

//Критерии оценки нефтегазоносности ниже промышленно освоенных глубин и определение приоритетных направлений геологоразведочных работ. – Пермь, 2000. – С.92-93.

11. Тюрин А.М. Выделение малоамплитудных тектонических нарушений в пределах Оренбургского вала //Геология и эксплуатация нефтяных и газонефтяных месторождений Оренбургской области. – Оренбург, 2001. – С.90-94.

12. Тюрин А.М. Некоторые особенности проявления линейных мобильных зон на нефтегазоперспективных площадях юго-востока Русской плиты (на примере копанско-бердянского участка) //Первые научные чтения Ю.П. Булашевича. Ядерная геофизика. Геофизические исследования литосферы. Геотермия. – Екатеринбург, 2001. – С.82-84.

13. Тюрин А.М. Мифы гравиразведки //Недра Поволжья и Прикаспия. – 2002. – Вып.29. – С.68-73.

14. Тюрин А.М., Гореликов В.И. Прогноз условий залегания докаменноугольных отложений Соль-Илецкого свода по данным сейсморазведки МОГТ //Недра Поволжья и Прикаспия. – 2000. – Вып.20. – С.30-35.

УДК 549.623.9 (470.4)

## АЛЛОФАН В ГЛИНОЗЕМНЫХ ПОРОДАХ ПОВОЛЖЬЯ

© 2012 г. В.Ф. Салтыков  
Саратовский госуниверситет

*Результаты предшествующих исследований.* Аллофаны как водные алюмосиликаты являются постоянной составной частью хемогенных аллитов различного происхождения, в которых играют породообразующую роль. Помимо известных скоплений аллофан-гиббситовых пород [5, 12, 14], следует указать на гнезда и прожилки аллофана в зоне изменения гранодиоритов [13], среди измененных медно-колчеданных руд [9] и на границе между первичным нефелином и новообразованным галлуазитом [15]. А.А. Озол и соавторы [10] выделили землистые массы аллофана среди озерных глин. В работе Ф.В. Чухрова с коллегами [18] изложена история его изучения, показано значение химических реакций при образовании и условиях осаждения компонентов при различных величинах рН. Они указали на вариации отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и считали, что минерал является не смесью, а химическим соединением, в котором содержание  $\text{H}_2\text{O}^+$  изменяется от 12,12 до 14,60 %, а  $\text{H}_2\text{O}^-$  – от 20,72 до 25,60 %, при этом вода выделяется непрерывно в пределах 110-

160 ° (до 300 °С). В последующих статьях других авторов приводятся подобные химические анализы. Все исследователи описывали следующие физические свойства: раковистый излом; стеклянный, жирный или матовый блеск; цвет изменяется от белого (фарфоровидного) до желтого, серого или даже черного в зависимости от количества примесей; твердость составляет порядка 2,2, а плотность – 2,3 г/см<sup>3</sup>. Аллофан является изотропным, хотя отмечаются широкие рентгеновские пики в диапазоне 3,3-3,7 Å. Показатели преломления варьируют в широких пределах от 1,470 до 1,572, на основании чего предполагается его переход в галлуазит. В электронном микроскопе наблюдаются неправильные, угловатые или овальные зерна, часто соединенные в почковидные агрегаты.

Тем не менее до настоящего времени остаются не до конца понятными состав и структура аллофана и его переход к галлуазиту. Первые работы в этом отношении выполнены З.Я. Берестовой с коллегами [1-3], Е.И. Парфёновой и Е.А. Яримовой [11], ко-

торые экспериментально показали, что из пересыщенных растворов алюминия и кремния осаждаются шарообразные коллоидные частицы диаметром до 0,1 микрона, при этом скорость формирования Al – Si гелей определяется скоростью диффузии соответствующих ионов. Соотношение компонентов возрастает с увеличением концентрации кремнезема в растворе. Однако наибольшее значение имеют работы английских и японских исследователей, изучавших аллофаны, возникшие при выветривании вулканических пеплов, туфов и почв.

Прежде всего следует отметить работы Ф.В. Чухрова [16, 17]. Основываясь на материалах симпозиума (1969 г.), он приводил следующее определение аллофанов: "Это члены серии природных минералов, представляющих водные силикаты алюминия широко варьирующего химического состава с ближним порядком, связями Si – O – Al, дающие кривые нагревания с низкотемпературным эндотермическим прогибом и высокотемпературным экзотермическим пиком без промежуточного эндотермического прогиба" [16, с. 53]. Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяется от 0,9:1,0 до 1,9:1,0. В другой работе этот исследователь выделяет две группы: 1) с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$ , минерал рентгеноаморфен, по ИКС близок к андалузитам, Al находится как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации; по данным П.К. Клуса с соавторами [19], структурная схема основана на существовании тетраэдрической сетки  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]^-$  с оболочками катионов  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  или  $\text{Al}_n(\text{OH})_m^{(3n-m)^+}$  вокруг тетраэдров; 2) с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$ , для которых характерны рентген, ДТА и ИКС, близкие к галлуазиту со слабой упорядоченностью, но отмечаются и рентгеноаморфные разновидности. Кроме того, в 1969 г. обнаружен имоголит  $(\text{Al}_8\text{O}_4\text{OH}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{OH}_4)$ , образующий нитевидные индивиды. Он отличен от аллофана и галлуазита, хотя различия провести трудно, особенно от первого.

В связи с тем, что после статьи Ф.В. Чухрова [16] в русской литературе приводили

только фактические данные по аллофанам без рассмотрения его структуры и состава, целесообразно дать краткий обзор результатов исследований по аллофанам и имоголитам с использованием различных аналитических методов.

