




УТВЕРЖДАЮ  
Директор ДВГИ ДВО РАН  
Доктор геолого-минералогических наук  
 И.А. Тарасенко  
14 апреля 2025 г.

## ОТЗЫВ

Федерального бюджетного учреждения науки  
Дальневосточного геологического института  
Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН)  
о диссертационной работе **Калачёвой Елены Геннадьевны**  
«УЛЬТРАКИСЛЫЕ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫЕ ВОДЫ ВУЛКАНО-  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ»,  
представленной на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук  
по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические  
методы поисков полезных ископаемых»

Работа Е.Г. Калачевой посвящена комплексному исследованию **ультракислых сульфатно-хлоридных вод** (acid sulfate-chloride, ASC-вод) в вулcano-гидротермальных системах Курильских островов. Данная тема весьма актуальна как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. **Ультракислые термальные воды** ( $\text{pH} < 3$ ) представляют собой уникальный продукт взаимодействия магматических газов с подземными и поверхностными водами («скраббинг» вулканических газов). Такие воды широко известны во многих вулканических регионах мира – на Камчатке, Курилах, в Японии, Индонезии, Латинской Америке – где они чаще всего формируются на склонах активных вулканов и в кратерных озёрах. Их изучение имеет важное значение для понимания круговорота летучих компонентов (Cl, S и др.) в зонах субдукции и роли гидротермальных систем в общем бюджете вулканических летучих.

Практическая значимость исследования также очевидна. Во-первых, химический состав ASC-вод чутко реагирует на изменение магматического теплового и газового потока, поэтому такие ультракислые источники рассматриваются как потенциальные **геохимические индикаторы вулканической активности**. Многие исследователи отмечали, что соотношения анионов (например,  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ ) и изотопный состав вод могут отражать приток магматических флюидов и предвестники извержений. Мониторинг химии термальных вод уже применяется для прогнозирования активности вулканов (например, на озерах вулканов Поас, Ринкон-де-ла-Вьеха и др.). Во-вторых, ультракислые воды обладают повышенной агрессивностью и способны выщелачивать

породы, обогащая растворы металлами. Это важно для оценки **химической (гидротермальной) эрозии вулканических построек** и связанных экологических рисков. Например, известно, что такие кислые воды могут ускорять выщелачивание пород и способствуют выносу токсичных компонентов в окружающую среду. В-третьих, процессы кислотного выщелачивания и последующей минерализации имеют прямой аналог с образованием **эпитермальных рудных месторождений**. Изучение геохимии ультракислых вод, таким образом, позволяет глубже понять механизмы рудогенеза, что представляет большую теоретическую и прикладную ценность для минералогии и геохимии рудных месторождений.

На сегодняшний день, несмотря на обилие локальных исследований, отсутствовала единая картина, описывающая ультракислые вулканические воды Курильской островной дуги и их роль. Поэтому работа Е.Г. Калачевой, объединяющая данные многолетних исследований и новейшие аналитические результаты, безусловно, восполняет существенный пробел и **вносит значительный вклад** в вулканологию и геохимию гидротермальных систем региона. Актуальность подкрепляется и тем, что результаты исследования уже находят практическое применение: по данным автора, разработанные подходы используются в системе мониторинга активных вулканов ИВиС ДВО РАН, а также могут лечь в основу геоинформационной системы термальных вод Курильских островов для прогнозирования извержений и поиска новых геотермальных ресурсов.

Работа базируется на обширном фактическом материале: в диссертации обобщены материалы многолетних исследований ультракислых вод Курильских островов, в которых диссертант принимал личное участие. Экспедиционные исследования проводились под руководством и/или при непосредственном участии автора.

