ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДВУХСЛОЙНЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

CHEMICAL COMPOSITION OF DIOCTAHEDRAL TWO-LAYER CLAY MINERALS

© 2021 Е.Н. Самарин

© 2021 E.N. Samarin

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
кафедра инженерной и экологической геологии, Ленинские горы, д.1, ГСП-1,
Геологический факультет, г. Москва, 119991, Россия*
*Moscow State University, Engineering and Environment Geology Department, bld.1,
Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia*

samarinen@mail.ru

Аннотация: В статье показано, что вариации химического состава каолинита, регистрируемые при аналитическом определении индивидуальных окислов, могут быть обусловлены как изоморфными замещениями и особенностями кристаллической структуры, так и адсорбцией на индивидуальных кристаллитах аморфных окислов и гидроокислов кремния, алюминия, железа, марганца, титана. Дополнительную неопределенность в результаты анализов вносят методы подготовки индивидуальных образцов. Приведена характеристика химического состава отдельных минералов группы каолинита из месторождений, разрабатываемых на территории России.

Abstract: The article shows that the variations in the chemical composition of kaolinite recorded during the analytical determination of individual oxides may be due to different reasons. Among them, the following should be noted: isomorphic substitutions, crystal structure features and adsorption of amorphous oxides and hydroxides of silicon, aluminum, iron, manganese, titanium on individual clay crystallites. Additional uncertainty in the analysis results is introduced by the methods of preparation of individual samples. The characteristic of the chemical composition of individual minerals of the kaolinite group from deposits developed on the territory of Russia is given.

Ключевые слова: каолинит, галлуазит, диккит, накрит, аллофаны, гизингериты, молярные соотношения окислов, адсорбция, изоморфные замещения.

Keywords: kaolinite, galloisite, dickite, nakrite, allophones, giesingerite, molar ratios of oxides, adsorption, isomorphic substitutions.

Введение

Не вызывает сомнений, что анализ изменения химического состава глинистых грунтов играет значительную роль при интерпретации широкого спектра экзогенных (гипергенных) процессов, протекающих в приповерхностной части литосферы. Особенное внимание этому вопросу традиционно уделялось в грунтоведении при исследованиях, выполнявшихся на мономинеральных образцах. Однако в оригинальных исследовательских работах второй половины прошлого столетия авторы, за редким исключением, ограничивались указанием месторождения, где произведен отбор образцов, например, «каолинит просяновский» [10, 16, 21].

Более того, в крупных монографических обобщениях химический анализ глинистых минералов либо полностью отсутствует [6], либо ограничивается простым расчетом, основанном на идеальных структурных формулах [17]. Аналогичным образом ситуация выглядит и в почвоведении [23]. Даже в периодической печати, например в журнале «Инженерная геология» (с 1993 г. «Геоэкология: гидрогеология, инженерная геология, геокриология»), буквально единичные публикации содержат сведения о химическом составе глинистых грунтов. Отчасти такая ситуация обусловлена тем, что химический состав является наиболее интегральной характеристикой и его расшифровка в большинстве случаев просто

чрезмерна и обычно не отвечает целям большинства экспериментов.

Результатом отсутствия сколько-нибудь подробных сводок по химическому составу глинистых минералов в специализированной отечественной «грунтоведческой» литературе привело к тому, что в обобщающих монографиях [13, 14, 25] по химическому составу глинистых грунтов приводятся только сведения общего характера. С другой стороны, в литературе по строительству, материаловедению и различным технологиям имеется огромное количество сведений не только по химическим составам каолиновых залежей, но и по химическим составам продуктов их обогащения, активации или изменения. Именно недостаток подобной информации в профильной литературе побуждает предпринять некоторые обобщения по химическому составу, стараясь в основном держаться в рамках отечественных месторождений и исследований, выполненных на российских образцах, вследствие чего составы ранее часто используемых в исследованиях каолинов украинских месторождений детально не рассматривались.

Химический состав каолинита

Наиболее распространенным минералом подгруппы является каолинит. Идеальный химический состав для каолинитов, отвечающих структурной формуле $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_8$, выглядит следующим образом: 46,54% SiO_2 , 39,5% Al_2O_3 , 13,96% H_2O . Однако в природе точный состав встречается редко, если вообще встречается [18, 34]. Каолинит образуется в результате кислотного выщелачивания (выветривания) щелочных пород и, в первую очередь, входящих

в их состав полевых шпатов и слюды. Каолиниты, которые остаются на месте образования, называются остаточными или первичными. Каолиниты, которые осаждаются после транспортировки водотоками, называются осадочными (переотложенными) или вторичными каолинитами. Дополнительно каолинит может кристаллизоваться из растворов, вследствие разложения или гидротермального изменения горных пород, богатых алюминием. Поскольку изменениям подвергается не вся материнская порода, элювиальные покровы (первичные или переотложенные) содержат примеси в различных количествах (табл. 1). Например, содержание каолинита в 7 наиболее крупных месторождениях Челябинской области (Полетаевское, Берлинское, Ключи, Нижне-Увельское, Северо-Томинское, Северро-Круглинское, Березовское) изменяется в очень широких пределах, от 39,09% до 71,67% [3].

