



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
КОМИ ФИЛИАЛ

НАУЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

Н.П.ЮШКИН, Г.С.НАЗАРОВА

2 1982 0034

КОНСТИТУЦИЯ  
И ФАЗОВЫЕ  
ТРАНСФОРМАЦИИ  
ПРИРОДНЫХ КОЛЛОИДОВ  
АЛЮМО-ЖЕЛЕЗО-  
СУЛЬФАТНО-ФОСФАТНОГО  
СОСТАВА

Академия наук СССР  
Коми филиал

Серия препринтов "Научные доклады"

Выпуск 83

Н.П.Юшкин, Г.С.Назарова

КОНСТИТУЦИЯ И ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ  
ПРИРОДНЫХ КОЛЛОИДОВ  
АЛЮМО-ЖЕЛЕЗО-СУЛЬФАТНО-ФОСФАТНОГО СОСТАВА

Доклад на заседании Президиума  
Коми филиала АН СССР  
16 сентября 1982г.



Сыктывкар 1982

УДК 549.75:549.76:54-148:54-162(234.82) 055(02)4

КОНСТИТУЦИЯ И ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИРОДНЫХ КОЛЛОИДОВ АЛЮМО-ЖЕЛЕЗО-СУЛЬФАТНО-ФОСФАТНОГО СОСТАВА, Юшкин Н.П., Назарова Г.С. Серия препринтов "Научные доклады". Коми филиал АН СССР, 1982, вып. 83, 40 с.

Дается характеристика состава и свойств жидких, полужидких и твердых алюмо-железо-сульфатно-фосфатных коллоидных образований, формирующихся в процессе сернокислотного гипергенеза фосфоритсодержащих глинисто-углисто-кремнистых сланцев в пределах Пайхойско-Южноновоземельской провинции. На основе результатов химических и спектроскопических исследований разрабатывается модель структуры гелей, обсуждаются вопросы их номенклатуры. Рассматриваются фазовые трансформации коллоидных образований в природе и эксперименте, устанавливается эволюция метакolloидного минералообразования.

УДК 549.75:549.76:54-148:54-162(234.82)

055(02)4

CONSTITUTION AND PHASE TRANSFORMATION OF NATURAL COLLOIDS OF ALUMO-IRON-SULFATE-PHOSPHATIC COMPOSITION. Yuşhkin N.P., Nazarova G.S. Preprint of „Scientific Reports” Komi Branch of the Academy of Sciences, USSR, Issue 83, 40 p.

The character of the composition and properties of liquid, semi-liquid and solid alumo-iron-sulfate-phosphatic colloid formations, being formed in the process of sulfur-acidic hypergenesis of phosphorite-bearing clay-coaly-silicious schists in the area of Paichoy Juzhnonovozemel'skaja province are given. On the basis of the results of chemical and spectroscopic investigations the model of gels structure in being developed and the problem of their nomenclature discussed. Here we also consider phase transformations of colloid formations in natural and experimental conditions, and try to establish the evolution of metacolloid mineral formation.

Редакционная коллегия

М.П.Рошевский (отв. редактор), Е.П.Калинин (отв. секретарь),  
И.В.Забоева, Ю.И.Калимов, В.П.Подоплелов, Н.Н.Рочев,  
М.В.Фишман

© Коми филиал АН СССР, 1982

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее внимание минералогов начинает привлекать широкий класс природных твердых образований с некристаллической структурой (стекло, метамиктных минералов, органических и коллоидных образований, полимеров и т.п.), которые в отличие от кристаллических образований, минералов принято называть минералоидами [12]. Термин "минералоид" ввел еще в 1909 г. Недзвецкий [19].

Важнейшими проблемами учения о минералоидах являются конституция, системагика и номенклатура минералоидов, их эволюция, проблема трансформации нерегулярных структур в кристаллические, проблема минералоидов как минералообразующих сред и исходного материала для образования минералов. Интересные данные для их решения дают наблюдения над природными коллоидами и их фазовыми превращениями в природе и эксперименте [10].

В этой работе приводятся результаты минералогических и физико-химических исследований своеобразных коллоидных образований различной консистенции алюмо-железо-сульфатно-фосфатного состава, формирующихся в результате гипергенного сернокислотного выветривания фосфоритсодержащих черносланцевых толщ, и данные экспериментов по их кристаллизации. Основным материалом для исследований служили коллоидные образования Пайхойско-Южноновоземельской провинции, но для сравнения привлекался и материал из других районов.

Авторы благодарны Э.Г.Бабушкиной, Л.В.Бершову, В.В.Беляеву, Е.Б.Бушуевой, С.В.Веденину, В.Я.Жданову, В.И.Ивченко, В.Н.Каликову, А.М.Калиниченко, А.Ф.Кунцу, Е.З.Маркеловой, В.В.Марковой, М.А.Маслову, А.С.Микляеву, Г.Н.Модяновой, В.С.Осташенко, В.М.Полежаеву, В.М.Складневой, Л.А.Хорошиловой, Л.А.Юшкиной за помощь в проведении исследований, выполнение отдельных анализов и экспериментов, полезные советы.

## МОРФОЛОГИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ПАЙХОЙСКО-ЮЖНОНОВОЗЕМЕЛЬСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Коллоидные образования переменного железо-алюмо-сульфатно-фосфатного состава встречаются в пределах Пайхойско-Южноновоземельской провинции там, где обнажены фосфоритоносные сланцевые толщи разного возраста - от позднепротерозойских до нижнепермских. Особенно значительные их скопления наблюдаются в зонах гипергенеза верхнедевонских и нижневизейских глинисто-углисто-кремнистых сланцев в юго-восточной приамковской части Пайхойского антиклинория, вскрываемых реками Силоваяха, Путью и др. [14]. Основной материал наших исследований собран в среднем течении р.Силоваяха, где представлена наиболее богатая вторичная фосфатная минерализация, приуроченная к выходам на земную поверхность зон брекчирования нижневизейских углисто-кремнистых сланцев. Зоны брекчирования связаны с разрывными тектоническими нарушениями, осложняющими залегание юго-восточного крыла антиклинория.

