

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

комиссии диссертационного совета 24.1.050.02
для принятия к защите диссертации Зеленского Михаила Евгеньевича «**Редокс-условия как фактор рудоносности, метасоматоза и фракционирования элементов в мантии и надсубдукционных магмах**»
по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»
на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук

Объектами исследования в диссертации Зеленского М.Е. являются магматические и метасоматические процессы в мантийном клине и магмах мантийного происхождения в зонах субдукции: система «оливин – водный флюид ± сера», мантийные перидотиты, примитивные надсубдукционные магмы Курило-Камчатского региона. В работе исследованы механизмы перераспределения и концентрирования халькофильных (S, Cu) и сидерофильных (Ni, Au) элементов, включая элементы платиновой группы (ЭПГ), под влиянием различных редокс-условий и серосодержащих флюидов.

Методы исследования включали комплексный подход: полевые работы на Камчатке и Курильских островах (2016–2023 гг.), экспериментальное моделирование при высоких давлениях (до 2.8 ГПа) и температурах (900–1250 °C), термодинамическое моделирование, а также широкий спектр аналитических методов: оптическая и электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, рамановская спектроскопия, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS, ICP-MS), вторично ионная масс-спектрометрия (SIMS), изотопный анализ серы, анализ ЭПГ с предварительным концентрированием с сульфидом никеля (NiS).

Достоверность полученных результатов обеспечивается сочетанием данных, полученных на природных образцах (мантийные ксенолиты, базальты, расплавные и сульфидные включения), с результатами контролируемых высокобарных экспериментов и термодинамического моделирования. Применение современных аналитических методик в ведущих российских и международных лабораториях гарантирует высокое качество и воспроизводимость экспериментальных и аналитических данных. Логическая согласованность результатов различных глав работы, их взаимное дополнение и объяснение в единой концептуальной модели подтверждают достоверность выводов.

Личный вклад. Соискатель лично осуществлял постановку научных задач, планирование и проведение полевых работ, организацию и проведение экспериментальных исследований, разработку новых методик, а также выполнение основного объема аналитической работы и интерпретацию полученных данных. Девять из 16-ти работ по теме диссертации написаны самостоятельно М. Зеленским с соавторами, в написании остальных работ М. Зеленский принимал участие как соавтор.

Научная новизна.

1. Уточнены характеристики взаимодействия компонентов в системе «оливин-водный флюид» при температурах $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (за пределами стабильности серпентина) и давлениях 0,5-20 килобар с использованием эксперимента, термодинамического моделирования и исследования природных образцов.
2. Установлено, что никель может эффективно перераспределяться из тугоплавкого оливина в легкоплавкие сульфидные фазы под воздействием как богатых SiO_2 расплавов, так и H-O-S флюидов, что принципиально меняет представления о его доступности для последующего вовлечения в магматические расплавы.
3. Впервые достоверно зафиксировано и доказано присутствие значительного количества сульфатных минералов (ангидрит, барит) в мантийных ксенолитах, что является прямым свидетельством метасоматоза, вызванного субдукционными флюидами.
4. Впервые детально изучена жидкостная несмешимость (сульфидная ликвация) в окисленных примитивных надсубдукционных магмах и показана ее ключевая роль в ранней концентрации Cu , Ni , ЭПГ и Au уже на этапе зарождения сульфидных капель.
5. Впервые системно исследованы формы нахождения и условия концентрирования ЭПГ и Au в сульфидных расплавах и силикатных магмах зоны субдукции, включая обнаружение микровключений собственных фаз ЭПГ (сплавы, теллуриды) и доказательство существования многокомпонентных ЭПГ-содержащих расплавов.
6. Установлено, что окисленная хромшпинель в метасоматизированных мантийных породах является важным концентратором Ir-группы ЭПГ (Ru , Rh , Os , Ir), что необходимо учитывать при моделировании фракционирования этих элементов в надсубдукционных магмах.

Научные результаты, выносимые автором на защиту:

1. Установлено, что при температурах выше $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, за пределами области стабильности антигорита, оливин способен вступать в окислительно-восстановительную реакцию с водным флюидом, с образованием водорода (H_2), шпинелида состава $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ (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 $\text{Mg}\#88$ – водный флюид» достигает 0.1 ГПа при 2.0 ГПа и $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 $900\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ окисленный ($f_{\text{O}_2} > \text{NNO}$) H-O-S флюид, отделяющийся от погружающегося субдукционного слэба, взаимодействует с оливином $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$, 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 -насыщенных флюидов в присутствии магнезиальных силикатов может быть фактором генезиса надсубдукционных гидротермальных систем. Выявлено, что в изученном интервале P-T параметров сульфатные комплексы металлов (MgSO_4) не проявляют окислительной активности по отношению к Fe^{2+} в силикатах, сульфидах и флюиде.

3. Воздействие надсубдукционных расплавов, богатых SiO_2 и серой, на Ni-содержащий оливин мантийного клина $[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4]$, 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 ($\text{Mg\#} \approx 62$), содержащих высокие концентрации общей серы до 1.2 мас.% S, концентрация сульфидной серы (S^{2-}) может превышать порог сульфидного насыщения и инициировать сульфидную ликвацию даже в окислительных условиях ($f\text{O}_2 \geq \text{QFM}+1.5$; 500–700 МПа, ~1200 °C). 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 $f\text{O}_2$ и $f\text{S}_2$. В сульфид-недосыщенных основных магмах и перидотитах мантийного клина при $f\text{O}_2 \geq \text{QFM}+1.5$, Ir, Os, Ru и Rh перераспределяются преимущественно в хромшпинель (суммарно ≥ 500 ppb). В сульфид-недосыщенных магмах на продвинутых этапах эволюции расплава при $f\text{O}_2 \approx \text{NNO}$, 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.

