

На правах рукописи



Зеленский Михаил Евгеньевич

**РЕДОКС-УСЛОВИЯ КАК ФАКТОР РУДОНОСНОСТИ,
МЕТАСОМАТОЗА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
В МАНТИИ И НАДСУБДУКЦИОННЫХ МАГМАХ**

1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), г. Черноголовка.

Официальные оппоненты:

Толстых Надежда Дмитриевна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), г. Новосибирск.

Тагиров Борис Робертович, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук (ИГЕМ РАН), г. Москва.

Перетяжко Игорь Сергеевич, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук РАН (ИГХ СО РАН), г. Иркутск.

Ведущая организация:

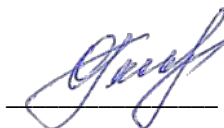
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской Академии наук (ИЗК СО РАН), г. Иркутск.

Защита состоится 14 мая 2026 года в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.1.050.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, в малом конференц-зале (каб. 332).

Отзывы на автореферат в одном экземпляре с подписью, заверенные печатью организации, с согласиями авторов на использование персональных данных просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, д.3, О.Л. Гаськовой, e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН и на сайте института https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles_dzubenko/zelenskiy/dis-Zelenskiy.pdf
Автореферат разослан «_6_» апреля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.Г.-М.Н.



О.Л. Гаськова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Мантийные перидотиты являются главным источником вещества для формирования основных и ультраосновных магм Земли в различных геодинамических обстановках (Hofmann, 1997; Niu, 1997; Green et al., 2001; Sobolev et al., 2005; Arai et al., 2007; Schmidt and Jagoutz, 2017; Thakurta, 2018 и др.). В зонах субдукции астеносферная мантия вовлекается в конвекцию в мантийном клине (van Keken, 2003; Wiens et al., 2008), обмениваясь веществом с субдуцирующей плитой и вышележащей континентальной корой (напр., Stern, 2002). При дегидратации и плавлении субдуцируемой литосферы образуются флюиды и расплавы, вызывающие метасоматоз (Menzies and Hawkesworth, 1987; Maury et al., 1992; McInnes et al., 2001; O'Reilly and Griffin, 2013) или инициирующие частичное плавление вышележащих перидотитов мантийного клина (Tatsumi, 1989; Stern, 2002; Leeman, 2020), что способствует генерации магм и приросту континентальной коры.

Важным аспектом метасоматических преобразований мантийных пород является поведение металлов, которые принято называть «рудными» - это, прежде всего, медь и никель, которые формируют магматические сульфидные Cu-Ni месторождения (Naldrett, 2004), и гигантские Cu-Mo-Au порфировые месторождения (Sillitoe, 1972, 1973). В качестве малых элементов в месторождениях, связанных с основными и ультраосновными породами, всегда присутствуют элементы платиновой группы (ЭПГ) Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt. Изучение распределения и миграции Cu-Ni-Au-ЭПГ в породах и минералах-концентраторах мантийного клина (шпинелиды, сульфиды и собственные фазы) в ходе метасоматических преобразований и в надсубдукционных расплавах важно для понимания генезиса и поисковых критериев магматических сульфидных, гидротермальных сульфидных (порфировых) и других типов руд, содержащих эти металлы в концентрированном виде.

Флюиды играют ключевую роль в метасоматозе и частичном плавлении мантийных пород (Yoder and Tilley, 1962; Ulmer, 2001; Tatsumi, 2005; O'Reilly and Griffin, 2013). Химически активные водород и сера, входящие в состав флюидов, способны существовать в различных валентных состояниях: от -2 до +6 для серы и от 0 до +1 для водорода (отрицательные степени окисления водорода в земных условиях не фиксируются). Совместно с поливалентными металлами, в первую очередь железом, водород и сера участвуют в реакциях, определяющих редокс-потенциал (фугитивность кислорода, fO_2) пород, флюидов и силикатных расплавов мантийного клина (Mungall, 2002; Zellmer et al., 2015; Benard et al., 2018).

Поведение элементов может сильно меняться в зависимости от fO_2 среды. Например, сера традиционно относится к летучим элементам, но в окисленном виде формирует тугоплавкий минерал – ангидрит. Растворимость серы в силикатном расплаве и коэффициенты распределения между расплавом и флюидом зависят от редокс-потенциала расплава (фактически, от отношения

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в магме). Зависимость поведения от $f\text{O}_2$ среды проявляют и элементы платиновой группы, также характеризующиеся поливалентностью.

Таким образом, редокс-условия влияют на перераспределение халькофильных и сидерофильных элементов, способствуя их концентрации в мантийных резервуарах, надсубдукционных магмах или специфических минералах, а также в магматических и гидротермальных месторождениях. Несмотря на существенные успехи, механизмы метасоматоза в субдукционной обстановке остаются предметом активных исследований (Arai et al., 2003; Bénard and Ionov, 2013; O'Reilly and Griffin, 2013; Перчук и др., 2019; Шарапов и др., 2020 и др.). Не до конца изучены составы и природа компонентов, поступающих из слэба и извлекаемых из мантии, а также условия, при которых эти элементы вовлекаются в рудогенез. В рамках данной проблематики остаются актуальными следующие частные вопросы:

- Как флюиды, отделяющиеся от субдуцирующей плиты, влияют на редокс-потенциал мантийных пород?

- Каким образом в процессе мантийного метасоматоза осуществляется перенос и концентрирование халькофильных (S, Cu) и сидерофильных (Ni, Au, ЭПГ) элементов в перидотитах мантийного клина?

- Как протекает фракционирование этих элементов в ходе эволюции мантийных расплавов?

Целью настоящего исследования является поиск возможных ответов на ранее сформулированные вопросы, касающиеся механизмов метасоматоза и перераспределения рудных элементов в мантийных и магматических условиях. Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Определить параметры системы «оливин – водный флюид» при давлениях и температурах, превышающих область устойчивости серпентина, с использованием природных образцов, экспериментальных данных и термодинамического моделирования;

- Изучить поведение соединений серы в системе «оливин – H–O–S флюид» при высоких P–T параметрах экспериментально и путем термодинамического моделирования;

- Выполнить анализ минерального, химического и изотопного состава мантийных ксенолитов, примитивных мантийных базальтов, фенокристаллов в базальтах, расплавных и сульфидных включений в минералах из Курило-Камчатской зоны субдукции.

Исследуемые **объекты** представляют собой сложную систему с множественными взаимосвязями, условно описываемую как «клубок сущностей» (Рис. 1).

Фактический материал и методы исследования

1. Полевые работы. Основной материал был собран автором в 2016–2023 гг. на территории Камчатки и Курильских островов. Объектами исследования стали вулканы Камчатки: Валадая, Шивелуч, Харчинский, Заречный, Ключевской, Безымянный, Толбачик, Бакенинг и Авачинский, а также вулкан Чиринкотан на Курилах. Дополнительные образцы были предоставлены А.В. Колосковым, А.Б. Белоусовым и Н.В. Горбач.

океанологии Китайской Академии наук (Китай, Циндао), а также в коммерческой лаборатории Geolabs (Садбери, Канада).

Защищаемые положения

1. Установлено, что при температурах выше 700 °С, за пределами области стабильности антигорита, оливин способен вступать в окислительно-восстановительную реакцию с водным флюидом, с образованием водорода (H_2), шпинелида состава $(Mg, Fe^{2+})Fe^{3+}_2O_4$ (магнезиальный магнетит), более магнезиального оливина и SiO_2 . Показано, что реакция протекает только в открытой системе с выносом водорода. Фугитивность водорода (f_{H_2}) в системе «оливин Mg#88 – водный флюид» достигает 0.1 ГПа при 2.0 ГПа и 1200 °С. Включения магнезиального магнетита в оливине служат индикатором редокс процесса с участием водного флюида с выделением водорода.

2. В диапазоне P-T условий 0.5–2.8 ГПа и 900–1200 °С окисленный ($f_{O_2} > NNO$) H–O–S флюид, отделяющийся от погружающегося субдукционного слэба, взаимодействует с оливином $(Mg, Fe, Ni)_2SiO_4$, с образованием Fe–Ni-сульфидов, вторичных силикатов (форстерита, талька, ортопироксена) и модифицированного флюида, обогащенного SiO_2 , H_2S и $MgSO_4$. Процесс мобилизует никель из тугоплавкого оливина в легкоплавкие сульфидные ассоциации. Формирование богатых H_2S флюидов в присутствии магнезиальных силикатов может быть фактором генезиса надсубдукционных гидротермальных систем.

3. Воздействие надсубдукционных расплавов, богатых SiO_2 и серой, на Ni-содержащий оливин мантийного клина $[(Mg, Fe, Ni)_2SiO_4]$, приводит к образованию метасоматических гарцбургитов со специфической текстурой (волоконистый и радиальный ортопироксен, никеленосные сульфиды) и мобилизации Ni из оливина в сульфидные фазы. Процесс может играть заметную роль в генерации надсубдукционных магм, обогащенных одновременно SiO_2 , никелем и серой, при частичном плавлении метасоматизированных мантийных перидотитов.

4. В примитивных надсубдукционных магмах ($Mg\# \approx 62$), содержащих высокие концентрации общей серы до 1.2 мас.%, концентрация сульфидной серы (S_2) может превышать порог сульфидного насыщения и инициировать сульфидную ликвацию даже в окислительных условиях ($f_{O_2} \geq QFM+1.5$; 500–700 МПа, ~1200 °С). Показано, что низкая степень пересыщения расплава по FeS замедляет рост сульфидных капель, обеспечивая диффузионное уравнивание по Ni и Cu с силикатным расплавом. Это приводит к высоким концентрациям CuS и NiS (до 38 мол. %) уже в наиболее ранних сульфидных жидкостях.

5. Фракционирование элементов платиновой группы (ЭПГ) и Au в мантийных перидотитах и магмах контролируется значениями f_{O_2} и f_{S_2} . В сульфид-недосыщенных основных магмах и перидотитах мантийного клина при $f_{O_2} \geq QFM+1.5$, Ir, Os, Ru и Rh перераспределяются преимущественно в хромшпинель (суммарно ≥ 500 ppb). В сульфид-недосыщенных магмах на продвинутых этапах эволюции расплава при $f_{O_2} \approx NNO$, Pt и Pd могут отделяться от силикатного расплава не только в виде собственных минеральных фаз, но в виде многокомпонентных жидкостей, в состав которых помимо ЭПГ входят Fe, Cu, Au, S, Se и Te.

Научная новизна работы. 1. Уточнены характеристики взаимодействия компонентов в системе «оливин-водный флюид» при температурах >700 °С (за

пределами поля стабильности серпентина) и давлениях 0,5-20 килобар с использованием эксперимента, термодинамического моделирования и исследования природных образцов. 2. Впервые показано, что в условиях верхней мантии никель может перераспределяться из тугоплавкого оливина в легкоплавкие сульфидные фазы, что делает его доступным для последующего вовлечения в магматические расплавы при частичном плавлении. Перераспределение Ni может происходить как при воздействии богатых SiO₂ расплавов с преобразованием оливина в ортопироксен, так и под влиянием H–O–S флюида, который преобразует оливин в тальк-ортопироксеновый агрегат с Fe–Ni сульфидами и сульфатом магния. Одновременно происходит восстановление флюида. 3. Впервые достоверно зафиксировано присутствие существенного количества (порядка 1%) сульфатных минералов (ангидрит, барит, щелочные сульфаты) в мантийных ксенолитах. Их генезис связан с метасоматозом, вызванным воздействием флюидов и расплавов, поступающих от субдущирующей плиты. 4. Впервые исследована несмешимость между силикатными и сульфидными жидкостями в примитивных надсубдукционных магмах и показана ее роль в концентрации металлов. 5. Впервые изучены условия концентрирования и формы присутствия элементов платиновой группы и золота в несмешимых сульфидных расплавах, отделяющихся от примитивных надсубдукционных магм. 6. Проведено системное исследование содержания ЭПГ и Au в метасоматически преобразованных перидотитах Камчатки и комплементарных базальтах. Установлены минералы–концентраторы благородных металлов: хромшпинель, сульфиды и собственные фазы ЭПГ, в том числе многокомпонентные расплавы Pt–Pd–Cu–Au–S–Se–Te, отделяющиеся от силикатного расплава вследствие жидкостной несмешимости.

Практическая значимость. Данные о концентрировании ЭПГ в сульфидных расплавах, об условиях кристаллизации и фазовом составе минералов платиновой группы имеют значение для совершенствования существующих и разработки новых методов обогащения руд. Исследование зависимости содержания этих элементов в хромистой шпинели от степени окисления среды представляет интерес для формирования поисковых критериев платинометального оруденения в хромититах. Наличие продуктов взаимодействия системы «вода – оливин» (высокомagneзиальный оливин в парагенезисе с магнезиальным магнетитом) в ультраосновных породах, особенно в дунитовых кумулятах расслоенных интрузий, может рассматриваться как индикатор сульфидной минерализации.

Личный вклад автора. Работа подводит итог многолетних исследований природных образцов и результатов экспериментов, выполненных автором. Автор самостоятельно осуществлял постановку задач, планирование экспериментов и разработку новых экспериментальных и аналитических методик, лично организовывал полевые работы и самостоятельно анализировал образцы. Восемь из 16 работ по теме диссертации в резецируемых международных журналах были написаны автором самостоятельно, с участием соавторов.

Публикации и финансирование работы. Материалы диссертации были опубликованы в шестнадцати статьях в ведущих международных журналах: Earth and Planetary Science Letters (2), Geology (1), Geochimica et Cosmochimica Acta (1), Chemical Geology (2), Contributions to Mineralogy and Petrology (1), Lithos (4), Frontiers in Earth Science (1), American Mineralogist (1), Minerals (1). В том числе, 14 из 16 статей опубликованы в журналах первого квартиля (Q1) по данным Web of

Science на дату публикации. Имеются также публикации, индексируемые РИНЦ. Исследования были выполнены при поддержке грантов РФ № 16-17-10145, № 16-17-10145 (продление) и № 21-17-00122, а также в рамках госзаданий НИР ИЭМ РАН.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Объем диссертации 259 страниц, включая 98 рисунков и 43 таблицы. Список литературы содержит 348 наименований.

Благодарности. Работа выполнялась в лаборатории Физико-химических проблем магматизма ИЭМ РАН. Автор благодарен всем институтским коллегам и всем соавторам, которые участвовали и помогали в исследовательской работе и в публикации статей, и в частности, В.С. Каменецкому, который вдохновил автора на исследования в области сульфидной ликвации и геохимии платиноидов. Работе способствовали научные дискуссии с А.Г. Симакиным, А.В. Поляковым, Ю.А. Тараном, Б.Г. Покровским. Автор благодарит всех многочисленных аналитиков за прекрасные данные, и в особенности А. Некрасова, М. Каменецкую и Д. Матвеева за электронно-микроскопические исследования, и А. Каримова, И. Белоусова и В. Абрамову за исследования методом LA-ICP-MS. Автор благодарит за помощь в полевых работах сотрудников ИВиС ДВО РАН Н. Горбач и Д. Савельева, а также А. Кораблева. Автор признателен А.Б. Белоусову и А.В. Колоскову за предоставленные образцы. Особую признательность автор выражает С.Б. Бортниковой и К.И. Шмуловичу за многолетнюю мотивацию, без которой работа над диссертацией была бы невозможна.

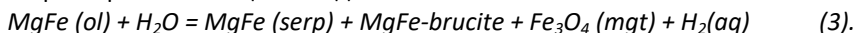
Глава 1. РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ «ВОДА-ОЛИВИН» В УСЛОВИЯХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ И НИЖНЕЙ КОРЫ

1.1. Введение. Водород в земных флюидах присутствует в составе воды, а также других соединений, таких как сероводород и углеводороды (напр. Wood et al., 1990; Kadik et al., 2004; Кадик, 2006; Сокол и др., 2020, Zgonnik, 2020). В условиях верхней мантии и нижней коры водород также аккумулируется в силикатных расплавах, в гидроксил-содержащих минералах (флогопит, амфиболы, брусит, клиногумит), и в некоторых номинально безводных минералах (Thompson, 1992, Сокол и др., 2018; Tollan and Hermann 2019 и др.).