Зона в устье руч.Флюоритового, левого притока р.Силоваяха, характеризующаяся наиболее интересными выделениями аморфных алюмофосфатов и содержащая в среднем 7,2%  $P_2O_5$ , связана с крупным надвигом, по которому пачка сланцев надвинута на милонитизированные известняки среднего-верхнего визе. Мощность зоны 4-5 м. Аморфные алюмофосфаты, имеющие вид твердого прозрачного или полупрозрачного канифолеподобного вещества, цементируют переробленные сланцы. Распределение их неравномерное, наибольшая концентрация наблюдается в согласной с залеганием пород зоне мощностью 2 м. Кроме твердого алюмофосфатного цемента для зоны во влажные периоды характерно присутствие вязкого черного коллоидного вещества, пропитывающего породы.

Аналогичная зона находится в 1 км ниже по левому берегу р.Силоваяха, где в брекчированных сланцах, сцементированных вторичными алюмофосфатами, содержание  $P_2O_5$  составляет 11,4%. Здесь из зоны дробления наблюдается почти постоянное истечение коллоидного железо-алюмо-сульфатно-фосфатного раствора, имеющего в зависимости от

погодных условий, в первую очередь от влажности, жидкую, вязкую дегтеподобную или смолоподобную консистенцию.

Подобные зоны встречены и в других районах распространения кремнисто-сланцевой формации.

По особенностям строения все зоны очень сходны. Обломочный материал в них составляет 60–85%, цемент 15–40%. Последний представлен в основном темно-коричневым или желтовато-бурым полупрозрачным или прозрачным аморфным веществом переменного  $Fe - Al - SO_4 - P_2O_5$ -состава. Кроме того, постоянно встречаются водные сульфаты железа и алюминия (мелантерит, роценит, лаусенит, ярозит, галотрихит, алуноген, гипс, эпсомит и др.) и фосфаты (вавеллит, крандаллит, баррандит, варисцит и др.).

Таким образом, почти на всех участках наблюдается полный минералогенетический ряд от жидкого железо-алюмо-фосфатно-сульфатного гидрозоль через твердые гели того же состава к кристаллическим сульфатам и фосфатам. Эти образования находятся в обязательной ассоциации с окисляющимися пиритом и сингенетическим фосфатным материалом, присутствующими во вмещающих породах. Формирование коллоидных железо-алюмо-фосфатно-сульфатных образований происходит в условиях сернокислотного гипергенеза фосфоритовосных углисто-глинисто-кремнистых сланцев. Образующаяся при окислении пирита под действием инфильтрационных вод серная кислота является главным агентом, обеспечивающим переход алюминия, кремния и фосфора в растворенное состояние и формирование высококонцентрированных коллоидных растворов.

Охарактеризуем кратко образования системы гидрозоль-гидрогели.

**Гидрозоль.** Жидкие железо-алюмо-фосфатно-сульфатные гидрозоль просачиваются на поверхность по зонам дробления в ряде участков на берегах рек Силоваяха и Путью. Они имеют желтый, желтовато-бурый, темно-коричневый или черный цвет, характеризуются высокой вязкостью и консистенцией, меняющейся в зависимости от содержания воды от густой сиропоподобной до дегте- или сметаноподобной (рис.1) и смолоподобной. Гидрозоль не имеют запаха. Они характеризуются кислой реакцией (рН от 1,50 до 3,50). Содержание воды непостоянное; для густого сметаноподобного гидрозоль наиболее обычное содержание воды, удаляющейся



Рис.1. Загустевший алюмо-железо-сульфатно-фосфатный гидрозоль, стекающий со стеклянной палочки. Пай-Хой, р.Силова-Яха.

после двухчасовой выдержки при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ , около 50%. Гидрозоли, особенно густые, агрегативно устойчивы. Они не дают видимого отстоя и не изменяют своей консистенции при хранении в закрытой посуде в течение нескольких лет.

С целью определения структуры гидрозолей было проведено их комплексное электронномикроскопическое исследование с помощью широкого спектра методов. Однако большая часть методов не дает объективной информации ни о форме, ни о размерах частиц твердой фазы гидрозоль, так как при подготовке препаратов частицы слипаются в сплошную массу, а при прямых наблюдениях гидрозоль разрушается под воздействием электронного пучка.

Пленочка подсушенного на воздухе гидрозоль в сканирующем электронном микроскопе при увеличениях до 30 000 выглядит гомогенной и плотной (рис.2а), элементарные частицы в ней не различимы. На репликах с излома высу-

