

УДК 624.131.43

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-2-87-93

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ АНДЕЗИБАЗАЛЬТОВ В УСЛОВИЯХ МОДЕЛИРУЕМОГО СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Илья Евгеньевич Большаков¹, Мария Александровна Никулина²,
Андрей Юрьевич Бычков³, Андрей Борисович Ермолинский⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия; bolshakov.ilya.210@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; mariya.nikulina.2002@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; andrewbychkov@rambler.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; andrermolinskiy@mail.ru

Аннотация. Проведено экспериментальное сернокислотное выщелачивание образцов четвертичных андезибазальтов в условиях закрытой системы под воздействием раствора серной кислоты. Произведена качественная и количественная оценка влияния сернокислотного выщелачивания на состав и свойства андезибазальтов на первых этапах опализации. Выявлен механизм образования трещин в андезибазальте за счет неравномерного расширения вкрапленников и основной массы в процессе выщелачивания.

Ключевые слова: опализация, сернокислотное выщелачивание, андезибазальты, моделирование, термальные поля, гидротермальные изменения

Для цитирования: Большаков И.Е., Никулина М.А., Бычков А.Ю., Ермолинский А.Б. Изменение состава, строения и свойств андезибазальтов в условиях моделируемого сернокислотного выщелачивания // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 2. С. 87–93.

CHANGES IN THE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF ANDESITE-BASALT UNDER CONDITIONS OF SIMULATED SULFURIC ACID LEACHING

Ilya E. Bolshakov¹, Mariya A. Nikulina², Andrey Yu. Bychkov³, Andrey B. Ermolinsky⁴

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia; bolshakov.ilya.210@yandex.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; mariya.nikulina.2002@mail.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; andrewbychkov@rambler.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; andrermolinskiy@mail.ru

Abstract. Experimental sulfuric acid leaching of quaternary andesibasalt samples under closed system conditions under the influence of a concentrated sulfuric acid solution was carried out. A qualitative and quantitative assessment of the effect of sulfuric acid leaching on the composition and properties of andesibasalts at the first stages of opalization was carried out. The mechanism of crack formation in andesibasalts has been revealed due to the uneven expansion of the inclusions and the bulk during the leaching process. A comparison of the natural process of sulfuric acid leaching with laboratory leaching has been made.

Keywords: opalization, sulfuric acid leaching, andesibasalts, modeling, thermal fields, hydrothermal changes

For citation: Bolshakov I.E., Nikulina M.A., Bychkov A.Yu., Ermolinsky A.B. Changes in the composition, structure and properties of andesite-basalt under conditions of simulated sulfuric acid leaching. *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 2: 87–93. (In Russ.).

Введение. В районах активного вулканизма, в специфических местах, где на поверхность выходят агрессивные термальные подземные воды, протекают активные метасоматические процессы преобразования исходных вулканогенных пород. Ход этих преобразований во многом контролируется составом подземных вод, но чаще всего в приповерхностных горизонтах развиваются процессы аргиллизации и опализации [Фролова и др., 2011]. Одно из самых емких определений аргиллизации было дано еще Ф.Ю. Левинсон-Лессингом в его петрографическом словаре: «Аргиллизация — превращение

лав и других пород в глины» [Левинсон-Лессинг, 1963]. Аргиллизация в основном происходит под воздействием от среднекислых до слабощелочных термальных вод ($4 < \text{pH} < 8,5$) [Большаков и др., 2023].

В то же время под воздействием сильнокислых и ультракислых ($1,4 < \text{pH} < 4$) термальных вод на термальных полях протекает процесс опализации, в результате которого исходные вулканогенные породы выщелачиваются и превращаются в породу, практически полностью сложенную опалом. Ультракислые термальные воды образуются в результате окисления H_2S до H_2SO_4 в приповерхностных условиях на



Рис. 1. Южно-Камбальное Центральное термальное поле со схематически нанесенной границей активной части

термальных полях, из-за чего толщи опалитов редко имеют мощность, превышающую первые десятки метров. Таким образом основой опализации с химической точки зрения является процесс сернокислотного выщелачивания. В то же время, кислотное выщелачивание может протекать и за пределами термальных полей, например в поверхностных водах ручьев, берущих начало на термальных полях [Ладыгин и др., 2014]. Процесс опализации неплохо изучен с точки зрения минеральных преобразований [Набоко, 1963; Структура..., 1993; Zimbelman et. al., 2005], однако его влияние на свойства пород изучено слабо, хотя ряд исследователей и отмечает необходимость изучения опализированных зон вулканических построек как наиболее ослабленных участков, по которым происходит активация склоновых процессов.