Научная новизна работы не вызывает сомнений: представленная диссертация является первой обобщающей работой по геохимии ультракислых вулканических вод в мировой практике. Автор впервые выполнил интегрированный геохимический анализ вулcano-гидротермальных систем Курильских островов с разгрузкой ультракислых вод, опираясь на большой фактический материал современных анализов. Диссертантом впервые предложена детальная классификация ASC-вод региона на основе генезиса и ионного состава. Выделены три основных генетических типа: (а) «классические» магматогенные воды (Al-Fe-SO<sub>4</sub>-Cl), образующиеся при непосредственном участии магматических флюидов; (b) «разбавленные» восходящими грунтовыми водами (Ca-Cl-SO<sub>4</sub>); (c) «смешанные» с глубинными нейтрально-хлоридными водами (Na-Cl-SO<sub>4</sub>). Подобное разделение соответствует разнообразию условий их формирования и ранее не предлагалось для Курильской дуги. В литературе встречаются классификации

вулканических вод (например, разделение на кислотные сульфатные, кислотные сульфатно-хлоридные и нейтральные хлоридные типы и др.), однако детальный разбор именно ультракислых Cl-SO<sub>4</sub> вод с учётом соотношения метеорных и магматических компонентов проведён впервые. Следует отметить, что автор опирался на подходы, применявшиеся в исследованиях вулканических озёр и источников в других регионах (Япония, Центральная Америка и др.), но сумел адаптировать и развить их для условий Курил. В этом плане данная классификация и обобщение имеют большую научную ценность и соответствуют мировому уровню.

В диссертации впервые приведен подробный состав ультракислых вод по широкому спектру элементов (как макро-, так и микроэлементов, включая РЗЭ). Автором рассчитаны коэффициенты переноса для различных компонентов при переходе от магматического флюида к водам разных генетических групп. Установлены специфические “геохимические отпечатки” для каждой группы вод – например, различия в содержании Fe, Al, trace-металлов, поведение редкоземельных элементов и др. Такой комплексный подход к микроэлементной геохимии ультракислых вод также не имеет прецедентов для Курильских гидротерм. В международной литературе имеются отдельные работы по микроэлементам в вулканических озерах и кислотных источниках (например, исследования по распределению металлов в кислотных озёрах вулканов Руапеху, Поас и т.д.), однако систематическое сравнение сразу трех типов ASC-вод по микроэлементному составу проведено впервые. Это позволяет расширить представления о выносе металлов и потенциальном рудообразующем значении подобных систем.

Одним из ярких достижений является выявление автором связи динамики химического состава ультракислых источников с извержениями вулканов. Многолетние мониторинговые исследования позволили автору выявить гидрохимические предвестники активизации вулкана Эбеко (о. Парамушир). Показано, что перед эпизодами активизации вулкана происходят значимые изменения химического состава восходящих ASC-вод: рост концентраций хлора и сульфата, увеличение их соотношения SO<sub>4</sub>/Cl, сдвиги изотопного состава вод. Эти признаки предложены в качестве геохимических индикаторов приближающегося извержения. Впервые для Курильских вулканов получены подобные предвестники, что само по себе существенно ново. Следует отметить, что аналогичные подходы успешно применялись за рубежом: например, химизм кратерных озёр в ряде случаев сигнализировал о приближающемся извержении (увеличение SO<sub>4</sub>/Cl и падение pH за месяцы до событий на вулканах Кусауэ-Сурик, Ринкон-де-ла-Вьеха и др.). Тем не менее, результаты Е.Г. Калачевой обогащают эту область, показывая эффективность мониторинга fumarольных источников на склонах вулканов.