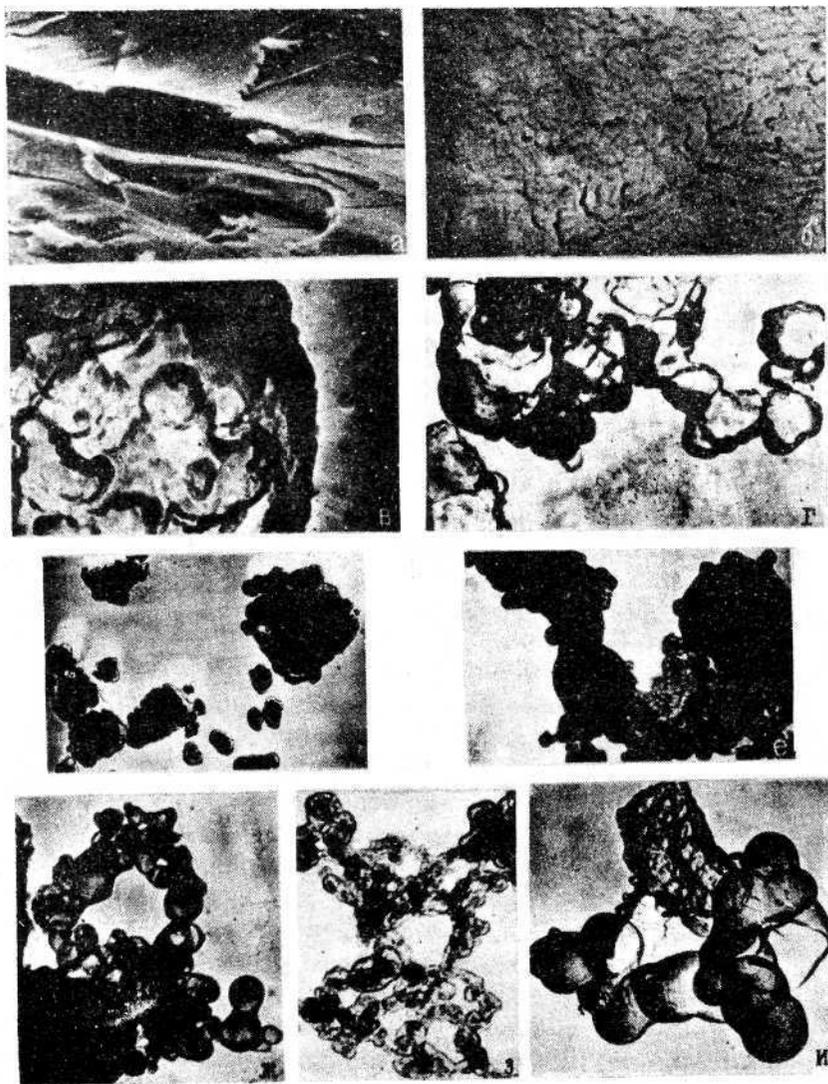


Рис.2. Электронномикроскопические фотографии гидрозолей. Пай-Хой. Увелич.: а - 1000, б - 23500, в - 30000, г - 21000, д - 15000. е - 38000, ж - 90000, з - 60000, и - 30000.

шенного гидрозоля в обычном электронном микроскопе также невозможно выявить текстурные особенности; в плоскости излома заметны только элементы скорлупового-дисковой отдельности (рис.2б) с диаметром закругления 0,1-0,5 мкм, преобладающим - 0,2 мкм (52,2%). Сухой остаток гидрозоля, диспергированный в  $\text{HCl}$ , как свидетельствуют снимки с реплик (рис.2в,г), распадается на частички изометрической формы с закругленными краями, иногда шарообразные. Размер частиц от 0,1 до 2 мкм; на гистограмме размеров выделяются два максимума (0,2 мкм и 0,7-0,8 мкм), свидетельствующие о двух гранулометрических типах частиц. Частицы группируются в цепочки и кольца. Суспензия сухого остатка, подсушенная на грани кристалла  $\text{NaCl}$ , в электронном пучке микроскопа свертывается, подвергаясь фазовым изменениям, скорее всего кристаллизации (рис.2д). Диспергированная суспензия состоит из черных относительно крупных шарообразных частиц с преобладающим диаметром 0,6-0,8 мкм и мелких капель диаметром менее 0,2 мкм (рис.2 е,ж,з). Последние, как правило, образуют кольцеобразные постройки. Не исключено, однако, что здесь, так же как и в предыдущем случае, мы наблюдаем не первичную структуру, а результат фазовых трансформаций под электронным пучком. Интересные данные получаются по препаратам сухого остатка гидрозоля, диспергированного с помощью ультразвука. Частицы, осевшие из "гумана" на подложку, делятся на два типа: крупные неправильной формы и более мелкие (0,6-0,7 мкм), хорошо отсепарированные по величине, имеющие шарообразную форму (рис.2и).

Таким образом, электронномикроскопические исследования хотя и не раскрывают полностью структуру гидрозоля, но дают основания полагать, что в его строении принимают участие частицы твердой фазы, близкой к шарообразной формы размером 0,6-0,8 мкм. Заметим, что близкие размеры частиц (0,5-0,7 мкм) дают и результаты рентгеноструктурных исследований методом малоуглового рассеяния. Не исключается присутствие твердых частиц другой формы и размеров. Однако похоже, что шарообразные частицы образуют кольцеподобные постройки.

Гели. Гидрозоли в процессе их естественного сгущения переходят в гели, которые в наиболее "зрелом" виде представляют собой твердое стеклоподобное или канифолеподоб-

ное вещество, хрупкое, с раковистым или скорлуповатым изломом, чаще всего прозрачное или полупрозрачное. Цвет темно-желтый, винно-красный, коричневый, медово-коричневый, красновато-коричневый, темно-коричневый. Иногда встречается непрозрачный, как бы переполненный пузырьками воздуха, гель темно-желтого с зеленоватым оттенком цвета.

Гели образуют корочки и почковидные агрегаты на стенках трещин и пустот (рис.3), выполняют пустоты нацело, сплошной массой цементируют обломки сланца. Строение корочек и почек концентрически-слоистое (рис.4). В разрезе границы между почками, подобные границам между сферолитами, не наблюдаются - слои волнообразно переходят из одной почки в другую. Нет зон геометрического отбора. Корки и почки покрыты обычно полигональной сетью трещин усыхания.



Рис.3. Почковидные агрегаты стеклоподобного геля. Пай-Хой, руч. Флюоритовый. Увелич. 10.

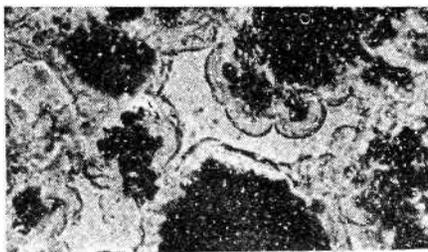


Рис.4. Концентрически-слоистое строение корочек стеклоподобного геля. Пай-Хой, руч. Флюоритовый. Увелич. 30.