В работе П.Д.Г. Кредвика с коллегами [20] предложена структура имоголита. В ее основе лежат гиббситоподобные ленты из соединенных ребрами октаэдров вокруг атомов Al. С одной стороны к октаэдрической ленте примыкают тетраэдры с тремя вершинами вокруг атомов Si, четвертая свободная вершина занята группами OH. Состав тетраэдров отвечает  $\text{SiO}_3\text{OH}$ . Различия в величинах ребер тетраэдров и октаэдров являются причиной скручивания структуры имоголита в цилиндрические трубки с периодом повторяемости вдоль оси трубки "b" 8,4 Å и диаметром 20 Å. Согласно модели состав отвечает  $(\text{OH})_3\text{AlO}_3\text{SiOH}$ . Она несколько отличается от цепочечной структуры с формулой  $(\text{Al}_8\text{O}_4\text{OH}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{OH}_4)$ , предложенной К. Вада и Н. Йоминага [32], хотя период повторяемости сохраняет свою величину. Расстояние между цепочками составляет 17,7 Å, нити имеют диаметр 100-300 Å. Плотность минерала в пленке 2,63-2,7 г/см<sup>3</sup>, но в тяжелых жидкостях снижается до 1,7-1,97 г/см<sup>3</sup>, поровое пространство доходит до 55 %. При температуре 200-250 °C выделяется вода; при 400 °C происходит разрушение структуры, имеющей параметры "a" 17,7, "b" 8,4 Å. Граница между имоголитом и аллофаном проводится по соотношению  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,1-1,2$ .

В ранней работе К. Вада [31] исследовал почвенный аллофан с Si:Al = 1:1, в котором предполагалась нитеподобная морфология, наблюдались скопления мелких игольчатых зерен, чем он и отличается от имоголита и галлуазита. Для этого аллофана предложена структура, состоящая из Si – O тетраэдров и Al – O – OH октаэдров, имеющих общие углы. При этом их количество одинаково. При переходе к минералу с соотношением Si:Al = 1-2 к каждой паре добавляется

еще одна октаэдрическая цепь. Параметры поперечного сечения элементарной ячейки варьируют от  $9,7 \times 5,6$  до  $10,0 \times 5,5 \text{ \AA}$  (при  $\text{Si}:\text{Al} = 1:1$ ) и от  $11,8 \times 8,9$  до  $14,6 \times 6,3 \text{ \AA}$  (при  $\text{Si}:\text{Al} = 1:2$ ). Они образуют конечные члены единого ряда  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Идеальная единица ячейки имеет параметры "*a*"  $7,4$  и "*b*"  $17,0 \text{ \AA}$ , которые могут меняться по мере раскristаллизации. Содержание воды достигает 20 молекул. Этот аллофан может трансформироваться в галлуазит, обладающий более высокой регулярностью расположения слоев вдоль оси "*c*".

Подобная морфология зерен подтверждена позднейшими исследованиями [24]. Ч. Эсваран [21] высказал сомнения в последовательности образования минералов в ряду аллофан – имоголит – галлуазит. Но М. Филдес и Г.Г. Кларидж [22] не сомневались в эволюции минералов в этом ряду, отмечая присутствие диффузных полос в области  $10 \text{ \AA}$  на рентгенограммах.

Й. Китагава [27-29] исследовал проблему воды в аллофане, единичные частицы которого имеют шаровидную форму диаметром  $55 \text{ \AA}$ . Она окружена монослоем адсорбированной воды. Образование микроагрегата сопровождается частичной дегидратацией, особенно заметной при температуре  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Содержание воды достигает 20 %. Две трети ее теряются при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , а оставшая часть – при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  с более медленной скоростью. Группы OH располагаются на поверхности частиц и в полостях размером  $23$  и  $12 \text{ \AA}$ . В статье [29] этот исследователь указал содержание адсорбированной воды, равное 23 %, а групп OH – порядка 14 %, предложил структурные формулы двух образцов аллофанов:  $\text{Si}_{1,38}(\text{Al}_{1,98}\text{Fe}_{0,02})\text{O}_{3,94}(\text{OH})_{3,46} \cdot 3,78\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}^+ = 10,6 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O}^- = 23,2 \%$ ),  $\text{Si}_{1,45}(\text{Al}_{1,98}\text{Fe}_{0,02})\text{O}_{3,95}(\text{OH})_{3,72} \cdot 3,80\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}^+ = 11,2 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O}^- = 23 \%$ ), отметил широкие рентгеновские пики в области  $3,5$  и  $2,3 \text{ \AA}$ .

Т. Хенми [23] показал, что по мере увеличения отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  возрастает

температура эндопика примерно на  $15\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$ , и подчеркнул, что на термическое поведение минерала влияют вариации химического состава. Он предполагал, что при высоких отношениях в аллофанах увеличивалась доля тетраэдрического алюминия.

В работе К. Окада с коллегами [30] предложена структурная модель аллофана, которая состоит из каолинитоподобных слоев с атомами Si в тетраэдрическом слое, частично замещенными атомами Al. В нем имеются катионные вакансии. Исследованы три образца состава  $(1\text{-}3) \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Исследователи считали, что отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , изменяемое в пределах 1-2, не может быть объяснено только замещением атома Si на атом Al. Вариации химического состава аллофана обусловлены модификацией каолинитовой структуры – появлением катионных рядов в октаэдрическом или тетраэдрическом слоях. При низких  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  допускается замещение Al на Si (до 30 %), при этом не предполагается присутствие вакантного ряда. Исследователи предложили схематические диаграммы аллофанов конечных членов ряда. Они полагали, что координационное число Al увеличивалось с уменьшением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Наконец, следует обратить внимание на роль кинетического фактора и концентраций органических кислот при образовании аллофанов. Ф.И. Чухров [16] отметил, что сфероидальные кристаллы аллофанов и галлуазитов формируются путем прямого синтеза из раствора в условиях достаточно высокой увлажненности климата, при этом процесс протекает быстро в ряду аллофан – галлуазит, т.е. первый минерал представляет собой протогаллуазитовую фазу. В работах [25, 26] исследовано значение почвенных кислот (особенно фульвокислот) и показана их замедляющая роль при образовании аллофанов в результате нарушения взаимодействия кремнекислоты с гидроксид-ионами.

Таким образом, в результате многочисленных исследований в течение 50-ти лет точная структура и состав аллофана остались

не до конца выясненными. Ясно, что этот минерал образуется в условиях высокой влажности климата и его состав варьирует при отношении  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  от 1 до 2, причем наблюдается переход в гидратированный галлуазит. Хотя он является рентгеноаморфным, в нем намечается некоторый порядок в расположении тетраэдрического и октаэдрического слоев с меняющейся повторяемостью в структуре, которая подобна (или близка) каолинитовой. Поэтому нередко наблюдаются широкие гало в области 3,3-3,7 Å. Для минерала характерно непрерывное выделение молекул воды до температуры 200-250 °С, дальнейшее нагревание приводит к разрушению групп ОН. Для минерала свойственно появление экзоэффекта при 900-1000 °С.