Свободный водород (H_2) также может присутствовать в глубинных флюидах, но его содержание определяется редокс-равновесиями, в том числе реакциями с участием SO_2 и термической диссоциацией воды: (напр. Giggenbach, 1987):



Генерация дополнительных количеств свободного водорода во флюиде возможна, если вода выступает в роли окислителя и взаимодействует с какой-либо восстановительной субстанцией, содержащейся в мантийных минералах (например, Fe^{2+}). Это подтверждается наблюдениями за потоками H_2 в процессе гидротермального метаморфизма ультраосновных пород (Sleep et al., 2004; McCollom and Bach 2009; Evans 2010, Zgonnik, 2020, и ссылки оттуда). Классический пример – серпентинизация с выделением H_2 :



Реакция серпентинизации, сопровождающаяся выделением H_2 , протекает обычно при температурах ниже $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и невозможна за пределами поля стабильности антигорита ($\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Генерация H_2 в глубинных условиях также может происходить за счет окислительной активности воды при высоких температурах. Так, Brandon and Draper (1996) предположили, что вода в субдукционных флюидах может окислять Fe^{2+} до Fe^{3+} :



где $'FeO'$ = двухвалентное железо в силикатах.

Для протекания этой реакции, по принципу Ле Шателье, водород должен либо участвовать в восстановлении других компонентов флюида (Fe^{3+} , S^{4+} , S^{6+}), либо эффективно удаляться из зоны реакции (Brandon and Draper, 1998; Frost and Ballhaus, 1998). До недавнего времени считалось, что реакция (4) не может быть применена к «настоящей мантии», откуда H_2 не может мигрировать (Frost and Ballhaus, 1998). Однако недавние исследования показали, что выделившийся водород может включаться в минералы перидотита, в том числе номинально безводные (Tollan and Hermann, 2019; Moine et al., 2020).

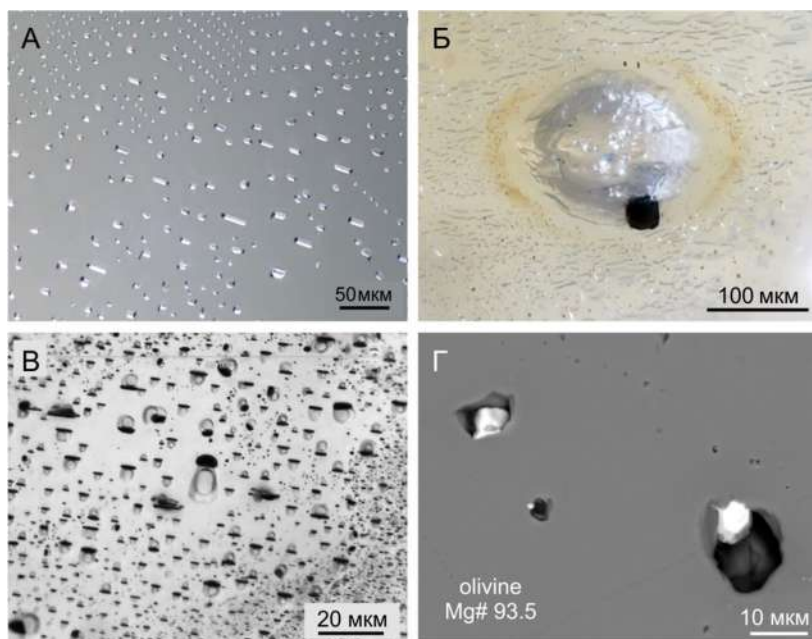


Рисунок 2. Примеры флюидно-шпинелевых включений в оливине. (А) рой включений в оливине из гарцбургитового ксенолита (Ключевской вулкан). (Б) крупное включение в магматическом оливине (вулкан Толбачик); на стенках – глобулы магнезита $MgCO_3$. (В) рой включений, полученных в эксперименте (600 МПа, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, буфер NNO); каждое содержит воду и газовый пузырек, размер шпинелида пропорционален размеру включения. (Г) включения в мантийном оливине. (А) – (В) – оптический микроскоп, (Г) – электронная микрофотография.

1.2. Природные системы. Согласно нашей гипотезе, в условиях верхней мантии и нижней коры ($P = 50\text{--}2000$ МПа, $T = 700\text{--}1500$ °C) вода может окислять Fe^{2+} в оливине с выделением H_2 , если выполняется одно из двух условий: (1) диффузионное удаление H_2 из зоны реакции с фиксацией Fe^{3+} в шпинелиде, либо (2) быстрое расходование H_2 на восстановление окисленных компонентов (например, S^{6+}). Фиксация Fe^{3+} в устойчивом шпинелиде изменяет редокс-состояние межзерновой среды, включая флюид и расплав. Гипотеза основана на природных данных, экспериментах и термодинамических расчетах.

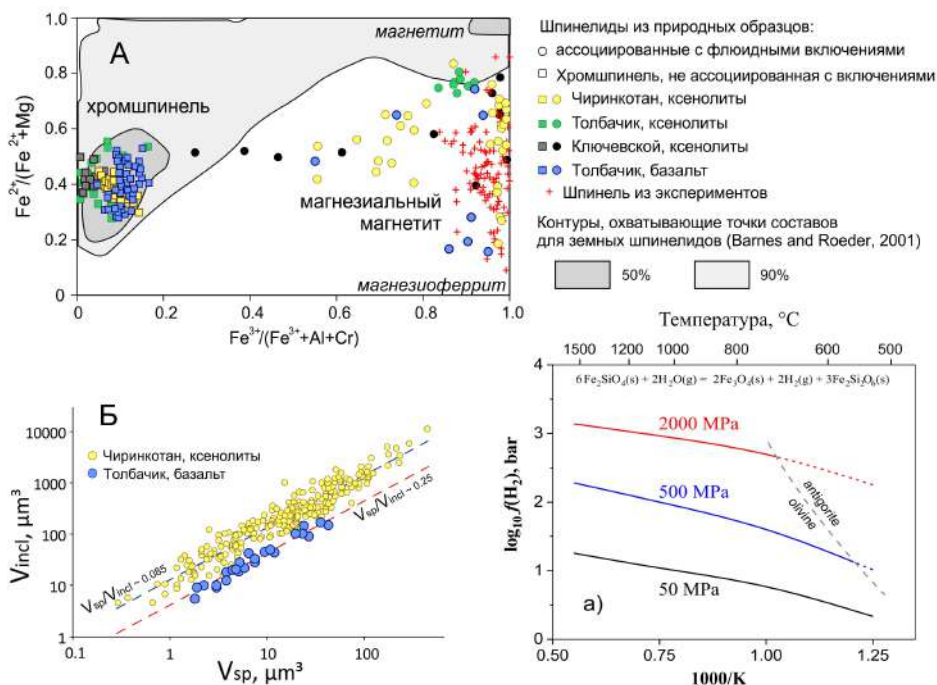


Рисунок 3. Свойства шпинелидов и фугитивность водорода. (А) Составы шпинелидов из природных флюидно-шпинелевых включений отличаются от хромшпинели в тех же образцах, близки к экспериментальным шпинелям, но не совпадают с составами типичных земных шпинелей по Barnes and Roeder (2001). (Б) Объемы шпинелидов в пределах одного образца пропорциональны объемам флюидно-шпинелевых включений в пределах трёх порядков величины, но отношение объемов разное для разных объектов. (В) Расчетная фугитивность H_2 в системе «вода–оливин Mg#88» достигает 0.1 ГПа при магматических температурах и общем давлении 2 ГПа, превышая значения для буфера NNO, но уступая QFM.

Гипотеза подтверждается флюидно-шпинелевыми включениями в оливине из ультраосновных ксенолитов в лаве надсубдукционных вулканов Камчатки, Курил и внутриплитного вулкана Гавайев (Рис. 2А, Г; Рис. 3А, Б). Кристаллы оливина из

шпинелевых дунитов, гарцбургитов и верлитов (Шивелуч, Ключевской, Чиринкотан) содержит планарные или изометричные рои включений, часто с CO_2 ($\rho \sim 0.2 \text{ г/см}^3$), реже – с двухфазным водно-углекислым флюидом (по данным рамановской спектроскопии). Характерная особенность таких включений – присутствие только одного кристалла шпинелида специфического состава (магнезиальный магнетит с низким содержанием Al, Ti и Cr). Объём шпинелида пропорционален объёму включения, и это соотношение сохраняется в широком диапазоне размеров включений более трёх порядков (Рис. 3Б).

Состав магнезиального магнетита в координатах $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ vs. $\text{Fe}^{3+}/(\text{Al} + \text{Cr} + \text{Fe}^{3+})$ отличается не только от состава хромистой шпинели в тех же ксенолитах, но и от состава большинства ранее описанных земных шпинелей (Рис. 3А). Пропорциональность между объёмами кристаллов магнетита и флюидных включений указывает на их совместное образование. Отсутствие восстановленных фаз во включениях предполагает диффузионный отток водорода из оливина и фиксацию Fe^{3+} в шпинелиде. Богатый железом магнезиальный магнетит образуется только в ассоциации с флюидными включениями.

Множество мелких кристаллов магнетита придаёт оливину серый цвет. Микроэлементный состав оливина ($\text{Ca} \leq 300 \text{ ppm}$, $\text{Ti} \leq 70 \text{ ppm}$) и шпинели ($\text{Ti} \leq 2000 \text{ ppm}$) подтверждает мантийное происхождение «темно-серого» оливина. Повышенный Mg\# (92–94) оливина объясняется выведением железа в шпинель. Некоторые фенокристаллы оливина из базальтов Толбачика (извержение 1941 г.) также содержат флюидно-шпинелевые включения (Рис. 2Б), обычно наряду с расплавными включениями.

1.3. Экспериментальные работы. Природные наблюдения мы дополнили высокobarными экспериментами, выполненными на установках высокого давления (УВД) с внутренним нагревом в ИЭМ РАН при 0,5–0,6 ГПа, 1000–1200 °C и с продолжительностью 1–3 суток. В качестве материала ампул использовали платину (при 1200 °C) и золото (при 1000 °C). В ампулы диаметром 3–4 мм помещали 200–250 мг оливина (кристаллы 1–1.5 мм) и 50–60 мг воды. После загрузки ампулы герметизировали электроискровой сваркой.

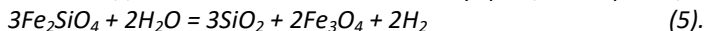
Часть опытов проводилась с внешними буферами. Малую ампулу помещали в более крупную ампулу (6–8 мм), заполняемую смесью металлов и оксидов и водой. Работоспособность буфера проверяли по присутствию всех фаз после завершения опыта. Буферы создавали $f\text{O}_2$, поддерживаемую за счет диффузии H_2 через стенку ампулы (Kohlstedt and Mackwell, 1998; Lesne et al., 2011). После завершения опыта ампулы либо охлаждали со скоростью 3 °/с, либо закаливали (до 150 °/с). Использовались три системы буферов: Fe-FeO- H_2O (IW – iron-wüstite), Ni-NiO- H_2O (NNO) и Fe_3O_4 - Fe_2O_3 - H_2O (MH – magnetite-hematite). Время «жизни» буфера составляло 1–1.5 суток.

Опыты показали, что при $f\text{O}_2 \geq \text{NNO}$ и температуре 1000–1200 °C оливин быстро реагирует с водным флюидом, окисляющим Fe^{2+} в структуре оливина. В результате образуются: (1) перекристаллизованный, более магнезиальный оливин, (2)

магнезиальный магнетит ($\text{Mg}:\text{Fe}^{2+} \approx 1:1$, Рис. 3А), (3) кремнезем в растворе ($\text{SiO}_2(\text{aq})$), (4) водород. В более окислительных условиях (буфер МН) вместо $\text{SiO}_2(\text{aq})$ формируется ортопироксен, а магнезиальность оливина достигает 99.9 мол.%. При наличии в системе Са образуется клинопироксен. Скорость процесса контролируется не диффузией Fe^{2+} в оливине, а быстрым растворением и кристаллизацией оливина из флюида. Перекристаллизованный оливин, как правило, содержит флюидно-шпинелевые включения (Рис. 2В).

Экспериментальные данные (500–600 МПа, 1000–1250 °С) были дополнены термодинамическими расчетами для 50–2000 МПа и 550–1500 °С. Расчеты показали, что в системе «вода – оливин Mg_{88} », f_{H_2} достигает 100 МПа при 1200 °С (Рис. 3В) – выше, чем дает расчет для буфера NNO , но ниже, чем у QFM .

На основе природных образцов, экспериментов и термодинамического моделирования предложено следующее объяснение (Рис. 4). При захвате водного флюида во включение, вода окисляет Fe^{2+} в оливине по упрощенной реакции:



Реакция возможна при диффузионном оттоке H_2 из включения в межзерновое пространство (в перидотите) или в силикатный расплав (в магматическом оливине) за счет градиента химического потенциала водорода между включением и внешней средой. В магматических системах такой градиент обусловлен отсутствием свободного водорода в расплаве, содержащем растворенную воду и Fe^{3+} (Zhang and Ni, 2010).

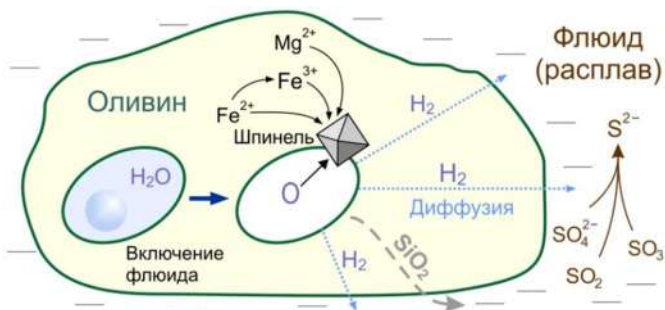
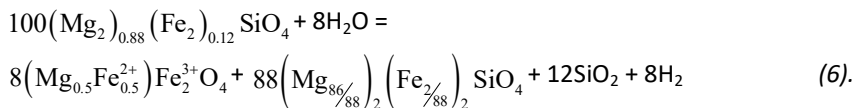


Рисунок 4. Схема взаимодействия оливина и флюидного включения с водой. Вода окисляет Fe^{2+} в оливине; окисленное железо Fe^{3+} консервируется в кристалле шпинелида – магнезиального магнетита (обычно, одиночном). Условиями диффузионного оттока водорода из зоны реакции является либо разность химических потенциалов (f_{H_2}) флюида внутри включения и снаружи кристалла, либо инкорпорация водорода в решетку оливина.

Рис. 4 показывает, что разделение продуктов реакции (5) связано с различиями в диффузии водорода и Fe^{3+} в оливине: при 1200 °С коэффициент диффузии водорода вдоль оси [001] составляет $\sim 5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, тогда как для Fe^{2+} – $\sim 5 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ (Dohmen et al., 2007; Demouchy and Bolfan-Casanova, 2016). Таким образом,

диффузионные потоки водорода в мантийных условиях действительно могут существовать, но в микромасштабе – в пределах одного кристалла.