Электронномикроскопическими исследованиями раскрываются на микроуровне те же особенности строения гелей, которые наблюдаются визуально. Характерно отсутствие какой-либо зернистости даже при большом увеличении (рис.5а,б). Поверхность корок почковидная, почки не одинаковы по величине, геометрия полигональной сети усыхания не зависит от особенностей распределения почек (рис.5в,г). На микро- и ультрамикроровнях вскрывается то же, что и на микроуровне, слоистое строение гелевых корок (рис.5 д,е). Слои нередко группируются в пакеты из двух-трех слоев.



Рис.5. Электронномикроскопические фотографии твердых гелей :  
 а - обр. 5-76, излом, увелич. 1000; б - то же, увелич. 5000; в -  
 - обр. 5356, поверхность корки, увелич. 400; г - то же, увелич.  
 2000; д - обр. 530, излом, увелич. 400; е - то же, увелич. 2000.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Главным источником информации о конституции и природе коллоидных образований являются результаты химических анализов, поэтому химическим исследованиям мы уделяли особое внимание.

Жидкие гидрозолы, по консистенции близкие к обычным растворам, характеризуются колебаниями содержаний основных ионов ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) от нескольких десятков мг/л до нескольких десятков г/л.

Гидрозолы более густой (сиропоподобной, дегтеподобной) консистенции анализировались в подсушенном виде (табл.1). При этом учитывалась потеря воды, что давало возможность сделать пересчет на их первичное состояние (напр., табл.1, анализы А и А<sup>Ж</sup>). Твердые гели анализировались в их естественном состоянии.

Несмотря на существенные колебания содержания отдельных компонентов, изученные коллоидные образования характеризуются вполне определенной химической конституцией. Между гидрозольями и гелями наблюдается полное химическое соответствие. Главными компонентами, определяющими их состав, являются  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $H_2O$ .

Как гидрозолы, так и гели четко подразделяются на два химических типа — Al-тип и Fe-тип. Эта дифференциация хорошо иллюстрируется распределением фигуративных точек составов на тройных диаграммах (рис.6,7), причем только на тех, которые раскрывают соотношения между катионными комплексами. И жидкие коллоидные растворы (рис.6) и твердые гели (рис.7) распадаются на две ветви — существенно алюминистую и существенно железистую. По анионам подобной строгой дифференциации нет: фигуративные составы более или менее равномерно распределены по участку диаграммы, ограниченному координатами 30%  $V_2O_5 + P_2O_5$  — 40%  $SO_3$ . Составы Fe-типа группируются в наиболее сульфатной части этого поля, составы Al-типа — в менее сульфатной.

Каждый тип может быть охарактеризован следующими эмпирическими химическими формулами:

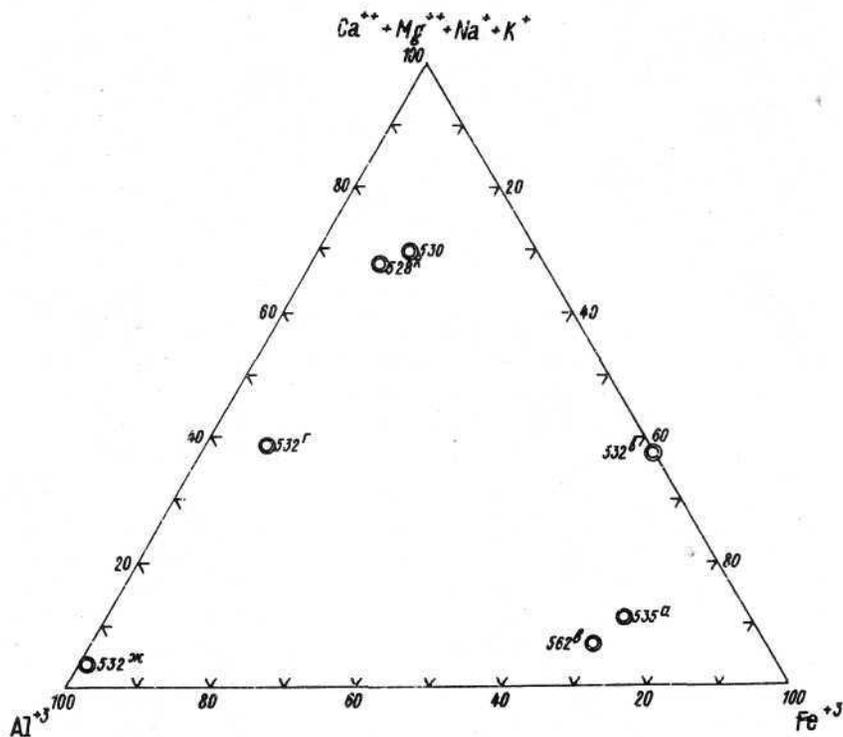


Рис.5. Соотношение катионов в жидких гидросолях Пай-Хоя (в % - мг-экв)

Al -тип:

гидросоли

$0.34-4.53 \text{ SiO}_2 (\text{Al}_{1.00-1.77} \text{Fe}_{0.23-1.00})_2 \text{O}_3 \cdot 0.87-1.42 \text{ SO}_3$

$0.03-0.19 \text{ P}_2 \text{O}_5 \cdot 4.53-21.88 \text{ H}_2\text{O}$

гели

$0.09-1.09 \text{ SiO}_2 (\text{Al}_{1.89-2.00} \text{Fe}_{0-0.11})_2 \text{O}_3 \cdot 0.02-0.48 \text{ SO}_3$

$0.03-0.55 \text{ P}_2 \text{O}_5 \cdot 3.70-7.20 \text{ H}_2\text{O}$

Fe-тип:

гидросоли

$0.02-1.39 \text{ SiO}_2 (\text{Al}_{0.04-0.40} \text{Fe}_{1.60-1.96})_2 \text{O}_3 \cdot 0.42-0.73 \text{ SO}_3$