*Фактические материалы по аллофанам Поволжья.* Рассматриваемый минерал распространен повсеместно в глиноземных породах, составляя до 40 % объема [12]. Однако в пределах рудного тела он развит неравномерно: в его нижней половине концентрации не превышают 30 %, а в верхах достигают 50 %. Кроме того, если в основной массе залежи он рассеян и образует трудно различимые агрегаты с гиббситом, то иногда наблюдаются гнездовидные скопления желтоватого и хрупкого аллофана, в которых содержания других минералов сильно варьируют. Несмотря на неоднократные попытки, отобрать мономинеральную фракцию не удалось. В табл. 1 приведены химические анализы образцов под одним номером, отличающиеся как содержанием основных компонентов, так и различных примесей. Образцы отобраны в разные годы исследований из одних и тех же мест. Во всех изученных пробах постоянно присутствует галлуазит, концентрации которого изменяются от 1,5 до 56 %, что подтверждено оптическими наблюдениями. Это обстоятельство оказывает влияние на соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оно колеблется в пределах 0,8-2,2 и в целом возрастает по мере увеличения количества галлуазита, хотя от-

мечаются и отклонения, обусловленные присутствием гиббсита. Эти данные хорошо согласуются со сведениями Ф.В. Чухрова с коллегами [18], указавшими на подобный диапазон. Аналогичный характер присущ и соотношению форм  $\text{H}_2\text{O}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}^-$ , но в изученных образцах четко видна зависимость концентраций воды от количества галлуазита и реже гиббсита: чем они больше, тем выше содержания  $\text{H}_2\text{O}^+$  при снижении роли  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

В шлифах и иммерсионных препаратах видно, что аллофан является изотропным, стекловатым образованием с раковистым изломом. Наиболее обычны величины показателей преломления 1,460-1,490, но в ряде образцов наблюдается их увеличение до 1,530, что сближает аллофаны с галлуазитами. В образце 35/137 зафиксированы две модификации: одна является изотропной с показателем преломления 1,470-1,475, другая характеризуется более высокими величинами (1,475-1,500). В образце 53/3 наблюдается непосредственная раскristаллизация (до 50 %) аллофана с 1,475 до галлуазита с 1,520, а в образце 6/16 – от 1,490 до 1,530. В образце 35/126, сложенном на 95 % галлуазитом, отмечаются отдельные зерна с показателем преломления 1,470. В пределах Фроловской и Жигулёвской площадей в галлуазитах (с содержанием в образце до 95 %) не было доказано присутствие аллофана. Но в породах Пугачёвского и Чапаевского участков среди преобладающего галлуазита отмечается примесь аллофана, судя по присутствию широкого рефлекса 3,30 Å. Типовая дифрактограмма для образца Хб приведена на рис. 1. В других пробах также наблюдался подобный рефлекс.

В электронном микроскопе видно, что аллофан образует угловатые зерна (рис.2а), имеющие пористую ячеистую структуру (рис.2б). Любопытны снимки, выполненные Ю.В. Ваньшиным и Ф.А. Киреевым [4] в лаборатории ИГЕМ АН СССР (рис.3). На первом поле (а) показаны глобулы аллофана, частично раскristаллизованного до гал-

Химический и минеральный состав пород,  
обогащенных аллофаном (мас. %)

| Компоненты,<br>минералы                          | X6    | X6 <sub>1</sub> | 5/136 | 5/9 а | 35/104 | 35/110 | 6/1 в <sub>1</sub> | 6/2 в <sub>1</sub> | 6/2 в <sub>2</sub> | 56/7  |
|--|-------|-----------------|-------|-------|--------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                                 | 14,68 | 21,84           | 21,47 | 22,92 | 31,87  | 18,20  | 14,28              | 19,78              | 21,46              | 23,86 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 24,72 | 35,04           | 34,55 | 46,60 | 34,00  | 39,00  | 42,01              | 35,93              | 43,11              | 36,92 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 1,58  | 1,58            | 0,52  | –     | 6,50   | 0,75   | 2,79               | 0,58               | 1,01               | 0,09  |
| FeO  | –     | –               | –     | 0,40  | –      | –      | –                  | –                  | 0,21               | 0,29  |
| MnO  | сл    | 0,03            | сл.   | сл    | –      | сл     | 0,02               | 0,01               | 0,03               | –     |
| CaO  | 19,30 | 3,16            | 3,11  | 1,62  | 2,57   | 2,59   | 1,97               | 2,15               | 1,72               | 1,53  |
| MgO  | 0,09  | 0,10            | –     | 0,19  | 0,89   | –      | –                  | 0,10               | 0,21               | 0,80  |
| Na <sub>2</sub> O                                | 0,10  | 0,07            | 0,42  | 0,05  | сл.    | 0,07   | сл                 | сл                 | сл.                | –     |
| K <sub>2</sub> O                                 | сл    | сл              | 0,05  | сл    | сл.    | 0,07   | –                  | сл                 | сл.                | –     |
| SO <sub>3</sub>                                  | 1,31  | 1,74            | 2,54  | 0,49  | 0,23   | 0,55   | 0,26               | 0,10               | 0,30               | 0,43  |
| CO <sub>2</sub>                                  | 14,39 | 1,79            | 1,22  | 1,36  | 2,88   | 1,76   | 1,32               | 1,72               | 1,03               | 2,05  |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>                    | 12,51 | 17,61           | 17,26 | 21,30 | 14,85  | 20,11  | 21,04              | 18,68              | 17,08              | 17,18 |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>                    | 10,84 | 16,36           | 18,66 | 5,29  | 6,88   | 16,58  | 16,37              | 21,17              | 13,20              | 16,80 |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,4   | 1,5             | 1,5   | 1,1   | 2,2    | 1,1    | 0,8                | 1,3                | 1,1                | 1,5   |
| Сумма  | 99,4  | 99,3            | 99,8  | 100,2 | 100,7  | 99,7   | 100,1              | 100,2              | 99,4               | 99,9  |
| Аллофан  | 40,9  | 63,0            | 69,4  | 0,7   | 27,0   | 65,0   | 65,2               | 83,8               | 52,8               | 66,6  |
| Галлуазит  | 11,8  | 17,7            | 7,9   | 53,4  | 56,1   | 8,4    | 1,5                | 5,0                | 22,6               | 21,5  |
| Гиббсит  | 8,1   | 8,5             | 7,9   | 41,5  | 3,2    | 19,0   | 26,2               | 5,3                | 18,8               | 6,5   |
| Гетит  | 1,7   | 1,7             | 0,6   | –     | 7,2    | 0,8    | 3,1                | 0,6                | 1,1                | –     |
| Гипс   | 2,8   | 3,7             | 4,2   | 1,1   | 0,5    | 1,2    | 0,4                | 0,2                | 0,6                | 0,9   |
| Карбонаты  | 33,3  | 4,4             | 3,6   | 3,6   | 6,0    | 4,0    | 3,6                | 5,1                | 4,1                | 4,5   |
| Глинистые  | 1,4   | 1,0             | 6,4   | 0,7   | –      | 1,6    | –                  | –                  | –                  | –     |

