшпинелиде от степени окисления среды может представлять интерес как поисковый критерий платинометального оруденения в хромититах; 3) присутствие продуктов взаимодействия системы «оливин+H_2O» в дунитовых кумулятах может рассматриваться в качестве индикатора сульфидной минерализации.

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечивается применением современных методов изучения вещества (сканирующей электронной микроскопии с ЭДС, КР-спектроскопии, рентгенофлюоресцентного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с автоклавным разложением, определением содержаний ЭПГ и Au методом ICP-MS с предварительным концентрированием с NiS и изотопным разбавлением, локального определения состава минералов лазерной абляцией (LA-ICP-MS) и др.), воспроизведением наблюдаемых в природных образцах минеральных ассоциаций в экспериментах, термодинамическим моделированием. Таким образом, достоверность результатов, приведенных в диссертации, высокая.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Все защищаемые научные положения и выводы диссертации М.Е.Зеленского имеют под собой теоретическую и экспериментальную основу. Научные положения, выводы и рекомендации работы основаны на масштабных полевых и аналитических исследованиях, с привлечением комплекса физических и физико-химических методов изучения вещества, проведением экспериментальных исследований, физического моделирования и статистической обработкой полученных данных.

Апробация работы. По теме диссертации автором опубликовано **15 статей** в ведущих международных журналах, подавляющая часть которых – в журналах первого квартиля (Q1-WoS). Таким образом, апробация работы полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ.

Краткое содержание диссертации

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения. Объем работы составляет 259 страниц, она содержит 43 таблицы, 98 иллюстраций, список литературы включает 348 наименований.

Результаты исследований последовательно изложены в шести главах, которые очень близки по содержанию к пяти защищаемым положениям, выносимым на защиту.

Первая глава посвящена изучению реакций в системе «оливин – вода» в условиях верхней мантии и нижней коры, то есть в условиях выше поля устойчивости минералов группы серпентина. Исследования проведены в трех направлениях: 1) изучение природных образцов, сформированных предположительно при участии данной реакции, 2) эксперименты, воспроизводящие реакцию «оливин+водный флюид», 3) термодинамическое моделирование данной реакции.

Автором убедительно показана метасоматическая природа гарцбургитовых ксенолитов вулкана Шивелуч с демонстрацией многочисленных петрографических свидетельств взаимодействия оливина с водным флюдидом, что является вообще очень редким применительно к вопросам «мантийного метасоматоза», которые широко обсуждаются в современной литературе.

Близкие по составу и структурным особенностям минеральные ассоциации были получены автором в экспериментах, а теоретические основы предложенных реакций подтверждены моделированием. Показано, что одним из важных свидетельств реальности процесса окисления Fe^{+2} в оливине при взаимодействии с H_2O является образование многочисленных флюидно-шпинельных включений, зафиксированных как в оливине из ксенолитов в островодужных вулканитах, так и спорадически – в магматическом оливине.

Обоснован рекристаллизационный механизм реакции «оливин + H_2O», когда «выделяющийся SiO_2 растворяется во флюиде и механически выталкивается в межзерновое пространство», а оливин испытывает растворение и кристаллизацию мелкозернистых дочерних зерен с более высоким содержанием форстерита.

Итогом главы 1 является **Защищаемое положение №1.** Оно в достаточной степени обосновано фактическим материалом, подтверждается экспериментальными данными и термодинамическим моделированием.

Во второй главе рассмотрено взаимодействие оливина с флюидами более сложного H-O-S состава, основываясь также на комплексном подходе, включающем исследование природных образцов, эксперименты и термодинамическое моделирование.

На примере природного оливина показано, что при взаимодействии его с H-O-S флюидом может образоваться ассоциация, включающая серу в сульфидной и сульфатной формах. Сделано предположение, что этот результат может быть связан с извлечением катионов из оливина и формированием пары «Fe-Ni-сульфид – Mg-сульфат». Для воспроизведения наблюдаемых в природе ассоциаций и уточнения механизмов

взаимодействия было предпринято экспериментальное изучение реакции оливина с H-O-S флюидами в диапазоне T=900–1200°C и P=0.5–0.55 ГПа на установках высокого давления с внутренним нагревом, и P=2.7–2.8 ГПа на установке «поршень-цилиндр». В результате проведенных экспериментов установлено, что оливин в присутствии H-O-S флюида быстро замещается на агрегат вторичных фаз: Fe-Ni-сульфид, водные и безводные вторичные силикаты, сульфат магния. Флюид при этом обогащается SiO_2 и H_2S, сульфиды сохраняются в зоне реакции, а растворимые $MgSO_4$ и H_2S транспортируются с флюидом. Показано, что в присутствии Ca-содержащих минералов $MgSO_4$ может реагировать с ними с образованием осадка ангидрита.