Несмотря на то что проведены сотни химических анализов каолинитов, до сих пор мало что известно о точном составе большинства (если не всех?) исследованных образцов. Окислы Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO и CaO почти всегда присутствуют в результатах анализа также, как и щелочные компоненты K_2O и Na_2O , и не всегда удается расшифровать природу их происхождения.

В большинстве образцов каолинита имеется избыток либо SiO_2 , либо Al_2O_3 . Это прежде всего связано с минеральными примесями, такими как кварц, анатаз, рутил, пирит, лимонит, полевой шпат, слюда, монтмориллонит, различные оксиды железа и титана, которые обычно присутствуют в дополнение к ряду других минералов. Si и Al в форме гидроксидов, по-видимому, могут встречаться в виде

Таблица 1. Химический состав каолинов некоторых важнейших месторождений России (по: [24])

Образец	Содержание оксидов, %						
	SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO	щелочи	ППП
Чалганское месторождение (Амурская обл.) Генезис — переотложенная кора выветривания: каолинит-содержащие пески. В минеральном составе: кварц, каолинит, полевой шпат, гидроокислы железа.							
Сырец	78,85–78,95	12,90–13,78	0,32–0,40	–	–	2,37–2,53	4,23–3,95
Обогащ.	50,0–55,0	31,35–34,45	0,60–0,80	0,00–0,50	–	1,21–3,42	9,00–11,00
Кыштымское месторождение (Челябинская обл.) Генезис — кора выветривания инъекционных лейкократовых и меланократовых гнейсов, пронизанных многочисленными мелкими телами аплитов, гранито-порфиров, пегматитов и кварцевыми жилами. В минеральном составе: каолинит (до 37%), кварц (до 50%), гидрослюда (до 5%), мусковит (до 10,5%), гидроокислы железа, рудные примеси (гранат, турмалин, рутил), карбонаты.							
Сырец	69,0–73,5	18,62–21,77	0,4–1,1	0,24–0,65	0,2–1,5	Сл–1,11	6,9–8,2
Обогащ.	46,0–49,6	36,1–38,5	0,5–1,03	0,1–0,58	0,2–0,76	0,39–0,6	12,2–13,71
Месторождение Журавлиный лог (Челябинская обл.) Генезис — кора выветривания лейкократовых гранитов. В минеральном составе: каолинит+галлузит (30–65%), кварц (35–70%), полевой шпат, слюда.							
Сырец	63,9–69,7	19,8–24,9	0,05–0,7	0,39–1,12	0,10–0,58	0,42–3,30	5,9–9,8
Обогащ.	46,5–49,19	35,3–38,6	0,4–1,04	0,41–1,05	0,10–0,80	0,42–2,20	12,0–18,6

поверхностных пленок на кристаллитах каолинита. Хотя многие из этих примесей обычно идентифицируются, анализ редко бывает достаточно количественным, чтобы определить, связано ли все отклонение от идеального состава с этими примесями (табл. 2) [35].

Достаточно давно установлено [31], что молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ каолинитов варьирует от 294:100 до 185:100, тогда как теоретически оно должно составлять 200:100. Образцы с соотношением близким к 3:1 получили неофициальное название «анаукситы» (табл. 3). Возможно, причина этого заключается

Таблица 2. Химический состав образцов каолинита (%)

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO_2	43,78	45,56	45,83	46,08	46,62	47,96	47,24	46,57	45,43	48,91	46,2	45,7	47,3
Al_2O_3	40,06	37,65	40,04	38,05	34,87	36,05	36,81	35,34	35,98	36,67	34,4	34,96	27,6
Fe_2O_3	0,64	1,35	следы	0,53	0,46	1,27	0,6	0,38	1,05	0,45	1,1	2,06	2,87
FeO	-	-	-	-	-	-	-		0,25	0,22	0,57	-	
MgO	0,16	0,07	0,22	0,25	0,2	0,45	0,51	0,1				0,68	0,6
CaO	0,36	0,1	0,27	0,14	-	0,21	0,25	0,39				0,11	
K_2O	-	0,11	0,01	0,18	0,06	0,17	0,41	0,42	1,8	1,52	3,25	0,17	0,3
Na_2O	-	0,16	0,01	0,15	0,07	-	-	0,28	0,13	0,31	0,2	0,19	0,14
TiO_2	-	0,19	-	-	2,66	0,61		0,56	0,43	0,63	0,27	1,92	0,92
H_2O^-	1,02	0,76	0,88	0,68	0,05								2,9
H_2O^+	14,08	13,66	13,62	13,66	13,47	11,22	13,23	13,84	13,3	13,2	11,9	14,21	16,89
Сумма	100,10	99,61	100,88	99,72	98,46	98,54	99,05	97,88	98,37	101,91	97,89	100,00	99,52
$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$	1,84	2,01	1,95	2,06	2,27	2,26	2,18	2,24	2,15	2,27	2,28	2,22	2,91
$\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$	0,93	1,00	1,01	1,01	1,04	1,22	1,20	1,19	1,16	1,25	1,18	1,16	0,84