Поскольку оливины из ультраосновных пород и магматических базальтов обычно содержат 10–12% фаялита, а вместо Fe_3O_4 при реакции (5) формируется магнезиальный магнетит с $\text{Mg}:\text{Fe}^{2+} \approx 1:1$, уравнение (5) может быть переписано более точно:



Наличие флюидных включений в магматическом оливине (Рис. 2Б) указывает на существование водного флюида как отдельной фазы уже на стадии кристаллизации раннего оливина ($\text{Mg}\#89\text{--}91$) в примитивных базальтах при давлении 300–500 МПа. Рои флюидно-шпинелевых включений с магнезиальным магнетитом в мантийном оливине свидетельствует о его взаимодействии с окисленными флюидами. Оливин в этом случае выступает акцептором кислорода, а высвобождающийся водород способен восстанавливать окисленные компоненты флюида, включая серу в степенях окисления S^{4+} и S^{6+} . Восстановительная способность оливина относительно невелика, например, реакция с участием оливина $\text{Mg}\#88$ способна восстановить в 300 раз меньше окисленного вещества, чем эквивалентная масса углерода C^0 . Однако, распространенность и реактивность оливина при высоких температурах делают его потенциально важным участником окислительно-восстановительных процессов в мантии. Аналогичные реакции в оливиновых кумюлятах потенциально могут способствовать восстановлению окисленной серы в постмагматических флюидах.

Глава 2. РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ «ОЛИВИН – Н–О–S ФЛЮИД»

2.1. Введение. В главе 1 было показано, что оливин может окисляться водой при условии оттока водорода (открытая система). В закрытой системе без оттока H_2 оливин инертен к чистому водному флюиду при $T > 700^\circ\text{C}$ и $P < 3$ ГПа, вне поля стабильности серпентина. При более высоких давлениях кристаллизуются плотные гидратированные силикаты магния ($10\text{-}\text{\AA}$ фаза, фазы A–D; Liu, 1987; Kohlstedt et al., 1996), тогда как сам оливин ограниченно поглощает воду (сотни ppm; Smyth et al., 2006) и частично растворяется во флюиде (Mibe et al., 2002). Однако флюиды в зонах субдукции содержат не только воду, но и другие активные компоненты, включая серу, что существенно меняет поведение оливина.

Ранние эксперименты в системе “сера – силикат” при коровых давлениях показали, что сера активно реагирует с оливином, мобилизуя Fe и Ni и образует сульфиды (Kullerud and Yoder, 1963, 1964). В мантийных условиях (~6,3 ГПа, 1050–1550 °C) взаимодействие оливина с серой и пиритом изучали Bataleva et al. (2016, 2018, 2023 и др.) с аналогичным результатом. Однако все предыдущие работы были выполнены в сухих восстановительных системах, не отражающих специфику гидратированного мантийного клина.

Настоящее исследование посвящено метасоматическому взаимодействию оливина с геологически реалистичными H-O-S флюидами (оливин–H₂O–SO₂), что включает данные по природным многофазным флюидным включениям (ФВ) в магматическом оливине и результаты экспериментов при 0,5–2,8 ГПа и 900–1200 °С, которые моделируют условия от средней коры до верхней мантии.

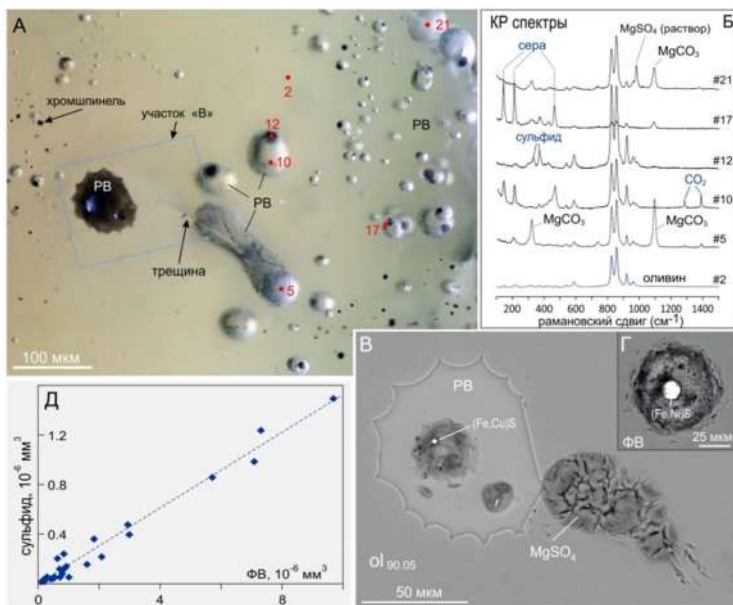


Рисунок 5. Флюидные включения (ФВ) в оливине. (А) Кристалл оливина с роем многофазных ФВ, а также расплавное включение. Прямоугольником отмечена область, показанная на (В); пронумерованные метки показывают места отбора спектров КР. (Б) КР (Рамановские) спектры ФВ. (В) Область «В», видны расплавное включение (РВ) и высохшая флюидная капля (MgSO₄) после декрепитации флюидного включения. Контракционный пузырь РВ содержит каплю Fe-Cu сульфида. (Г) Вскрытое ФВ с глобулой Fe-Ni сульфида. (Д) Объемы сульфидных глобул внутри ФВ коррелируют с объемами ФВ в пределах двух порядков величины.

2.2. Эмпирическое доказательство взаимодействия оливина с серосодержащим флюидом. Исследование было инициировано находкой фенокристалла магматического оливина (~1,5 мм, Mg# = 90,05) из магнезиального базальта извержения 1941 г., вулкан Плоский Толбачик, Камчатка, с роем многофазных флюидных включений (ФВ) (Рис. 5А). Кристалл содержит также два расплавных включения (РВ), что подтверждает его магматическое происхождение. Состав РВ (49,2–51,3 мас.% SiO₂, 10,5–10,7% MgO, 0,69–0,83% K₂O) близок к вмещающему базальту; летучие: 4,5% H₂O, 910 ppm CO₂, 7100–7900 ppm S.

Кристаллизация оливина происходила при $\sim 1170^\circ\text{C}$ и 300–500 МПа (Kamenetsky et al., 2017).

КР-спектроскопия ФВ выявила магнезит (MgCO_3), элементарную серу, CO_2 ($\sim 0,2$ г/см³), раствор MgSO_4 и сульфидные глобулы (Рис. 5В, Г). Электронная микроскопия подтвердила присутствие MgSO_4 и Fe-Ni-сульфидов. При декрепитации двух ФВ в камере микроскопа раствор MgSO_4 попал на поверхность, оставив после испарения воды почти чистый безводный MgSO_4 (Рис. 5В). Сульфид во ФВ (Рис. 5Г) содержал 36,7% Fe, 21,0% Ni и 0,48% Cu (MSS, высоко-никелевый пирротин). Корреляция между объемами сульфида и ФВ (Рис. 5Д) указывает на образование глобул сульфида *in situ* после захвата включений.

Наличие пары «сульфид–сульфат» предполагает диспропорционирование SO_2 в захваченном флюиде ($4\text{S}^{4+} \rightleftharpoons 3\text{S}^{6+} + \text{S}^{2-}$) и взаимодействие продуктов диспропорционирования с оливином, с образованием (Fe,Ni)S и MgSO_4 . Данный кристалл является природным свидетельством такого взаимодействия. Однако другие фазы (элементарная сера) могли формироваться при остывании кристалла ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$). Для проверки высокотемпературного характера SO_2 -индуцированных изменений и возможности протекания похожих реакций при мантийных давлениях, была проведена серия высокобарных экспериментов.

2.3. Эксперименты в системе «оливин– H_2O – SO_2 »: методика. Мы использовали оливин ($\text{Mg\#} \approx 90,0$) из гарцбургитовых ксенолитов Авачинского вулкана (Iopov, 2010). Ампулы на $\frac{2}{3}$ заполняли оливином (фракция 0,4–1,5 мм), затем добавляли флюид. В качестве флюида применяли раствор 4–10 мас.% SO_2 в дистиллированной воде, загружаемый при охлаждении льдом. Один опыт был выполнен в безводной системе «оливин– SO_2 » при 0,5 ГПа; жидкий SO_2 вводили шприцем при -30°C .

Эксперименты выполняли в ИЭМ РАН: на установках высокого давления с внутренним нагревом при 0,5–0,55 ГПа и на установке «поршень-цилиндр» при 2,7–2,8 ГПа, в ампулах из золота (до 1000°C) и платины (до 1200°C), как с внешними редокс-буферами (IW, NNO, MH), так и без них. Длительность опытов от 4 ч до 7 сут. Для снижения утечки водорода при 900 – 1000°C использовали двойные золотые ампулы большого диаметра (до 10 мм). Для контроля $f\text{O}_2$ с помощью внешнего буфера применяли двойные ампулы: внешняя ампула из золота, внутренняя из платины. Выбор материала ампул обусловлен их свойствами: при 1000°C диффузия H_2 в золоте в ~ 7 раз медленнее, чем в платине (Ebisuzaki et al., 1968; Chou, 1986; Verbetsky and Mitrokhin, 2000).

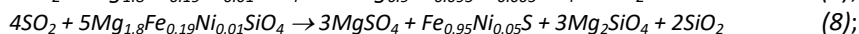
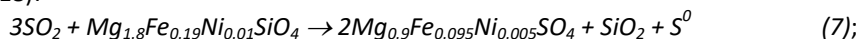
После опытов ампулы прокалывали в вакууме; H_2S улавливали нитратом кадмия, неизрасходованный SO_2 определяли по обесцвечиванию раствора йода. Затем ампулы вскрывали на воздухе; их содержимое представляло собой раствор $\text{MgSO}_4 \pm \text{FeSO}_4 \pm \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и кристаллические агрегаты. После промывки и сушки твёрдые продукты исследовали под электронным микроскопом в полированном или неполированном виде (полировка в керосине для сохранения растворимых фаз). Содержание сульфата в растворе определяли гравиметрически (осаждение

BaSO₄), серы в сульфидах — после растворения в 6N HCl + 1N CrCl₂ с улавливанием H₂S (Labidi et al., 2012). Fe(III) в растворе определяли качественно по красному окрашиванию с KSCN. Наличие Fe(II) в растворе также определяли качественно, оставляя экспериментальную жидкость на воздухе на 3-4 часа, при этом Fe(II) окислялся кислородом до Fe(III).

2.4. Эксперименты в системе «оливин–H₂O–SO₂»: результаты.

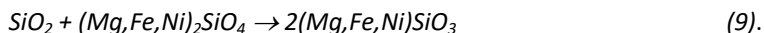
2.4.1. Опыт в безводной системе «оливин–SO₂» при 0,5 ГПа и 1000 °С. Оливин был почти полностью замещен вторичными фазами в течение 24 часов. Анализ после эксперимента (Рис. 6А) выявил ортопироксен (Mg# ≈ исходный оливин), безводный сульфат ((Mg,Fe,Ni)SO₄), сульфиды (MSS, пирротин), элементарную серу и некоторое количество исходного оливина и SO₂. Глобулы MSS имели размер до 30-40 мкм и содержали до 10 мас.% Ni, в то время как Ni в пирротине оставался ниже 1-1,5 мас.%.

В этом эксперименте исключены все водородсодержащие соединения. Наблюдаемый фазовый состав соответствует диспропорционированию SO₂, протекающему по двум разным реакциям (модифицировано из Renggli and King, 2018):

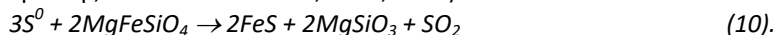


где (Mg_{1.8}Fe_{0.19}Ni_{0.01})SiO₄ представляет реальный мантийный оливин с составом Mg# = 90.5; 0.4 мас.% Ni.

В реакции (7) сера диспропорционирует по механизму $3\text{S}^{4+} \rightarrow 2\text{S}^{6+} + \text{S}^0$; в реакции (8), соответственно, $4\text{S}^{4+} \rightarrow 3\text{S}^{6+} + \text{S}^{2-}$. Исходя из соотношения Mg/(Mg+Fe) = 94 ат.% в сульфатном продукте, в сравнении с исходным составом оливина Mg#=90, можно сделать вывод, что реакция протекает преимущественно по механизму (7) (~60%) и в меньшей степени по механизму (8) (~40%). Выделяющийся SiO₂ реагирует с остаточным оливином, образуя ортопироксен:



Элементарная сера, образующаяся в результате реакции (7), далее действует как независимый агент и может реагировать с силикатами, как описано в ранних работах (например, Kullerud and Yoder, 1963, 1964):



2.4.2. Система «оливин–H₂O–SO₂» (H–O–S флюид) при 0,5 ГПа и 900-1200 °С

Экспериментальные продукты были приблизительно одинаковыми при разных температурах и разной продолжительности опытов, но сильно зависели от фугитивности кислорода (fO₂). Каждая ампула после опыта содержала газовую, жидкую и твердую фазы. Результаты в опытах без буфера были близки к тем, что проводились с внешним редокс-буфером Ni–NiO (NNO).

Мольное соотношение SO₄²⁻/S²⁻ при NNO в среднем составляло ~2:1 (диапазон: 1,4-3,0:1). Присутствовавший в ампулах пирит нестабилен выше 700–800 °С (Kullerud and Yoder, 1959) и вероятно, образовался при закалке. Предполагаемые

механизмы реакций, приведенные ниже, выведены из наблюдаемого компонентного состава продуктов реакций и также, для случая $fO_2 \sim NNO$, на основе термодинамического моделирования (см. ниже, раздел 2.5).

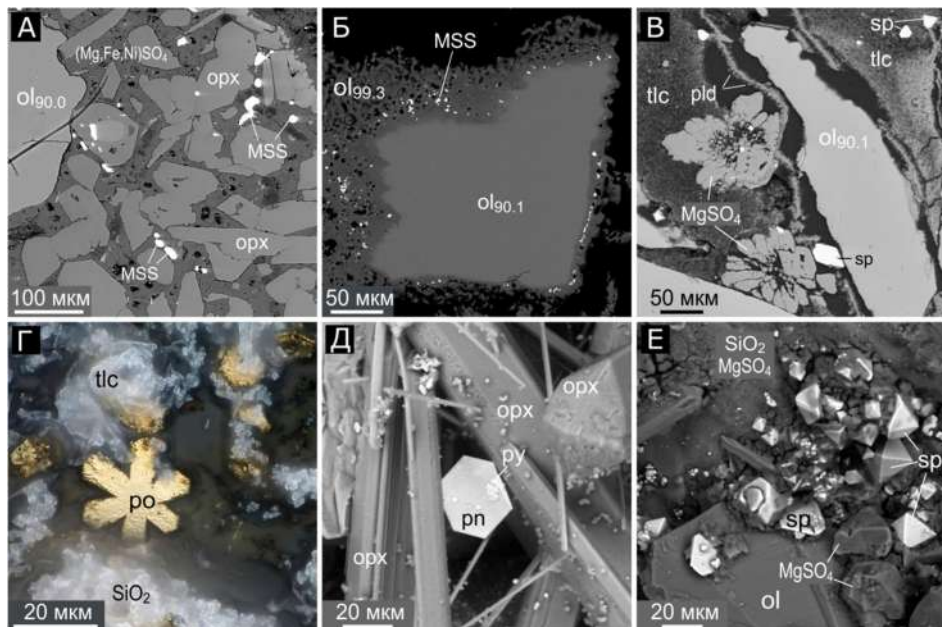
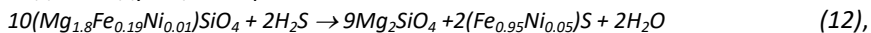


Рисунок 6. Экспериментальные продукты при 0,5 ГПа и 1000 °С. (А) Безводная система оливин–SO₂: исходный оливин окружен ортопироксеном и глобулами MSS в сульфатной матрице (Mg,Fe,Ni)SO₄. (Б–Е) Система оливин–H₂O–SO₂: (Б) Оливин (Mg# 90,1), частично замещен высокомагнезиальным оливином (Mg# 93,0–99,3), с глобулами MSS в межзерновых пустотах. (В) Фрагменты исходного оливина в матрице из безводного MgSO₄ и волокнистого талька. (Г) Гексагональный циклический двойник пирротина, окруженный тальком и аморфным кремнеземом SiO₂·nH₂O. (Д) Игольчатый и призматический ортопироксен, гексагональный пентландит (Ni_{4.1}Fe_{4.9}S₈), на поверхности кристаллов мелкий закалочный пирит. (Е) Шпинель и MgSO₄ на поверхности оливина. Методы: (Г) – оптическая микроскопия; остальные – электронные микрофотографии (отраженные электроны). Редокс-условия: (А) – без буфера; (Б) – внешний буфер IW; (Б–Д) – без буфера (~NNO); (Е) – внешний буфер МН. Сокращения: ol – оливин; орх – ортопироксен; pn – пентландит; po – пирротин; py – пирит; sp – шпинель; tlc – тальк.

