

Л. К. ЯХОНТОВА, Л. Ю. ХАРЧЕНКО

АЛЛОФАНОИД ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ
АБАКАНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Хорошо известно, что аллофаноиды представляют собой группу, в основном, поздних гипергенных образований, состав которых определяют переменные, меняющиеся в широких пределах соотношения между кремнеземом, глиноземом и водой. Наиболее изученным представителем этой группы является собственно аллофан, у которого отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ близко к 1 : 1 и обычно несколько меняется в сторону увеличения содержания кремнезема.

В недавно опубликованной сводке Ф. В. Чухрова и его сотрудников (1964) подведены итоги изученности аллофанов и приведены новые исследования. Особый интерес вызывают результаты инфракрасной спектроскопии аллофанов, которые показали наличие в них структурных связей между глиноземом и кремнеземом по типу островных силикатов алюминия, содержащих гидроксильные группы.

Если аллофан в настоящее время более или менее изучен, то аллофаноподобные продукты (аллофаноиды), отличающиеся значительными пере-
сечениями глиноземом или кремнеземом, все еще являются минеральной группой, при работе с которой возникают вопросы и диагностического, и классификационного, и генетического характера. Отсюда понятно то внимание, которое вызвала находка высокоглиноземистого аллофаноида в зоне окисления Абаканского железорудного месторождения, представленного метасоматическими рудами хлорит-гематит-магнетитового состава.

В глубоко проработанной зоне окисления месторождения наиболее широко распространены полиминеральные смеси галлуазит-гидрогетитового или иллит-гидрогетитового состава, в основном, и определяющие ее облик. В значительном подчинении находятся кальцит, малахит, азурит, хризоколл, гипс, гидраргиллит, некоторые фосфаты (оксикерченит) и арсенаты (эритрин) и, наконец, аллофаноиды. Последние в небольшом количестве встречаются в трещинах и пустотах среди окисленных руд.

Шире распространен белый аллофаноид, который и был детально изучен, но на месторождении также известна зеленая разновидность этого минерала, макроскопически напоминающая хризоколлу и имеющая очень мало SiO_2 (8—12%) при одновременно высоком содержании Al_2O_3 (30—40%) и CuO (10—15%).

Белый аллофаноид обычно выделяется в виде корочек толщиной 1—2 мм, в основании которых под лупой обнаруживаются тончайшие

прерывистые зоны опаловидного слегка голубоватого материала, имеющего раковистый излом и твердость около четырех. Главная масса корочек представлена белым землистым веществом с твердостью 2—2,5, среди которого опаловидный продукт выглядит как реликтовый.

Микроскопическое изучение опаловидных зерен показало, что они изотропны и имеют средний показатель преломления около 1,494. Было также установлено, что они рентгеноаморфны и в своем составе содержат главным образом кремний и алюминий (качественные реакции и результаты спектрального анализа). К сожалению, для более детальных исследований получить нужного количества материала не удалось. По приведенным сведениям опаловидное вещество можно также считать аллофаноидом.

При тщательном микроскопическом изучении удалось определить, что в массе землистого материала, однородного макроскопически и под лупой, а под микроскопом оказавшегося анизотропным токоволокнистым веществом с двупреломлением 0,006—0,008 и средним показателем $1,512 \pm 0,002$, присутствует переменное количество описанного выше опаловидного продукта, всегда находящегося в резком подчинении в виде небольших округлых участков. В результате, как и при макроскопическом осмотре образцов, сложилось представление о том, что землистый анизотропный продукт, составляющий их основу, образовался в условиях раскристаллизации единой вначале аморфной системы, реликты которой и представляют изотропные опаловидные участки.

По первоначальным исследованиям землистый продукт, содержащий очень небольшую примесь изотропного материала, был назван аллофаноидом. Действительно, результаты химического анализа одного образца (химическая лаборатория кафедры минералогии МГУ, аналитик И. А. Пономарева), установившие в его составе присутствие SiO_2 (9,20%), Al_2O_3 (47,29%), Fe_2O_3 (0,58%), P_2O_5 (0,72%) и H_2O (42,30%), оказались соответствующими общей формуле аллофаноида, пересыщенного глиноземом $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Попутно была определена легкость разложения вещества в разбавленной соляной кислоте (3—5%) при нагревании на водяной бане, а также превращение его в пастообразную массу при погружении образца в воду. После нагревания проб до 500°C двупреломление их резко уменьшилось, а показатель преломления возрос до 1,532—1,536, т. е. произошли изменения, свойственные по мнению многих авторов также аллофаноидам (White, 1953; Сливко, 1953; Лазаренко, 1958). И даже наличие на дебаграммах всех исследованных образцов межплоскостных расстояний гидраргиллита вначале было воспринято, как свойство аллофаноида, так как подобное явление указывается в литературе (Чухров, 1955).