Примечание: анализы выполнены в лаборатории Саратовского университета (аналитик И.П. Гудошникова)

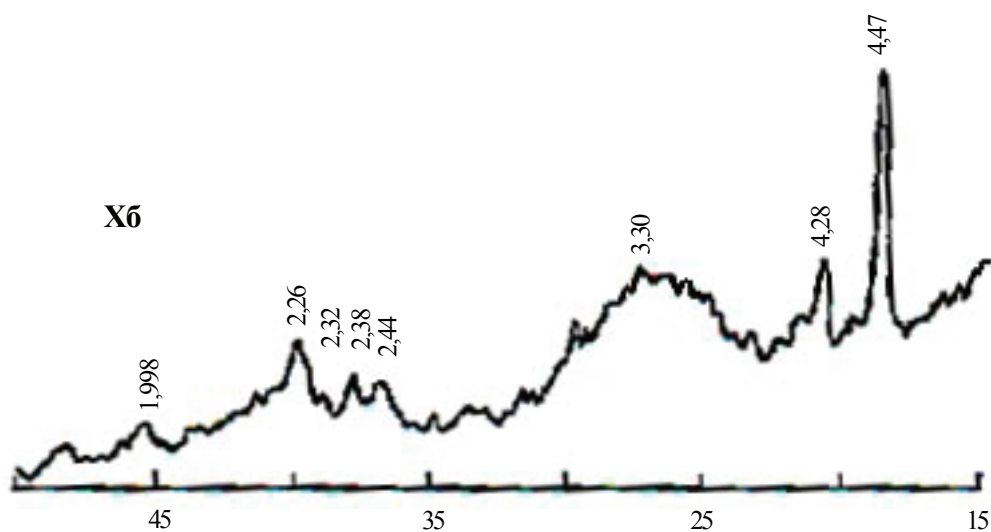
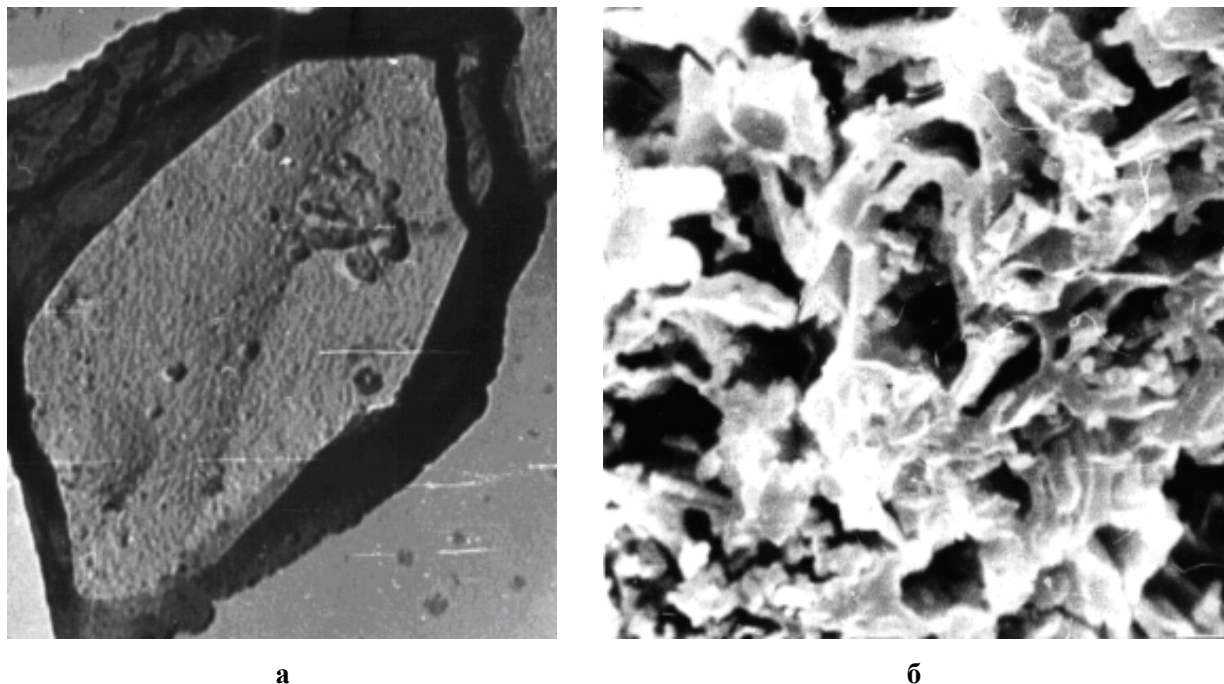