Особая сложность изучения процесса опализации также обоснована тем фактом, что это весьма быстро протекающий процесс. Из-за этого на термальных полях широко распространены полностью преобразованные в опал породы, но крайне затруднителен отбор образцов начальных стадий преобразования [Большаков, 2021] и без изучения подобных образцов невозможно полноценное понимание самого механизма опализации.

В связи с этим, в рамках данной работы для более детального понимания последовательности протекания этого процесса в природе было проведено лабораторное моделирование сернокислотного выщелачивания на образцах неизменных андезибазальтов с порфировой структурой с Южно-Камбального Центрального термального поля (рис. 1), где это и происходит в природных условиях [Белоусов, 1976; Фролова, 2020].

Методика исследования. В 2022 г. в ходе полевых работ на Южно-Камбальном Центральном термальном поле (Южная Камчатка) были отобраны образцы неизменных андезибазальтов. Отбор производился западнее активного участка на небольшом удалении от активной части поля из трех

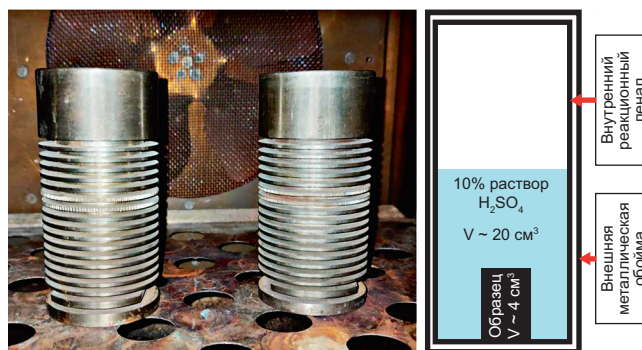


Рис. 2. Гидротермальные реакторы в шкафу-термостате и принципиальная схема экспериментальной установки

неглубоких выработок глубиной до 80 см. Участок отбора находился приблизительно в 50 м от прогретой части поля.

Для проведения эксперимента было подготовлено 20 цилиндров неизменных андезибазальтов диаметром 1,5 см, на 16 из которых было произведено воздействие серной кислоты. В процессе эксперимента образец загружался в специальный герметичный гидротермальный пенал (рис. 2), в который заливался 10 % раствор серной кислоты в объеме, пятикратно превышающем объем цилиндра. Затем эти реакторы помещались в шкаф-термостат при температурах 20, 50, 100 и 170 °C на сроки в 1, 3, 7 и 14 суток. Таким образом были получены 16 цилиндров различной степени опализованности (рис. 3) и 4 цилиндра неизменных андезибазальтов. Для всех подготовленных проб до начала эксперимента и по его завершении были произведены измерения всех стандартных показателей свойств, а также произведено томографическое исследование каждого образца до и после «кипячения».

Для того, чтобы нивелировать недостатки экспериментов в закрытой системе, при помощи прибора «Эксперт-001» и электрода «ЭСК-10601/7» были измерены водородные показатели исходного раствора серной кислоты и всех образованных в результате протекания реакции растворов. Эти измерения с учетом известных объемов образца и раствора в реакции позволили определить количество прореагировавшей серной кислоты.

Для всех проб были определены следующие показатели физических и физико-механических свойств грунтов: плотность воздушно-сухого грунта (ρ), скорость распространения продольных (V_p) волн в воздушно-сухом состоянии, магнитная восприимчивость (χ_{cp}), рассчитаны прочность на одноосное сжатие в воздушно-сухом состоянии (R_c) и открытая пористость (n_o , %). Все определения проводились по стандартным методикам [Фролова, 2015]. Параллельно с определением свойств были изучены особенности пустотного пространства с использованием микротомографа Yamato TDM-1000, все образцы описаны в шлифах с помощью оптического микроскопа «Olympus BX-41», определен минераль-