$0.10-0.48 \text{ P}_2 \text{O}_5 \cdot 4.52-6.06 \text{ H}_2\text{O}$

гели

$0.02-0.44 \text{ SiO}_2 (\text{Al}_{0.34-0.71} \text{Fe}_{1.29-1.66})_2 \text{O}_3 \cdot 0.30-0.40 \text{ SO}_3$

$0.28-0.52 \text{ P}_2 \text{O}_5 \cdot 4.79-7.98 \text{ H}_2\text{O}$

Компо- ненты	Гидрозоли жидкие и полужидкие					
	А	А <sup>ж</sup>	3192-1	3192-2	6-76	Ю-562в
SiO <sub>2</sub>	6,28	3,25	44,66	23,24	40,99	0,22
TiO <sub>2</sub>	0,11	0,06	0,33	0,25	0,42	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,70	14,33	8,79	5,65	8,09	0,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,64	0,85	6,38	30,32	11,34	38,63
FeO	1,82	0,94	3,27	2,34	не опр.	0,40
MnO	не опр.	не опр.	0,07	0,03	0,008	0,078
MgO	0,55	0,28	0,99	0,47	1,19	0,04
CaO	0,20	0,10	0,63	0,33	0,77	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,01	0,42	0,42	0,41	0,05
K <sub>2</sub> O	0,04	0,02	1,15	0,57	1,21	0,03
CO <sub>2</sub>	2,40	1,24	0,10	0,14	0,09	0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,30	4,30	0,76	3,89	1,31	17,26
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
SO <sub>3</sub>	21,30	11,02	15,07	9,25	17,12	14,71
H <sub>2</sub> O*	7,64	52,17	5,69	9,88	2,66	15,04
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	20,19	10,46	8,32	12,74	10,89	12,47
C <sub>орг.</sub>	1,87	0,97	2,50	1,84	не опр.	0,30
Сумма	100,06	100,00	99,13	101,36	96,50	99,82
Аналитики	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.
Показатель преломления	1,492	не опр.				
Плотность	1,95					

А - гидрозоль черный, догеноподобный, подсушенный, р.Силоваяха, обл.Ю-532; А<sup>ж</sup> - гидрозоль желтый, сметанообразный, подсушенный, р.Путью, обл.Ю-562; 1737а-13/4 - гель твердый, светло-желтый с коричневым оттенком, зернистый, там же; 3-76, 4-76 - красный с коричневым оттенком цвета, канифоленодобный, там же; Ю-530 - гель г. 3-81, 4-81 - гель твердый, полупрозрачный, грязнокоричневый, там же; 434-1 - ге - гель твердый, прозрачный, желтовато-коричневый, канифоленодобный; 1737-13 - ге - желтый, полупрозрачный; там же; 1737-15 - гель твердый, хрупкий, светло-желтый, 5356 - твердый гель, полупрозрачный, темно-коричневый, канифоленодобный, р.Силова

Аналитики Э.Б. - Э.Г.Бабушкин, В.М. - В.В.Марков, ВКГРЭ - анализ Воркутинск

1737а- 43/423	1-76	2-76	3-76	4-76	5-76	Ю-530	Ю-530в	1-81
1,82	12,87	13,13	18,61	18,91	2,59	1,62	8,32	12,98
0,08	0,15	0,175	0,21	0,095	0,165	0,05	0,03	0,00
34,95	34,69	34,66	34,21	34,59	34,15	32,85	34,11	35,18
0,64	1,04	1,07	0,82	0,58	0,21	3,03	0,78	0,21
0,04	0,005	0,005	0,01	0,01	0,022	0,015	0,01	0,02
0,20	0,04	0,13	0,04	0,13	0,29	0,07	0,06	0,07
0,76	0,41	0,30	0,12	0,18	0,53	0,34	0,53	0,56
не опр.	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,05
не опр.	0,005	0,005	0,003	0,004	0,013	нет	нет	0,01
не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0,45	0,69	0,22	0,66	не опр.
19,44	6,79	6,32	2,93	2,77	17,41	19,81	16,74	6,95
не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0,85
не опр.	2,18	не опр.	2,93	3,19	1,21	3,00	0,60	3,92
18,12	18,14	18,47	18,00	17,88	23,78	22,22	21,10	19,66
17,94	20,84	21,86	19,59	20,52	21,43	15,98	16,77	19,57
не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0,95	0,40	0,35
93,99	97,19	96,15	97,49	99,34	102,50	100,53	100,52	100,40
Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	Э.Б.	В.М.
1,485- 1,489	1,506	1,512	1,501	1,505	1,502- 1,506	1,506	1,501- 1,510	
1,85	1,91	1,95	1,95	1,93	1,90	1,93	1,90	

732; А\* - то же в пересчете на естественное состояние; 3192-1; 3192-2; 6-76 - то же п  
 17а-43/423 - гель твердый, прозрачный, медово-коричневый, канифоленодобный, р.Силово  
 -76, 1-76 - гель твердый, прозрачный, светло-желтый, канифоленодобный, там же; 5-76 - г  
 - гель твердый, светло-желтый, непрозрачный, там же; 1-81 - гель твердый, прозрачный, м  
 11-а - гель твердый, соломенно-желтый, полупрозрачный, там же; У1-19 - гель желтый, зел  
 -13 - гель зеленовато-желтый, там же; 1737-43-1 - гель твердый, темно-желтый, непрозр  
 -желтый, янтареподобный; 532б - твердый гель, прозрачный, винно-красного цвета, канифол  
 р.Силово, обл. Ю-535; 528к - гель вязкий, темно-коричневый полупрозрачный; р.Силово  
 боркутинской комплексной ГРЭ.