Важным достижением автора является проведённая оценка химической эрозии вулканических построек островов Парамушир и Шиашкотан и расчёт объема поступления петрогенных элементов в Охотское море и Тихий океан с кислыми речными водами. Впервые в практике исследований Курильской дуги проведены расчёты суточного выноса хлора, серы и других магматических летучих сульфатно-хлоридными водами в гидросферу. Автор непосредственно измерял расходы горячих ручьёв, дренирующих термальные площадки, и на основе анализа концентраций оценил потоки Cl и SO<sub>4</sub>, поступающие в океан. Установлено, например, что реки, стекающие с вулкана Эбеко, выносят сотни тонн хлора и сульфата ежедневно. Сравнение этих показателей с fumarольными (газовыми) потоками показало, что жидкая фаза нередко доминирует в общем балансе летучих для вулканов Курильской дуги – по оценке автора, до 80% хлора и серы может выводиться через гидротермальные воды, а не непосредственно вулканическими газами. Этот вывод весьма значим и нов, хотя отдельные предпосылки к нему встречались в литературе. В работах по другим вулканическим системам (например, для островных дуг Вануату, Индонезии) отмечалось, что скрытое дегазирование через водные системы может соперничать по масштабам с газовым извержением хлорсодержащих соединений. Работа Е.Г. Калачёвой впервые даёт конкретные количественные оценки для Курил, тем самым расширяет представление о вулканическом бюджете летучих компонентов в зонах субдукции.

Рецензируемая работа вносит значительный вклад в понимание процессов современного минералообразования на территориях с современной вулканической активностью, значительный интерес представляют и полученные автором спектры распределения микрокомпонентного состава, включая группу редкоземельных элементов, ультракислых вод региона. Работа отличается высокой практической значимостью, так как полученные данные могут быть использованы при построении разномасштабных гидрогеологических карт Курильских островов и для экологических оценок состояния поверхностных вод региона. Созданная автором геоинформационная система термоминеральных вод Курильских островов позволяет переоценить рекреационные ресурсы Сахалинской области. Достоверность и надёжность полученных результатов не вызывает сомнения и подтверждается использованием проверенных геохимических методов и современных технологий.

Диссертационная работа Е.Г. Калачёвой построена традиционным образом, изложена на 300 страницах и состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего 430 источников. Материал хорошо проиллюстрирован, содержит 119 рисунков и 43 таблицы.

Во введении диссертации автором даётся обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана её теоретическая и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения.

В первой главе *«Распространение и условия формирования ультракислых SO<sub>4</sub>-Cl (Cl-SO<sub>4</sub>) вулканических вод»* диссертант представляет информацию о существующих в мировой литературе основных моделях формирования вулкано-гидротермальных систем. Представлен качественный литературный обзор некоторых, наиболее изученных, вулкано-гидротермальных систем мира с проявлениями ультракислых вод, расположенных на территории России, Японии, Индонезии, Новой Зеландии и Латинской Америки. Суммируя изложенный в главе материал, диссертант, резюмирует, что формирование ультракислых вулкано-гидротермальных систем обусловлено специфической структурой вулканических аппаратов и локальными гидрогеологическими особенностями территории формирования. Автор выделяет пять критериев образования таких систем.

Вторая глава *«Вулкано-гидротермальные системы Курильских островов»* содержит очень детальную информацию о районе исследования – Курильской островной дуге. В подразделе 2.1. приведены сведения о физико-географических и природных условиях региона, дана геологическая характеристика, приведены литературные данные о составе вулканических пород, сделано описание основных термальных вод и представлена история их исследования. В подразделе 2.2. представлены методы и методики, задействованные в ходе диссертационного исследования. В подразделе 2.3. на основе оригинальных результатов полевых исследований автора, с привлечением литературного материала, детально описаны изучаемые вулкано-гидротермальные системы с ультракислыми сульфатно-хлоридными (хлоридно-сульфатными) водами шести островов Курильской дуги: Парамушир, Шиадокотан, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир. В этом же разделе приведена информация о строении вулкана-хозяйина и составе слагающих его пород. Анализ приведенных в данной главе позволил автору выявить на Курильских островах как минимум 12 вулкано-гидротермальных систем с горизонтами ультракислых вод SO<sub>4</sub>-Cl (Cl-SO<sub>4</sub>) состава.