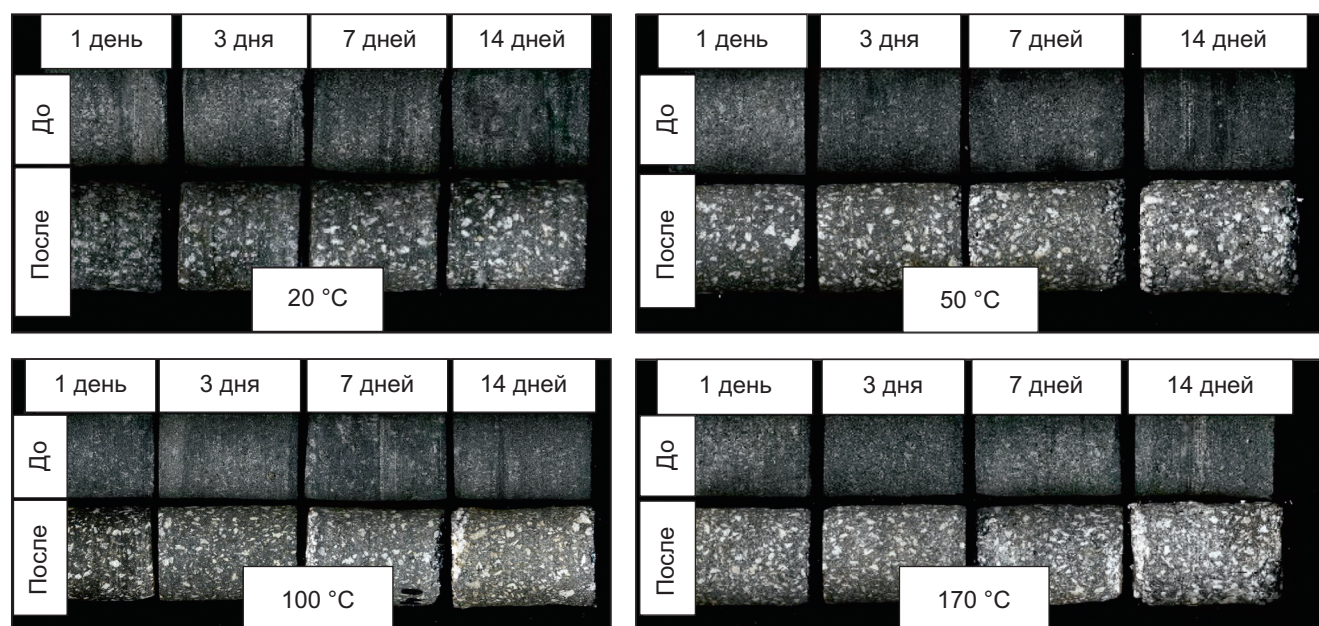


Рис. 3. Общий вид андезибазальтов Южно-Камбального Центрального термального поля до и после взаимодействия с раствором серной кислоты

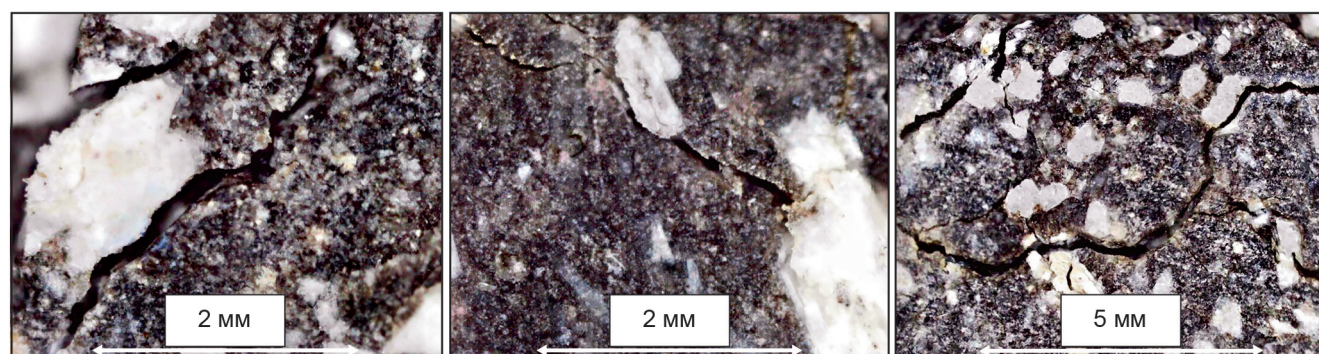


Рис. 4. Трещины, развивающиеся по границам вкрапленников и основной массы, в образце экспериментально опализированного андезибазальта (обработка при 170 °C в течении 14 суток)

ный состав посредством рентгенодифракционного анализа (прибор Ultima-IV). Микрофотографии образцов, подвергшихся сернокислотному выщелачиванию, были получены при помощи цифрового микроскопа Levenhuk DTX 90.

Петрографическая характеристика. Образцы неизмененных андезибазальтов имеют темно-серый цвет, порфировую структуру и массивную текстуру. Вкрапленники представлены плагиоклазами, пироксенами и калиевыми полевыми шпатами. Размеры вкрапленников плагиоклаза варьируются в пределах от 0,5 мм до 2 мм, а их содержание приближается к 30 % от общего объема породы. У крупных вкрапленников плагиоклазов достаточно отчетливо заметна неоднородность состава в центральной и периферийных частях. Так, центральные части представлены более основным битовнитом, а периферийные — лабрадором. В меньшем количестве представлены пироксены, имеющие размер от 0,5 мм до 1 мм, содержание которых приблизительно равно 5–6 %. Содержание калиевого полевого шпата не превышает 1–2 %.