Рис.1. Порошковая дифрактограмма аллофана



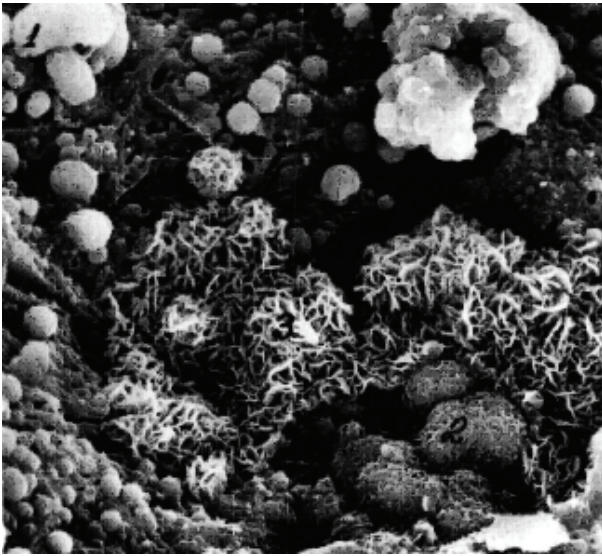
**Рис.2. Электронно-микроскопические снимки аллофанов.** а – образец Хб, увеличение 16500; реплика; б – образец Хб, сканирующий микроскоп, увеличение 2000

луазита. На других снимках изображены шаровидные агрегаты аллофана (б) и скопления нитевидных изогнутых кристаллов галлуазита, агрегаты которых также имеют шаровидную форму (в). На рисунке приведен дисперсионный спектр образца, на котором видно соотношение атомов Al и Si. Эти материалы хорошо согласуются с оптическими и химическими данными, показывающими тесные связи между аллофаном и галлуазитом в глиноземных породах.

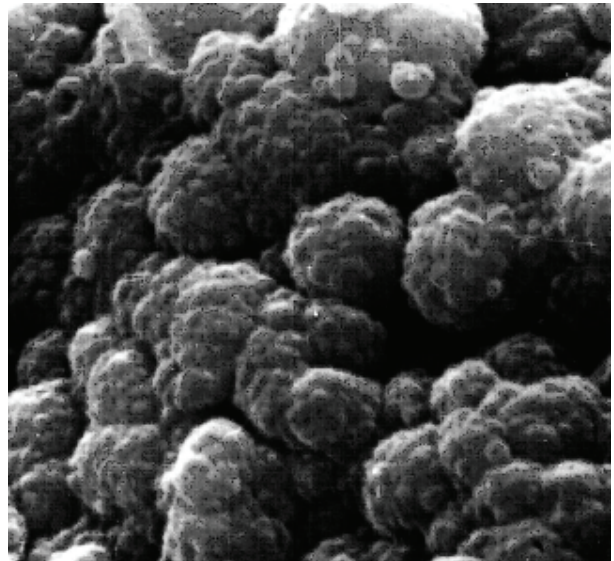
Термогравиметрический анализ является эффективным методом установления аллофана даже в количественном отношении, принимая во внимание величины потерь массы. На рис.4 изображены термограммы двух образцов, отличающихся присутствием или отсутствием гиббсита и некоторыми вариациями температур эндо- и экзопиков. В обоих случаях первые укладываются в диапазон 175-180 °С, а вторые – в 955-970 °С. Потери массы составляют 35 %, причем кривые являются непрерывными без появления перегибов, а области выделения молекул воды и гидроксильных группировок перекрываются. Температуры выделения

последних в галлуазите укладываются в район 550 °С. Эти различия в величинах свидетельствуют о разной силе связи гидроксильных групп в обоих минералах. В других исследованных образцах колебания температур более значительны: эндопики фиксируются в интервале 130-180 °С, а экзопики – 930-970 °С. Последние весьма близки по величине для галлуазитов – 950-970 °С. Эти данные хорошо согласуются с результатами предыдущих исследователей.

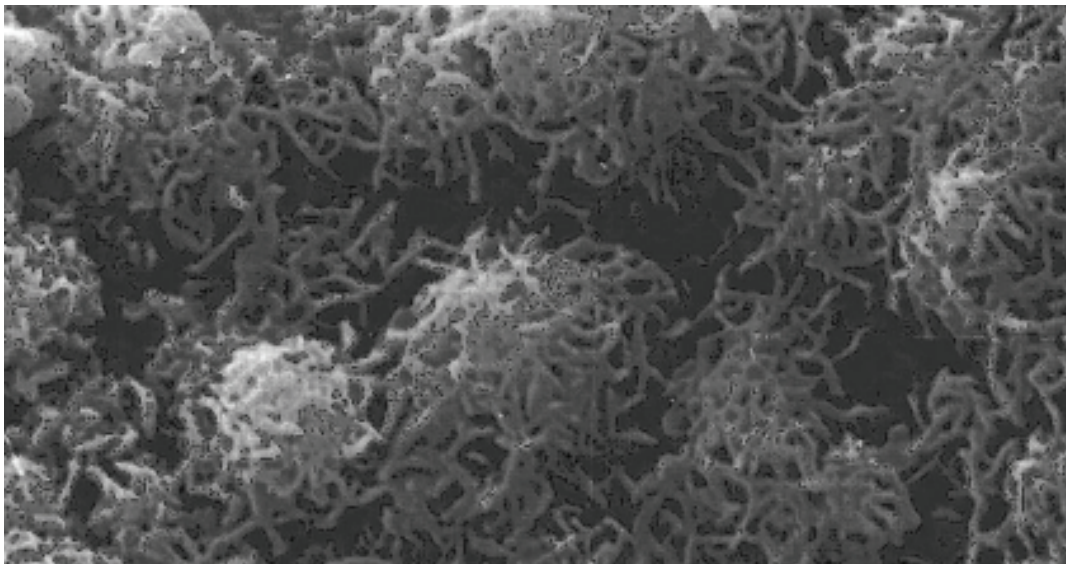
*Химический подход к установлению состава аллофана.* Несмотря на длительную историю изучения этого минерала, его состав остается неопределенным, что связано как с изучением природных образцов с различной степенью дегидратации и примесью других минералов, так и неодинаковым соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Работами З.С. Берестневой с коллегами [1-3] и Е.И. Парфёновой и Е.А. Яриловой [11] показано, что образование аллофанов обусловлено взаимодействием гелей кремнезема и глинозема, при этом не в полном объеме учитывалась их полимеризация и степень дегидратации.