Жидкие гели ручья Флюоритового								
3-81	4-81	М-343а	У1-19	Х-16	Х-16-А	1737-43	1737-43-1	1737-43-П
20,0	19,93	10,66	10,80	7,80	6,40	5,24	0,64	0,30
0,003	0,003	0,002	0,03	0,04	0,04	0,02	0,17	0,005
31,07	33,30	34,29	34,37	33,75	29,50	33,48	9,54	4,60
0,05	0,32	0,62	0,70	0,40	2,00	0,56	32,17	34,87
0,022	0,024	0,013	не опр.	не опр.	не опр.	0,15	0,01	0,031
0,05	0,05	нет	0,08	0,08	0,07	2,58	0,07	нет
0,34	0,22	0,33	0,45	0,45	0,36	6,49	0,96	0,83
0,043	0,033	0,069	0,10	не опр.	0,04	0,07	0,02	0,11
0,01	0,01	0,010	0,15	не опр.	0,05	0,10	0,05	0,056
не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
1,21	1,10	9,80	14,32	15,92	12,00	26,04	21,70	20,98
1,10	1,15	0,70	не опр.	не опр.				
5,94	5,73	5,10	2,50	не опр.	12,06	3,30	9,46	не опр.
9,20	18,66	21,86	36,30	38,00	8,21	11,04	12,26	18,86
0,34	19,80	16,85	36,30	38,00	29,40	11,12	13,29	18,97
0,16	0,21	0,44	не опр.	не опр.				
9,54	100,54	100,74	99,80	96,44	100,85	100,36	100,43	99,61
В.М.	В.М.	В.М.	ВКГРЭ	ВКГРЭ	ВКГРЭ	ВКГРЭ	Э.Б.	В.М.
							1,619-	
							1,680	
							2,04	

зам 1976 г.; Ю-562в -  
 обн. Ю-530; 1-76, 2-76 -  
 зерный, прозрачный, вишио-  
 коричневый, там же;  
 1, там же; Х-16, Х-16-А  
 там же; 1737-43-П -гель  
 ай, р.Силовояха, обн.Ю-532;  
 528.

Таблица 1

1737-45	Твердые гели други: участков	
	Ю-5326	Ю-535
7,42	0,76	1,82
0,18	0,01	0,07
10,10	32,94	1,36
24,72	3,26	53,95
1,88	0,36	0,18
0,07	0,025	сл.
0,08	0,10	нет
0,58	0,46	нет
0,07	0,04	0,07
0,20	0,11	0,08
не опр.	0,29	0,03
21,40	21,21	6,51
не опр.	не опр.	не опр.
6,65	0,67	11,38
9,79	23,44	11,98
16,13	14,86	11,49
не опр.	0,95	0,68
99,27	99,48	99,60
ВКГРЭ	Э.Б.	Э.Б.
	1,494	
	1,80	

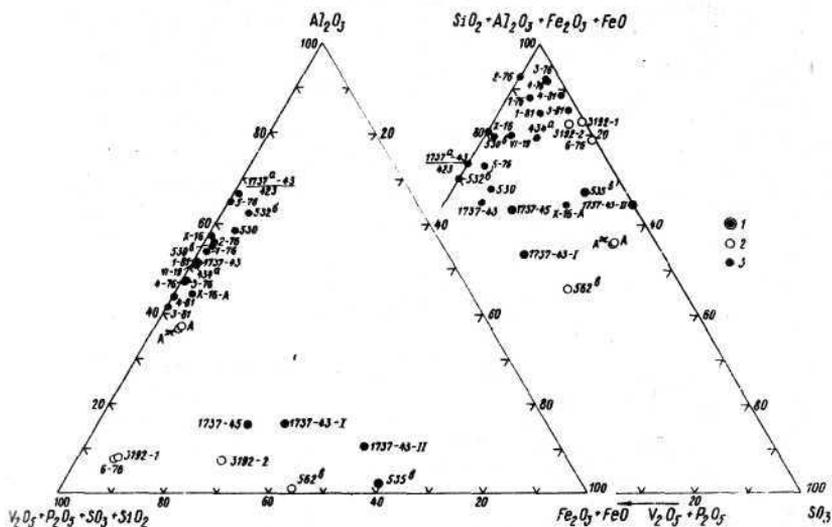
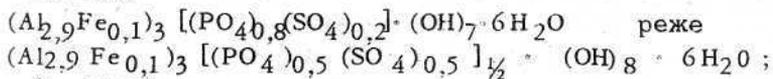


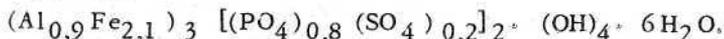
Рис.7 Диаграммы состава коллоидных образований Пай-Хоя (номера проб соответствуют номерам в табл.2). 1 - сгустившиеся смолоподобные гидрозолы; 2 - твердые гели Al-типа; 3 - твердые гели Fe-типа.

Значительные колебания в содержании  $\text{SiO}_2$  наводят на мысль о ее примесной природе (включения кварца и гелеобразного кремнезема), что подтверждается также данными рентгеноструктурного и электронномикроскопического исследований. Содержания других желеобразующих компонентов колеблется около определенных значений, и, округляя атомные количества, можно охарактеризовать составы выделенных типов следующими приближенными формулами, которые, очевидно, имеют и конституционный смысл:

Al-тип:



Fe-тип:



В состав коллоидов конституционно входит ванадий, но по данным имеющихся определений содержание его незначительное - 0,03-0,06 формульных единиц.

По данным спектральных анализов в коллоидных образованиях присутствуют в сотых долях процента Zn, в тысячных - Sc, Mo, Cu, Cd, Co, Ni, Cr, Y, Ba, в более низких количествах - Be, As, Pb, Ga, Ag, Zr, Sr, La. Для Fe-типа по сравнению с Al-типом характерны присутствие As, Sc, Ga, Ag, Zr, существенно более высокие содержания Cu и Cr, но отсутствие Cd, Zn, Ni, Sr и понижение содержания Be, V, Co, Ba.

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Коллоидные образования Пай-Хоя характеризуются широкими вариациями всех физических свойств, связанными, с одной стороны, с различиями в их составе и конституции, а с другой - с различной степенью сгущения, с различной консистенцией.

