

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени доктора геолого-
минералогических наук Калачевой Елены Геннадьевны
«Ультракислые сульфатно-хлоридные воды
вулкано-гидротермальных систем Курильских островов»
по специальности 1.6.4. Минералогия. Кристаллография. Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых
(геолого-минералогические науки)

Представленная диссертационная работа посвящена изучению ультракислых сульфатно-хлоридных вод (ASC-вод), приуроченных к вулканическим системам Курильских островов. Исследование предлагает комплексный подход к изучению уникальных природных объектов, формирующихся в условиях активного вулканизма Курильской островной дуги - ключевого звена Тихоокеанского огненного кольца. В диссертации описываются исследования, объединяющие достижения вулканологии, гидрогеохимии, изотопной геохимии и геоинформатики, что придает работе особую ценность. Полученные результаты существенно расширяют современные представления о роли гидротермальных систем в круговороте веществ, механизмах взаимодействия магматических флюидов с гидросферой и процессах химической эрозии вулканических построек. Высокий уровень диссертационного исследования определяется его уникальной междисциплинарностью, сочетающей фундаментальные достижения в области геохимии с решением практических задач вулканологии, экологии и рационального природопользования. Полученные результаты изложены в 74 публикациях, включая 28 статей в рецензируемых российских и международных изданиях. Представленные в диссертации результаты имеют значение не только для российских регионов активного вулканизма, но и для других подобных территорий по всему миру.

Актуальность: С фундаментальной научной точки зрения работа вносит существенный вклад в понимание круговорота летучих элементов (Cl, S) и прочих макро- и микроэлементов в зонах субдукции. Автором проведена систематизация данных о геохимической специфике ASC-вод в вулканических зонах Курильской дуги, включая их изотопный состав (δD , $\delta^{18}O$), макро- и микроэлементные характеристики. Выявленные соискателем новые геохимические индикаторы (соотношения SO_4/Cl , Cl/F , особенности поведения редкоземельных элементов) создают основу для разработки универсальных моделей формирования подобных гидротермальных систем, что является актуальной задачей фундаментальной науки.

Особую практическую ценность исследование приобретает в контексте мониторинга вулканической активности. Установленная автором реакция состава ASC-вод на изменения вулканических процессов (на примере вулкана Эбеко) открывает новые перспективы для разработки методов прогноза извержений. Уже сейчас результаты работы применяются в системе мониторинга ИВиС ДВО РАН, что подтверждает их практическую значимость и актуальность для оценки вулканических рисков.

Важнейшим практическим аспектом исследования является его экологическая составляющая. Оценка количества серы, хлора и прочих токсичных веществ, выделяемых вулканами и гидротермальными системами, является ключевым элементом для обеспечения безопасности населения на окружающих территориях и туристов. Полученные количественные оценки химической эрозии и выноса магматических летучих имеют критическое значение для прогнозирования устойчивости вулканических построек, оценки рисков оползневых процессов, а также понимания влияния гидротермальных систем на морские экосистемы Охотского моря и Тихого океана

Технологические и экономические перспективы работы связаны с созданием геоинформационной системы (ГИС) термальных вод Курильских

островов, включающей базу гидрохимических данных (более 1500 точек наблюдений), картографические материалы и инструменты пространственного анализа. Эта система может использоваться как для решения фундаментальных научных задач, так и для прикладных целей, таких как поиск новых геотермальных месторождений и планирования бальнеологических рекреационных зон.

Международная значимость исследования подтверждается его вовлеченностью в проекты Международной ассоциации вулканологии (IAVCEI) и Deep Carbon Observatory, посвященных оценке роли летучих в геодинамике. Публикации автора в высокорейтинговых международных журналах, в том числе, с участием зарубежных коллег, свидетельствуют о признании работы мировым научным сообществом и тесном сотрудничестве с научными организациями по всему миру.

Научная новизна диссертационного исследования проявляется на всех уровнях - от методологических подходов до конкретных научных результатов. Одним из наиболее ярких достижений является то, что в данном исследовании получены фундаментальные научные результаты, кардинально меняющие существующие представления о формировании ASC-вод. Автором установлены ранее неизвестные закономерности их химического состава, выявлены три генетических типа вод (классические, разбавленные и смешанные), доказана прямая связь изотопного состава с магматическим компонентом. Особую ценность представляет обнаружение специфических "геохимических подписей" разных типов вод, что открывает новые перспективы для диагностики гидротермальных процессов.