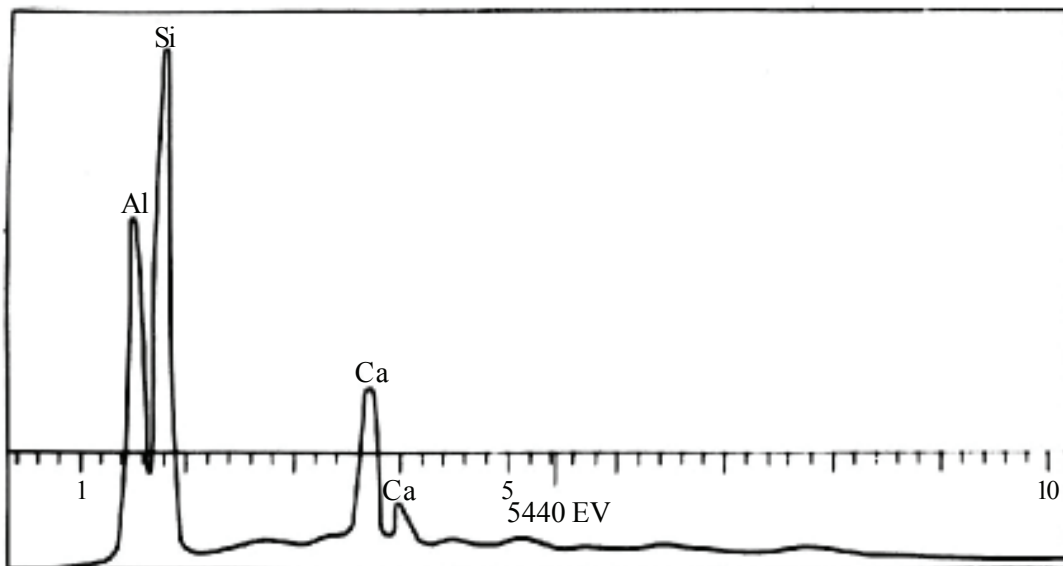
а



б



в

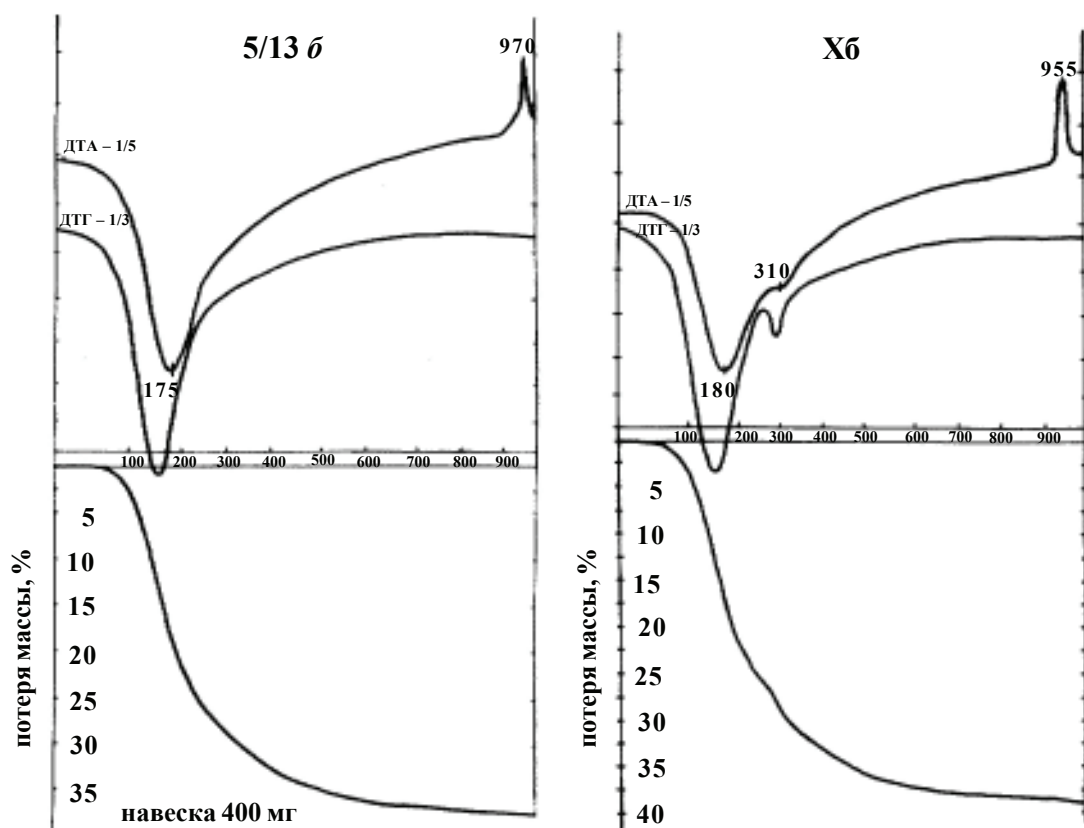


г

**Рис.3. Растровые электронно-микроскопические снимки аллофанов.** а – общее поле снимка с различной степенью раскристаллизации аллофана: от глобул (1), пористых скоплений (2) до полностью перешедшего в агрегаты трубчатых кристаллов галлуазита (3); б – глобулы агрегатов аллофана, увеличение 5400; в – скопления кристаллов галлуазита, увеличение 4000; г – энергодисперсионный спектр образца аллофана с примесью алюмогидрокальцита [4]

На значение первого фактора обращено внимание в работе О.М. Мдивнишвили [7]. Он отметил, что при взаимодействии гелей происходит удлинение коротких цепей полимеров за счет конденсации пограничных групп OH, и предложил схемы образования Al-Si гелей с различными атомными соотношениями Al/Si, которые подобны изображениям К. Окада с коллегами [30]. Автор привел расчетный химический состав полимеров. При атомном отношении Si/Al = 1 в начале процесса мономер имеет состав (мас. %): SiO<sub>2</sub> 38,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 32,7; H<sub>2</sub>O 28,9; при этом 17,4 % H<sub>2</sub>O связаны с Si и 11,5 % с Al, а в конце – SiO<sub>2</sub> 43,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 37,0; H<sub>2</sub>O 19,6 (6,6 % связаны с Si и 13,0 % с Al).

При соотношении Si/Al = 2 в начале процесса полимеризации мономер имеет состав (мас. %): SiO<sub>2</sub> 51,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,8; H<sub>2</sub>O 27,0 (23,2 % связано с Si и 3,8 % с Al), а в конце соответственно – 60,5; 25,7; 13,8 (9,3 % H<sub>2</sub>O связаны с Si и 4,5 % с Al). Автор не представил методику расчетов, осталось неясным и соотношение форм воды. Он указал на роль теплоты, выделяемой при кристаллизации, которая затрачивается на упорядочение элементов структуры. По его мнению, рост кристалла происходит по осям "a" и "b", в результате чего образуется двумерный зародыш, высота которого по оси "c" определяется толщиной одного структурного слоя.