Из рис. 3. отчетливо видно, что по мере увеличения температуры и длительности обработки облик пород заметно меняется. Более контрастными становятся минералы-вкрапленники, которые по мере увеличения интенсивности выщелачивания окрашиваются белым за счет минеральных преобразований внутри кристаллов. Вслед за вкрапленниками, хотя и заметно менее интенсивно, светлеет и основная масса породы.

Одним из наиболее значимых макроскопически заметных эффектов, наблюдаемых в образцах, подвергшихся сернокислотному выщелачиванию, является неравномерное изменение и сопутствующее ему увеличение объемов основной массы породы и минералов-вкрапленников, что приводит к весьма интенсивному растрескиванию породы, зачастую происходящему по границе вкрапленника и основной массы (рис. 4). При этом увеличение объемов самых крупных вкрапленников было заметно даже невооруженным взглядом по появлению положительного рельефа у этих вкрапленников после взаимодействия с раствором серной кислоты на

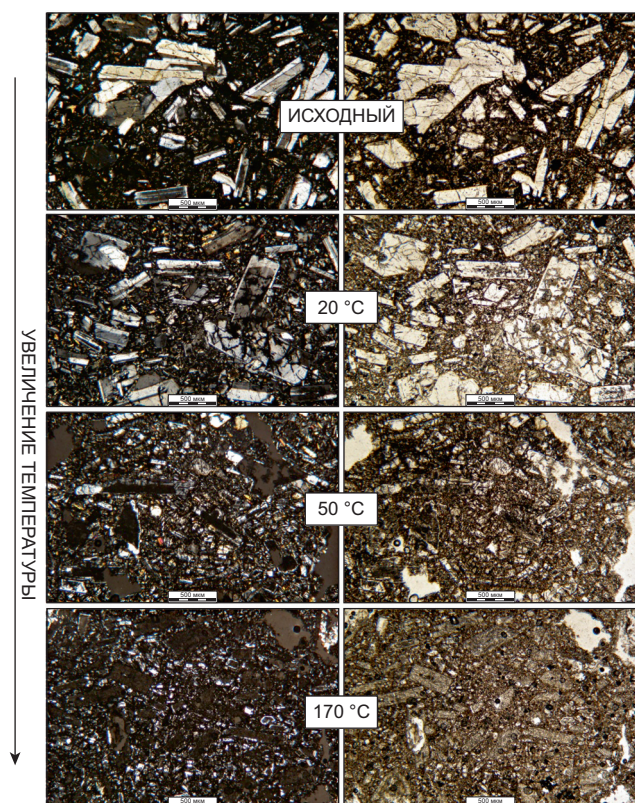


Рис. 5. Образцы андезибазальтов, в различной степени подверженных сернокислотному выщелачиванию, под микроскопом в одном (справа) и двух (слева) николях

абсолютно полированных гладких торцах и весьма ровных боковых поверхностях цилиндров.

Для более детального понимания последовательности и результатов минералогических преобразований в процессе экспериментальной опализации была подготовлена серия шлифов (рис. 5) из образца неизмененного андезибазальта, а также образцов, подвергшихся обработке при 20, 50 и 170 °C. При этом шлифы были изготовлены из образцов в форме пластин, которые были подвергнуты абсолютно идентичной цилиндрам обработке при соответствующих температурах в течение 9 дней.

Исходя из информации, полученной при помощи изучения шлифов в проходящем свете, можно утверждать, что механизм сернокислотного выщелачивания, протекающий в описываемых образцах, практически полностью идентичен механизму опализации, наблюдаемому на реальных термальных полях, характеризующихся разгрузкой ультракислых термальных вод (при температуре 90–120 °C и pH ~1,4–4,0). Так, на начальных стадиях сернокислотному выщелачиванию оказываются подвержены центральные части крупных вкрапленников и вулканическое стекло основной массы, а далее опализация развивается по периферийным частям крупных вкрапленников и микролитам, которые имеют более кислый состав.

Дополнительно необходимо отметить, что в связи с ограниченностью времени воздействия и объема взаимодействующего раствора (ввиду протекания