2.4.3. Восстановительные условия: внешний редокс-буфер IW (Iron-Wüstite, Fe-FeO). Оливин частично растворяется во флюиде (Mibe et al., 2002). Диффундирующий из внешнего IW буфера водород восстанавливает SO₂:



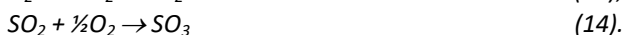
Сероводород (H_2S) осаждает Fe и Ni из флюида, образуя MSS. Далее, оливин кристаллизуется из флюида с увеличением Mg# (до 99,3 в экспериментах, Рис. 6Б). Для реального мантийного оливина с Mg# = 90,5; 0,4 мас.% Ni общая реакция выглядит следующим образом:



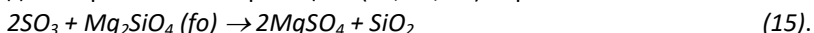
где $(Fe_{0.95}Ni_{0.05})S$ соответствует MSS, содержащему 3–5 масс.% Ni.

2.4.4. Промежуточные редокс-условия: внешний буфер NNO или небуферизованные системы.

В промежуточных редокс-условиях (NNO) диоксид серы SO_2 в присутствии воды частично окисляется кислородом, который образуется за счет диспропорционирования воды:

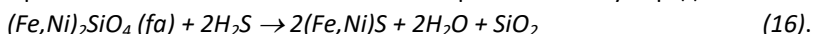


Водород, выделяющийся по реакции (13), восстанавливает часть SO_2 по реакции (11). Результирующий состав флюида, по данным термодинамического моделирования (раздел 2.5), содержит SO_3 и H_2 приблизительно в отношении 1:1; при этом отношение $SO_3:H_2S$ равно 30:1 (при отсутствии оливина). Таким образом, количество H_2S во флюиде оказывается 10 раз меньшим, чем должно получаться при диспропорционировании по схеме $4S^{4+} \rightarrow 3S^{6+} + S^{2-}$. Равновесие в реакциях (11), (13) и (14) сильно сдвинуто влево; согласно расчетам, мольные доли SO_3 и H_2 во флюиде в отсутствие оливина составляют не более ~0.015% от концентрации SO_2 при 1000 °C и 0,5 ГПа. Далее, триоксид серы реагирует с MgO из оливина, тем самым сдвигая равновесие в реакциях (11, 13, 14) вправо:

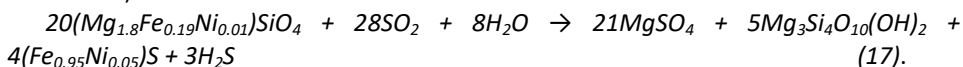


Окисления Fe^{2+} при воздействии SO_3 на оливин практически не происходит.

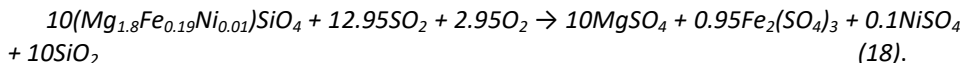
Одновременно H_2S связывает FeO и NiO с образованием сульфидов:



SiO_2 , высвобождающийся при растворении оливина, участвует в образовании ортопироксена (900–1200 °C; Рис. 6Д) и талька (900–1000 °C; Рис. 6В, Г) или остается растворенным во флюиде, выпадая в виде аморфного кремнезема при охлаждении (Рис. 6Г, Е). Общая реакция с реальным оливином выглядит следующим образом (стехиометрия реакции зависит от состава исходных флюида и оливина):



2.4.5. Окислительные условия: внешний буфер магнетит-гематит (МН). H_2S в продуктах не обнаружен, но редкие зерна пирита все еще присутствуют. Fe^{3+} наблюдается в растворе в виде сульфата, наряду с $MgSO_4$ и аморфным кремнеземом. Реакция реального оливина с SO_2 -содержащим флюидом в этих условиях может быть записана в виде:



Стехиометрия реакции может варьировать в зависимости от состава исходных продуктов и их соотношения. Часть Fe^{3+} включается в шпинель (Рис. 6Е); SiO_2 реагирует с оливином по реакции 9.

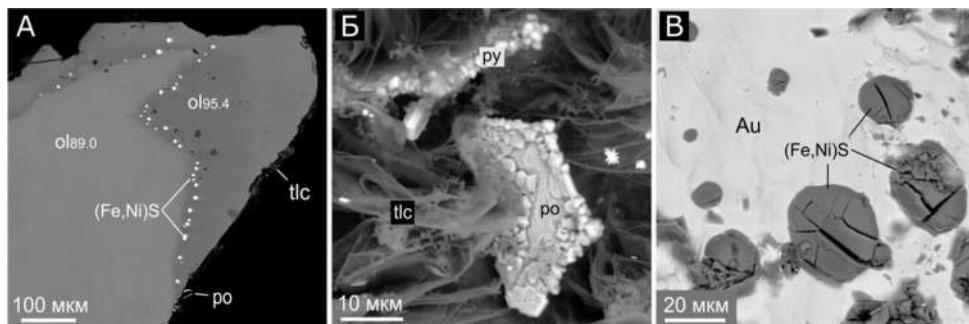


Рисунок 7. Экспериментальные продукты при 2,8 ГПа и 1000 °С, система оливин– H_2O – SO_2 . (А) Частичное замещение оливина (Mg# 89,0) более магнезиальной фазой (Mg# 95,4), глобулы MSS занимают пустоты между высоко- и низкомagneзиальным оливином. (Б) Гексагональные кристаллы пирротина, обросшие мелкими кристаллами закалочного пирита; листоватый тальк на заднем плане. (В) Глобулы MSS, содержащие 6-8 мас.% Ni на внутренней поверхности золотой ампулы. Сокращения минералов соответствуют Рис. 6.

Система «оливин– H_2O – SO_2 » при 2,8 ГПа и 900–1000 °С моделирует инфильтрацию субдукционного флюида в перидотит мантийного клина на глубине ~100 км. Эксперименты с буфером NNO и без него дали результаты (Рис. 7), сопоставимые с данными при 0,5 ГПа с буферами IW и NNO, а также с безводной системой «оливин– SO_2 ». Флюид содержал H_2S и MgSO_4 . Зерна MSS с 6–8 мас.% Ni находились внутри оливина (Рис. 7А) и на стенке ампулы (Рис. 7В), тогда как пирротин с <2 мас.% Ni формировался на поверхности оливина (Рис. 7Б). Mg# оливина увеличился с 89 до 95,4 на периферии кристаллов. Среди вторичных фаз отмечены тальк и аморфный SiO_2 (Рис. 7Б).

Соединения серы, присутствующие в плотных мантийных Н–О–S флюидах при ~1000 °С и ~3 ГПа изучены слабо, но, очевидно, отличаются от состава для менее плотных флюидов (Farsang and Zajacz, He et al., 2024; 2024; Maffei et al., 2024). Таким образом, мы пришли к выводу, что: либо SO_2 по-прежнему присутствует во флюиде при 2,8 ГПа, либо иные соединения серы вызывают метасоматический эффект, аналогичный таковому при 0,5 ГПа.

2.5. Термодинамическое моделирование.

Для верификации эмпирических данных было выполнено равновесное термодинамическое моделирование системы «Н–О–S флюид – оливин» с

использованием упрощенного подхода (без учета свойств твердых растворов и неидеальности газа). Расчеты фазовых равновесий проводились в программе HSC-7 (A. Roine, 2007) методом минимизации свободной энергии Гиббса.

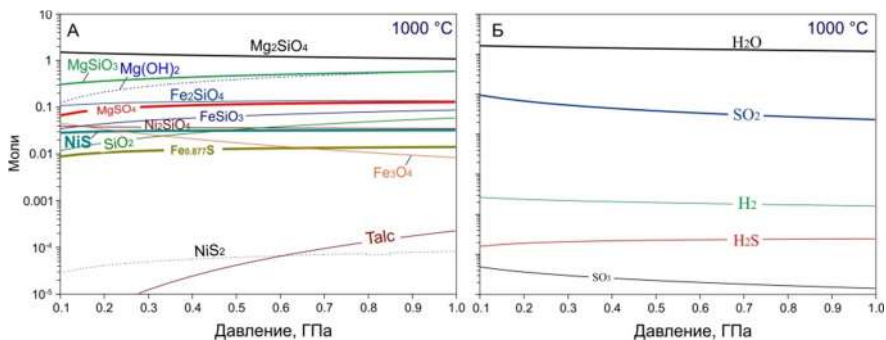


Рисунок 8. Равновесные фазовые составы в системе оливин- H_2O - SO_2 , при постоянной температуре 1000 °C и давлениях 0,1–1,0 ГПа.

Система из 6 элементов (H, O, S, Mg, Fe, Ni) включала 19 твердых фаз и газовую фазу из 9 компонентов. Оливин аппроксимировали смесью монокатионных силикатов, а не сложного твердого раствора. Газовая фаза считалась идеальной, а летучесть компонентов принималась равной единице. Допущения оправданы хорошим соответствием модели с экспериментальными результатами. Согласование модельных (Рис. 8) и экспериментальных данных подтверждает работоспособность даже упрощенной модели, позволяющей оценивать состав системы при недостижимых в эксперименте условиях. Рост давления приводит к увеличению мольных долей FeS , NiS и MgSO_4 . Мольные доли сульфидов (пирротина, $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$; миллерита, NiS) примерно удваиваются от 0,1 до 1,0 ГПа. Стабильность ортопироксена также возрастает, тогда как количество оливина снижается – в согласии с эмпирическими данными (Stolper, 1980). Повышение температуры оказывает противоположное действие.

2.6. Метасоматоз с участием оливина и рудообразование

Магматические сульфидные руды с высоким содержанием никеля обычно связаны с мантийными магмами (Barnes et al., 2017). Никель, восьмой по распространенности элемент в деплетированной мантии, содержится преимущественно в оливине (~0.2–0.4 мас.%) (Sobolev et al., 2007; Ishimaru and Arai, 2008). Благодаря умеренной совместимости с оливином, Ni обогащает магму лишь при высокой степени частичного плавления мантийного перидотита. Это требует повышенных температур, характерных для мантийных плюмов или архейских никеленосных провинций (Naldrett, 2011). Метасоматоз под влиянием богатых SiO_2 расплавов может переводить никель в другие фазы, такие как сульфиды, амфибол или флогопит. При плавлении таких пород образуются расплавы, богатые Ni (Sobolev et al., 2005), которые могут служить источником

металла для сульфидных месторождений (Naldrett, 2013) и зональных ультраосновных комплексов, дающих никеленосные коры выветривания (Elias, 2002, и др.).

Наши данные показывают, что вторичные силикаты и Ni-сульфиды (например, MSS) могут замещать оливин под действием одного лишь H–O–S флюида, без внешнего источника SiO₂. Новая ассоциация более легкоплавкая, чем оливин, и уже при низких степенях частичного плавления может производить никельсодержащие расплавы. При условии отделения MgSO₄ от флюида (например, при реакции с Ca-содержащими минералами), ранее окисленный H–O–S флюид становится восстановленным за счет сероводорода и может участвовать в формировании гидротермальных месторождений.

2.7. Окислительная активность сульфатов.

По современным представлениям, сульфатная сера (S⁶⁺) в слэб-флюиде является одним из основных агентов, которые формируют окисленный характер пород мантийного клина и надсубдукционных магм по сравнению с породами литосферной мантии и магмами в других тектонических обстановках (Muth and Wallace, 2021; Beaudry and Sverjensky, 2024; He et al., 2024). Однако наши данные свидетельствуют о том, что далеко не всегда сульфат выступает в роли окислителя. Сульфат магния (MgSO₄), присутствующий в растворенном или кристаллическом виде в ампулах после опыта, неизменно находился в равновесии с Fe(II) и в оливине (Рис. 6B), и в растворе (FeSO₄). Равновесие в системе “SO₄²⁻ – Fe²⁺” было подтверждено и термодинамическими расчетами: MgSO₄ и Fe₂SiO₄ присутствуют в расчетной модели в эквимоллярном количестве (Рис. 8A). Предположительно, окислительная активность S⁶⁺ в высокотемпературном H–O–S флюиде подавляется внутренним буфером H₂S–SO₂, который возникает в системе, и редокс-потенциал которого близок к минеральному буферу NNO. Данное наблюдение свидетельствует о том, что в окислении надсубдукционной мантии могут быть задействованы иные агенты, а не сульфат (например, вода, см. главу 1 настоящего Автореферата). Вместе с тем, хотя сульфат в составе флюида может не окислять минералы перидотита, тот же сульфат, попадая в магму, ведет себя по-другому и легко окисляет Fe²⁺ в расплаве согласно реакции $S^{6+} + 8Fe^{2+} \rightarrow S^{2-} + 8Fe^{3+}$ (Métrich et al., 2009), продуцируя окисленные островодужные магмы.

Глава 3. SiO₂-ИНДУЦИРОВАННЫЙ МЕТАСОМАТОЗ ОЛИВИНОВЫХ ПОРОД В ПРИСУТСТВИИ СЕРЫ

3.1. Введение. Взаимодействие оливина с H–O–S-флюидом может быть одним из механизмов концентрации Ni во вторичных сульфидах (гл. 2 Автореферата), однако прямые доказательства этого процесса в мантии пока отсутствуют. Высоконикелевые магмы могут образовываться при плавлении пироксенитов, сформированных из перидотита под воздействием богатого SiO₂ метасоматического агента (Sobolev et al., 2005; Yaxley and Sobolev, 2007). Замещение оливина ортопироксеном в мантии хорошо задокументировано

(напр., Kelemen et al., 1998; Yaxley and Green, 1998) и подтверждается находками метасоматизированных пород с вторичным ортопироксеном, в том числе в надсубдукционных зонах (Bryant et al., 2007; Siegrist et al., 2019).

Поведение Ni при мантийном метасоматозе с участием SiO_2 долго оставалось неясным, включая состав вторичных никелевых фаз. Исследование ксенолитов вулкана Шивелуч (Zelenski et al., 2024) показало, что при метасоматическом замещении Ni-содержащего оливина на ортопироксен под воздействием серосодержащих агентов никель высвобождается и формирует никеленосные сульфиды.