В третьей главе *«Геохимические особенности ультракислых SO<sub>4</sub>-Cl (Cl-SO<sub>4</sub>) вулканических вод Курильских островов»* представлены результаты собственных исследований соискателя. На основе химического и изотопного состава изученных источников приведена типизация ультракислых термальных вод вулкано-гидротермальных систем Курильских островов. Показано, что зависимости от условий движения и разгрузки, изучаемые воды подразделяются на три группы: классические Al-Fe-SO<sub>4</sub>-Cl состава, разбавленные грунтовыми водами Ca-Cl-SO<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>-Cl) состава и

смешанные с глубинными термальными водами Na-Cl-SO<sub>4</sub> состава. Выделяемые группы различаются по физическим, химическим свойствам и изотопному составу, а геохимическими маркерами могут являться соотношения редких щелочных и щелочноземельных элементов, коэффициенты обогащения элементов и распределение РЗЭ. По результатам данной главы сформулированы первое и второе защищаемые положения. В разделе 3.4. представлено описание концептуальных моделей, выделяемых диссертантом трех типов ультракислых вод SO<sub>4</sub>-Cl (Cl-SO<sub>4</sub>) состава: классических, разбавленных и смешанных.

В четвертой главе *«Взаимосвязь поведения ультракислых вод и вулканической активности»* изучена возможность применения содержания хлорида и сульфата, и их отношения (SO<sub>4</sub>/Cl) в термальных водах в качестве геохимических индикаторов вулканических событий. В качестве полигонов выбраны ультракислые гидротермальные системы вулкана Эбеко (остров Парамушир) и вулкана Малый Семячик (полуостров Камчатка). Длительный мониторинг анионного состава и содержания стабильных изотопов δD и δ<sup>18</sup>O в ультракислых водах действующих вулканов, позволяет диссертанту рекомендовать использовать в качестве индикаторов активности вулкана отношение SO<sub>4</sub>/Cl, а также данные по δD и δ<sup>18</sup>O. Диссертант выявил, что определяющей характеристикой при мониторинге вулканической активности является время водообмена в гидротермальной системе вулкана. В системах с кратерными озерами, отклик может происходить очень быстро, и проявляться не только в изменении химического состава, но и в гидрологии, и в физико-химических показателях. По результатам данной главы сформулировано третье защищаемое положение.

В главе 5 *«Роль ультракислых вулкано-гидротермальных систем Курильских островов в переносе летучих и породообразующих элементов»* представлены результаты изучения выноса хлорида и сульфата ультракислыми водами вулкано-гидротермальных систем Курильских островов. Используя соотношения H<sub>2</sub>O/Cl, S/C и S/Cl в вулканических газах Курило-Камчатского региона проводятся оценки и гидротермальных выносов H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>. Автор сопоставляет свои данные как с природными наблюдениями прямых фумарольных выносов постоянно дегазирующих вулканов Курильских островов, так и с известными оценками для вулкано-гидротермальных систем мира. Проведённое гидрохимическое опробование и гидрометрические измерения по выносу породообразующих элементов и SiO<sub>2</sub> в устьях рек дана оценка химической эрозии островов Парамушир и Шиащкотан. Установлено, что гидротермальная эрозия острова Парамушир наиболее значимая и составляет 1100 ± 200

т/км<sup>2</sup>/год. По результатам данной главы автором сформулировано четвертое защищаемое положение.

Диссертационная работа Е.Г. Калачевой выполнена на высоком научном уровне, однако при ее прочтении возникают некоторые **замечания и вопросы**:

1. В работе 5 глав, и иногда их содержимое кажется перегруженным или смещенным относительно заголовков. Например, **глава 2**, заявленная как общая характеристика Курильских островов и методики исследований, включает раздел 2.2 с описанием экспедиционных работ и раздел 2.4 с созданием информационной системы «Термоминеральные воды Курильских островов». Описание условий полевых работ логичнее назвать «*Экспедиционные работы и методы исследований*», а раздел о геоинформационной системе – перенести в результаты (поскольку создание базы из 1500 точек наблюдений само по себе результат). Сейчас же глава методики разбивает повествование: не ясно, является ли геоинформационная система частью методики или итогом обработки данных.