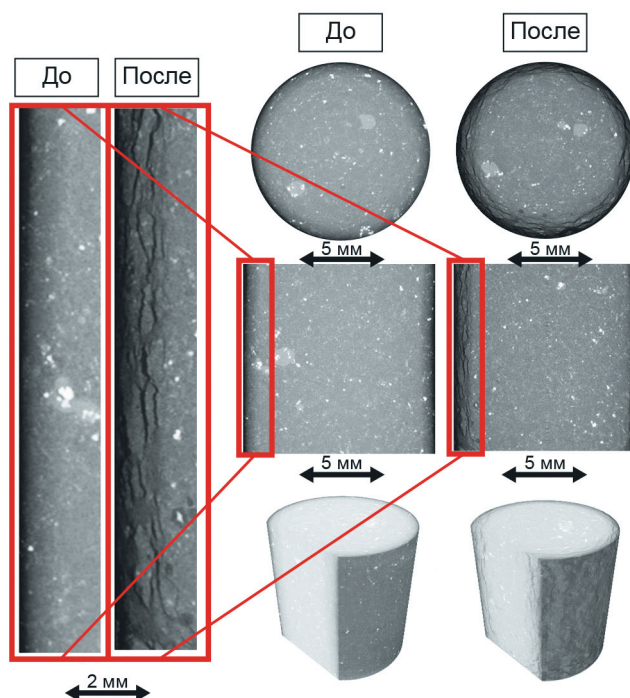


Рис. 6. Томограммы образца андезибазальта, подвергнутого кислотному выщелачиванию при температуре 50 °C в течение 14 суток

эксперимента в закрытой системе) опализация развивается не равномерно по всему объему образца, а согласно основным принципам диффузионного взаимодействия твердых веществ и жидкостей, в периферийной части изменения гораздо значительнее, чем внутри образцов. Так, шлифы, приведенные на рис. 5, были подготовлены именно из периферийных частей опализированных пластин. Для оценки темпов продвижения диффузионного слоя к центральным частям образцов, а также для определения влияния эксперимента на строение образцов был применен метод компьютерной томографии. Все образцы были сняты до и после воздействия раствора серной кислоты, что позволило оценить, в каком объеме образцы подвержены опализации. Так, на рис. 6 представлены результаты съемки образца, взаимодействовавшего с раствором серной кислоты в течение 14 суток при температуре 50°.

Из приведенных на рис. 6 данных отчетливо видно, что в результате проведенного эксперимента строение образца существенно изменилось. Наибольшие изменения ожидаемо коснулись поверхностной части образцов, формирующей в процессе реакции диффузионный слой. В максимально измененных образцах отчетливо дифференцируемая толщина этого слоя достигает 2–2,5 мм, то есть объем значительно измененного диффузионного слоя может достигать приблизительно 40 % от объема образца. Однако, как будет видно далее, изменения, вероятно, затрагивают и центральную часть породы, но в менее значительных масштабах, что приводит к радикальному снижению прочностных и деформационных свойств андезибазальтов. Вероятно, весьма значительный вклад в протекание реакции