**Рис.4. Термограммы аллофанов**





Для глинозема в близнейтральных средах в настоящее время доказано существование аквагидроксоиона  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ , количество которого достигает 80 % (фигуративная точка  $A_1$ ) [6]. Действительно, традиционным видом для геля кремнезема признается форма  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  с отрицательным зарядом. Однако многие исследователи в качестве мономера принимают форму  $[\text{Si}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  (фигуративная точка  $B_1$ ) [8], тогда как дегидрат соответствует точке  $B_2$ . Такой состав Al и Si гелей лучше отвечает условиям их существования в водной среде. Учет присутствия молекул воды в гелях (по крайней мере, в Al геле) сдвигает расположение фигуративных точек  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  на диаграмме, что отображено в их химическом составе (табл.2). Наибольший вклад в содержание воды, особенно  $\text{H}_2\text{O}^-$ , вносит гель глинозема.

Рассмотрение представленной диаграммы позволяет отметить положения.

1. Фигуративные точки  $C_1 - C_3$  имеют ареал существенно выше относительно точек  $K_0$  и  $P_0$ , занимая промежуточное положение между составами гелей глинозема (точка  $A_1$ ) и кремнезема (точка  $B_1$ ). Но сос-

тав геля (точка  $C_4$ ), полностью лишено молекул воды (что трудно представить себе его существование в водном растворе), сближается с точкой  $K_0$ . Любопытно, что он занимает центральное положение в ареале природных аллофанов и отражает соотношение между дегидратированными формами окислов Al и Si, но не достигает точек  $G_1$  и  $G_2$  (галлуазиты).

2. Природные аллофаны с присутствием примеси галлуазита находятся на диаграмме примерно на уровне 40 % суммарной концентрации воды обеих форм в интервале значений 20-40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Лишь два образца с высоким содержанием галлуазита сближаются с теоретическим составом гидратированной и дегидратированной разновидностей. При этом их фигуративные точки располагаются примерно на середине между точками  $C_1 - C_3$  и  $K_0$ . Это обстоятельство еще раз подчеркивает значение молекул воды в структуре аллофана, что упущено в результатах О.М. Мдивнишвили.

3. Вывести формулу этого минерала по химическому анализу весьма трудно, так как необходимо учитывать два различных про-

Таблица 2

**Теоретический химический состав  
мономерных форм глинозема, кремнезема, Al – Si гелей и галлуазита (мас. %)**

| Химические соединения<br>(буквы соответствуют рис.5)   | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{H}_2\text{O}^+$ | $\text{H}_2\text{O}^-$ | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$<br>(молекулярные<br>отношения) |
|--|----------------|-------------------------|------------------------|------------------------|---|
| $A_1$ ) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$   |                | 38,64                   | 20,45                  | 40,91                  |   |
| $A_2$ ) $[\text{Al}(\text{OH})_3]$   |                | 65,38                   | 34,62                  |                        |   |
| $B_1$ ) $[\text{Si}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$   | 45,46          |                         | 27,27                  | 27,27                  |   |
| $B_2$ ) $[\text{Si}(\text{OH})_4]$   | 62,50          |                         | 37,50                  |                        |   |
| $C_1$ ) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]_2[\text{Si}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ | 16,67          | 28,33                   | 25,00                  | 30,00                  | 1   |
| $C_2$ ) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3][\text{Si}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$   | 22,73          | 19,32                   | 23,83                  | 34,00                  | 2   |
| $C_3$ ) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3][\text{Si}(\text{OH})_4]$                         | 26,32          | 22,37                   | 27,63                  | 23,68                  | 2   |
| $C_4$ ) $[\text{Al}(\text{OH})_3][\text{Si}(\text{OH})_4]$   | 29,31          | 34,49                   | 36,20                  |                        |   |
| $G_1$ ) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2][\text{Si}_2\text{O}_5]$                            | 40,81          | 34,69                   | 12,25                  | 12,25                  | 2   |
| $G_2$ ) $[\text{Al}(\text{OH})_2][\text{Si}_2\text{O}_5]$  | 46,55          | 39,50                   | 13,95                  |                        | 2   |
| $K_0$ ) Al – Si гели с Si/Al = 1 (атом.)   | 38,5           | 32,7                    | 28,9                   |                        | 2   |
| $P_0$ ) Al – Si гели с Si/Al = 2 (атом.)   | 51,2           | 21,8                    | 27,0                   |                        |   |
| $M$ ) $\text{H}_2\text{SiO}_3$   | 76,9           |                         | 23,1                   |                        |   |

цесса: полимеризацию и кристаллизацию гелей, которые сопровождаются дегидратацией за счет потери части молекул воды, локализованных во внешних сферах гелей. Очевидно, и скорости этих процессов различны для гелей глинозема и кремнезема.

4. Если формирование аллофана началось в районе фигуративных точек  $C_1 - C_3$ , то область его существования в естественных условиях ограничивается выше указанными пределами, и они стремятся к фигуративным точкам для галлуазита. Поэтому вариации химического состава аллофанов определяются не только полимеризацией исходных гелей, усиливающейся по мере протекания кристаллизации, но и увеличением темпа потери воды, что приводит к перекристаллизации с образованием галлуазита. Следовательно, аллофаны представляют собой природные смеси химических соединений сильно меняющегося состава по мере процесса его формирования.

Это обстоятельство создает большие трудности в процессе отделения аллофанов

от сопутствующих минералов, что учитывалось при выполнении пересчетов химических анализов (для точек  $C_1$  и  $G_1$ ) без рассмотрения промежуточных состояний. В этом случае точность пересчета составляет  $\pm 5\%$ . Необходимо обратить внимание на надежность определения  $H_2O^-$  при производстве анализа, когда трудно добиться устойчивой потери массы при температурах 100-120 °С, так как величина получается скользкой. При этом далеко не всегда на практике точно выдерживается интервал температур, что для аллофанов имеет первостепенное значение. Тем не менее, ареал природных образцов, отобранных различными исследователями, является практически одинаковым, несмотря на присутствие примесей других минералов. Очевидно, последующее изучение мономинеральных фракций аллофана с учетом выполнения процедуры сохранения молекулярной воды позволит уточнить формулы минерала с применением точных аналитических приемов исследования.