В результате проведенных исследований сделан вывод о том, что замещение оливина на ассоциацию более легкоплавких силикатных фаз и Ni-содержащих сульфидов может происходить в реакции с водным флюидом, богатым SO_2 без привноса SiO_2. Дальнейший переход образованной ассоциации в расплав, обогащенный никелем, может происходить при значительно меньших степенях плавления метасоматизированного мантийного перидотита. Обосновано также, что в данном процессе возможна генерация H_2S, который является важным фактором образования гидротермальных сульфидных руд, в частности – медно-порфировых месторождений.

Термодинамическим моделированием подтверждены в целом фазовые составы продуктов реакции «оливин – H-O-S флюид». При этом определено, что образование во флюидной фазе пары SO_3 – H_2S происходит по механизму, который включает следующие стадии: 1) термическую диссоциацию H_2O на кислород и водород; 2) кислород окисляет SO_2 до SO_3; 3) водород восстанавливает SO_2 до H_2S.

Итогом главы 2 является **Защищаемое положение №2.** Оно в достаточной степени обосновано фактическим материалом, подтверждается экспериментальными данными и термодинамическим моделированием.

В третьей главе рассматриваются метасоматические преобразования оливиновых пород, вызванные взаимодействием с флюидами, обогащенными SiO_2 в присутствии серы. Этот процесс был изучен на примере природных образцов – мантийных ксенолитов ультраосновного состава, отобранных из андезитов влк. Шивелуч. Показано, что два типа текстур изученных автором гарцбургитовых ксенолитов значительно отличаются от таковых типичных ксенолитов дунит-гарцбургитовой серии и демонстрируют петрографические признаки образования их при частичном метасоматическом замещении оливина на вторичный ортопироксен. Показано, что ксенолиты наряду с новообразованным ортопироксеном, содержат скопления Fe-Ni-сульфидов и ангидрит. Автором обоснован

метасоматический механизм образования данной минеральной ассоциации, который включает взаимодействие оливина с флюидом (расплавом), обогащенным кремнеземом и значительным количеством серы. В результате реакции из оливина высвобождается никель, и в присутствии H_2S образует сульфиды. Сосуществование серы во флюиде одновременно в окисленном и восстановленном состоянии автор связывает как с возможностью притока серы в двух валентных состояниях (+4 и -2) при fO_2=QFM +0.69 … +1.44, так и с локальным диспропорционированием SO_2 из водного флюида.

Итогом главы 3 является **Защищаемое положение №3**. Данное положение в достаточной степени обосновано петрографическими данными, подтверждается расчетами масс-баланса и теоретической аргументацией.

В четвертой главе рассмотрена жидкостная сульфидно-силикатная несмесимость в окисленных надсубдукционных магмах на примере расплавных сульфидных включений из зерен оливина из образцов, отобранных на вулкане Толбачик. Во-первых, автором обосновывается значимость исследованных включений как редкого примера первичных выделений сульфидного расплава, не затронутых последующими постмагматическими процессами. Во-вторых, автором проведен колоссальный объем подготовительных и аналитических работ по исследованию зерен оливина (1200 зерен с включениями). В результате проведенных исследований автором получены уникальные данные о явлении силикатно-сульфидной несмесимости in situ, которые свидетельствуют о том, что 1) ранние сульфидные расплавы обогащены халькофильными элементами уже в момент несмесимости; 2) сегрегация сульфидов происходила при fO_2=QFM +1.3 … +1.5 и обусловлена высоким содержанием суммарной серы до 1 мас.% и более. Автором показано, что надсубдукционные сульфиды характеризуются составом, близким к составу магматических сульфидных месторождений и что сульфидная сегрегация может происходить на ранних этапах эволюции окисленных надсубдукционных базальтов, последнее предполагает возможность формирования сульфидных отложений на глубинных горизонтах магматических систем субдукционных зон.

Итогом главы 4 является **Защищаемое положение №4.** Данное положение в достаточной степени обосновано обширным фактическим материалом, подтверждается большим объемом аналитических данных и теоретической аргументацией.

Пятая глава посвящена изучению благородных металлов в сульфидах надсубдукционных магм. Исходным материалом для этого послужили те же зерна оливина с сульфидными глобулами из вулканических полей влк. Толбачик. Основными методами

исследования являлась электронная микроскопия (SEM-EDS) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS).

Всего автором было проанализировано около 200 микровключений и установлено 45 возможных «минеральных комбинаций», содержащих Pd, Ag, Te, Pt, Au, Pb, Bi. Ввиду того, что включения имеют весьма малый размер, их идентификация до минерального вида возможна лишь в редких случаях. Геохимически были изучены 19 глобул.