Кроме этого **Глава 1** представляет подробный обзор данных о формировании и распространении ультракислых вод в мире. Хотя это чрезвычайно полезное обобщение (фактически небольшой обзор в обзоре), при переходе к главе 2 создается впечатление некоторого повторения или отсутствия фокуса на собственных объектах. Возможно, стоило бы яснее обозначить, что глава 1 – **литературный обзор**, а начиная с главы 2 – уже **результаты автора**. Это, впрочем, стилистическое замечание, не умаляющее ценности обзора (он, безусловно, будет востребован широким кругом специалистов).

2. В разделе 3.4 автор обсуждает концептуальные модели формирования гидротермальных флюидов на вулкане Эбеко и других вулканах Курильской дуги. Однако изложение дано в текстовом виде, без какого-либо рисунка или схематического разреза системы. В результате воспринимать описания довольно сложно. Было бы полезно включить **схематический разрез вулкана**, показывающий расположение магматического очага, пути восходящего флюида, зоны смешения с метеорными водами, формирования ASC-вод и их разгрузки на различных склонах. Наличие схем значительно упростило бы понимание процессов и особенно помогло бы в ответе на вопрос: **связаны ли различные проявления (например, горячие источники разных склонов вулкана Эбеко) единым глубоким флюидом или это независимые системы?** Графическое отображение связи между ними прояснило бы геологический смысл обсуждаемых различий.

3. Предложенное сокращение для ультракислых сульфатно-хлоридных (хлоридно-сульфатных) вод «ASC воды» (Acid-Sulfate-Chloride waters) соответствует

международным стандартам, тем не менее, в тексте работы следовало бы дать пояснение англоязычной аббревиатуры.

5. Неудачная формулировка первого защищаемого положения. После прочтения остается неясным, автор впервые выделила три типа ультракислых вод в пределах вулканических регионов мира или просто адаптировала уже существующую в мировой науке информацию для Курильских островов.

6. Достоверность полученных результатов никак не может подтверждаться дипломом лауреата премии ДВО РАН имени выдающихся ученых Дальнего Востока России (стр.11 диссертации).

7. В работе приведены обширные результаты по изотопному составу воды ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ) и серы ( $\delta^{34}S$ ), однако в части обсуждения их геологического смысла есть недосказанность. Автор использует понятие «андезитовая вода» для характеристики полученных данных по изотопии, но не поясняет какие **процессы** обуславливают полученные изотопные сдвиги. Например, обнаружено смещение  $\delta D$ - $\delta^{18}O$  относительно мировой метеорной линии – означает ли это испарительное фракционирование в неглубоких резервуарах или же добавление магматической воды? **Хотелось бы более четкого ответа, тем более что в заключении главы 3 автор формулирует защищаемое положение о прямой связи изотопного состава с магматическим компонентом.** Возможно, стоило усилить интерпретационный блок, сопоставив свои изотопные данные с известными диапазонами для вулканических вод, и связать изотопную геохимию с конкретными физико-геологическими моделями (например, глубиной магматического очага, скоростью циркуляции и пр.).

8. При описании поведения элементов РЗЭ в главе 3 не хватает сведений о расчёте аномалий по европию ( $Eu/Eu^*$ ) и церию ( $Ce/Ce^*$ ), нет количественных сопоставлений содержаний легких и тяжелых РЗЭ, а также расчёта маркеров геохимических процессов:  $La/Sm$ ,  $La/Nd$ ,  $Yb/Nd$ . Все рассуждения автора строятся только на графиках распределения РЗЭ. Также не хватает аргументации, почему при нормировке автор предпочитает использовать содержания РЗЭ в хондрите, а не сланце.

9. Не совсем понятно, какое отношение имеет вулкан Малый Семячик как объект исследования к географически обозначенному региону Курильских островов.