В прикладном аспекте научная новизна проявляется в проведении первых для Курильских островов количественных оценок гидротермального выноса магматических компонентов, скоростей химической эрозии и вклада ASC-вод в баланс элементов.

Разработанные автором методики полевых исследований, адаптированные к экстремальным условиям Курильских островов, также обладают определенной научной новизной.

Достоверность результатов подтверждается (1) качеством и большим объемом полевых данных, полученных автором с коллегами за почти двадцать лет, (2) применением высокоточных аналитических методов с использованием современного оборудования и (3) публикациями в высокорейтинговых рецензируемых журналах, подразумевающих строгую профессиональную экспертизу (74 работы, включая 28 статей в Scopus/WoS).

Далее в рецензии дается краткий анализ отдельных глав и излагаются некоторые критические замечания и вопросы по каждой из них.

В первой главе автор представляет обзор современных представлений о формировании и распространении ультракислых сульфатно-хлоридных вулканических вод (ASC-вод). Рассматривается их генезис как результат взаимодействия глубинных магматических флюидов (SO_2 , HCl , HF) с метеорными водами в приповерхностных условиях, приводящего к образованию высокоминерализованных кислых растворов с $\text{pH} < 3$. Особое внимание уделено пространственному распределению таких вод, которые преимущественно встречаются в островодужных системах Тихоокеанского огненного кольца. Автор анализирует ключевые факторы их формирования: наличие магматического источника летучих, гидрогеологические условия вулканических построек, а также процессы взаимодействия вода-порода.

На примере Курильских островов показано, что ASC-воды являются важным звеном в переносе магматических компонентов и играют значительную роль в химической эрозии вулканических сооружений. Глава содержит систематизацию современных данных о подобных гидротермальных системах

мира, что создает теоретическую основу для последующего анализа собственных объектов исследования на Курильских островах.

Первая глава является важным обобщением большого количества российских и зарубежных исследований, которое, несомненно, будет востребовано среди специалистов широкого профиля. К этой главе у меня претензий нет.

Во второй главе автор дает общую характеристику Курильских островов, представляет основные методики для проведения исследований и излагает результаты, полученные на выбранных объектах исследований на пяти островах: Парамушир, Шиадокотан, Уруп, Итуруп и Кунашир.

В разделе 2.1 автор дает комплексную характеристику геологического строения Курильских островов, подчеркивая преобладание четвертичных вулканогенных образований андезитового и андезибазальтового состава. Автор отмечает широкое развитие гидротермальной деятельности, связанной с современным вулканизмом, что создает уникальные условия для формирования разнообразных типов термальных вод, включая изучаемые ASC-воды. Геологические предпосылки объясняют высокую концентрацию гидротермальных систем с ультракислыми водами в регионе и их пространственную приуроченность к активным вулканическим постройкам.

В разделе 2.3 подробно описаны ключевые объекты, исследованные автором, включая гидротермальную систему вулкана Эбеко с Верхне-Юрьевскими источниками, кратерные озера вулканов Кунтоминтар и Головнина, а также термальные источники вулканов Баранского и Менделеева. Автор приводит результаты многолетних экспедиционных исследований, включая оригинальные данные по химическому составу, температуре и кислотности термальных вод. Этот раздел содержит систематизированные данные о геохимических особенностях ASC-вод Курильских островов. Автор

подчеркивает значение созданной геоинформационной системы, объединившей более 1500 точек наблюдений по термальным водам региона. Полученные результаты легли в основу детальной классификации ASC-вод Курильских островов и выявления их геохимических особенностей.

Особый акцент сделан на методическом обеспечении исследований, включая стандартизацию методов отбора проб и использование современных аналитических подходов, что гарантировало достоверность и воспроизводимость полученных данных. Для этого в Разделе 2.2 дается описание условий экспедиционных работ и методы исследований, включающие полевые измерения физико-химических параметров (рН, температура, Eh, минерализация) непосредственно в местах разгрузки термальных вод, отбор проб для последующего лабораторного анализа макро- и микроэлементного состава, применение масс-спектрометрии для определения микроэлементов, изотопный анализ в сертифицированных лабораториях, а также гидрологические измерения расходов водотоков. Небольшой нюанс, не влияющий на позитивное впечатление от этой части: описание условий экспедиционных работ не относится к «методам исследований». По моему мнению, раздел 2.2 следует обозначить «Экспедиционные работы и методы исследований». Кроме того, описание геоинформационной системы «Термоминеральные воды Курильских островов» (Раздел 2.2.4), как мне кажется, следует перенести из раздела методики в результативную часть, поскольку эта система является одним из важных результатов работы, имеющая значительное практическое значение.