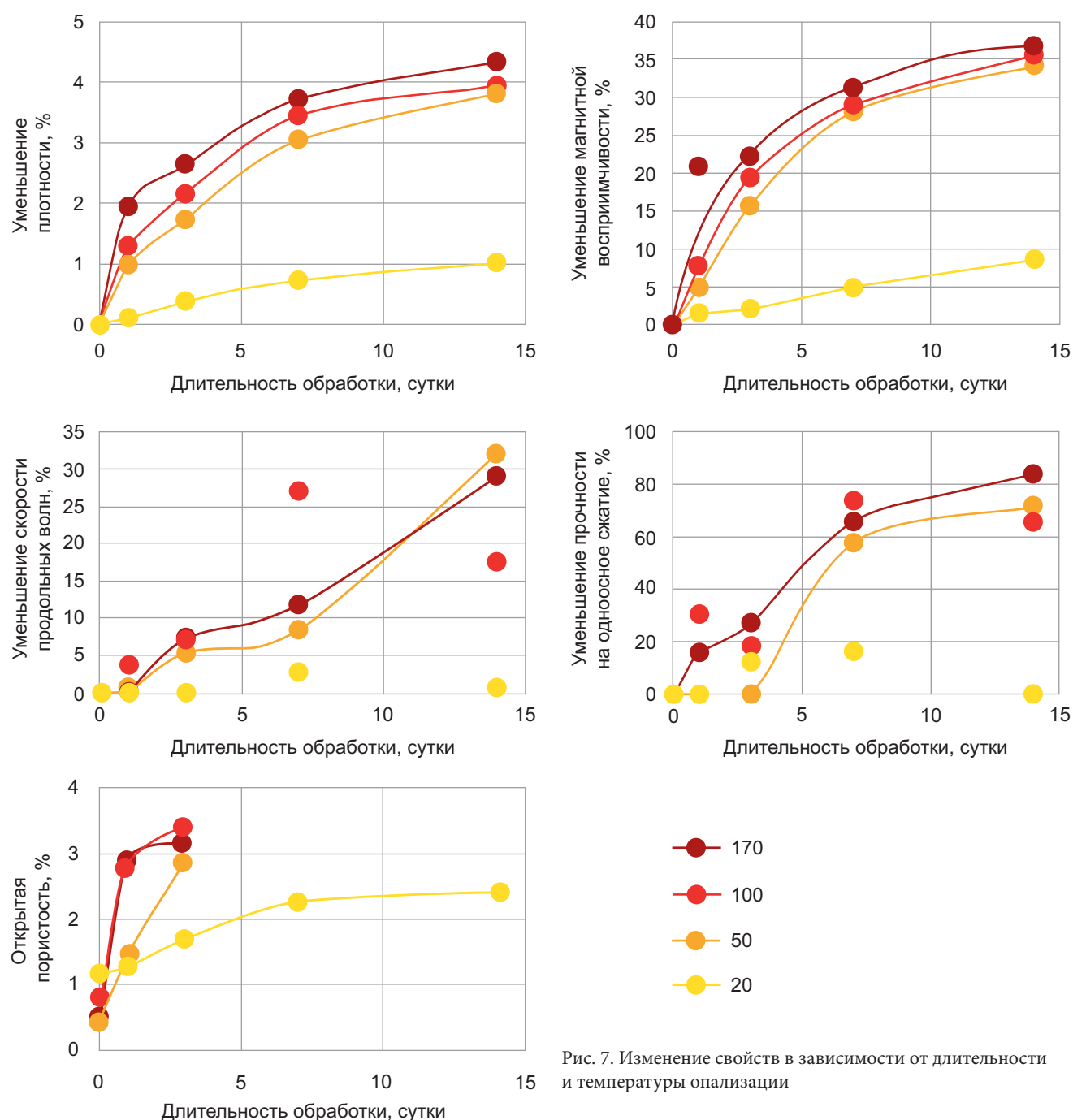


Рис. 7. Изменение свойств в зависимости от длительности и температуры опализации

вносит растрескивание образцов из-за их неоднородного состава и различных механизмов реакций отдельных частей породы, что было описано ранее. За счет этого растрескивания значительно упрощается миграция растворов, опализирующих породу, что в свою очередь вызывает дальнейшее развитие трещиноватости, из-за чего диффузию в таких образцах невозможно описать классическими термодинамическими уравнениями.

Изменения физических и физико-механических свойств. Помимо данных об изменении строения, был получен и ряд показателей, демонстрирующих процесс изменения свойств образцов по мере протекания процесса опализации (рис. 7). Так, для всех образцов до и после воздействия раствора кислоты определялся набор показателей свойств,

уже описанных ранее. Закономерным образом единственным показателем, который для всех цилиндров определялся только один раз, была прочность на одноосное сжатие. Однако 4 контрольные образца, которые не подвергались экспериментальной опализации, были разрушены в неизменном виде и показали достаточно близкие значения. Таким образом, для всех остальных образцов это значение было принято за исходную величину прочности на одноосное сжатие.

Из приведенных на рис. 7 графиков отчетливо видно, что изменения свойств пород хорошо коррелируют с длительностью обработки. Наиболее отчетливые зависимости были получены для показателей снижения плотности и снижения магнитной восприимчивости, измеряющихся в процентах и определя-