В результате проведенных исследований автором установлено, что ранние сульфидные глобулы в оливине из надсубдукционных базальтов могут содержать значимые количества благородных металлов, сопоставимые с известными магматическими месторождениями, но в микро- и наномасштабе. Обосновано, что на примере таких сульфидных глобул можно исследовать самые ранние стадии возникновения силикатно-сульфидной несмесимости и сегрегации PGE и Au. На основе статистической обработки геохимических данных сделан вывод о кристаллизации частиц PGE+Au непосредственно из силикатного расплава, как об одном из возможных первоисточников этих металлов для обогащения ими сульфидных глобул, для которых они могут выступать «центрами конденсации».

В **шестой главе** рассматривается распределение благородных металлов в породах надсубдукционной мантии и мантийных расплавах. В этой главе обобщены данные геохимических исследований по содержаниям ЭПГ и золота в вулканитах и ультраосновных ксенолитах Камчатки и Курильских островов. Основными методами исследований являлись масс-спектрометрическое определение валовых содержаний благородных металлов (ICP-MS) с предварительным концентрированием плавкой с NiS и изотопным разбавлением, а также локальное определение содержаний ЭПГ в зернах хромшпинелидов методом лазерной абляции (LA-ICP-MS). В результате проведенных исследований дана оценка распространенности благородных металлов в вулканитах и ультраосновных ксенолитах данного региона и установлено, что основным минералом-концентратором платиноидов иридиевой подгруппы является хромшпинелид. Высказано предположение, что концентрации IPGE в хромшпинелиде зависят от редокс-потенциала породы, в первую очередь от величины отношения Fe^{+2}/Fe^{+3} в хромшпинелиде. В кумулятах из вулканитов обнаружены многочисленные выделения собственных фаз легкоплавких ЭПГ (Pt, Pd), показано, что захват их происходил в процессе роста ликвидусных силикатов и оксидов из малосульфидного силикатного расплава. Последнее может служить существенным фактором фракционирования ЭПГ на средних стадиях эволюции мантийных магм.

Итогом глав 5 и 6 является ***Защищаемое положение №5,*** в достаточной степени обоснованное обширным фактическим материалом, большим объемом аналитических данных и теоретической аргументацией.

В **Заключении** сформулированы основные результаты исследований по теме диссертации. Основные защищаемые положения обоснованы в главах диссертации: №1 – в главе 1, №2 - в главе 2, №3 – в главе 3, №4 – в главе 4, №5 – в главах 5 и 6.

Автореферат диссертации написан по защищаемым положениям. В нем кратко изложены основные результаты диссертационной работы. Защищаемые положения в диссертационной работе и автореферате идентичны друг другу.

Замечания

К диссертации и автореферату у Оппонента имеется несколько замечаний, которые изложены ниже.

1. В главе 1 автор описывает рекристаллизацию оливина в присутствии флюида в экспериментах (с.42), при этом утверждает, что «… перекристаллизация сопровождается появлением на поверхности вмещающего оливина мелких дочерних кристаллов с той же самой кристаллографической ориентировкой». Вопрос: каким методом определялась кристаллографическая ориентировка в соседних зернах (TEM, EBSD)? В работе эти данные не приводятся. Кроме того, рекристаллизация не обязательно сопровождается образованием новых зерен (необластов) «с той же кристаллографической ориентировкой».

2. На стр.57 автор в качестве аргумента «о магматическом происхождении исследуемого кристалла» оливина приводит факт присутствия в нем расплавных включений. Однако, следует отметить, что и в реститовом оливине вполне могут присутствовать расплавные включения, которые захватываться из мигрирующих сквозь рестит частичных расплавов, в ходе его пластического течения и синтектонической рекристаллизации. То же касается и других минералов, присутствующих в рестите – ортопироксена и хромшпинелида.

3. В главах 4–6 детально рассмотрена микро- и даже наноминералогия оливина из современных вулканитов. Однако, на мой взгляд, не хватает разделения изученных зерен оливина на «кумулятивный» и «реститовый» типы, так как изученная выборка зерен имеет промежуточный состав (82-92 Fo). Приведенные изображения оливинов не противоречат тому, что они могут быть захвачены из ультрамафитов (рис.4.4). Если так, то некоторые аномальные содержания тугоплавких МПГ в оливинах могут быть объяснены их реститовой природой (ан. №8-9 на рис.5.9). То же замечание касается выводов «о каплях сульфидов, захваченных и закаленных в ранних магматических минералах (оливине, хромшпинелиде)» (см. стр. 173, 193, 194), которые также могут быть и реститовыми. В породах мантийных

разрезов офиолитов очень часто можно наблюдать каплевидные включения сульфидов (состава MSS+ISS, лаурита) внутри хромшпинелидов или силикатов.