Всё вышеуказанное дает основание утверждать, что **диссертационная работа Зеленского М.Е.** соответствует п. 1 «Минералогия земной коры и глубинных геосфер Земли, ее поверхности и дна водоемов; минералогия внеземных объектов; минералогия техногенных образований; биоминералогия», п. 2 «Физика, химия и термодинамика минералов, современные физико-химические методы исследования минералов», п. 13 «Изучение химического состава природного вещества в геологических и связанных с ними системах (земной коре, глубинных геосферах Земли, гидросфере, атмосфере, техносфере, внеземных объектах, живом веществе) и процессах, исследование состояния, форм нахождения, закономерностей распространенности и поведения (распределения, концентрирования, фракционирования) химических элементов и их изотопов», п. 15 «Экспериментальные физико-химические исследования, направленные на выявление законов образования минеральных фаз и распределения химических элементов и их изотопов между различными фазами и минералообразующей средой; физико-химическое и математическое моделирование природных процессов

массопереноса и поведения химических элементов и их изотопов», и п. 18 «Выявление, изучение и геологическая интерпретация ассоциаций химических элементов, характерных для продуктов различных геологических процессов, включая месторождения полезных ископаемых» **паспорта научной специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».**

Основные положения и выводы диссертации опубликованы в 16 статьях в высокорейтинговых международных журналах, 14 из которых относятся к первому квартилю (Q1), что подтверждает высокий уровень и признание научных результатов.

При экспертизе текста диссертации, автореферата, публикаций, а также результатов проверки текста **комиссией установлено**, что:

- **соискателем** сделаны ссылки на все источники заимствования материалов, **фактов некорректного цитирования или заимствования** без ссылки на соавторов в тексте диссертации и автореферате **не обнаружено**;
- **сведения, представленные соискателем об опубликованных им работах**, в которых изложены основные научные результаты диссертации, **достоверны**;
- **несоответствий** текста диссертации, представленного соискателем в диссертационный совет, тексту диссертации, размещённому на сайте, **не выявлено**;
- **недостоверных сведений в документах**, представленных соискателем в диссертационный совет, **не выявлено**.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите диссертацию Зеленского М.Е.

2. **Ведущей организацией** назначить Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН) (664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128, телефон/факс: 8(3952)427000; e-mail: log@crust.irk.ru; оф. сайт: <https://www.crust.irk.ru/>). Специалисты организации проводят научные исследования по тематике диссертации и способны определить ее научную и практическую ценность.

3. В качестве официальных оппонентов рекомендуются:

Толстых Надежда Дмитриевна, доктор геолого-минералогических наук по специальности «25.00.11 – Геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения», ведущий научный сотрудник ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), (630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3, тел. +7 (383) 373-05-26(311), e-mail: tolst@igm.nsc.ru, является высококвалифицированным специалистом в области платинометальной и сульфидной минерализации, имеет публикации по тематике диссертации соискателя.

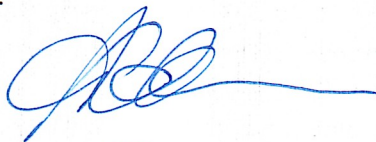
Тагиров Борис Робертович, доктор геолого-минералогических наук по специальности «1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические

методы поисков полезных ископаемых», ведущий научный сотрудник Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), (119017, Москва, Старомонетный пер., 35; тел. +7 (499) 230-84-44, e-mail: borisl1t@yandex.ru), является высококвалифицированным специалистом в области геохимии гидротермальных систем, геохимии благородных металлов, экспериментальных исследований форм переноса металлов в гидротермальных флюидах и форм нахождения примесных элементов в сульфидных минералах, термодинамического моделирования комплексообразования в гидротермальных флюидах, имеет публикации по тематике диссертации соискателя.

Перетяжко Игорь Сергеевич, доктор геолого-минералогических наук по специальности «25.00.04 – Петрология, вулканология», заведующий лабораторией физико-химической петрологии и генетической минералогии Федерального государственного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН, (664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А), тел. +7 (3952) 42-65-00, e-mail: pgmigor@mail.ru, является высококвалифицированным специалистом в области физико-химической петрологии и минералогии, магматизма и метасоматоза, имеет публикации по тематике диссертации соискателя.

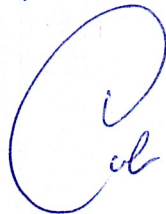
Комиссия диссертационного совета:

Председатель комиссии,
д.г.-м.н.



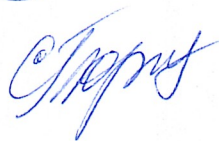
А.Г. Сокол

д.г.-м.н.



С.З. Смирнов

д.г.-м.н.



С.Б. Бортникова

Список работ Зеленского М.Е. 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. Krasheninnikov (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. Paleskii, 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. Hauff, **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.