Примечание: 1 — остаточный, ок. Салин, Арканзас, США; 2 — остаточный, г. Понтиак, Мичиган, США [31]; 3 — переотложенный, Владимировское м-ние, Украина [9]; 4 — остаточный, Просяновское м-ние, Украина; 5 — гидротермальный, Мутновский вулкан, Камчатка [27]; 6 — остаточный, м-ние Полетаевского, Челябинская обл.; 7 — остаточный, м-ние Еленинское, Челябинская обл.; 8 — остаточный, м-ние Журавлиный лог, Челябинская обл.; 9 — остаточный, Кошенсайское м-ние, Оренбургская обл.; 10 — остаточный, Аралчинское м-ние, Оренбургская обл.; 11 — остаточный, Домбаровское м-ние, Оренбургская обл. [24]; 12 — переотложенный, Боровичско-Любытинское м-ние, Новгородская обл. [4]; 13 — гидротермальный, периферийная зона парового котла, Мутновский вулкан, Камчатка [27].

Таблица 3. Химический состав мономинеральных образцов группы каолинита (%)

Окислы	«анауксит»			галлуазит				диксит			накрит		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO_2	47,3	53,8	48,8	44,00	42,62	38,55	44,75	45,92	45,53	46,58	44,75	45,91	46,32
Al_2O_3	27,6	32,48	35,18	37,58	39,52	32,35	36,94	38,97	39,25	39,01	38,48	39,65	39,65
Fe_2O_3	2,87	1,12	1,24	0,14	0,54	1,35	0,31	0,04	0,25	0,05	0,53	-	0,05
FeO	-	-	-		-	-	-	0,01	0,01	0,02	-	-	-
MgO	0,6	0,26	-	0,04	0,98	0,95	-	0,04	0,05	0,01	0,19	-	-
CaO	-	0,34	0,22	0,43	-	0,2	0,11	0,04	0,04	0,03	0,13	0,49	0,08
K_2O	0,3	-	0,4	0,04	-	0,09	0,6	0,01	0,01	-	-	-	-
Na_2O	0,14	-	0,25	Следы	-	-	-	0,02	0,12	-	-	-	-
TiO_2	0,92	-	0,61		-	-	-	-	0,01	-	-	-	-
H_2O^-	2,9	0,94	1,16	4,00	-	14,36	2,53	0,5	0,3	0,1	0,61	-	-
H_2O^+	16,89	10,98	12,81	14,30	16,25	12,24	14,89	14,2	14,2	13,9	14,4	13,77	14,21
Сумма	99,52	99,61	100,67	100,54	99,91	100,09	100,13	99,75	99,77	99,70	99,09	99,82	100,31
$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$	2,91	2,82	2,36	1,99	1,82	1,97	2,05	2,00	1,97	2,03	1,98	1,97	1,99
$\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$	0,84	1,47	1,14	0,92	0,79	0,43	0,90	0,97	0,96	1,01	0,93	1,00	0,98

Примечание: 1 — гидротермальный, Мутновский вулкан, Камчатка [27]; 2 — г. Билина, Чехия; 3 — г. Ньюман, Калифорния, США [31]; 4 — м-ние Журавлинское, Южный Урал [12]; 5 — м-ние Кимперсайское, Южный Урал [24]; 6 — м-ние Левиха III, Урал [26]; 7 — г. Льеж, Бельгия [32]; 8 — м-ние Кара-Чек, Центральный Казахстан; 9 — м-ние Никитовка, Донбасс, Украина; 10 — м-ние Тибское, Северная Осетия [11]; 11 — окр. Г. Бранд, Бельгия; 12 — вершина Пайкс-Пик, Колорадо, США [31]; 13 — северная Карелия, Финляндия [33]

в том, что алюминий в «анаукситах» занимает не все координационные позиции [26, 29], что и определяет избыток кремнезема. С другой стороны, этот избыток легко растворим и, следовательно, может присутствовать в виде аморфного кремнезема, склеивающего частицы каолинита в агрегаты, а его количество может достигать 27,5% [30].

Каолиниты, в которых отношение $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ меньше 200:100 получили неофициальное название «фолериты» [26]. Избыток глинозема, видимо, также частично обусловлен замещением Si в тетраэдрическом слое минерала, однако большая его часть адсорбируется на поверхности и сколах кристаллитов каолинита в виде Al-гидроксо-ионов, возможно, частично действуя как цемент [26, 29].

Аморфный кремнезем и глинозем являются общими компонентами каолинита и всегда определяются аналитически, в связи с этим следует проявлять значительную осторожность при интерпретации значения соотношения Si/Al каолинита. К тому же доказано, что количество определяемого аналитически аморфного материала зависит от размера частиц и методики подготовки образцов к анализу [34].

Большинство параметров, так или иначе описывающих кристалличность, площадь удельной поверхности и емкость катионного обмена, хотя и показывают тесную отрицательную или положительную корреляцию друг с другом, с химическим составом каолинитов коррелируют весьма слабо. Исключение составляет только содержание гигроскопической воды, которое увеличивается с увеличением площади удельной поверхности или уменьшением степени кристалличности [34].