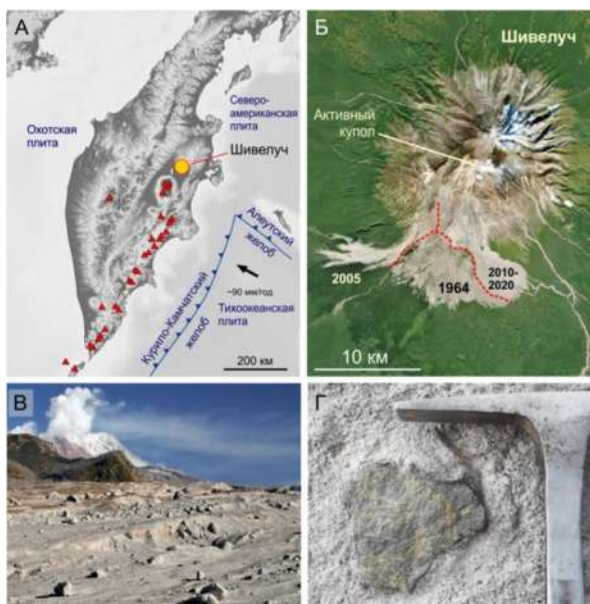


Рисунок 9. Вулкан Шивелуч и объекты исследования. (А) Расположение вулкана Шивелуч и других действующих вулканов Камчатки. (Б) Спутниковый снимок Шивелуча, показывающий недавние пирокластические потоки, по состоянию на июль 2022 года. Цифрами обозначены отложения обломочной лавины 1964 года и пирокластических потоков 2005 и 2010-2020 годов. (В) Пирокластический поток извержения 2005 года протяженностью 18 км состоит из несортированного материала от пылевидных фракций пепла до крупных валунов. На заднем плане - вулкан Шивелуч. (Г) Ультраосновной ксенолит в андезитовом валуне.

3.2. Мантийные перидотиты вулкана Шивелуча.

Камчатка, и в частности, пирокластические потоки вулкана Шивелуч (Рис. 9) является локациями в зоне субдукции, где относительно часто встречаются мантийные ксенолиты (Arai et al., 2007; Bryant et al., 2007; Ionov, 2010). Породы Шивелуча представлены роговообманково-плагиоклазовыми андезитами с 61,2–63,1% SiO_2 и 3,45–3,67% MgO (Горбач и Портнягин, 2011). Среди ксенолитов

преобладают сланцы и амфиболиты (Колосков, Хотин, 1978), ультраосновные ксенолиты составляют менее 0,1%.

Ультраосновные ксенолиты Шивелуча представлены дунитами, клинопироксенитами и верлитами, однако наибольший интерес представляют метасоматизированные гарцбургиты. Эти породы отличаются от типичных деплетированных гарцбургитов (например, с вулкана Авачинский, Ionov, 2010) текстурами: наличием крупных, частично резорбированных кристаллов оливина и радиально-сноповидных агрегатов волокнистого ортопироксена (Рис. 10), сформированных при взаимодействии дунитового протолита с кислыми субдукционными расплавами (Bryant et al., 2007; Siegrist et al., 2019).

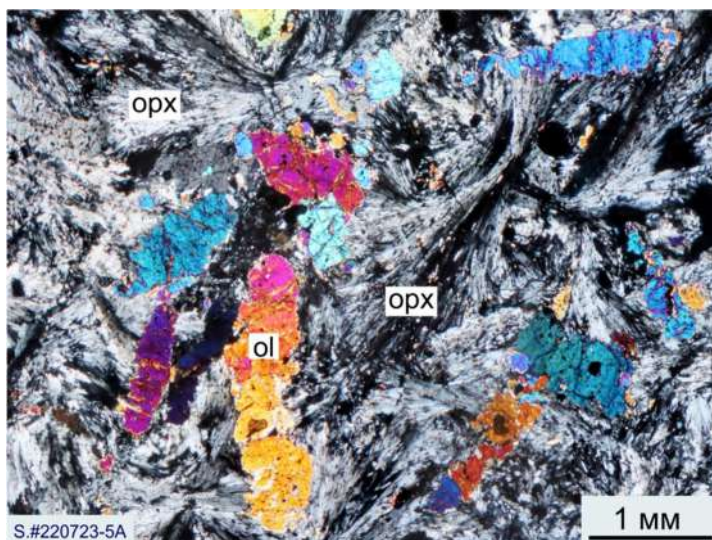


Рисунок 10. Микрофотография шлифа гарцбургита, богатого волокнистым и радиальным ортопироксеном и частично резорбированными кристаллами оливина; образец #220723–5А. ol - оливин, орх - ортопироксен. Николи скрещены.

3.3. Никеленосные сульфиды в гарцбургитах.

Некоторые гарцбургитовые ксенолиты вулкана Шивелуч содержат многочисленные глобулы богатого никелем MSS (Рис. 11А), пентландита и в меньшей степени – медных сульфидов (Рис. 11Б), с общим содержанием в породе до 0.75 мас.% сульфида (~ 2600 ppm S^{2-}), в ассоциации с ангидритом ($CaSO_4$), содержащим до 7900 ppm S^{6+} . Сульфиды обычно приурочены к волокнистому (вторичному) ортопироксену, но иногда встречаются внутри кристаллов оливина или в ассоциации с интерстициальным ангидритом (Рис. 11 В). Карта распределения Ni в гарцбургите (Рис. 11Г) показывает существенные вариации по никелю в оливине от 2750 ppm (первоначальное значение) до 600-800 ppm; ортопироксен содержит < 500 ppm Ni. Также присутствуют глобулы высоконикелевых сульфидов.

Предполагается, что никелевая сульфидная минерализация является вторичной и сформировалась при метасоматозе дунитового протолита под воздействием агента, богатого SiO_2 и серой (слэб-расплава или флюида). Оливин реагирует с кремнеземом, образуя вторичный ортопироксен, при этом высвобождающийся никель взаимодействует с сероводородом, образуя сульфиды. Параллельно происходит обогащение пород по меди. Процесс высвобождения никеля можно описать реакциями:

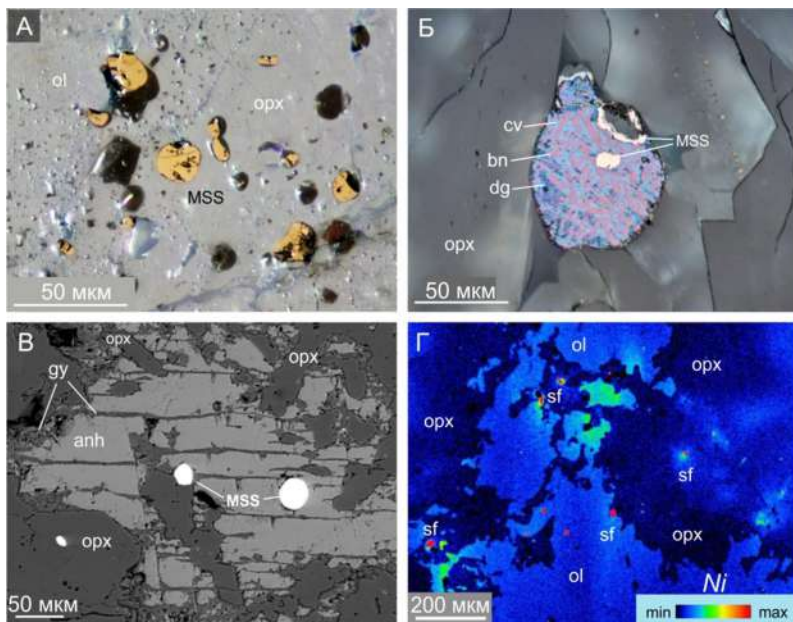
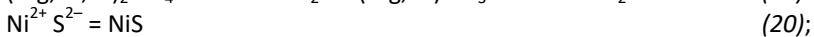
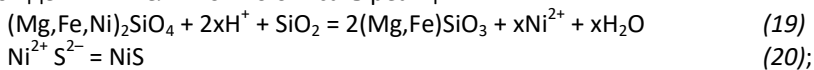


Рисунок 11. Сульфиды и сульфаты в гарцбургитах Шивелуча. А – Никеленосные сульфидные глобулы (MSS) в гарцбургите (желтые – на полированной поверхности, черные – под поверхностью). Б – Включение медных сульфидов. В – Глобулы MSS внутри интерстициального ангидрита. Г – Карта распределения Ni: три фазы – оливин, ортопироксен и сульфиды. Никель сконцентрирован в сульфиде, в меньшей степени – в оливине; ортопироксен наиболее беден Ni. Сокращения: anh – ангидрит, bn – борнит, cv – ковеллит, dg – дигенит, MSS – моносulfидный твердый раствор, ol – оливин, opx – ортопироксен.

$x \sim 0.007$ для 0.35 мас.% NiO в оливине. Низкотитанистая хромшпинель с высоким отношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, низкие содержания Al, Ca и Ti в оливине, а также отсутствие признаков десерпентинизации указывают на мантийное происхождение ксенолитов с сульфид-сульфатной ассоциацией. Средневзвешенное значение $\delta^{34}\text{S} = +4.5 \text{ ‰}$ в этой ассоциации подтверждает субдукционное происхождение серы.

Происхождение сульфидно-сульфатной ассоциации можно объяснить двумя гипотезами: (1) поступлением как окисленной, так и восстановленной серы со слэб-расплавом и/или флюидом; (2) *in situ* диспропорционированием S^{4+} (SO_2), при котором S^{6+} фиксируется в ангидрите, а S^{2-} – в сульфидах, как описано в главе 2 настоящего Автореферата. Однако наблюдаемые фазовые ассоциации (присутствие стекла, ортопироксена и флогопита, отсутствие талька) свидетельствуют в пользу первой гипотезы. Образцы гарцбургитов Шивелуча представляют собой первые достоверные находки значительного количества сульфатов (в основном, ангидрита) в мантийных породах.

Глава 4. ЖИДКОСТНАЯ СУЛЬФИДНО-СИЛИКАТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В ОКИСЛЕННЫХ НАДСУБДУКЦИОННЫХ МАГМАХ

4.1. Введение. Сульфидный расплав отделяется от силикатного, когда концентрация S^{2-} (обычно в виде FeS) в силикатном расплаве превышает уровень насыщения сульфидом (SCSS – sulfur content at sulfide saturation, O'Neill and Mavrogenes, 2002; Li and Ripley, 2005; Wykes et al., 2014). Халькофильные и сидерофильные элементы (Cu, Ni, Au, ЭПГ и др.) в силу высоких коэффициентов распределения переходят из силикатного в сульфидный расплав, даже если последний присутствует в малом количестве. Благодаря высокой плотности, сульфидная жидкость скапливается в нижней части магматических очагов, образуя потенциальные месторождения медно-никелевых руд (Naldrett, 2004). Сульфидно-силикатная несмесимость – ключевое явление в формировании таких руд, изучаемое экспериментально (Peach and Mathez, 1993; O'Neill and Mavrogenes, 2002; Jugo et al., 2005a,b; Holzheid, 2010; Namur et al., 2016; Smythe et al., 2017) и теоретически (Mungall, 2002; Ariskin et al., 2013; Zhang, 2015).

Микроскопические сульфидные капли и включения обнаруживаются в закаленных стеклах подводных извержений или в ранних магматических фазах примитивных расплавов в зонах спрединга (Mathez, 1976; Czamanske and Moore, 1977; Francisco, 1990; Stone and Fleet, 1991; Patten et al., 2012; Kamenetsky et al., 2013). Хотя субдукционные базальты богаты серой (Wallace and Edmonds, 2011), они более окислены по сравнению с породами срединно-океанических хребтов и внутриплитными базальтами (Evans et al., 2012; Richards, 2015), имея fO_2 в диапазоне QFM+1...+3 (Matjuschkin et al., 2016). В этом диапазоне fO_2 сера частично или почти полностью представлена сульфатом (Jugo et al., 2005a; 2010), и насыщение сульфидом в надсубдукционной магме обычно не происходит, если только магма впоследствии не восстановлена графитом или другими агентами из вмещающих пород (Tomkins et al., 2012). Исключение – Cu-Fe сульфиды на поздних стадиях эволюции надсубдукционных магм, формирующиеся в расплаве, восстановленном вследствие кристаллизации магнетита (Jenner et al., 2010). Эти сульфиды бедны Ni и ЭПГ и не образуют крупных скоплений, в отличие от ранних сульфидов из магнезиальных расплавов, которые богаты Ni и ЭПГ (Naldrett, 2004).

4.2. Сульфидная минерализация в примитивных базальтах вулкана Толбачик (Камчатка). Некоторые фенокристаллы оливина из магнезиальных базальтов вулкана Толбачик (конусы «извержение 1941 г.» и «высота 1004», 8.9–10.6 мас.% MgO, Mg# = 62–64) содержат включения минералов (хромшпинель, клино- и

ортопироксен), силикатного расплава (от стекловидного до частично кристаллизованного), флюидов, а также сульфидные глобулы (Kamenetsky et al., 2017). Сульфиды могут быть одиночными или в виде скоплений, находиться в оливине или внутри расплавных включений (Рис. 12А, Б), их размер – 1–50 мкм, реже до 200 мкм. Кристаллы оливина с сульфидами встречаются редко. Сульфид был обнаружен менее чем в 0.2% кристаллов из базальта 1941 г. и менее 0.05% из конуса 1004. За пределами оливина сульфиды практически отсутствуют.

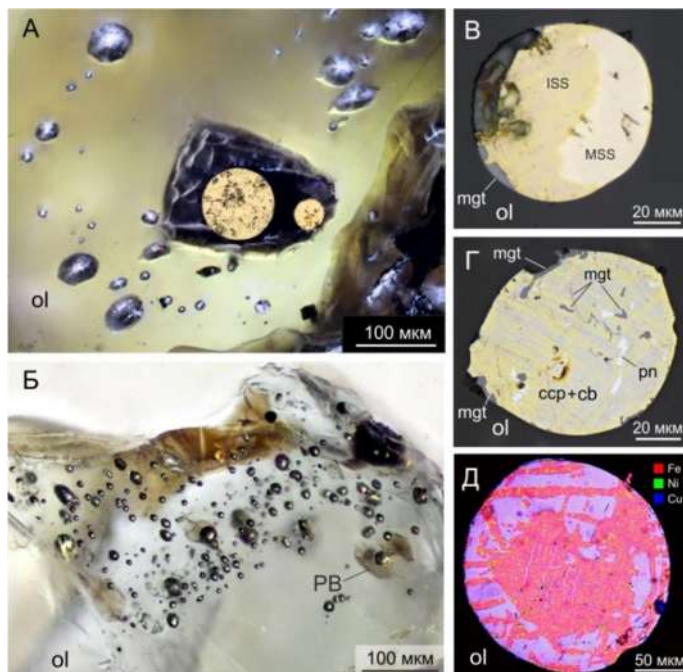


Рисунок 12. Микрофотографии сульфидных глобул из базальтов Толбачика (Камчатка), извержение 1941 г. (А) рой сульфидных включений в кристалле оливина; в крупном расплавном включении по центру две глобулы выведены на полированную поверхность. (Б) рой мелких сульфидных включений (средний диаметр ~10 мкм), также видны расплавные включения. (В) крупная двухфазная сульфидная глобула, состоящая из MSS и ISS (промежуточный твердый раствор, Fe-Cu сульфид), присутствует магнетит. (Г) многофазная глобула с халькопиритом CuFeS_2 , кубанитом CuFe_2S_3 и пентландитом $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, также с магнетитом. (Д) карта элементов Fe-Ni-Cu в сульфидной глобуле, содержащей борнит Cu_5FeS_4 , халькопирит и мелкие включения пентландита. Методы съемки: А – комбинированный проходящий и отраженный свет; (Б) – проходящий свет; (В), (Г) – отраженный свет; (Д) рентгеновская карта элементов. Сокращения: cb – кубанит, csp – халькопирит, mgt – магнетит, ol – оливин pn – пентландит.

В оливинах без сульфида Ni положительно коррелирует с магнизиальностью (1200–2900 ppm при Mg#87–91), тогда как содержание Cu постоянно (3.2 ± 0.5

ppm). Напротив, в присутствии сульфидов оливин деплетирован по никелю. Составы силикатных РВ, скорректированные на кристаллизацию оливина, более примитивны, чем в породе. Летучие компоненты в стекле таких включений достигают высоких концентраций: ≥ 5.2 мас.% H_2O , 1200 ppm CO_2 и 0.28 мас.% Cl (Kamenetsky et al., 2018). Закаленные расплавные включения содержат до 0.30–0.35 мас.% S, а в ассоциации с сульфидами или ангидритом – до 1.17 мас.% S (Zelenski et al., 2021).