4. Автор в главах 5-6 несколько раз ссылается на доказательство присутствия частиц ЭПГ в силикатном расплаве (с.193, 194, 197), приводя примеры обнаружения минералов МПГ внутри хромшпинелидов. Однако, далеко не все хромшпинелиды являются ликвидусными фазами. Например, в мантийном разрезе офиолитов (и, соответственно, в мантийных породах) они чаще всего реститовые по происхождению, вероятно не проходившие стадию кристаллизации из расплава, но многократно испытавшие рекристаллизацию в твердой фазе. По этой причине вместе со сведениями о наличии лаурита в хромшпинелиде необходимо приводить и обоснование магматического генезиса данного хромшпинелида.

5. Предваряя главу 6, посвященную распределению благородных металлов в ультрамафитах надсубдукционной мантии, автор рассматривает поведение ЭПГ+Au в свете коэффициентов их распределения между минералами и расплавами в условиях «восстановительных» и «окислительных». Выбранные критерии могут действительно иметь важное значение для участков, вовлеченных в частичное плавление, однако, учитывая тот факт, что верхняя мантия является полностью кристаллической средой, перераспределение рассматриваемых металлов внутри самого рестита при данном подходе скорее всего остаётся за рамками рассмотрения.

6. Автор справедливо полагает, что хромшпинелид является минералом-концентратором для платиноидов иридиевой подгруппы, но всегда уточняет, что это касается лишь «окисленного» хромшпинелида с отношением $Fe^{+2}/Fe^{+3}<1.5$. Это подразумевает, что высокие содержания IPGE должны наблюдаться исключительно в хромшпинелиде надсубдукционной (окисленной) мантии. С другой стороны, «более окисленную природу надсубдукционной мантии обычно объясняют взаимодействием изначально восстановленных мантийных пород с окисленными компонентами, поступающими из субдукционного флюида и/или гидросиликатного расплава, возникающих в процессе дегидратации погружающейся литосферы» (стр.13). В связи с этим возникают следующие вопросы.

6.1. Если в блоке изначальной мантии (до попадания его в надсубдукционные условия) хромшпинелид не содержал повышенных количеств IPGE, то каков их источник и механизм вхождения в окисленный реститовый хромшпинелид при переходе в надсубдукционные условия?

6.2. В подавляющем большинстве мантийных разрезов офиолитов акцессорный и рудообразующий хромшпинелид восстановлен ($Fe^{+3} \rightarrow 0$), но в нем часто отмечаются повышенные содержания тугоплавких ЭПГ и включения лаурита, максимум их приходится на хромититы. Как это соотносится с заключением о том, что концентратором IPGE является только окисленный хромшпинелид? В каком минерале восстановленной мантии должны концентрироваться IPGE и каков механизм их транспортировки в хромшпинелид хромититов?

Заключение

В целом, несмотря на высказанные выше замечания, диссертация оставляет положительное впечатление. Автором проведена колоссальная аналитическая и экспериментальная работа, что не может не вызывать восхищения. Особенно хотелось бы отметить обоснование метасоматического генезиса гарцбургитов из включений в вулканитах Шивелуча, которое включает полный комплекс данных, начиная с оптической и электронно-микроскопической петрографии и заканчивая экспериментальным воспроизведением и термодинамическим моделированием условий протекания данного процесса. Все остальные защищаемые положения также подтверждаются фактическим материалом, экспериментальными и/или аналитическими данными и термодинамическим моделированием.

Диссертация бесспорно представляет собой **крупное научное достижение**, включающее новые знания о поведении мантийных пород в субдукционной геодинамической обстановке, в условиях взаимодействия их с расплавами и флюидами, о поведении серы в зонах субдукции, о распределении благородных металлов, сульфидно-силикатной несмесимости в условиях окисленной мантии субдукционных зон. Результаты данной работы будут востребованы научным сообществом для лучшего понимания процессов, происходящих с мантийными породами и расплавами в зоне субдукции. Кроме того, работа имеет высокий потенциал для практического применения в области прогнозирования сульфидных и платинометальных месторождений и построения моделей рудообразования в субдукционных геодинамических обстановках.

Таким образом, диссертация Зеленского Михаила Евгеньевича на тему «Редокс-условия как фактор рудоносности, метасоматоза и фракционирования элементов в мантии и надсубдукционных магмах» является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой

степени доктора наук и соответствует критериям пп. 9-11, 13 и 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 «Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор Зеленский Михаил Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – «Минералогия. Кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Официальный оппонент –
Доктор геол.-мин. наук,
главный научный сотрудник
Института геологии - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН)
450077, Уфа, ул.К.Маркса, 16/2;
http://ig.ufaras.ru
тел. 89373368580

Савельев Дмитрий Евгеньевич

Я, Савельев Д.Е., даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку
14 сентября 2026 года

Подпись ФИО автора отзыва заверяю

Подпись Савельева Д.Е. заверяю.
Заместитель директора по общим вопросам
(Н.Н. Асадова)
«17» сентября 2026 г.
ИГ УФИЦ РАН