Плотность. Твердые гели Al-типа характеризуются плотностью от 1,80 до 1,95; средняя - 1,88. Гели Fe-типа более тяжелые: их плотность от 1,91 до 2,05, средняя 2,04. Сухой осадок гидрозолей имеет плотность от 1,81 до 2,11; средняя - 1,95. С повышением содержания железа плотность любого типа геля закономерно возрастает.

Показатель преломления. Жидкие гидрозоли с низкой концентрацией дисперсной фазы имеют показатель преломления, меняющийся от 1,3370 (каким характеризуется и чистая дисперсионная среда) до 1,3795. Более высокий показатель (1,3540-1,3795) характерен для тех растворов, в которых концентрация  $Fe^{3+}$  существенно выше концентрации  $Al^{3+}$  (табл.1). Подсушенный гидрозоль дегтеподобной консистенции имеет  $n = 1,482-1,525$ .

Твердые коагелы Al-типа характеризуются  $n = 1,485-1,512$ , причем в одних и тех же почках можно наблюдать чередующиеся бесцветные слои с  $n = 1,501$ , светло-желтые с  $n = 1,510$  и оранжево-желтые с  $n = 1,512$ . Коагелы Fe-типа наиболее высокопреломляющие ( $n = 1,619-1,620$ ).

Рентгеноструктурные данные. Все исследованные коллоидные образования, как жидкие, так и твердые, рентгеноаморфны.

Предпринималась попытка получить некоторую информацию о конституции коллоидных образований методом мало

углового рассеяния. Дифрактограммы снимались в интервале углов  $2\theta$  от 1 до 2 градусов на дифрактометре УРС-50 ИМ на неотфильтрованном Fe-излучении (напряжение 40 кВ, ток - 10 мА, скорость вращения образца 1/8 град/мин, скорость движения ленты 720 мм/час). В изученном интервале на фоне равномерного падения интенсивности излучения фиксируется ряд ступенек, соответствующих для сухого остатка гидрозоль межплоскостным расстоянием 58, 61, 67 и 70 Å, для геля Al-типа 50, 61, 67, 70 и 75 Å. Это позволяет думать о возможном наличии структурных группировок таких размеров.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры снимались с помощью спектрографов UR-20, Карл Цейсс, Йена и DS-7016. Все коллоидные образования характеризуются довольно близкой конфигурацией (рис.8) с широкими полосами поглощения в областях  $400-600\text{ см}^{-1}$  и  $900-1200\text{ см}^{-1}$ , полосами 1465 и  $1650\text{ см}^{-1}$  и широкой в области  $3100-3600\text{ см}^{-1}$ . Иногда удается наблюдать разделение широких полос на ряд локальных, из которых они складываются, кроме того, в отдельных спектрах наблюдаются дополнительные полосы со слабым поглощением.

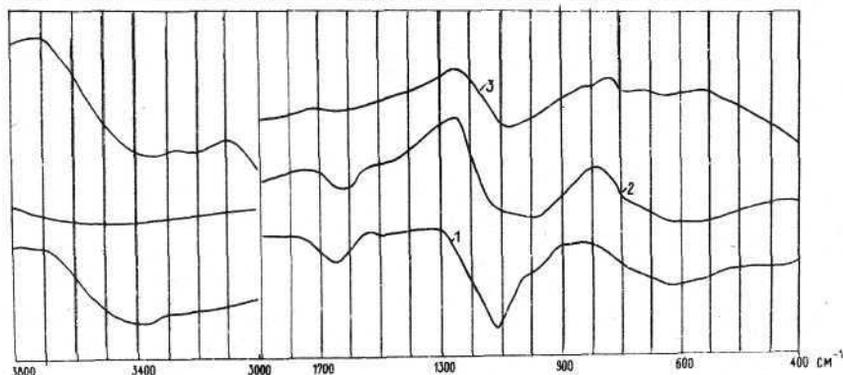


Рис.8. Типичные ИК-спектры коллоидных образований, 1 - смолоподобный гидрозоль; 2 - твердый гель Al-типа; 3 - твердый гель Fe-типа.

Общий вид спектров определяется наличием в структуре коллоидов радикалов  $[\text{SO}_4]^{2-}$  и  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , колебания которых близки по частоте и выражаются в виде общих полос поглощения.

Наиболее интенсивная полоса  $1060-1100\text{ см}^{-1}$  является

следствием ассиметричных валентных колебаний  $\nu_3$  тетраэдрического комплекса  $[\text{PO}_4]^{3-}$ . Ее формирование четко проследили Ф.В.Чухров с соавторами [11] на структурно - близких образованиях - аллофанах. Вхождение фосфора в них сдвигает эту основную полосу от  $940 \text{ см}^{-1}$  в сторону больших волновых чисел. Колебаниям этого же комплекса можно приписать и полосы  $\nu_1 - 970-980 \text{ см}^{-1}$  (полносимметричные валентные),  $\nu_2 - 465-475 \text{ см}^{-1}$  (деформационные),  $\nu_4 - 570-605 \text{ см}^{-1}$  (ассиметричные деформационные).

Полоса поглощения в области  $1460-1475 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, связана с деформационными колебаниями  $\text{OH}^-$ . Полоса поглощения  $1640-1650 \text{ см}^{-1}$  отражает деформационные колебания молекулярной воды, валентные колебания  $\text{H}_2\text{O}$  проявляются широкой "размытой" полосой с максимумом  $3380-3400 \text{ см}^{-1}$ .

В некоторых образцах присутствует органика, проявляющаяся на ИК-спектрах дуплетом  $2860-2930 \text{ см}^{-1}$ , приписываемым  $\text{CH}$ -комплексам.

Электронный парамагнитный резонанс. Спектры ЭПР коллоидных образований получены на радиоспектрометре фирмы Bruker при частоте  $9,8 \text{ ГГц}$  с частотой модуляции  $100 \text{ кгц}$  при температурах  $300 \text{ К}$  и  $77 \text{ К}$ . По характеру спектров исследованные образования отчетливо разделяются на два типа, соответствующие выделенным ранее химическим типам.