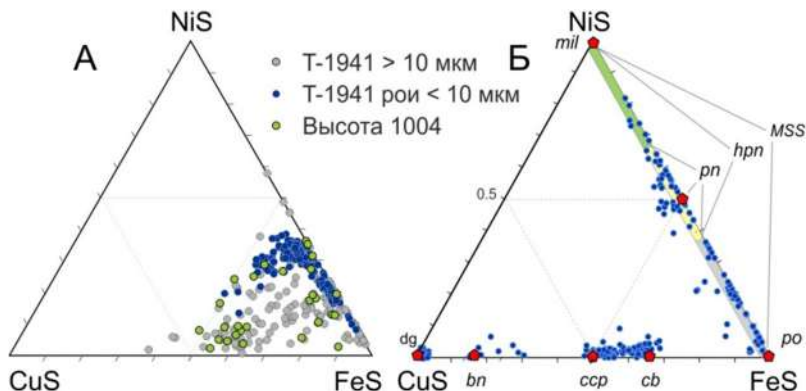


Рисунок 13. Элементные (А) и фазовые (Б) составы сульфидов вулкана Толбачик на треугольных диаграммах FeS-NiS-CuS. «Т-1941» и «Высота 1004» – названия побочных шлаковых конусов Толбачика. Элементные составы приведены для сульфидных глобул в целом, тогда как фазовые – для отдельных фаз внутри глобул (точечные анализы). Сокращения: bn – борнит, cb – кубанит, csp – халькопирит, dg – дигенит, mil – миллерит, pn – пентландит, hpn – высокотемпературный пентландит, MSS – моносulfидный твердый раствор, po – пирротин.

Большинство сульфидных глобул, особенно в оливине из тефры (быстрая закалка), текстурно однородны. В оливине из лав (медленное остывание) встречаются глобулы с прорастаниями MSS (Fe-Ni-S) и ISS (Fe-Cu-S), а также с пересекающимися зонами халькопирита, кубанита и борнита с включениями пентландита (Рис. 12В–Д). Мелкие глобулы (<10 мкм), как правило, гомогенны.

Исследованные глобулы имеют среднее отношение $Me:S = 0.938 \pm 0.075$ (2σ). Поскольку отношение близко к единице, составы представлены на тройной диаграмме FeS-NiS-CuS (Рис. 13А), с распределением в пределах треугольника FeS–0.5NiS–0.5CuS. Максимальные значения NiS и CuS – 38.1 и 37.6 мол. %, соответственно, остальное – FeS. Крупные глобулы обычно обогащены Cu, мелкие – Ni. Составы сульфидов из конусов 1941 г. и «высота 1004» близки между собой. Составы сульфидов из MORB (Francis, 1990), из стекол и оливина вулкана Килауэа (OIB; Fleet and Stone, 1990), и из Cr-шпинели из Платрифа, Бушвельд (Holwell et al., 2011), близки к сульфидам Толбачика. Фазовые составы сульфидных глобул (Рис. 12В–Д, Рис. 13Б) соответствуют наиболее распространенным сульфидным

минералам, характерным для большинства магматических сульфидных месторождений.

4.3. Коэффициенты распределения металлов и R-фактор.

Концентрации Ni и Cu в магме Толбачик 1941 приблизительно равны и составляют около 160 ppm (Zelenski et al., 2018). Также приблизительно одинаковы максимально зафиксированные концентрации Ni и Cu в сульфидных глобулах – 29 и 31 мас.%, соответственно. Согласно теории R-фактора (Campbell and Naldrett, 1979), концентрация металла в сульфиде Y_i составляет

$$Y_i = X_{i(0)} \cdot d_i^s \cdot (R+1) / (R + d_i^s) \quad (21),$$

где $X_{i(0)}$ – исходная концентрация металла в силикатном расплаве, d_i^s – коэффициент распределения (partition coefficient) сульфид/силикат и $R = R\text{-factor}$ – отношение масс силикатной и сульфидной жидкостей, которые пришли в равновесие. Из уравнения (21) следует, что при $R \gg d_i^s$ отношение концентраций металла в сульфидной и силикатной жидкостях приближается к коэффициентам распределения: $Y_i/X_i \approx d_i^s$. Для приведенных выше концентраций, $d_{\text{Cu}}^{\text{sul/sil}} \approx d_{\text{Ni}}^{\text{sul/sil}} \approx 1900$, что соответствует экспериментальным данным по распределению Ni и Cu в системе «сульфидный – силикатный расплав» (Li and Audétat, 2012; Li et al., 2021). Условно R-фактор, отвечающий условию $R \gg d_i^s$, принимается ≥ 10000 . То есть, сульфидная капля диаметром 50 мкм должна уравновеситься по Cu и Ni с силикатной каплей диаметром $> 50 \times \sqrt[3]{10000} = 1.077$ мм.

Альтернативный, «кинетический» подход к определению R-фактора предложен Дж. Мангаллом (Mungall, 2002) в отличие от классического «равновесного». Обычно считается, что ранний сульфидный расплав, образующийся при сульфидно-силикатной несмесимости, беден халькофильными элементами и состоит преимущественно из FeS (Naldrett, 2004; Zhang, 2015), насыщаясь ими позже при взаимодействии с магмой. Однако модель «кинетического равновесия» допускает высокое содержание халькофильных металлов уже в момент зарождения капли при малом пересыщении. В медленно растущей сульфидной капле может достигаться локальное равновесие с силикатным расплавом, богатым Cu и Ni.

Согласно первому закону Фика, масса flux $J = -D \cdot (df/dx)$, где D - коэффициент диффузии, а df/dx - градиент концентрации; при пересыщении диффундирует лишь избыток FeS. Точное решение уравнений диффузии для растущей капли сложно, но отношение потоков металлов (Ni, Cu и др.) к потоку FeS можно выразить через «кажущийся» R-фактор – соотношение объемов сульфида и силикатного расплава, из которого поступают металлы. Согласно Mungall (2002), если сульфидная капля практически неподвижна (что справедливо для микронных капель), то кажущийся R-фактор можно выразить как:

$$R = \frac{D_{(me)}}{D_{(FeS)}} \times \frac{1}{C_0^{FeS}} \quad (22),$$

где $D_{(me)}$ и $D_{(FeS)}$ – коэффициенты диффузии металла и FeS, а C_0^{FeS} – степень превышения концентрации FeS над порогом насыщения. Если пересыщение мало, второй множитель в уравнении (22) стремится к бесконечности, и кажущийся R-фактор становится высоким даже для элементов с низкой диффузией. В этом случае потоки Cu и Ni, обладающих высокими коэффициентами распределения в сульфид, могут превышать поток FeS, способствуя насыщению зарождающихся капель сульфида халькофильными металлами. Такой механизм, вероятно, действовал в магмах Толбачика, обеспечив высокие концентрации NiS и CuS (до 30–38 мол.%) даже в самых мелких сульфидных глобулах.

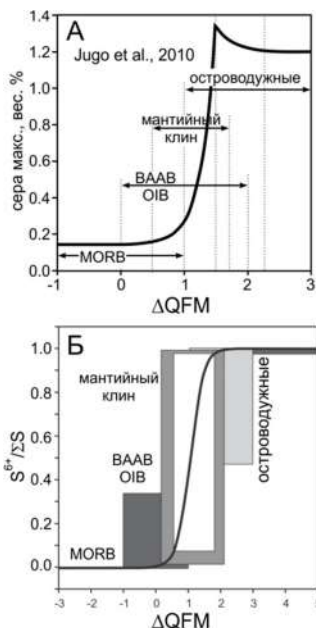
4.4. Высокие концентрации серы и степень окисления расплава.

С возрастанием летучести кислорода fO_2 в диапазоне QFM+0.5...+2.3 фракция сульфидной серы (S^{2-}) в силикатном расплаве снижается со 100% почти до нуля (Рис. 14Б), и соответственно возрастает роль сульфатной серы (S^{6+}) (Jugo et al., 2005; Jugo, 2009; Jugo et al., 2010; Botcharnikov et al., 2010).

Суммарное максимально возможное количество серы в расплаве при этом сильно возрастает (Рис. 14А), достигая максимума около $fO_2 = \text{QFM}+1.5$. Иные формы серы в расплаве, помимо сульфида и сульфата, в расплаве практически не встречаются (Métrich et al., 2002). С переходом все большей части серы в сульфатную форму (Рис. 14В) концентрация общей серы, вызывающая сульфидное насыщение (SCSS), возрастает и может достигать 10000–14000 ppm при $fO_2 = \text{QFM}+1.5...+2.3$ (Jugo et al., 2010). Наличие 200 ppm Ni, напротив, снижает SCSS до ~8000 ppm даже при $fO_2 = \text{QFM}+3$ (Ariskin et al., 2013). Согласно рисунку 14В, сульфидная ликвация возможна даже в окисленных островодужных расплавах, если $S \geq 4000$ ppm – как в магмах Толбачика (QFM+1.5, Kamenetsky et al., 2018).

Однако такие концентрации серы редки: большинство магм содержат не более 3000–4000 ppm (Wallace and Edmonds, 2011; Muth and Wallace, 2022). Лишь в магнезиальных расплавах Толбачика зафиксировано до 1,2% S (Zelenski et al., 2021), что видимо и привело к сульфидной ликвации (Zelenski et al., 2018). Происхождение столь высокой серы остается неясным, однако изотопный состав серы в сульфидах $\delta^{34}S = +4.5 \pm 2\%$ соответствует магматическим газам и вулканическим флюидам в зонах субдукции, исключая ассимиляцию коровой серы.

Примитивный характер магм извержения Толбачик-1941 г. и конуса «Высота 1004» также свидетельствует против контаминации расплава коровой серой. Одним из возможных объяснений может быть плавление метасоматизированной мантии с сульфидно-сульфатной минерализацией (Zelenski et al., 2024, главы 2 и 3 настоящего Автореферата), что согласуется с присутствием в расплаве как сульфидных глобул, так и ангидрита.



Содержание серы при достижении уровня сульфидного насыщения (SCSS) в зависимости от фугитивности кислорода по различным моделям: 1 – Jugo et al., 2010; 2 – Jugo, 2009; 3 и 4 – при 0 ppm и 200 Ni, по модели Ariskin et al., 2013.

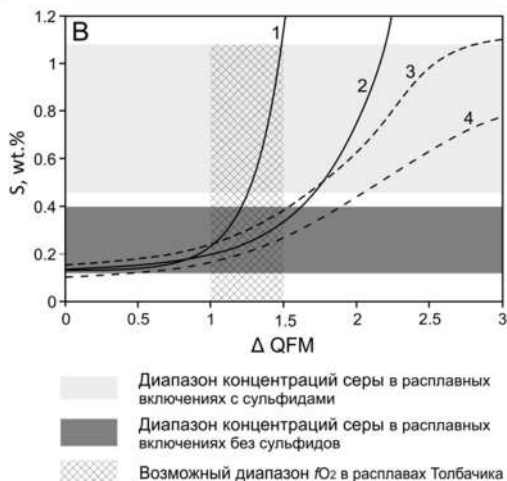


Рисунок 14. Содержание серы в расплаве (А), доля сульфатной серы (Б) и содержание общей серы в расплаве при достижении сульфидного насыщения (В) в зависимости от фугитивности кислорода, выраженной в логарифмических единицах в виде ΔQFM.

Глава 5. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В СУЛЬФИДАХ НАДСУБДУКЦИОННЫХ МАГМ

5.1. Введение. Магматические сульфидные руды характеризуются высокими содержаниями ЭПГ и Au, на 3–5 порядков превышающими их концентрации в силикатных расплавах (Campbell and Barnes, 1984; Naldrett, 2004; Barnes and Ripley, 2016). Обогащение сульфидов благородными металлами связано с диффузионным переносом из силикатной жидкости в сульфидную (Mungall, 2002; Zhang, 2015). Поскольку диффузия металлов в силикатных расплавах относительно медленная, а концентрации ЭПГ-Au – на уровне ppb, насыщение сульфидов этими элементами требует длительного контакта сульфида с большими объемами силикатной магмы. Современные модели считают диффузию главным механизмом накопления ЭПГ-Au в сульфидных жидкостях (Campbell and Barnes, 1984). Предполагается также, что силикатный расплав может содержать микронные/субмикронные частицы ЭПГ (в т.ч. металлы, сплавы, висмутиды) (Tredoux et al., 1995; Andrews and Brenan, 2002; Park et al., 2012; Kamenetsky et al., 2015; Anenburg and Mavrogenes, 2016). Однако до недавнего времени не было прямых доказательств того, что сульфидные капли могут захватывать частицы ЭПГ непосредственно из расплава.

5.2. Металлы платиновой группы и золото в сульфидах надсубдукционных магм. Вулкан Толбачик (Камчатка) был выбран как пример надсубдукционной магматической системы. Концентрации золота, ЭПГ и халькофильных элементов

определялись в 19 сульфидных глобулах методом LA-ICP-MS. Все глобулы содержат Au и ЭПГ, но в сильно варьирующих количествах: Ir отличается на 4 порядка, Pd – в 3300 раз, Au – в 1100 раз. Максимальная суммарная концентрация Au+ЭПГ в сульфиде достигает 436 ppm, минимальная – 0.29 ppm, т.е. разница по суммарным благородным металлам составляет более трех порядков.

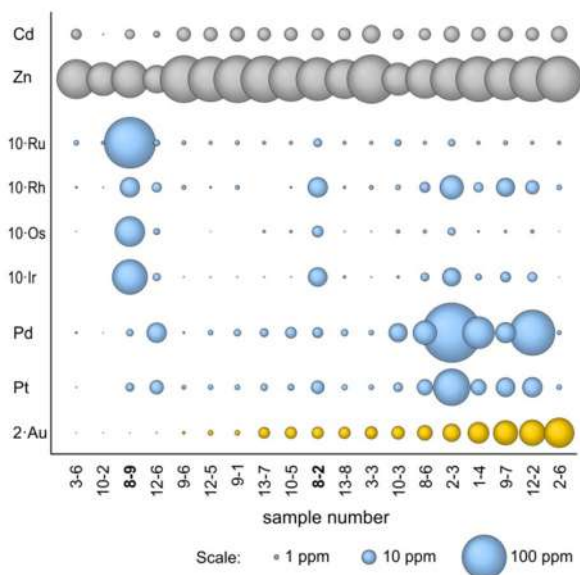


Рисунок 15. Концентрации Au, ЭПГ и халькофильных элементов в сульфидных глобулах Толбачика. Образцы упорядочены по возрастанию содержания Au; площади кружков пропорциональны концентрациям элементов. Халькофильные элементы Zn и Cd сохраняют стабильные значения, в то время как Au и ЭПГ варьируют на 3–4 порядка. Максимумы Au (проба #2-6) и Ru-Os-Ir (проба #8-9) не сопровождаются повышенными содержаниями других элементов.

На Рис. 15 представлены данные по Au, ЭПГ, Zn и Cd, упорядоченные по возрастанию Au. Концентрации благородных металлов в сульфиде должны коррелировать в соответствии с теорией R-фактора (Campbell and Naldrett, 1979, Campbell and Barnes, 1984; Naldrett, 2004), но на практике значимой корреляции нет. Например, глобула #2-6 с максимальным содержанием Au бедна ЭПГ, а глобула #8-9 богата Ir, Os и Rh, но содержит мало Pt, Pd и Au. Zn и Cd демонстрируют относительно стабильные концентрации, что указывает на равновесие. Аномальные концентрации Au и ЭПГ, вероятно, связаны с захватом микровключений или гетерогенной нуклеацией сульфидов на частицах Au и ЭПГ при слабом пересыщении по FeS, когда гомогенная нуклеация маловероятна. Так, высокие содержания Ru (22.2 ppm), Rh (3.15 ppm), Os (7.7 ppm) и Ir (10.4 ppm) в глобуле #8-9 можно объяснить захватом 3-мкм кристалла лаурита или его агрегата со сплавом Os-Ir. Эти фазы могли впоследствии раствориться в сульфиде благодаря высокой растворимости ЭПГ (Pruseth and Palme, 2004; Fonseca et al.,

анализов содержат Pd, Pt или Au. Включений Ru, Rh, Os и Ir, несмотря на их высокие концентрации в отдельных глобулах (например, #8–9), обнаружено не было. Также отсутствует корреляция между составом сульфидной матрицы (Fe–Ni, Fe–Cu) и химией микровключений.