#### Л и т е р а т у р а

1. Берестнева З.Я., Каргин В.А. О механизме образования коллоидных частиц //Успехи химии. – 1955а. – Т.24. – Вып.3. – С.249-259.
2. Берестнева З.С., Каргин В.А. Электронно-микроскопическое изучение алюмокремневых гелей //Коллоидный журнал. – 1955б. – Т.17. – № 3. – С.196-199.
3. Берестнева З.С., Константинопольская М.Б., Каргин В.А. Об образовании кристаллических алюмосиликатов //Коллоидный журнал. – 1957. – Т.19. – № 2. – С.138-141.
4. Ваньшин Ю.В., Киреев Ф.А. О галлуазитах аллофан-гиббситовых образований Нижнего Поволжья //Вопросы геологии Южного Урала и Поволжья (минералогия, петрография, геохимия). – Саратов: СГУ, 1985. – С.140-150 (Деп. ВИНТИ № 7068-В88).
5. Домбровская Ж.В. О происхождении аллофан-гиббситовой минерализации в породах байкальской серии (Западное Прибайкалье) //Кора выветривания. – 1978. – Вып.16. – С.89-106.
6. Матвеева Л.А., Васильева Л.А., Рождественская З.С. Особенности поведения алюминия в разбавленных растворах, условия и формы его осаждения //Кора выветривания. – 1976. – Вып.15. – С.201-226.
7. Мдивнишвили О.М. К вопросу образования некоторых коллоидно-дисперсных глинистых минералов //Труды КавказИМС. Сер. технол. – 1963. – Вып.IV(6). – С.39-53.
8. Мышляева Л.В., Краснощекоев В.В. Аналитическая химия кремнезема. – М: Наука, 1972. – 211с.
9. Надарейшвили В.К. Об аллофане из Урупского месторождения (Северный Кавказ) //Труды КавказИМС. Сер. "Полезные ископаемые". – 1965. – Вып.6 (8). – С.189-196.
10. Аллофаны в озерных отложениях Закавказья //А.А. Озол, В.В. Власов, Б.Ф. Горбачёв, Х.Г. Зинатов //Советская геология. – 1980. – № 6. – С.51-54.

11. Парфёнова Е.И., Ярилова Е.А. Синтез аллофаноидов в лабораторных условиях при нормальной температуре и давлении //Почвоведение. – 1957. – № 4. – С.80-85.
12. Салтыков В.Ф. Аллофан-гиббситовые породы Доно-Медведицких дислокаций //Бокситы и другие руды алюминиевой промышленности. – М: Наука, 1988. – С.184-192.
13. Скворцова К.В., Копченова Е.В. Об образовании аллофана в гидротермальных условиях //Зап. Всесоюз. Минерал. общества. – 1958. – Вып.6. – С.695-698.
14. Слукин А.Д., Живцов Д.А. Гиббсит-галлуазит-аллофановая минерализация в бассейне р. Мая (восточная окраина Сибирской платформы) //Проблемы генезиса бокситов. – М: Наука, 1975. – С.193-201.
15. Чесноков Б.В., Корнилов Ю.Б. Выветривание нефелина Ильменских гор с образованием зон аллофана и галлуазита //Минерал. исследования эндогенных месторождений Урала. – Свердловск: СГИ, 1982. – С.67-75.
16. Чухров Ф.В. Новое в минералогии слоистых силикатов //Советская геология. – 1972а. – № 11. – С.50-62.
17. Чухров Ф.В. Некоторые вопросы современной минералогии глин //Сырьевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве. – М: Недра, 1972б. – С.8-17.
18. К вопросу об аллофанах /Ф.В. Чухров, С.И. Берхин, Д.П. Ермилова и др. //Известия АН СССР. Сер. "Геология". – 1964. – № 4. – С.3-19.
19. Cloos P., Leonard A.J., Mareau J.P. et al. Structural organization in amorphous silico-aluminas //Clays and Clay Mineral. – 1969. – V.17. – № 5. – P.279-287.
20. Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D. et al. Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure //Nature Phys. Sci. – 1972. – V.240. – № 104. – P.187-189.
21. Eswaran H. Morphology of allophone and halloysite //Clays Miner. – 1972. – V.9. – № 3. – P.281-285.
22. Fieldes M., Claridge G.G. Allophone //Soil Compan. Berlin. – 1975. – V.2. – P.351-393.
23. Henmi T. Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the thermal reactions of allophanes //Clays and Clay Miner. – 1980. – V.28. – № 2. – P.92-96.
24. Henmi T., Wada K. Morphology and composition of allophone //Amer. Miner. – 1976. – V.61. – № 3-4. – P.379-390.
25. Inoue K., Huang P.M. Influence of citric acid on the formation of short-range ordered aluminosilicates //Clays and Clay Miner. – 1985. – V.33. – № 4. – P.312-322.
26. Inoue K., Huang P.M. Effect of humic and fulvic acids on the formation of allophone //Proc. Int. Clay Conf. Bloomington. – 1987. – P.221-226.
27. Kitagawa Y. The "unite particle" of allophone //Amer. Miner. – 1971. – V.56. – № 3-4. – P.465-475.
28. Kitagawa Y. An aspect of the water in clay minerals: an application of nuclear magnetic resonance spectrometry to clay mineralogy //Amer. Miner. – 1972. – V.57. – № 5-6. – P.751-764.
29. Kitagawa Y. Dehydration of allophone and its structural formula //Amer. Miner. -1974. – V.59. – № 9-10. – P.1094-1098.
30. Okada K., Morikawa H., Iwai S. et al. A structural model of allophone //Clay Sci. – 1975. – V.4. – № 6. – P.291-303.
31. Wada K. A structural scheme of soil allophone //Amer. Miner. – 1967. – V.52. – № 5-6. – P.379-390.
32. Wada K., Yoshinaga N. The structure of "imogolite" //Amer. Miner. – 1969. – V.54. – № 1-2. – P.50-71.