Прослеживается слабая тенденция к увеличению молярного соотношения $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ у каолинитов при ухудшении степени кристалличности структуры. Так для образцов из Глуховецкого и Просяновского месторождений (индекс Хинкли 1,40–1,68) молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ составляет 2,01–2,06, для каолинита из месторождения журавлиный лог (индекс Хинкли 0,83) $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 2,24$ [24], а для образца гидротермального каолинита из окрестностей вулкана Мутновский (значение индекса Хинкли менее 0,15) $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 2,91$ [27].

Невысокое содержание TiO_2 в результатах анализов от 0,5 до 2,2% (в среднем 1,13%), если не регистрируются примесные анатаз и рутил, может быть обусловлено как абсорбцией на поверхности каолинита (в некоторых исследованиях выявлена положительная корреляция содержания элемента с дисперсностью), так и изоморфным замещением части кремния в тетраэдрическом слое [34].

Максимальное содержание окиси железа Fe_2O_3 в чистых каолинитах и «анаукситах» обычно

не превышает 2% [26, 34], причем удается проследить некоторое увеличение его содержания в более грубых глинах. Такая же тенденция характерна и для глинозема, что, вероятнее всего, связано с примесными полевыми шпатами [34].

Большая часть железа присутствует в виде оксидов и пирита; однако некоторые из оксидов комплексуются с TiO_2 , а некоторые встречаются в слюдах и монтмориллонитах, обычно присутствующих в образцах в виде незначительных примесей. Остаточные каолиниты характеризуются средним содержанием Fe_2O_3 0,68%, а осадочные — в среднем содержат 1,36%. Более того, хорошо окристаллизованные каолиниты (например, образцы из штата Джорджия, США) содержат в среднем всего 0,2% Fe_2O_3 , а плохо кристаллизованные — 1,9% [31].

Наличие железа в структуре каолинита экспериментально не доказано, однако после удаления большинства минеральных примесей и выщелачивания каолиновые глины все еще сохраняют около 0,3% Fe_2O_3 . Предполагает, что это количество железа все же, вероятно, присутствует в структуре каолинита благодаря изоморфизму [34].

Большинство каолинитов содержат заметные количества MgO (диапазон 0,01–1,0%; модальные значения от 0,2 до 0,3%). Исследования, выполненные с помощью электронного зонда [35], указывают, что часть MgO связана с поверхностными минеральными образованиями типа $\text{TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, а часть — входит в состав примесного биотита.

Одно из основных различий в химическом составе каолинитов относится к содержанию H_2O^+ и H_2O^- . Отчасти эти различия могут быть реальными, однако некоторые исследователи склонны объяснять их наличием галлуазита и других примесей, различиями в размере зерна и площади поверхности, а также в методах обезвоживания, использованных при анализе. H_2O^- практически линейно увеличивается с увеличением площади поверхности и уменьшением размера зерна [34].

Наличие щелочных и щелочно-земельных элементов в результатах анализов, с одной стороны, обусловлено присутствием минеральных примесей, прежде всего полевых шпатов, слюд и трехслойных глинистых минералов, а с другой — содержанием водорастворимых солей и обменных катионов. Например, каолинит из м-ния Журавлиный лог содержит 0,08–0,35% водорастворимых солей (сульфаты, гидрокарбонаты и хлориды), что эквивалентно приблизительно 0,1–0,2% соответствующих окислов в результатах анализа [24].

Катионообменная способность каолинитов относительно невелика и редко превышает 18,0–19,0 м-экв./100 г [27, 34]. В случае монокатион-

ного обменного комплекса максимальная ЕКО для Са-формы будет эквивалентна содержанию СаО в 0,52%, а для Na-формы — 0,59% Na₂O. Тем не менее высказывается и точка зрения, что в большинстве случаев высокие значения ЕКО обусловлены некоторым содержанием монтмориллонита [34].

Минералы дикит и накрит по составу не отличаются от каолинита, однако имеют моноклинные ячейки: дикит — 2-слойную, а накрит — 6-слойную.

Накрит, самый редкий из минералов группы каолинита, вероятно, образуется только при гидротермальной деятельности (табл.3), дикит также образуется преимущественно под действием гидротермальных растворов, хотя довольно часто встречается в виде аутигенной глины в породах песчаников, угольных пластах и жеодах [31]. Несмотря на различия в генезисе, для дикита характерны незначительные вариации в содержании окислов. Соотношения SiO₂/Al₂O₃ разных образцов дикита близки к теоретическому значению, изменяясь от 212:100 до 188:100, причем относительно высокие значения характерны для аутигенных дикитов. Возможно, что дефицит кремнезема в составе гидротермальных дикитов обусловлен присутствием аморфных гидроксокомплексов алюминия, не регистрируемых при рентгеноструктурном анализе [34].

Гидротермальный каолинит и дикит (табл. 3), по-видимому, содержат меньше загрязняющих веществ, чем вторичные или аутигенные минералы группы. Количество анализов образцов накрита все еще невелико. Установлено, что они имеют соотношение SiO₂/Al₂O₃ близки к теоретическому значению 2: 1, но, по-видимому, не являются более химически чистыми, чем большинство дикитов. Содержание TiO₂ как в накрите, так и в диките, ниже, чем в большинстве каолинитов, но разница в содержании Fe менее заметна. Большая часть железа в накрите и диките, по-видимому, вторична, и связана с концентрированием подвижных гидроокислов [34].