К каждому из отдельных разделов (2.1, 2.2, 2.3) у меня нет существенных претензий. Вместе с тем, в целом, глава 2 кажется мне излишне перегруженной и не совсем оптимально структурированной. При ее прочтении не всегда понятно, является ли эта глава продолжением обзора литературных источников или в ней автор концентрируется на собственных исследованиях. С точки зрения обзорной статьи или монографии, такое представление было бы

вполне допустимым, но в диссертации от соискателя требуется более четко отделять собственный вклад от существующего состояния, основанного на результатах других исследователей.

Также я полагаю, что было бы более логичным поместить информацию о конкретных объектах исследований в разделе 2.3 сразу же после общего описания вулканических и гидротермальных систем Курильской дуги в разделе 2.1. В настоящем виде раздел с методикой разбивает общую линию повествования.

В третьей главе автор представляет комплексный геохимический анализ ASC-вод Курильских островов, основанный на систематизации обширного аналитического материала. Центральное место занимает исследование изотопного состава (δD и $\delta^{18}O$), демонстрирующего смешение метеорных вод с магматическим компонентом, получившим название "андезитовой воды". Автор выявляет четкую географическую закономерность в распределении изотопных характеристик, отражающую климатические различия между северными и южными островами архипелага. На основании детального изучения макро- и микроэлементного состава автор разрабатывает классификацию ASC-вод, выделяя три принципиально разные группы: "классические" воды (Al-Fe-SO₄-Cl), формирующиеся при непосредственном участии магматических флюидов; "разбавленные" грунтовыми водами (Ca-Cl-SO₄); и "смешанные" с глубинными термальными водами (Na-Cl-SO₄). Особое внимание уделено поведению микроэлементов, включая расчет коэффициентов переноса (ETR) и анализ распределения редкоземельных элементов, что позволило выявить характерные геохимические "отпечатки" каждой группы вод.

Методологическая основа главы включает комплекс современных подходов: построение диаграмм соотношений элементов, нормирование составов к хондритовым значениям, статистическую обработку данных.

Полученные результаты, подкрепленные многочисленными примерами из разных гидротермальных систем Курильских островов, позволили автору сформулировать первые два защищаемых положения, устанавливающие взаимосвязь между условиями формирования и геохимическими особенностями ASC-вод.

Критические замечания и вопросы по главе 3.

В разделе 3.4 даны концептуальные модели формирования геотермальных флюидов на вулкане Эбеко и в других локациях Курильской дуги. Приведенное текстовое описание очень тяжело воспринимается без графической поддержки. Было бы очень полезно представить рисунки со схематическим расположением глубинных магматических источников и путями миграции и трансформации флюидов, аналогично рисункам 1.1-1.6, построенным разными авторами для отдельных вулканов мира. Такого рода графика сильно упрощала бы восприятие материала и была бы очень востребованной специалистами из смежных дисциплин, изучающих те же объекты.

В этой главе, я не нашел однозначного ответа на вопрос, связаны ли друг с другом геотермальные проявления в вершинной области вулкана Эбеко, горячие Юрьевские источники на западном склоне и источник 1 на восточном склоне. Графическое представление связей между ними (или различные возможные варианты наличия или отсутствия таких связей) сильно помогли бы в понимании этой проблемы.

В заключительной части по главе 3 перечисляются геохимические характеристики флюидов на различных островах Курильской дуги. Вместе с тем, в заключении мне не хватает геологического смысла полученных определений. Ключевой вопрос о том, какие глубинные процессы отражают

аномальные значения рассматриваемых параметров для различных типов вод, на мой взгляд, недостаточно изложен в заключении.

Мне кажется, что было бы крайне полезным рассмотреть результаты глубинных геофизических исследований в контексте питания гидротермальных систем, рассматриваемых в данной диссертации. В работе неоднократно упоминаются результаты электротомографии, глубинность которых не превышает несколько десятков метров. Очевидно, этого недостаточно для выявления связи гидротерм с магматическими источниками и путей их миграции. В этом смысле представляется важным сопоставить данные геохимии с результатами магнитотеллурического зондирования и сейсмической томографии. К сожалению, на объектах, рассматриваемых автором, такого рода исследования мало где были реализованы. Из последних результатов, которые могут оказаться интересными в контексте данной диссертации, являются сейсмические модели, полученные по результатам инверсии объемных и поверхностных волн в северной части о. Парамушир (Belovezhets et al., 2023, JVGR; Koulakov et al., 2024, JVGR) и центральной части Итурупа (Koulakov et al. 2024, JVGR). Также было бы полезно проанализировать связь динамики флюидных систем по геохимическим данным с геофизическими наблюдениями по литературным данным на других вулканах мира. Кстати, после детального ознакомления с данной работой, я рассчитываю на дальнейшее плодотворное сотрудничество с автором по совместной интерпретации геофизических моделей, которые мы получаем для вулканических и геотермальных систем Камчатки, Курильских островов и прочих локаций в мире.