Большинство микровключений ЭПГ и золота в сульфидах, по-видимому, образовалось *in situ* при фракционной кристаллизации сульфидного расплава в процессе охлаждения. Однако в ряде случаев их появление может быть связано с ассимиляцией минералов платиновой группы из силикатного расплава или с пересыщением сульфидной жидкости благородными металлами при частичном растворении сульфидных капель. Так, в сульфидной глобуле диаметром всего 7.5 мкм (Рис. 16Г) обнаружено восемнадцать микровключений фаз PdPt и Pd₄Pt, а также зерно сульфида, обогащенное Pt (38 мас.%), Rh (7 %), Pd (4 %) и Cu (13 %). Суммарное содержание Rh, Pd и Pt достигает ~25 мас.%. Подобный состав может быть результатом растворения более крупной сульфидной глобулы с низким содержанием ЭПГ. При этом благородные металлы сохраняются в остаточной капле благодаря высоким коэффициентам распределения в сульфидной фазе. Например, частичное растворение глобулы #2-3 (Рис. 15) диаметром 60 мкм с уменьшением до 7.5 мкм (т.е. объема – в ~500 раз) могло бы привести к образованию объекта, аналогичного наблюдаемому на Рис. 16Г. Подобное растворение возможно при миграции расплава к поверхности, сопровождающейся увеличением растворимости сульфидов в силикатном расплаве (Mavrogenes and O'Neill, 1999).

5.4. Логнормальное распределение концентраций. Концентрации ЭПГ в сульфидах Толбачика подчиняются логнормальному распределению (Рис. 17), что означает: основная масса каждого элемента сосредоточена в немногих глобулах. Например, одна только глобула #8-9 (Рис. 15) содержит больше Os и Ir, чем все остальные 18 исследованных глобул вместе, с учетом объемов и концентраций. При логнормальном распределении средние концентрации существенно превышают модальные. Такое распределение, описываемое как "фундаментальный закон распределения концентраций..." (Ahrens, 1954), формируется под действием случайных мультипликативных факторов (при перемножении случайных величин).

В нашем случае это: (1) содержание элемента в силикатном расплаве (наиболее стабильный параметр); (2) продолжительность взаимодействия силикатного и сульфидного расплавов (от минут до лет, Zhang, 2015); (3) степень пересыщения силикатного расплава по FeS (вплоть до нуля – при R-факторе, стремящемся к бесконечности). Кроме того, статистика по ЭПГ (Рис. 15) указывает на значительное влияние ассимиляции минералов ЭПГ и Au из силикатного расплава на итоговое обогащение сульфидной жидкости.

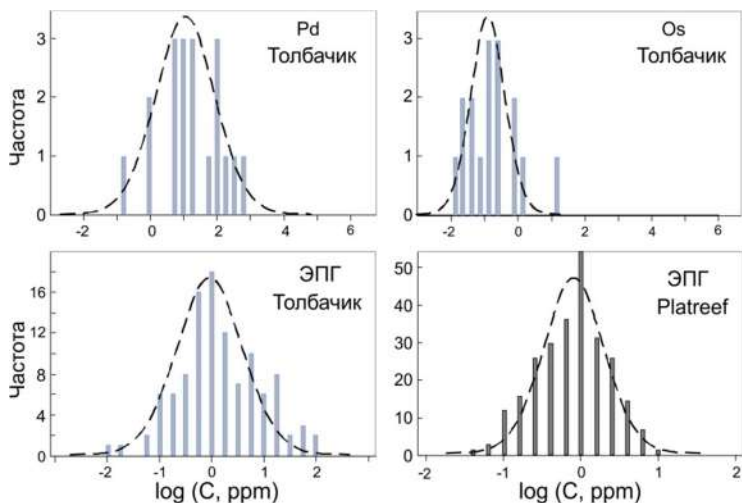


Рисунок 17. Гистограммы распределения частот для логарифмов концентраций палладия, осмия и суммарных ЭПГ в сульфидах Толбачика. Для сравнения показана аналогичная информация для сульфидов месторождения Платриф, Южная Африка. Гистограммы для логарифмов концентраций ЭПГ близки к теоретической линии нормального распределения (показана пунктиром), т.е. распределение самих концентраций подчиняется логнормальному закону.

Глава 6. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОРОДАХ И РАСПЛАВАХ НАДСУБДУКЦИОННОЙ МАНТИИ

6.1. Введение. Как отмечают многие исследователи (Barnes et al., 1985; Rehkämper et al., 1997; Woodland et al., 2002; Иванов и др., 2008; Mungall and Brenan, 2014), интерес к распределению ЭПГ в магмах мантийного происхождения связан как с оценкой рудоносного потенциала, так и с возможностью использовать ЭПГ в качестве индикаторов петрогенеза. Обычно хондрит-нормализованные концентрации ЭПГ в базальтах возрастают от Os к Pd, часто с отрицательной аномалией по Ru (Naldrett et al., 1979; Barnes et al., 1985). Такой вид спектров ЭПГ объясняют разной доступностью металлов в процессе частичного плавления перидотита: Pt и Pd легко высвобождаются из интерстициальных сульфидов, тогда как Os, Ir и Ru могут сохраняться в сульфидных включениях в оливине или в минералах типа лаурита ($(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Rh})\text{S}_2$) и осмистого иридия (Woodland et al., 2002). Наоборот, тугоплавкие фазы ЭПГ могут кристаллизоваться на ранних стадиях эволюции расплава и включаться в кумулусные ассоциации. Альтернативные модели фракционирования ЭПГ основаны на различиях растворимости в силикатных расплавах и коэффициентах распределения расплав – сульфид (Barnes et al., 1985; Mungall and Brenan, 2014; Brenan et al., 2016).

Хотя хромититы могут быть обогащены Ir-ЭПГ по сравнению с Pt и Pd, Barnes et al. (1985) и некоторые другие исследователи отрицали возможность ассоциации

Ir-ЭПГ (Ir, Os, Ru, \pm Rh) с ликвидусным хромитом. Лишь в недавних работах рассматриваются коэффициенты распределения Ir-ЭПГ в хромит (Righter et al., 2004; Brenan et al., 2012) и фракционирование Ir-ЭПГ в хромшпинель (например, пикриты Эмэйшань, Китай, Arguin et al., 2016). По нашим данным, фракционирование Ir-ЭПГ в хромшпинель при высоком fO_2 может быть более распространенным, чем считалось ранее.

6.2. Концентрации ЭПГ в магматических и мантийных породах Камчатки.

Вулканиды и перидотитовые ксенолиты Камчатки в диссертации рассматриваются как репрезентативные породы для зоны субдукции. Суммарные концентрации ЭПГ в изученных вулканидах (без кумулятов) составляют 2–30 ppb, в основном за счет Pt и Pd (Kutyrev et al., 2021; Nekrylov et al., 2022), хотя, по литературным данным, сумма ЭПГ в вулканидах Камчатки превышает 40 ppb (Иванов и др., 2008). Исключая аномально высокое содержание Pt в одном доисторическом базальтовом потоке Толбачика, породы этого вулкана демонстрируют стабильные концентрации Pt+Pd на уровне 12.2 ± 1.3 ppb и Ir-ЭПГ – 0.52 ± 0.13 ppb. Однако на диаграмме в логарифмическом масштабе (Рис. 19) видно, что Ir-ЭПГ медленно снижаются с эволюцией расплава, в то время как содержания Pt и Pd постоянны.

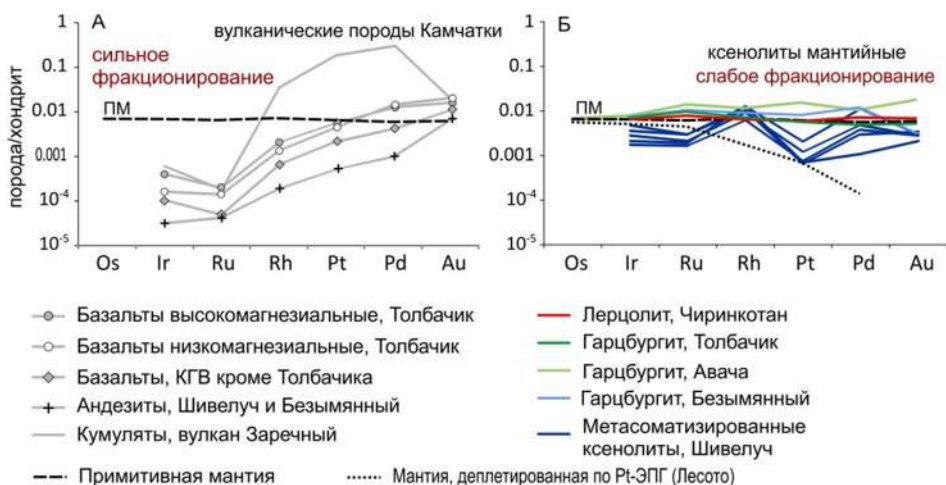


Рисунок 18. Нормализованные к хондриту CI спектры ЭПГ и золота в породах Камчатки. (А) спектры вулканических пород, осредненные по типам пород, включая кумуляты. КГВ – Ключевская группа вулканов. (Б) ультраосновные ксенолиты из лав камчатских вулканов. Для сравнения показаны спектры примитивной мантии (ПМ) и спектры ксенолитов Лесото, деплетированные по Rh–Pt–Pd.

Вулканиды других центров Ключевской группы содержат меньше ЭПГ (Рис. 18А), спектры с характерным рутениевым минимумом. Хондрит-нормализованные

спектры, обогащенные Pt и Pd, типичны для магм надсубдукционного типа; рутениевая аномалия объясняется удержанием Ru в лаурите (Dale et al., 2012) или хромшпинели (Park et al., 2017). В слабо метасоматизированных мантийных ксенолитах Курило-Камчатской зоны спектры ЭПГ близки к спектру примитивной мантии (Рис. 18Б). Спектр для лерцолита Чиринкотана практически совпадает с ПМ, тогда как гарцбургиты Толбачика, Безымянного и Авачи (Kepzhinskias et al., 2002) слегка обогащены ЭПГ. Ксенолиты Шивелуча имеют слегка деплетированные спектры, относительно обогащенные по Rh и Pd, что типично для метасоматизированной мантии (Lorand et al., 2004). Отсутствие значительного фракционирования ЭПГ в ксенолитах указывает на то, что породы верхней (литосферной) мантии, представленные ксенолитами, не были основным источником ЭПГ в камчатских вулканах.

Степень фракционирования ЭПГ при частичном плавлении мантии и дифференциации мантийных магм можно оценивать по отношению Pd/Ir (Barnes et al., 1985). Для примитивной мантии и большинства камчатских ультраосновных ксенолитов оно близко к единице, независимо от степени метасоматоза. Это подтверждается как спектрами ЭПГ (Рис. 18Б), так и вариационными диаграммами «Ir vs Cr» и «Pd vs Cr» (Рис. 19), где Cr используется как индикатор магматической эволюции и как элемент, концентрирующийся в хромшпинели (Shiraki, 1997; Brenan et al., 2012; Arguin et al., 2016).

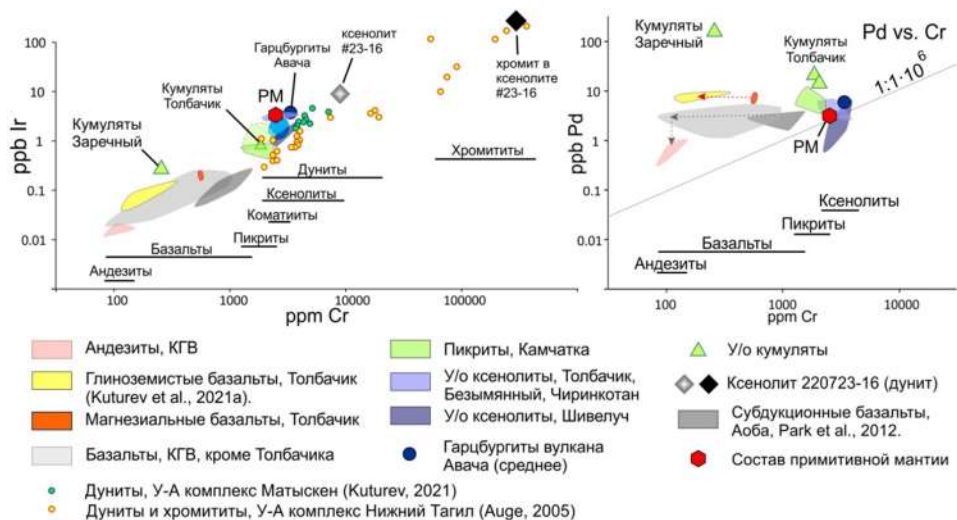


Рисунок 19. Вариационные диаграммы Ir – Cr и Pd – Cr для мантийных и магматических пород Камчатки. Также показаны составы надсубдукционных базальтов вулкана Аоба (Вануату) и хромититов Урала. Иридий ведет себя как когерентный элемент, тогда как поведение палладия в основном некогерентно.

На диаграммах четко различается поведение Ir и Pd. Ir, Os, Ru, Rh ведут себя когерентно. Поведение Pt похоже на поведение Pd, оба элемента являются

некогерентными (платина – умеренно некогерентным). Ir/Cr снижается в примитивных магмах, отражая удаление Ir-ЭПГ при кристаллизации хромшпинели, а на поздней стадии эволюции расплава – при отделении богатых медью сульфидов при кристаллизации магнетита. Pd, напротив, стабилен в расплаве до финальной стадии эволюции, когда он уходит в сульфиды.

Для магнезиальных базальтов Толбачика отношение Pd/Ir составляет 20–50, увеличивается до 90–130 в высокоглиноземистых базальтах и снова снижается до 20–50 в андезитах. Максимальное отношение Pd/Ir \approx 600 зафиксировано в кумюлятах вулкана Заречный (Рис. 18А), где также отмечена наибольшая суммарная концентрация ЭПГ – 365 ppb, что почти на 2 порядка выше, чем в базальтах этого же вулкана (4.6 ppb). Накопление ЭПГ в сульфидах в окисленных надсубдукционных магмах ограничено, хотя ранние сульфидные жидкости могли играть роль в обеднении по ЭПГ магнезиальных базальтов Камчатки (Nekrylov et al., 2022).

6.3. Формы присутствия ЭПГ в магматических и мантийных породах.

Современные представления о присутствии ЭПГ в мантийных породах предполагают их нахождение в Fe-Ni-Cu сульфидах, силикатах, оксидах и собственных фазах – металлических сплавах, сульфидах, арсенидах и др. (напр., Gannoun et al., 2016 и др.). Наши данные (рис. 20А) показывают, что окисленная мантийная хромшпинель также может содержать значительные количества ЭПГ.