Наибольший интерес вызвала высокая глиноземистость абаканского аллофаноида. По химическому составу проанализированный образец оказался очень близким к аллофаноидам типа шрёттерита, а также к разновидностям глиноземистых аллофаноидов из Англии (Чухров, 1955) и из штата Индиана в США (Egd, Greenberg, 1960), хотя при отсутствии для них других сведений сравнить их не удалось.

Проведенное термическое и, как уже отмечалось, рентгеновское исследование аллофаноида выявило в нем гидраргиллитовую кристаллическую фазу. Так, на дифференциальной кривой нагревания минерала (рис. 1) отчетливо выражены термоэффекты, свойственные аллофану (170 и 1000°C), а также эндоеффекты гидраргиллитовой природы (330 и 515°C), а дебаграмма (табл. 1) от стандартного образца гидраргиллита несколько отличалась лишь по интенсивности или диффузным характером линий.

Т а б л и ц а 1

Дебаеграмма аллофанойда
(железный антикатод, камера 57,3 мм, экспозиция 3 часа)

Аллофанойд из Абакана		Гидраргиллит по Михееву (1957)		Аллофанойд из Абакана		Гидраргиллит по Михееву (1957)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
10 ш	4,94	10	4,82	4	2,01	8	1,99
8 ш	4,40	6	4,34	2	1,93	6	1,93
—	—	2	3,51	1	1,90	1	1,86
2	3,35	2	3,32	3	1,79	8	1,80
—	—	2	3,18	3 ш	1,75	8	1,75
1	3,03	1	3,08	3 ш	1,69	8	1,69
2	2,71	2	2,71	1	1,65	2	1,66
1	2,67	2	2,64	4	1,46	9	1,46
7 ш	2,48	8	2,45	4 ш	1,45	4	1,44
7 ш	2,40	10	2,38	2	1,42	4	1,41
3	2,28	4	2,26	—	—	2	1,40
3 ш	2,18	6	2,15	—	—	2	1,38
—	—	1	2,12	2	1,36	4	1,36
4	2,05	8	2,04				

В трех образцах описываемого минерала исследовался характер потери воды при их нагревании и происходящее при этом изменение оптических свойств. Кривые дегидратации оказались очень похожими друг на друга и отражали потерю воды в два этапа: 1) 80—350° С и 2) 480—500° С (рис. 2). Вода второго и частично первого этапов, очевидно, является гидраргиллитовой, так как обезвоживание этого минерала обычно происходит в две стадии (220—350° С и 500—520° С). Учитывая, что отношение

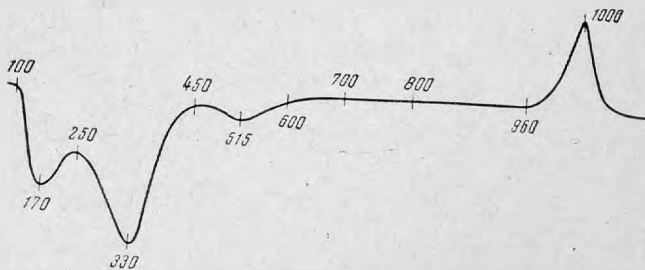


Рис. 1. Дифференциальная кривая нагрева

высокотемпературной порции воды в гидраргиллите к количеству ее, выделяющемуся раньше, равно 1 : 2, и зная химический состав всей пробы, можно определить процентное содержание в аллофанойде гидраргиллита и химический состав остатка. Такой расчет показал, что в образце, подвергнутом дегидратации и имеющем состав $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, количество гидраргиллита составляет около 60%, а аллофанойдный остаток выражается формулой $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, по результатам проведенных исследований описываемые образцы из Абакана, с одной стороны, можно считать аллофаноидами, а с другой их, очевидно, следует рассматривать как аллофан — гидраргиллитовые смеси, так как по характеру дифференциальной кривой нагревания аллофановид, возникший при раскристаллизации исходной системы, можно отнести к собственно аллофану.

Особый интерес для данного случая представляло электронномикроскопическое изучение образцов, тем более, что по электронной микроскопии высокоглиноземистых аллофаноидов данных почти нет.

Для трех образцов было проведено исследование методом водных суспензий на электронном микроскопе ЭМ-3 (Лаборатория электронной микроскопии кафедры грунтоведения МГУ), а результаты показаны на рис. 3 и 4. Отдельно был также просмотрен и тот аморфный опаловидный материал, который спорадически содержится в исследованном аллофаноиде.

Во всех случаях под микроскопом было установлено два типа частиц, 1) очень мелкие хлопьевидные, которые составляли основу в землистом анизотропном материале и были единственными в аморфном опаловидном веществе, и 2) правильные ромбовидные кристаллы-таблочки размером 1,5—2 мк, обнаруженные только в пробах детально исследованного высокоглиноземистого аллофаноида.