В четвертой главе автор исследует взаимосвязь между динамикой химического состава ультракислых вод и вулканической активностью на примере гидротермальной системы вулкана Эбеко. Основное внимание уделено анализу многолетних рядов наблюдений (с 1950-х годов по 2022 год), которые позволили выявить характерные изменения гидрохимических параметров в

периоды активизации вулкана. Автор демонстрирует, что в подготовительный период перед извержением 2016 года в Верхне-Юрьевских источниках наблюдался рост концентраций хлорид- и сульфат-ионов с одновременным увеличением отношения SO_4/Cl и изменением изотопного состава воды. Эти изменения интерпретируются как результат усиления поступления магматического флюида в гидротермальную систему. Особый интерес представляют данные по эволюции химического состава кратерного озера Горячее в вершинной части Эбеко, отражающие различные стадии активности вулкана за 70-летний период наблюдений. Полученные результаты позволили сформулировать третье защищаемое положение о возможности использования измерений вариаций состава ASC-вод в качестве индикаторов вулканической активности, что имеет важное значение для разработки систем геохимического мониторинга.

Критические замечания и вопросы по главе 4:

На Рисунке 4.2 показаны вариации отношения SO_4/Cl на вулкане Кусацу-Сурене в Японии из литературных источников и озвучивается гипотеза о том, что флюиды с высоким отношением SO_4/Cl дошли до поверхности спустя десять лет после извержений. Это предположение кажется мне крайне маловероятным, поскольку именно извержение приводит к активизации миграции флюидов. В спокойное время при такой медленной миграции, как предполагается авторами, все аномальные свойства флюидов должны диссипировать.

На Рисунках 4.4 и 4.8 представлены вариации во времени SO_4 , Cl и их отношения. Если судить по содержанию отдельных компонент, величина SO_4 превосходит значение для Cl примерно в четыре раза. В то же время, на графике отношения SO_4/Cl величины находятся около единицы и даже принимает значения ниже единицы, в то время как хлор никогда не принимает большие значения, чем SO_4 . Оценки, выполненные по отдельным точкам отдельных

элементов, не приводят к вариациям отношения, показанном на нижнем графике. По-видимому, имеет место более сложный расчет, чем простое деление, однако, в тексте я не нашел соответствующие формулы.

На Рисунке 4.4 можно видеть, что вариации параметров SO_4 и Cl происходят синхронно, причем, отклонения SO_4 несколько сильнее, чем Cl . В этом случае изменения отношения SO_4/Cl оказываются менее контрастными, чем SO_4 . В связи с этим, мне непонятно, почему в качестве основного диагностического параметра выбрано отношение SO_4/Cl , а не отдельно SO_4 или Cl .

Как показывают собственные результаты автора, а также приведенные в работе литературные источники, отношение SO_4/Cl реагирует на вулканическую активности после активизации, иногда через значительное время. По этой причине, напрямую использовать этот параметр для прогноза вулканических извержений представляется проблематичным, по крайней мере, для случаев, рассмотренных в работе.

В пятой главе автор представляет количественную оценку выноса магматических и породообразующих компонентов ультракислыми водами Курильских островов. На основе собственных полевых измерений расходов водотоков и детальных гидрохимических анализов впервые рассчитаны суточные потоки хлора и серы для основных гидротермальных систем архипелага. Установлено, что реки, дренирующие вулкано-гидротермальные системы, ежедневно выносят в Охотское море и Тихий океан 230 ± 30 тонн хлора и 360 ± 50 тонн серы, причем максимальные значения зафиксированы для реки Юрьева (110 т/сутки Cl и 340 т/сутки SO_4). Особое внимание в пятой главе уделено сопоставлению гидротермального и фумарольного выноса летучих компонентов. Автор показывает, что измеренный гидротермальный поток хлора составляет около 80% от фумарольного выноса, что подчеркивает важность учета этого канала при оценке общего баланса летучих в зонах

субдукции. Второй важный аспект главы - расчет интенсивности химической эрозии вулканических построек. Установлено, что в районах разгрузки ультракислых вод скорость химического выветривания на порядок превышает фоновые значения, что связано с агрессивным воздействием кислых растворов на вулканические породы.