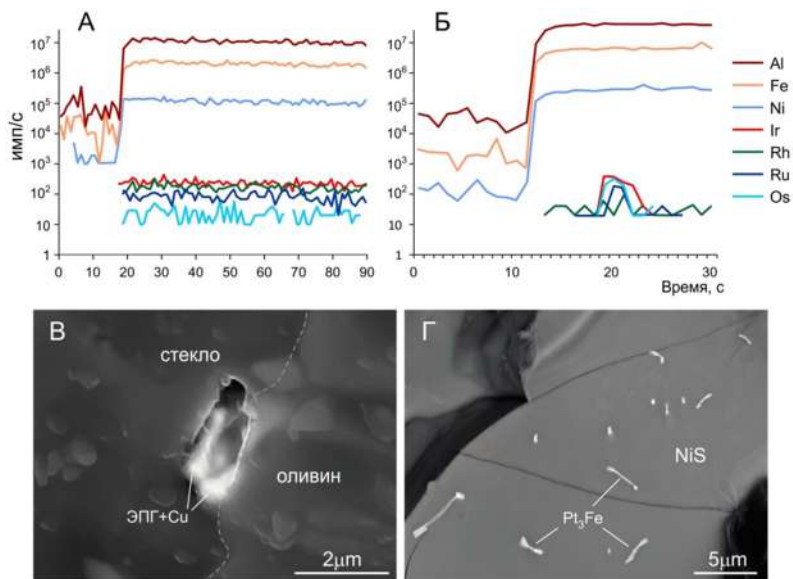


Рисунок 20. Формы выделения ЭПГ в магматических и мантийных породах. (А, Б) разрешенные во времени спектры лазерной абляции. (А) гомогенная окисленная хромшпинель, гарцбургиты Шивелуча. (Б) микровключение осмистого иридия в магматической хромшпинели, оливиновые кумюляты, о. Итуруп. (В) Включения металлического сплава в базальтовом стекле (Толбачик, извержение 1941 г.):

$\text{Cu} \approx \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Os} > \text{Ru}$; $\Sigma \text{ЭПГ} \approx 75$ мас.%. (Г) Кристаллы изоферроплатины (Pt_3Fe) на поверхности сульфида никеля (NiS), гарцбургиты вулкана Шивелуч.

В метасоматизированных гарцбургитах вулканов Шивелуч и Ключевской хромшпинель содержит в сумме до 500 ppb $\text{Ir} + \text{Rh} + \text{Ru} + \text{Os}$, изоморфно включенных в кристаллическую решетку минерала (Рис. 20А). Согласно работе Brenan et al., 2016, высокие концентрации ЭПГ в окисленной шпинели могут быть связаны с кристаллографией обращённой хромшпинели с высокой долей Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 1$), однако источник ЭПГ до перераспределения в шпинель остаётся неясным. В этих же гарцбургитах встречаются интерстициальные Fe-Ni и реже Fe-Cu сульфиды, содержащие в среднем 0,8–1 ppm Pt, 0,1–0,4 ppm Pd и до ~0,15 ppm Ir-ЭПГ. Концентрации Ir-ЭПГ в шпинели превышает таковые в сульфидах в несколько раз, что противоречит современным данным о коэффициентах распределения ЭПГ, имеющих на 3–4 порядка более высокие значения в системе «силикатный расплав – сульфид». Возможное объяснение такого несоответствия – неравновесный характер поздней сульфидной минерализации в ксенолитах.

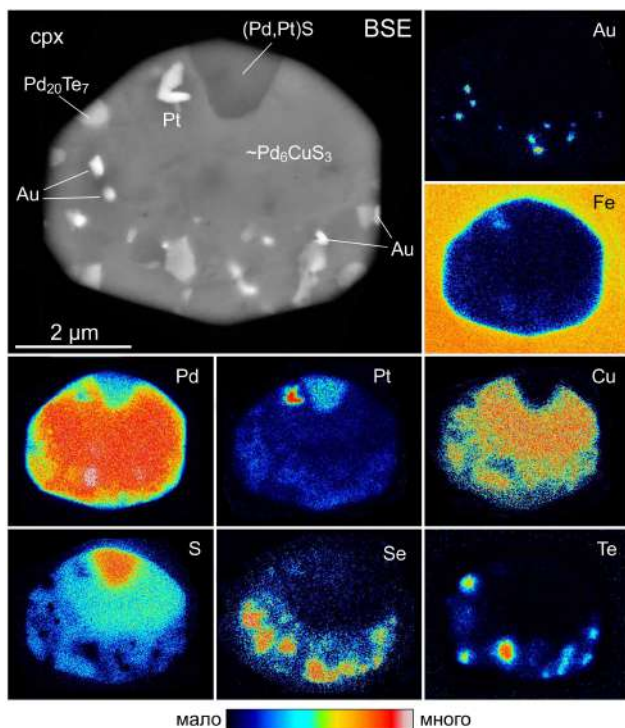


Рисунок 21. Включение капли расплава Pd-Cu-Pt-Au-S-Se-Te в клинопироксене, оливин-клинопироксеновый кумулят, вулкан Заречный. На рисунке показаны фотография в отраженных электронах и рентгеновские карты распределения элементов. Включение имеет форму «отрицательного кристалла». После остывания из расплава выделились самостоятельные фазы сульфидов, теллуридов и самородных элементов.

В отличие от мантийной шпинели, хромшпинель из оливиновых кумулятов Итурупа содержит включения осмистого иридия и родия, предположительно захваченные из магмы. Они проявляются как локальные всплески на спектрах лазерной абляции (Рис. 20Б) и указывают на существование собственных фаз ЭПГ в силикатных расплавах.

Коэффициенты распределения Ir-ЭПГ между хромшпинелью и силикатным расплавом составляют $100...>1000$ (Righter et al., 2004; Brenan et al., 2012; Arguin et al., 2016). При концентрациях Ir (~ 0.2 ppb) и Cr (550–600 ppm) в примитивных базальтах Толбачика, содержание Cr в расплаве превышает уровень, необходимый для полного извлечения Ir-ЭПГ в шпинель до начала кристаллизации клинопироксена. Пороговая фугитивность кислорода, при которой хромит эффективно концентрирует ЭПГ, составляет $\sim QFM + 1.5...2.0$ (Brenan et al., 2012). В этих условиях сульфиды не образуются и не конкурируют с хромшпинелью, а способность последней к накоплению ЭПГ зависит от содержания Fe^{3+} в структуре (Brenan et al., 2016). Перераспределение Ir-ЭПГ в хромшпинель важно для надсубдукционных магм, которые обычно более окислены по сравнению с базальтами зон спрединга (Richards, 2015).

Включения изоферроплатины в Fe-Ni-сульфиде (Рис. 20Г) и микровключения арсенида Pd-Rh и самородной платины служат примерами собственных фаз ЭПГ в мантийных перидотитах Камчатки. Редкость подобных находок говорит о том, что в балансе ЭПГ в мантии собственные фазы вносят незначительный вклад.

Достоверные наблюдения собственных фаз ЭПГ в магматических породах крайне редки (напр., Kamenetsky et al., 2015; Chayka et al., 2025). На Рис. 21В представлена одна из таких редких находок. Две микрочастицы (~ 2 мкм) металлического сплава в базальтовом стекле содержат все шесть платиновых металлов одновременно (Ir>Rh>Pt>Pd>Os>Ru), а также Cu и Fe. Подобное включение могло образоваться при растворении сульфидной капли, ранее насыщенной платиновыми металлами, в силикатном расплаве при его подъеме и окислении, с последующей локализацией ЭПГ в виде микровключения.

6.4. Богатые ЭПГ расплавы в силикатных магмах. Ксенолит клинопироксен-оливинового кумулята с Ti-магнетитом, (вулкан Заречный, Камчатка), характеризуется высокой суммарной концентрацией Rh+Pd+Pt, достигающей ~ 365 ppb. Хондрит-нормализованный спектр ЭПГ для этого кумулята (Рис. 18А) демонстрирует сильное фракционирование, типичное для островодужных базальтов. Fe-Ni-Cu сульфиды в ксенолите отсутствуют, однако установлено небольшое количество сульфатов (барит, ангидрит). Силикаты (клинопироксен, оливин) и оксиды (титаномагнетит) кумулята содержат гетерогенные включения, представленные обычно матрицей сплава переменного состава Pd-Pt-Cu-S с вариативным количеством Se, Te и As и фазами (Pd,Pt)S, Pd_xTe_y , Pt, Au, и другими (Рис. 21). Объемная концентрация таких включений в ксенолите $\sim 1.5 \cdot 10^{-5}$ %, рассчитанная по принципу Делессе, соответствует суммарной концентрации ЭПГ для породы в целом; размер включений варьирует от субмикронных до 7–8 мкм. Формы включений в виде отрицательных кристаллов и их сложный многофазный состав (Рис. 21), а также сравнение составов с экспериментальными фазовыми диаграммами в системе Pt-Pd-Cu-S свидетельствуют о том, что включения были захвачены из силикатного расплава растущими фенокристаллами в жидком

состоянии при температурах ≥ 900 °С. Данный образец является доказательством присутствия в сульфид-недосыщенной магме собственных фаз палладия и платины на продвинутых стадиях эволюции расплава, в том числе, отделяющихся от расплава в капельно-жидком состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Субдукцию литосферных плит часто сравнивают с фабрикой (J. Eiler (Ed.), "Inside the Subduction Factory", 2004; Y. Tatsumi, 2005, "The Subduction factory"), где сырьем служат морская вода, осадки, кора и мантия, а продуктами – надсубдукционные магмы и континентальная кора. Работа этой «фабрики» крайне сложна. Целью данной диссертации было изучение взаимосвязей между отдельными «технологическими процессами» и контролирующими их параметрами – редокс-потенциалом среды и концентрацией серы в расплавах и флюидах. Рассматривались процессы в системах «оливин – водный флюид \pm сера» и «мантийный перидотит – халькофильные/сидерофильные элементы \pm флюид \pm сера» при различных Р–Т условиях.

Показано, что оливин, помимо своей распространенности как породообразующего минерала в мантии, играет ключевую роль в регулировании редокс-потенциала среды и форм существования серы, а также выступает источником сидерофильных элементов (Fe, Ni) для формирования вторичной сульфидной минерализации мантийных перидотитов. В свою очередь, редокс-потенциал и содержание форм серы критически влияют на эволюцию мантийных магм и поведение Cu, Ni, ЭПГ и Au.

Концентрация серы в надсубдукционных магмах может достигать ~ 12000 ppm и инициировать сульфидную ликвацию даже в весьма окислительных условиях ($fO_2 \approx QFM+1.5$). Поведение ЭПГ и золота в таких условиях весьма сложно: они перераспределяются в сульфидные расплавы, но также образуют собственные фазы в сульфидной и силикатной среде, и даже способны образовывать самостоятельные «ЭПГ-расплавы». Хромит – важный концентратор Ir-ЭПГ (Ru, Rh, Os, Ir) – также оказывает влияние на фракционирование ЭПГ в надсубдукционных магмах. Понимание поведения халькофильных и высокосидерофильных элементов в мантийных системах важно для разработки новых поисковых критериев для рудных месторождений магматического и гидротермального генезиса.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **M. Zelenski**, V.S. Kamenetsky, N. Nekrylov, I.F. Chayka, V.D. Shcherbakov, A. Kontonikas-Charos, B.G. Pokrovsky, A.A. Korneeva (2024) Sulfide-sulfate metasomatism and nickel release in the suprasubduction mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 626, 118500.
2. A. Korneeva, V.S. Kamenetsky, N. Nekrylov, A. Kontonikas-Charos, M. Kamenetsky, D. Savelyev, **M. Zelenski**, S. Krashenninnikov (2023) A melt inclusion approach to reconstructing sulfur contents and sulfide saturation of primitive basaltic melts. *Lithos*, 436–437, 106956.
3. I.F. Chayka, V.S. Kamenetsky, K.N. Malitch, Y.R. Vasil'ev, **M.E. Zelenski**, A.B. Abersteiner, I.A. Kuzmin (2023) Behavior of critical metals in cumulates of alkaline ultramafic magmas in the Siberian large igneous province: Insights from melt inclusions in minerals. *Ore Geology Reviews*, 160, 105577.

4. **M. Zelenski**, A.V. Plyasunov, V.S. Kamenetsky, N. Nekrylov, A. Korneeva (2022) High-temperature water–olivine interaction and hydrogen liberation in the subarc mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177, 47.
5. N. Nekrylov, V.S. Kamenetsky, D.P. Savelyev, N.V. Gorbach, A. Kontonikas-Charos, S.V. Palesskii, V.D. Shcherbakov, A.V. Kutyrev, O.L. Savelyeva, A.A. Korneeva, O.A. Kozmenko, **M. Zelenski** (2022) Platinum-group elements in Late Quaternary high-Mg basalts of eastern Kamchatka: Evidence for minor cryptic sulfide fractionation in primitive arc magmas. *Lithos*, 412, 106608.
6. **M. Zelenski**, V.S. Kamenetsky, N. Nekrylov, A. Kontonikas-Charos (2021) High Sulfur in Primitive Arc Magmas, Its Origin and Implications. *Minerals*, 12, 37.
7. **M. Zelenski**, A. Simakin, Yu. Taran, V.S. Kamenetsky, N. Malik (2021) Partitioning of elements between high-temperature, low-density aqueous fluid and silicate melt as derived from volcanic gas geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 295, 112–134.
8. A. Kutyrev, **M. Zelenski**, N. Nekrylov, D. Savelyev, A. Kontonikas-Charos, V.S. Kamenetsky (2021) Noble Metals in Arc Basaltic Magmas Worldwide: A Case Study of Modern and Pre-Historic Lavas of the Tolbachik Volcano, Kamchatka. *Frontiers in Earth Science*, 9, 1–16.
9. A.A. Korneeva, N. Nekrylov, V.S. Kamenetsky, M.V. Portnyagin, D.P. Savelyev, S.P. Krasheninnikov, A. Abersteiner, M.B. Kamenetsky, **M.E. Zelenski**, V.D. Shcherbakov, R.E. Botcharnikov (2020) Composition, crystallization conditions and genesis of sulfide-saturated parental melts of olivine-phyric rocks from Kamchatsky Mys (Kamchatka, Russia). *Lithos*, 370, 105657.
10. V.S. Kamenetsky, **M. Zelenski** (2020) Origin of noble-metal nuggets in sulfide-saturated arc magmas: A case study of olivine-hosted sulfide melt inclusions from the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *Geology*, 48, 620–624.
11. D.P. Savelyev, V.S. Kamenetsky, L.V. Danyushevsky, R.E. Botcharnikov, M.B. Kamenetsky, J.-W. Park, M.V. Portnyagin, P. Olin, S.P. Krasheninnikov, F. Hauß, **M.E. Zelenski** (2018) Immiscible sulfide melts in primitive oceanic magmas: Evidence and implications from picrite lavas (Eastern Kamchatka, Russia). *American Mineralogist*, 103, 886–898.
12. **M. Zelenski**, V.S. Kamenetsky, J.A. Mavrogenes, A.A. Gurenko, L.V. Danyushevsky (2018) Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part I. Occurrence and compositions of sulfide melts. *Chemical Geology*, 478, 102–111.
13. V.S. Kamenetsky, **M. Zelenski**, A. Gurenko, M. Portnyagin, K. Ehrig, M. Kamenetsky, T. Churikova, S. Feig (2018) Reprint of Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt. *Chemical Geology*, 478, 112–130.
14. **M. Zelenski**, V.S. Kamenetsky, N. Nekrylov, A. Abersteiner, K. Ehrig, D. Khanin (2018) Textural, morphological and compositional varieties of modern arc sulfides: A case study of the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Lithos*, 318–319, 14–29.
15. **M. Zelenski**, V.S. Kamenetsky, J.A. Mavrogenes, L.V. Danyushevsky, D. Matveev, A.A. Gurenko (2017) Platinum-group elements and gold in sulfide melts from modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka). *Lithos*, 290–291, 172–188.
16. **M. Zelenski**, V.S. Kamenetsky, J. Hedenquist (2016) Gold recycling and enrichment beneath volcanoes: A case study of Tolbachik, Kamchatka. *Earth and Planetary Science Letters*, 437, 35–46.