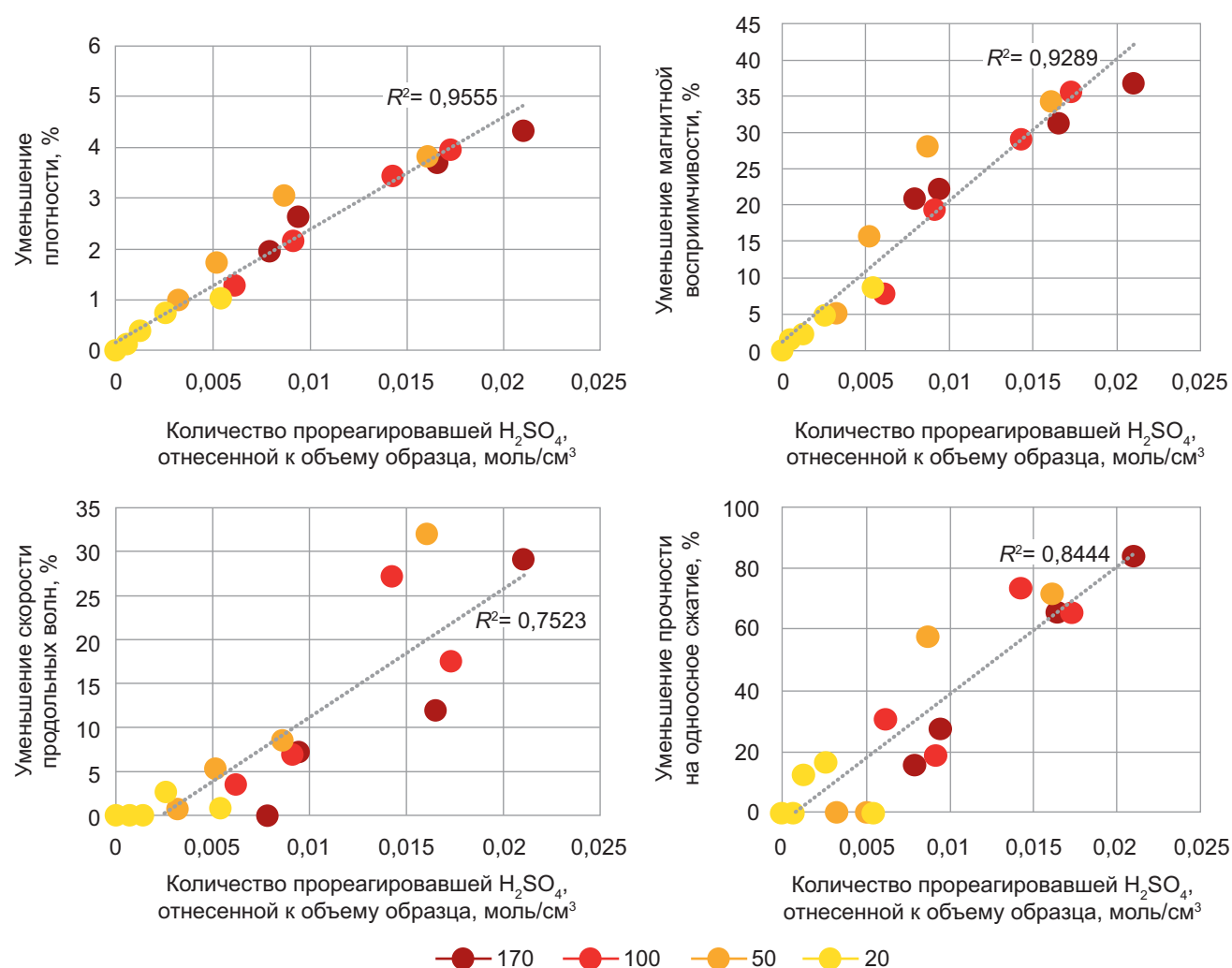


Рис. 8. Изменение свойств андезибазальтов в зависимости от количества прореагировавшей H_2SO_4 отнесенной к объему образца

емых как отношение разницы показателя до и после реакции к изначальной величине (например, относительное уменьшение плотности = $((\rho_{\text{неизм}} - \rho_{\text{изм}}) / \rho_{\text{неизм}}) \cdot 100\%$).

Из этих графиков видно, что скорость изменения свойств снижается со временем, что связано в основном с ростом диффузного слоя, замедляющего протекание реакции. С другой стороны, отчетливо видно, что скорость изменения свойств зависит от температуры. Например, за одинаковый промежуток времени при температуре 20°C величина снижения плотности меньше приблизительно в 3,5 раза, чем при температуре 50°C . В то же время разница для температурных ветвей 50°C , 100°C и 170°C не столь велика, что можно объяснить нелинейной зависимостью скорости химической реакции от температуры, описанной в уравнении Аррениуса. Уменьшение скорости продольных волн и уменьшение прочности на одноосное сжатие, которые были рассчитаны аналогичным образом, носят несколько более хаотичный характер, особенно в области наибольших изменений. Вероятнее всего, это связано с тем, что, в отличие от двух предыдущих показателей, эти свойства в значительно меньшей степени контролируются

закономерными химическими преобразованиями, а гораздо больше зависят от изменений в строении образцов. Как было показано ранее, на наиболее высоких стадиях преобразования в образцах начинают появляться системы трещин, вызванные неоднородным строением породы и особенностями процесса опализации крупных вкрапленников. В связи с этим изменение показателей скорости упругих волн и прочности на одноосное сжатие в зависимости от времени обработки не образует достаточно правильной закономерности, однако в общих чертах угадывается схожий с первыми двумя графиками тренд. Вероятно, аналогичным образом изменяется и величина открытой пористости, определенная через плотность в водонасыщенном состоянии. Такой вывод можно сделать исходя из тренда изменения двадцатиградусной кривой и первых трех точек для остальных кривых. К сожалению, из-за частичного разрушения образцов, не нанесенных на график, по углам торцов не удалось достоверно определить величину их открытой пористости.

С учетом данных о количестве прореагировавшей серной кислоты был составлен ряд графиков, отражающих зависимость изменения свойств образцов

от количества прореагировавшей кислоты (рис. 8). Из них отчетливо видно, что на наблюдаемом участке изменения присутствует прямая корреляция изменения физических, физико-механических и магнитных свойств с количеством прореагировавшей кислоты.