Химический состав галлуазита

Галлуазиты представляют собой широко распространенные минералы коры выветривания и зоны окисления первичных силикатов, однако случаи непосредственного замещения галлуазитом первичных силикатов сравнительно редки [26]. Теоретический состав аналогичен каолиниту.

Химические анализы галлуазита — показывают большую изменчивость, чем анализы других минералов группы каолинита, что обычно связывают с мелкозернистой, слабокристаллической природой материала, которая затрудняет обнаружение примесей. Высокотемпературная гидроксильная вода во всех образцах, кроме двух, превышает теоре-

тическое значение 13,96%. Считается, что высокое содержание связано с тем, что вода задерживается между слоями во время обезвоживания. Соотношение SiO₂/Al₂O₃ колеблется от 165:100 до 206:100, хотя большинство значений приходится на интервал от 180:100 до 200:100 (табл.3).

Среднее содержание Fe₂O₃ в проанализированных галлуазитах составляет 0,43% [34], что несколько меньше, чем для каолинитов. Содержание TiO₂ определяется не часто, но даже если регистрируется, то присутствует в количествах менее 0,1%. Это всего лишь от 1/10 до 1/20 количества, обнаруженного в большинстве остаточных и осадочных каолинитов. Галлуазиты, по-видимому, имеют более низкое среднее содержание TiO₂, чем любые другие виды глинистых минералов, и гораздо более низкое содержание, чем глинистые породы в целом. Так А. Б. Ронов и З. В. Хлебникова [19] определили среднее содержание TiO₂ в 1,15% для 3761 образцов глинистых пород Восточно-Европейской платформы.

Было описано также несколько галлуазитов, обогащенных железом (феррогаллуазиты), никелем, хромом и медью (далее химические составы в %):

SiO₂ — 38,90; Al₂O₃ — 14,83; Fe₂O₃ — 24,50; NiO — 1,50; MgO — следы; CaO — следы; — 10,75 ; — 10,03; сумма — 100,51 — силикат-никелевая руда, средний Урал [2];

SiO₂ — 47,40; Al₂O₃ — 25,16; Fe₂O₃ — 9,64; FeO — 0,98; MgO — 1,68; CaO — 1,40; TiO₂ — 2,72; — 5,81 ; — 11,50; сумма — 106,29 — кора выветривания по андезито-базальтам Барановского вулкана [15];

SiO₂ — 45,15; Al₂O₃ — 12,84; Fe₂O₃ — 12,50; MgO — 2,51; CaO — 2,30; Na₂O — 0,15; K₂O — 0,80; TiO₂ — 0,50; — 16,92 ; — 6,64; сумма — 100,31 — там же [15];

SiO₂ — 38,15; Al₂O₃ — 22,04; Fe₂O₃ — 16,95; FeO — 0,12; MgO — 0,73; CaO — 3,12; — 7,92; — 10,35; сумма — 99,38 — Глубокая балка, Таманский полуостров [8];

SiO₂ — 41,04; Al₂O₃ — 33,85; Fe₂O₃ — 0,82; MgO — 0,55; Cr₂O₃ — 0,59; CaO — 1,24; Na₂O + K₂O — 0,30; — 10,72 ; — 11,01; сумма — 100,15 — карстовые полости в известняках, средний Урал [5];

SiO₂ — 43,60; Al₂O₃ — 34,37; Fe₂O₃ — 0,12; CuO — 5,09; CaO — 0,20; + — 17,56; сумма — 100,94 — прожилки в рудном теле, Колыванское м-ние, по П. П. Пилипенко, 1915 (цит. по [26]).

Считается, что повышенное содержание указанных элементов преимущественно связано с изоморфными замещениями алюминия в октаэдрическом слое [26, 34], хотя прямых доказательств этого факта не существует.

Обезвоженные галлуазиты имеют ЕКО в диапазоне 6–10 м-экв./100г. Обменные катионы у галлу-

азита расположены на внешних поверхностях кристаллов, а не в межслойном положении. До тех пор, пока не удастся получить точные химические анализы минералов каолинита, будет трудно определить их обменную способность и источник заряда [34].

Химический состав аллофанов

Под аллофаноидами — понимают тонкие коллоидные или твердые псевдорастворы глинозема и кремнезема переменного состава, образовавшиеся при совместной коагуляции [23, 26] (табл. 4).

Согласно приведенным анализам, содержание Al_2O_3 колеблется в пределах 23,5–42,7%, SiO_2 — 7,9–41,15%, H_2O — 23,2–48,55%. Кроме того, часто устанавливаются следующие компоненты (в %): Fe_2O_3 (до 0,8) (встречаются и богатые железом разновидности), MgO (до 0,75), CaO (до 2 и больше), K_2O+Na_2O (до 0,3), CuO (до 1,6 и больше), ZnO (до 4), CO_2 (до 3,65), P_2O_5 (до 1,3), SO_3 (до 0,2) [1, 26].