Принадлежность ромбовидных кристаллов к гидраргиллиту не вызвала сомнений, хотя для этого минерала более характерны псевдогексагональные формы, обычно отмечаемые для макрокристаллов.

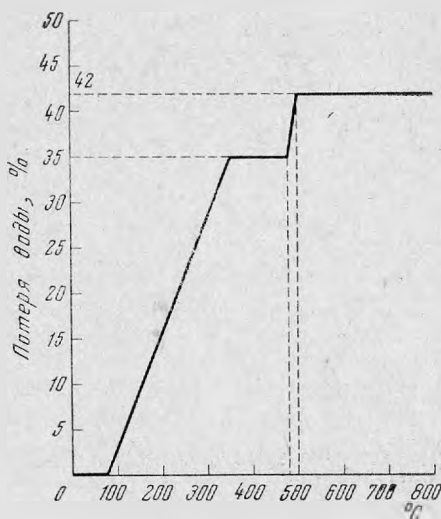


Рис. 2. Кривая дегидратации

Сравнить же их оказалось возможным лишь с синтезированным гидраргиллитом, для которого известны электронномикроскопические снимки, показывающие округлые, шестиугольные и реже ромбовидные таблочки (Викулова, 1952). Провести же сопоставление электронномикроскопических данных, полученных для основной массы образцов, с аналогичными материалами, известными для аллофанов, оказалось затруднительным по причине чрезвычайно ограниченных и разнородных литературных сведений по этому вопросу.

Так широко известные аллофаны из Лауренс Каунти (штат Индиана США) и Подмосквья под электронным микроскопом представляют собой сравнительно правильные вязи из сферических частиц размером до 0,5 мк (Чухров, 1955; Грицаенко, 1961), но стекловатый аллофан из Архона по данным Чухрова (1955), а также аллофан из Закарпатья по данным Лазаренко (1963) уже значительно от них отличаются своими неправильными угловатыми зернами.

Как видно, совершенно особую картину показало электронномикроскопическое исследование не гидраргиллитовой, основной массы абаканского аллофаноида, которая по всей видимости является аллофаном, и изотропных участков в нем, представляющих реликты исходного высокоглиноземистого аллофаноида.