10. Несмотря на отмеченную новизну выявления предвестников извержения по химическому составу вод, хотелось бы видеть более критичный анализ этой темы. Автор утверждает наличие связи всплесков  $SO_4/Cl$  и  $\delta^{18}O$  с активизацией вулкана Эбеко, что подкрепляется данными 2016 г. Однако в литературе известны случаи, когда подобные



параметры менялись **после** извержения (т.е. являлись ретроспективными индикаторами, а не предвестниками). Например, для вулкана Kycatsu-Shirane (Япония) отмечено изменение химии озера уже после фреатического взрыва, а не до него. Автору следовало бы обсудить вероятность ложных срабатываний: всегда ли рост  $SO_4/Cl$  предшествует событию, или иногда может быть следствием уже произошедшей внутрикратерной разгрузки тепла? Тем более, в приведенных данных наблюдается, что реакция химического состава на извержения может происходить с разным лагом (иногда сразу, иногда через значительное время). В будущем стоило бы собрать больше примеров и статистически оценить надежность такого индикатора. Пока же следует делать вывод осторожно: да, для Эбеко корреляция показана убедительно, но для прогноза извержений на других вулканах одного соотношения  $SO_4/Cl$  может быть недостаточно и его лучше применять в комплексе с другими методами мониторинга (сейсмологией, геофизикой, визуальными наблюдениями и т.п.).

Отмеченные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы Калачевой Е.Г., а напротив, указывают направления, в которых автор может **укрепить и развить** результаты. Критические комментарии касаются главным образом оформления и некоторой глубины обсуждения, но не затрагивают основного содержания и выводов.

Диссертация Калачёвой Елены Геннадьевны «Ультракислые сульфатно-хлоридные воды вулcano-гидротермальных систем Курильских островов» является законченной научно-квалификационной работой, представляет собой актуальное научное исследование, характеризуется научной новизной, теоретической и практической значимостью. Она может быть рассмотрена в качестве крупного научного обобщения по изотопно-химическим особенностям ультракислых термальных источников вулканических областей. Полученные автором данные существенно дополняют современную науку о вулканических гидротермальных системах. Мировое научное сообщество уже признало результаты Е.Г. Калачевой: ключевые выводы опубликованы в высокорейтинговых журналах (Journal of Volcanology and Geothermal Research, Journal of Volcanology and Seismology и др.), в том числе в соавторстве с зарубежными коллегами. Это подтверждает, что работа соответствует актуальному уровню исследований, а полученные результаты оригинальны и конкурентоспособны на международной арене.

Диссертация отвечает критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ N 842 от 24 сентября 2013 г с изменениями и дополнениями, а её автор Калачёва Елена Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности

1.6.4. Минералогия, Кристаллография. Геохимия, геохимические методы полезных ископаемых.

Отзыв заслушан и единогласно утверждён на расширенном заседании лаборатории геохимии гипергенных процессов Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения Российской академии наук (протокол №1 от 14.04.2025 г.).

**Сведение о ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Адрес: 690022, Российская Федерация, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159.

Телефон: +7 (4232) 231-87-50

E-mail: [director@fegi.ru](mailto:director@fegi.ru), [office@fegi.ru](mailto:office@fegi.ru)

Сайт: <http://www.fegi.ru>

**Сведения о составителях отзыва:**

Харитоновна Наталья Александровна, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории геохимии гипергенных процессов Дальневосточного геологического института ДВО РАН. E-mail: [tchenat@mail.ru](mailto:tchenat@mail.ru)

Я, Харитоновна Наталья Александровна, подтверждаю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета, их дальнейшую обработку и передачу в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

 Н.А. Харитоновна



Брагин Иван Валерьевич, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории геохимии гипергенных процессов Дальневосточного геологического института ДВО РАН. E-mail: [bragin\\_ivan@mail.ru](mailto:bragin_ivan@mail.ru)

Я, Брагин Иван Валерьевич, подтверждаю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета, их дальнейшую обработку и передачу в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

 И.В. Брагин