Соотношение SiO_2/Al_2O_3 в аллофаноидах колеблется в значительных пределах (табл.4). Наименьшее содержание кремнезема характерно для шреттеритов (скарброитов) — молекулярное отношение SiO_2/Al_2O_3 в них меньше 0,5. Аллофаноиды, в которых отношение SiO_2/Al_2O_3 составляет приблизительно 0,5, выделяются под названием коллиритов. Термин аллофан принято употреблять для аллофаноидов

с соотношением отношение SiO_2/Al_2O_3 около 1,0, хотя в некоторых аллофаноидах отношение SiO_2/Al_2O_3 достигает 2,0 и более. Аллофаноиды с соотношением отношение SiO_2/Al_2O_3 между 1:1 и 2:1 называются самоитами. К богатым кремнеземом аллофаноидам относится и цимолит — коллоидный мелоподобный минерал состава — [26]. Приведенные названия являются совершенно условными, а самым распространенным минералом из этой группы является аллофан, который рассматривается как самостоятельное химическое соединение. Весьма характерным для аллофаноидов является наличие в составе примеси P_2O_5 — 6–10% [31], карбоната или бикарбоната кальция (до 2%). Последний встречен и описан в прожилках в каменноугольных известняках в Рязанской области [26]. Некоторые разновидности содержат повышенное количество сульфатной серы — сульфатные аллофаноиды; свинецсодержащие разновидности выделены под названием плюмбоаллофанов.

Аллофаны встречаются исключительно как экзогенные образования. Часто они наблюдаются в трещинах и пустотах в зонах окисления рудных месторождений и горных пород. Известны, например, находки аллофана в пустотах среди мергелей, в месторождениях глин, углей, бурых железняков, свинцово-цинковых, медных и прочих руд [1]. К сожалению, практически все исследованные

Таблица 4. Химический состав аллофаноидов (%) (по: [26])

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na_2O+K_2O	–	–	–	–	–	–	0,10	–	0,10	–	–
CuO	–	–	–	–	–	–	–	1,18	1,60	–	–
MgO	–	–	–	0,75	следы	–	0,10	–	0,29	–	–
CaO	–	1,66	0,89	3,86	1,75	1,96	0,02	0,23	0,02	0,28	2,45
ZnO	–	–	–	–	–	–	–	1,63	4,06	–	–
Al_2O_3	42,75	43,75	47,44	36,38	34,43	35,00	32,29	32,63	30,41	35,60	23,52
Fe_2O_3	0,80	–	–	–	–	–	0,23	–	0,23	0,81	–
CO_2	–	0,84	0,79	3,65	1,37	1,53	0,72	–	0,65	–	–
SiO_2	7,90	11,48	14,49	16,66	19,66	22,51	27,61	30,39	32,30	41,14	28,80
P_2O_5	–	–	–	–	–	–	1,31	–	0,02	–	–
SO_3	–	–	–	–	–	–	0,12	–	0,21	–	–
H_2O^-	48,55	42,22	36,39	37,71	41,41	39,53	18,05	33,06	14,43	13,33	23,19
H_2O^+							19,36		16,38	8,15	
$C_{орг.} + H_2O$											20,77
Сумма	100,00	99,95	100,00	99,01	98,62	100,53	99,91	99,12	100,70	99,31	98,73
Молекулярное отношение:											
SiO_2	0,27	0,44	0,52	0,77	0,96	1,08	1,23	1,60	1,80	1,96	2,06
Al_2O_3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
H_2O	6,48	5,48	4,38	5,89	6,84	6,42	6,53	5,75	5,76	3,34	–

Примечание: место отбора образцов: 1 — шреттерит, Англия; 2 — шреттерит, Подмоскowie; 3 — коллирит, Англия; 4 — аллофан, Подмоскowie; 5 — аллофан, Подмоскowie; 6 — аллофан, Подмоскowie; 7 — самоит, штат Кентукки, США; 8 — самоит, о. Сардиния; 9 — самоит, о. Сардиния; 10 — самоит, Хакассия; 11 — самоит, Англия.

образцы содержат существенное количество минеральных примесей, прежде всего галлуазита, количество которого может достигать 56% [20]. Более того, аллофаноиды, представляя собой метастабильные соединения, которые с течением времени превращаются в агрегаты другого минерального состава. В частности, для собственно аллофана этот процесс чаще всего выражается в галлуатизации [26], в то время как из высококремнеземистых или высокоглиноземистых разновидностей обособляются соответственно модификации SiO_2 [7], например кристобаллит, или гидроокислов алюминия — бемита, гидрагиллита [26, 28].

Из многочисленных находок аллофана в России А. Г. Бетехтиным [1] они отмечены в *Журавлинском* месторождении алуниита (Урал); в Минусинском районе у с. *Потехино* (Хакасия) в ассоциации с алюмогидрокальцитом, развивающимся метасоматическим путем по аллофану; у д. *Барановки* в Ивановской области; у д. *Малевки* в Тульской области, в *Хоперском*, *Липецком* и других железорудных месторождениях центральных областей Европейской части России, в осадочном месторождении отбеливающих глин в окрестностях Нальчика и др.