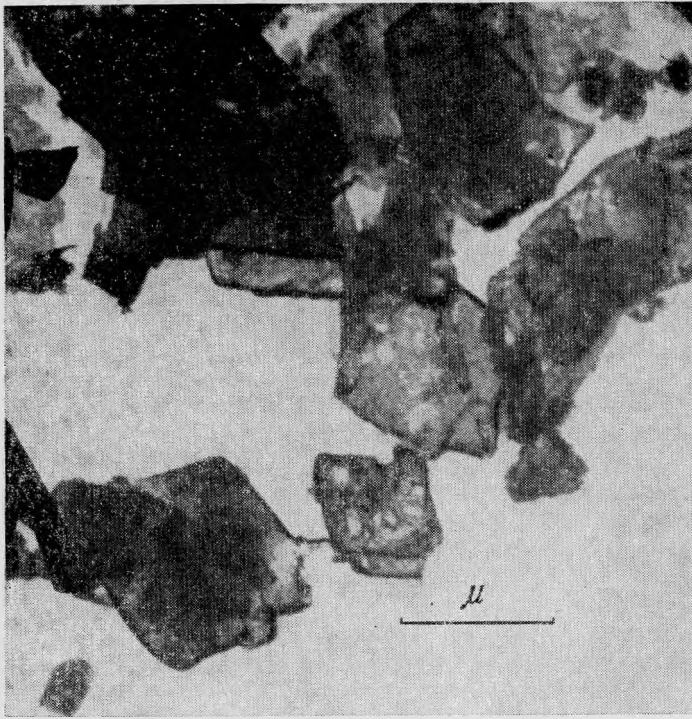


Рис. 3. Кристаллы, обнаруженные в аллофаноиде под электронным микроскопом

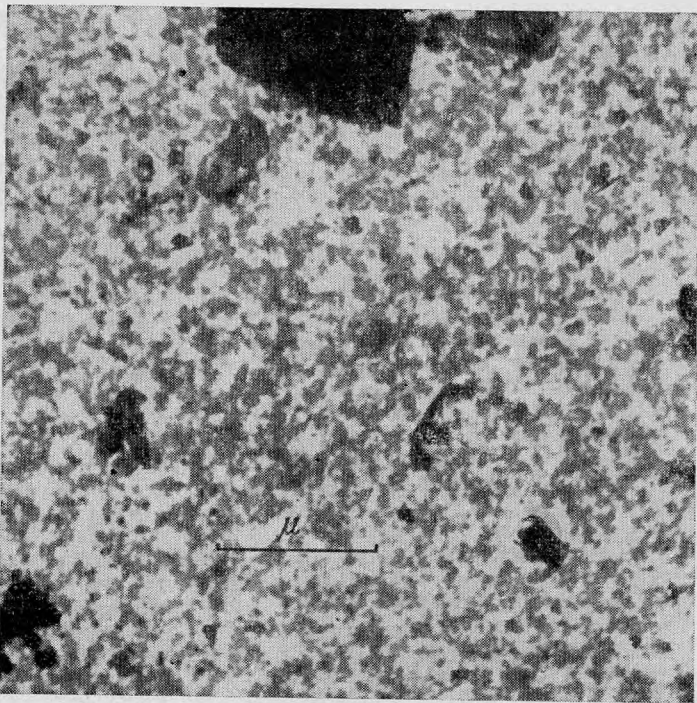


Рис. 4. Вид основной массы аллофаноида и находящихся в ней кристаллов гидрагиллита под электронным микроскопом

В целом, контроль образцов под электронным микроскопом убедительно показал, что понятие аллофаноида, пересыщенного глиноземом, следует связывать с существованием минеральной системы, состоящей по крайней мере из двух фаз, одна из которых (гидраргиллит) концентрирует избыточный глинозем. В связи с этим неизбежно встает вопрос, касающийся возможностей образования аллофаноидов со значительными отклонениями состава от собственно аллофана, а также условий их распада с обособлением кристаллических фаз.

Из литературных данных известно, что аллофаноиды, представляя собой метастабильные системы, с течением времени превращаются в агрегаты иного минерального состава. В частности, для собственно аллофана этот процесс чаще выражается в галлуазитизации образцов (Чухров, 1955; Лазаренко, 1958; Чухров и др., 1964), в то время как высококремнеземистые или высокоглиноземистые разности характеризуются обособлением в них соответственно или модификаций SiO_2 , например, кристобаллита (Дорфман, 1962), или гидроокислов алюминия (бемита, гидраргиллита). Последние случаи в литературе отмечаются в основном предположительно, без специальных исследований подобных образований (Чухров, 1955; Чухров и др., 1964). Образцы из Абакана представляют собой яркий пример такого явления.

Наблюдения, которые проводились на Абаканском месторождении, показали, что аллофаноиды принадлежат к числу наиболее поздних минералов зоны окисления, образовавшихся путем совместного выпадения гелей кремнезема и глинозема в трещинах среди галлуазит-гидрогетитовых окисленных руд. Этот процесс, очевидно, протекал в условиях циркуляции бикарбонатных вод, способствующих высокой миграции и выносу кремнезема, о чем свидетельствует наблюдаемая на месторождении десилификация иллит-галлуазитовых гнездообразных выделений. Последние места оказались частично замещенными гидраргиллитом. В дальнейшем аллофаноид, сильно недосыщенный кремнеземом, представленный теперь реликтами изотропного опаловидного вещества, «сбросил» часть избыточного глинозема, распавшись на кристаллический гидраргиллит и остаточный аллофановый продукт. Вполне возможно, что гидраргиллитизация аллофаноида происходила в условиях продолжающегося небольшого выноса SiO_2 , но окремнения отдельных участков зоны окисления почти не произошло, так как масштаб описанных явлений был сравнительно невелик.

Таким образом, наблюдаемый на Абаканском месторождении землестый аллофаноид представляет собой криптокристаллическую смесь из гидраргиллита и аллофана — продуктов раскристаллизации и своеобразного распада на две фазы единой высокоглиноземистой аллофаноидной системы, остатки которой в очень небольшом количестве сохранились в исследованных образцах.

ЛИТЕРАТУРА

- В и к у л о в а М. Ф. Электронномикроскопическое исследование глин. Госгеолиздат, 1952.
- Г р и ц а е н к о Г. С. и др. Электронная микроскопия минералов. Изд-во АН СССР, 1961.
- Д о р ф м а н М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Л а з а р е н к о Е. К. Об аллофанах из Закарпатья и Келецко-Радомского горного округа. — Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 5, 1958.
- Л а з а р е н к о Е. К. и др. Минералогия Закарпатья. Изд. Львовского Ун-та, 1963.

- М и х е е в В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- С л и в к о М. И. Об аллофане из Вышково и Закарпатья.— Минер. сб. Львовского геол. общ-ва, 7, 1953.
- Ч у х р о в Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Ч у х р о в Ф. В. и др. К вопросу об аллофанах.—Изв. АН СССР, серия геол., 1964, 4.
- E r d R. S. and G r e e n b e r g S. S. Minerals of Indiana.—Indiana Geol. survey, Bull. 18, 1960.
- W h i t e W. A. Allophanes from Lawrence Country, Indiana.—Am. Min., 1953, 38, 7—8.