Вопросы по пятой главе:

При оценке баланса выноса хлора и серы присутствует некоторое несоответствие. Для реки Юрьева приводится общий объем для этих элементов 110 и 340 т в сутки. В то время, как на всем острове вынос оценивается как 150 и 170 т в сутки, то есть по сере количество меньше, чем для одной реки. Полагаю, это связано с тем, что в первом случае имеется в виду SO_4 , а во втором – чистая сера. В любом случае, чтобы избегать такого рода недоразумений, стоит приводить значения для одних и тех же параметров.

Какова доля этих двух веществ в общей доле твердого материала, выносимого рекой Юрьева и прочими реками на Парамушире и других рассматриваемых островах? Этот вопрос представляется принципиальным при рассмотрении эрозионных процессов.

По результатам, описанных в диссертации, автор выносит на защиту четыре ключевых положения, подтвержденных собственными исследованиями:

Первое защищаемое положение касается классификации ASC-вод на три группы: (а) классические ($\text{Al-Fe-SO}_4\text{-Cl}$), (б) разбавленные (Ca-Cl-SO_4), (в) смешанные (Na-Cl-SO_4), что отражает разнообразие условий их формирования вследствие взаимодействия глубинных магматических флюидов и метеорных вод. По моему мнению, данное защищаемое положение корректно и емко суммирует важный новый результат, полученный в работе.

Второе защищаемое положение касается микроэлементного состава в этих трех группах АСВ-вод Курильских островов, распределения коэффициента переноса (обогащения) и поведения редкоземельных элементов. На мой взгляд, данное положение сформулировано несколько громоздко. В нем констатируются факты наличия тех или иных особенностей в водах каждой из трех групп, однако за этим я не вижу фундаментального сообщения.

Третье защищаемое положение представляет гидрохимические предвестники извержений, для которых устанавливается связь отношения SO_4/Cl и изменения изотопного состава с активизацией вулкана Эбеко. Утверждается, что «выявленные эффекты предваряют начало извержения, что связано с коротким временем водообмена в системе». Вместе с тем, насколько показывают приведенные графики по Эбеко и другим вулканам, во многих случаях геохимические индикаторы претерпевают изменения после извержения, то есть они не всегда предваряют, но могут реагировать постфактум. Хотя это делает более проблематичным использование этого подхода для прогнозирования извержений, выявление этой связи имеет важное значение для понимания деталей взаимодействия магматических и гидротермальных процессов в активных вулканах.

В четвертом защищаемом положении даны количественные оценки выноса магматических летучих (хлора и серы) реками на Курильских островах и показано, что они сопоставимы с выбросом магматических газов через фумаролы активных вулканов. Это положение корректно и достаточно емко суммирует важный результат, полученный автором.

Высказанные замечания несколько не умаляют важность полученных в работе результатов. Диссертация Калачевой Е.Г. представляет собой законченное научное исследование, выполненная на высоком научном уровне. Работа полностью соответствует всем требованиям ВАК и заслуживает самой высокой оценки. Содержание диссертации соответствует специальности 1.6.4.

Минералогия. Кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Диссертация отвечает критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ N 842 от 24 сентября 2013 г с изменениями и дополнениями, а ее автор **Калачева Елена Геннадьевна** заслуживает присуждения ей ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, Кристаллография. Геохимия, геохимические методы полезных ископаемых.

Официальный оппонент:

доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корреспондент РАН, профессор Центра науки и технологий добычи углеводородов Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

КУЛАКОВ Иван Юрьевич

(подпись)

30.03.2025 г.

Контактные данные:

тел.: +7 913 453 8987, e-mail: ivan.science@gmail.com

Специальности, по которым официальным оппонентом защищена диссертация: 25.00.03. Геотектоника и геодинамика; 25.00.10. Геофизика, геофизические методы поисков полезных ископаемых

Адрес места работы: 121205, г. Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30, стр. 1

Тел.: +7 495 280-14-81; E-mail: inbox@skoltech.ru

Подпись сотрудника Сколтеха Кулакова Ивана Юрьевича удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

РУКОВОДИТЕЛЬ ОТДЕЛА
КАДРОВОГО АДМИНИСТРИРОВА

дата

30.03.2025