Ф. А. Николаевским (1914) в бассейне р. Сатинки Подмоскowie на контакте между юрскими и каменноугольными отложениями описан ферриаллофан состава (цит: по [26]):

К этому же типу аллофаноидов относятся болюс, охран, синопит, мелинит, и плинтит: три последние минеральные разновидности содержат 21,00–37,76% Fe_2O_3 [26].

Химический состав гизингеритов

Гизингериты — это аморфные феррокремниевые гели с переменным количеством оснований в составе. Такие минеральные образования возникают в гипергенных условиях при выветривании нефелиновых сиенитов при взаимной коагуляции кремнезема и окислов железа из растворов сложного состава [7, 22, 26].

Молекулярные отношения $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ (преимущественно Fe_2O_3) и RO изменяются в очень широких пределах: $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ от 1:1 до 7,8:1,0; RO : R_2O_3 — от

Таблица 5. Химический состав минералов группы чинглусит — гизингерита (%) (по: [7, 22, 26])

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ZrO ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,80
TR ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,94
MgO	0,44	0,84	1,26	0,12	7,78	15,63	–	0,45	1,21	1,83	следы
CaO	1,18	1,44	0,83	0,33	–	0,38	–	0,42	0,64	3,75	1,90
ZnO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
MnO ₂	–	–	–	–	–	–	–	8,95	3,69	–	13,54
MnO	0,27	–	–	–	–	–	–	–	4,36	2,71	–
Al ₂ O ₃	0,84	–	–	2,09	–	0,60	–	2,96	1,70	3,49	следы
Fe ₂ O ₃	38,92	41,49	36,88	26,94	10,74	13,04	53,50	1,44	17,37	19,42	4,92
FeO	0,89	2,57	5,51	12,17	37,49	11,70	–	–	–	5,97	–
SiO ₂	33,60	37,91	36,64	35,46	29,51	40,97	23,21	35,08	40,53	38,72	37,24
TiO ₂	следы	–	–	–	–	–	–	0,22	1,84	1,64	9,56
Na ₂ O	–	–	–	–	–	–	–	3,36	4,85	1,68	5,02
K ₂ O	–	–	–	–	–	–	–	3,51	6,46	0,96	0,51
H ₂ O [–]	7,24	10,90	18,57	23,15	13,00	7,63	7,91	13,73	17,61	14,57	16,96
H ₂ O ⁺	16,58	5,85				8,79	15,34	5,86		6,87	5,86
Сумма	99,96	101,00	99,69	100,20	98,52	98,74	99,96	99,89	100,26	101,61	100,17
Молекулярное отношение:											
SiO ₂	0,27	0,44	0,52	0,77	0,96	1,08	1,23	1,60	1,80	1,96	2,06
Al ₂ O ₃	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
H ₂ O	6,48	5,48	4,38	5,89	6,84	6,42	6,53	5,75	5,76	3,34	–

Примечание: место отбора образцов: 1 — гизингерит, Тетюхе [5]; 2 — гизингерит, Узбекистан; 3 — гизингерит, Волянь, Украина; 4–6 — гизингерит, Карелия; 7 — гизингерит, Боливия [16]; 8 — манганчинглусит, Хибинь; 9 — ферричинглусит, гора Юкспор, Хибинь; 10 — натрогизингерит, Тетюхе [5]; 11 — чинглусит, Ловозеро [14].

0,0:1,0 до 9,6:1,0; RO : SiO₂ — до 8,0:1,0. Разновидности, обогащенные марганцем — манганчинглусуиты — содержат до 32% Mn₂O₃ (табл.5).

Заключение

Как показывает проведенный анализ наличие в составе диоктаэдрических двухслойных глинистых минералов практически любого элемента может быть обусловлено несколькими причинами, что не позволяет однозначно судить о кристаллохимических преобразованиях структуры минералов.

Каждая из рассмотренных минеральных разновидностей отличается весьма широкой вариацией химических составов, что является отражением многообразия геологических остановок, в которых указанные минералы образуются или аккумулируются, тем более что на конечный результат также оказывает

влияние и подготовка образцов к анализу. Таким образом, совершенно очевидно, что для корректной интерпретации результатов аналитического определения химического состава описанных минералов требуются комплексные исследования: собственно количественное определение содержания отдельных элементов в составе, параллельное определение минерального состава и анализ подвижных (адсорбированных) форм, особенно кремнезема и глинозема.