Снижение плотности и магнитной восприимчивости демонстрирует весьма закономерную взаимосвязь, как и в зависимости от длительности обработки, так и от количества прореагировавшей серной кислоты, отнесенной к объему образца, что, вероятно, объясняется в основном прямой химической природой изменения этих показателей при изменении минерального состава. Коэффициенты детерминации на наблюдаемом участке для выявленной линейной зависимости составляют 0,96 и 0,93 для снижения плотности и снижения магнитной восприимчивости, соответственно. В то же время графики снижения прочности на одноосное сжатие и скорости продольных волн имеют несколько больший разброс (коэффициент детерминации равен 0,75 и 0,84 для снижения скоростей продольных волн и прочности на одноосное сжатие, соответственно), что объясняется лишь косвенной зависимостью физико-механических свойств от изменений в химическом и минеральном составе. Гораздо большее влияние на физико-механические свойства оказывает индуцирующаяся в результате минеральных преобразований трещиноватость, которая поначалу развивается в диффузном слое, однако впоследствии затрагивает центральные части испытываемых цилиндров.

Заключение. В результате данного исследования была успешно опробована методика моделирования природного процесса опализации в лабораторных условиях. Общие тенденции изменения свойств

в результате воздействия процесса сернокислотного выщелачивания в лаборатории совпадают с аналогичными для образцов, измененных в природе. Данный эксперимент позволил более детально оценить изменения, происходящие в андезибазальтах на начальных стадиях воздействия сернокислотного выщелачивания. С увеличением степени изменения происходит образование новых минералов, уменьшение количества рудных компонентов, развитие пустотности, появление значительных количеств аморфного вещества на конечных стадиях. Изменение свойств в условиях лабораторного эксперимента коррелирует со временем обработки и с количеством прореагировавшей кислоты. На начальных стадиях сернокислотного выщелачивания зависимость уменьшения соответствующих характеристик от длительности эксперимента носит логарифмический характер, от количества прореагировавшей кислоты — практически линейный. Под действием растворов серной кислоты в условиях лабораторного эксперимента андезибазальты с порфировой структурой претерпевают интенсивное растрескивание, вызванное неоднородным увеличением объема отдельных компонентов породы. Моделирование процесса сернокислотного выщелачивания в лабораторных условиях позволяет получить ряд показателей, описывающих скорость изменения свойств пород в процессе опализации в природных условиях.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН «Геохимия продуктов современной вулканической и поствулканической деятельности» (FWME-2024-0013 под руководством А.А. Нуждаева), утвержденного Минобрнауки России (тема № 124080600037-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белоусов В.И. Геологическое строение и гидрогеологические особенности Паужетской гидротермальной системы / В.И. Белоусов, В.М. Сугробов, Н.Г. Сугрובה // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ, 1976. С. 23–58.

Большаков И.Е. Закономерности изменения состава и физико-механических свойств андезитов Восточно-Паужетского термального поля под действием аргиллизации (Южная Камчатка) / И.Е. Большаков, Ю.В. Фролова, С.Н. Рычагов, М.С. Чернов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 5. С. 46–57.

Большаков И.Е. Изменение состава и свойств вулканических пород на Верхнем термальном поле вулкана Бурлящий (Большой Семячик, п-ов Камчатка) // Инженерная геология. 2021. № 3. С. 40–51.

Ладыгин В.М. Преобразование эффузивных пород под действием кислотного выщелачивания поверхностными термальными водами (геотермальная система Баранского, о-в Итуруп) // Вулканология и сейсмология. 2014. № 1. С. 20–37.

Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрографический словарь / Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, Э.А. Струве. М.: ГНТИ лит. геологии и по охране недр, 1963. 448 с.

Набоко С.И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.

Структура гидротермальной системы / С.Н. Рычагов, Н.С. Жатнуев, А.Д. Коробов и др. М.: Наука, 1993. 298 с.

Фролова Ю.В. Инженерно-геологические аспекты изменения вулканических пород в зоне кислотного выщелачивания Южно-Камбальных термальных полей (Южная Камчатка) // Инженерная геология. 2020. Т. XV. № 1. С. 36–51.

Фролова Ю.В. Инженерно-геологические особенности гидротермально-метасоматических пород Камчатки и Курильских островов // Инженерная геология. 2011. № 1. С. 48–64.

Фролова Ю.В. Скальные грунты и методы их лабораторного изучения: учебное пособие. М.: Книжный дом Университет, 2015. 220 с.

Zimbelman D.R., Rye R.O., Breit G.N. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes // Chemical Geology. 2005. 215(1). P. 37–60.

Статья поступила в редакцию 18.10.2024,
одобрена после рецензирования 30.10.2024,
принята к публикации 23.05.2025