Работа выполнена в рамках госбюджетной тематики кафедр инженерной и экологической геологии МГУ им. М. В. Ломоносова: Исследование многообразия инженерно-геологических условий территории России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетехтин А. Г. Курс минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2007, 720 с.
2. Вахрушев В. А. О феррогаллуазите из Анатолийского силикатно-никелевого месторождения на среднем Урале. // Записки Всесоюзного минералогического общества, 1949, часть 78, вып. 4, с. 272–274.
3. Владимиров К. Д., Критинина А. О., Сараева П. И., Черных Т. Н. Особенности состава глин Челябинской области для производства керамических строительных материалов. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». 2018, т. 18, № 2, с. 57–63.
4. Говорова Л. П., Скрипченко А. С., Скурихин В. В. Физико-химические и структурно-минералогические особенности огнеупорного алюмосиликатного сырья северо-западного региона России. / Проблемы геологии освоения недр. Труды XVI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. Томск: Изд-во ТПУ, 2012, с. 645–647.
5. Грицаенко Г. С., Грум-Гржимайло С. В. О хромо-вом галлуазите из Айдырлинского месторождения на Южном Урале. // Записки Всесоюзного минералогического общества, 1949, часть 78, вып. 1, — с. 61–63.
6. Грунтоведение. Под ред. В. Т. Трофимова. М.: МГУ, 2005, 1024 с.
7. Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитах горы Юкспор Хибинского массива. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 168 с.
8. Ефремов Н. И. Ферро-галлуазит из рудного выступа Таманского полуострова. // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический, 1936, т. 14, № 3, с. 277–282.
9. Земятченский П. А. Глины СССР. Общая часть. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1935, 359 с.
10. Злочевская Р. И. Связанная вода в глинистых грунтах. Под ред. Е. М. Сергеева. М.: МГУ, 1969, 175 с.
11. Кисилева И. А., Огородова Л. П., Крупская В. В., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Лусе И. Термодинамика минералов каолининовой группы. // Геохимия, 2011, № 8, с. 839–848.
12. Куадже М. И. Материалы по составу, строению и свойствам минералов каолининово-галлуазитовой группы. // Труды Минералогического музея. Под ред. Г. П. Барсанова. М.: Изд-во АН СССР, 1955, вып. 7, с. 85–98.
13. Лысенко М. П. Состав и физико-механические свойства грунтов. М.: Недра, 1980, 272 с.
14. Лысенко М. П. Глинистые породы Русской платформы. М.: Недра, 1986, 254 с.
15. Малеев Е. Ф. О Барановском вулкане в Амурско-Уссурийской депрессии. // Труды лаборатории вулканологии и Камчатской вулканологической станции: [сборник: науч. изд.] Гл. ред. акад. А. Н. Заварицкий; отв. ред. В. И. Влодавец. М.-Л.: изд-во АН СССР, 1949, вып. 6. с. 23–52.
16. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: АН УССР, 1961, 278 с.
17. Осипов В. И., Соколов В. Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013, 576 с.

18. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983, 359 с.
19. Ронов А. Б., Хлебникова З. В. Химический состав важнейших генетических типов глин. // Геохимия, 1957, № 6, с. 449–469.
20. Салтыков В. Ф. Аллофан в глиноземистых породах Поволжья. // Недра Поволжья и Прикаспия, 2012, № 70, с. 32–43.
21. Связанная вода в дисперсных системах, выпуск 4. Под ред В. Ф. Кисилева, В. И. Квливидзе, Р. И. Злочевской. М.: МГУ, 1977, 216 с.
22. Соклаков А. Н., Дорфман М. Д. К вопросу о структуре рентгеноаморфных минералов группы чинглузит — гизингерита. // Труды Минералогического музея. Под ред. Г. П. Барсанова. М.: Изд-во АН СССР, 1964, вып. 15, с. 167–175.
23. Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпешта И. И. Глинистые минералы в почвах. Тула: изд-во «Гриф и К», 2005, 336 с.
24. Солодкий Н. Ф., Шамриков А. С., Погребенков В. М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие. / Под ред. Проф. Г. Н. Масленниковой. Томск: Изд-во ТПУ, 2009, 322 с.
25. Фролов В. Т. Литология. Книга 2. М.: МГУ, 1993, 432 с.
26. Чухров В. Ф. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955, 671 с.
27. Шлыков В. Г., Самарин Е. Н. Зависимость некоторых свойств каолинита от реальной структуры минерала. / Инженерная геология: теория, практика, проблемы. Под ред. В. Т. Трофимова. М.: МГУ, 1993, с. 182–198.
28. Яхонтова Л. К., Харченко Л. Ю. Аллофаноид из зоны окисления Абаканского железорудного месторождения. // Труды Минералогического музея. Под ред. Г. П. Барсанова. М.: Изд-во АН СССР, 1965, вып. 16, с. 295–301.
29. Hendricks S. B. Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. // The Journal of Geology. 1942, Vol. 50, No. 3, pp. 276–290.
30. Langston R. B., Pask J. A. The nature of anauxite. // Clays and Clay Minerals. 1969, Vol. 16, Issue 6, pp. 425–436.
31. Ross C. S., Kerr P. F. The Kaolin Minerals. // United States Geological Survey Professional Paper. 1931, Vol. 165-E, No. 1, pp. 151–180.
32. Ross C. S., Kerr, P. F. Halloysite and allophane. // United States Geological Survey Professional Paper. 1934, Vol. 185-G, No. 1, pp. 135–148.
33. Von Knorring O., Brindley G. W., Hunter K. Nacrite from Hirvivaara, northern Karelia, Finland. // Mineralogical Magazine. 1952, vol. 29, Issue 218, pp. 963–973.
34. Weaver C. E., Pollard L. D. The chemistry of clay minerals. Amsterdam, London, New York: Elsevier, 1973, 213 p.
35. Weaver, C. E. Electron microprobe study of kaolin. // Clays and Clay Minerals. 1968, Vol. 16, No. 2, pp. 187–189.