Первый тип соответствует  $\text{Al}$ -типу. Спектр ЭПР (рис.9) характеризуется наличием малоинтенсивной изотропной полосы с  $g = 4,3$ , наличием широкой полосы с  $g \approx 2$ , сверхтонкой структурой, обусловленной ванадиловым комплексом  $\text{VO}^{2+}$

Линия поглощения с  $g = 4,3$  связана с присутствием  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации в окружении 6 атомов кислорода. Ее появление, по данным ряда исследований, параллелизуется с замещением железом алюминия, поэтому можно сделать вывод о присутствии  $\text{Al}$  в коллоидных образованиях в октаэдрическом окружении. Изотропная линия в поле  $\approx 1700 \text{ гц}$  ( $g = 4,3$ ), как известно, указывает на понижение симметрии окружения  $\text{Fe}^{3+}$  до ромбической; при отклонении от ромбической симметрии линия уширяется или расщепляется. Для сгустившихся гидрозолей ширина этой линии  $150 \text{ гс}$ , для твердых гелей -  $75 \text{ гс}$ , что свидетельствует об изменении симметрии окружения  $\text{Fe}^{3+}$  (а следовательно и  $\text{Al}^{3+}$ ) при коагуляции.

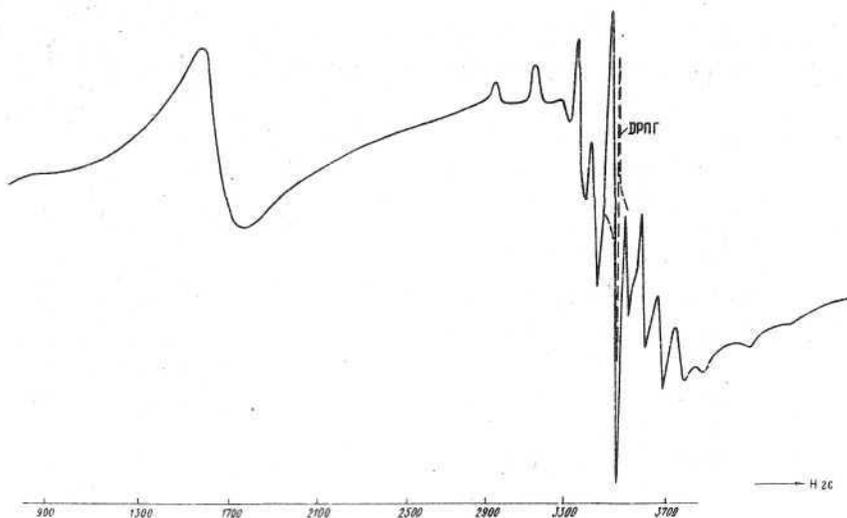


Рис.9. Спектр ЭПР коллоидных образований Al-типа.

Широкая интенсивная полоса с  $g \approx 2$  соответствует окислам железа, присутствующим в коллоидных образованиях в неструктурной форме. При нагревании образцов интенсивность линии с  $g = 4,3$  резко возрастает, а интенсивность линии с  $g \approx 2$  уменьшается.

Спектр, обусловленный ванадиллом, анизотропный, с аксиальной симметрией. Можно выделить две группы по 8 линий с существенно различными сверхтонкими расщеплениями. Такой спектр ЭПР приписывается иону с ядерным спином  $7/2$  и электронным  $1/2$ .

Параметры спектра:  
сгустившихся гидрозолей:

$$g_{\perp} = 1,969 \pm 0,005; \quad A_{\parallel} = 186 \pm 8 \text{ Гс};$$

$$g_{\parallel} = 1,945 \pm 0,005; \quad A_{\perp} = 79 \pm 1 \text{ Гс};$$

твердых гелей:

$$g_{\perp} = 1,970 \pm 0,004; \quad A_{\parallel} = 153 \pm 8 \text{ Гс};$$

$$g_{\parallel} = 1,946 \pm 0,004; \quad A_{\perp} = 76 \pm 3 \text{ Гс};$$

Понижение температуры от  $300^{\circ}\text{K}$  до  $77^{\circ}\text{K}$  не отражается на положении, ширине и форме резонансных пиков спектра

ванадила. Интенсивность линий уменьшается примерно в 3 раза.

Второй тип соответствует химическому Fe-типу. Спектры ЭПР (рис.10) характеризуются наличием двух линий, широкой и узкой в области  $g \approx 2$ . Ширина первой линии меняется от 125 до 805 гс, а ширина второй линии — от 458 до 800 гс. Широкие и интенсивные линии в районе  $g$ -фактора  $\approx 2$  связаны с  $Fe^{3+}$ , присутствующем в виде окислов и гидроксидов. Разные ширины обусловлены, скорее всего, различной симметрией окружения  $Fe^{3+}$ , а также различным агрегатным состоянием примесного железа.

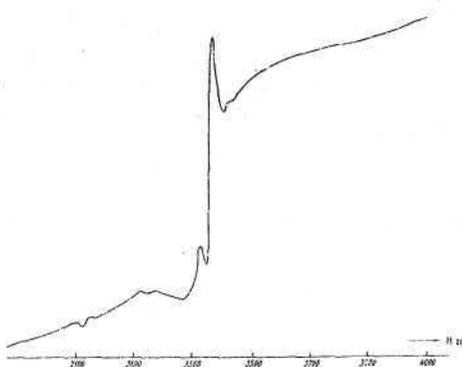


Рис.10. Спектр ЭПР коллоидных образований Fe-типа.

При нагревании образцов до 600°C широкая линия исчезает. Вероятно, существует два типа  $Fe^{3+}$  с более высокой и менее высокой симметрией окружения.

Протонный магнитный резонанс. Спектры ПМР снимались на спектрометре РЯ 2301 в первую очередь с целью определения форм вхождения воды в структуру коллоидных образований. В качестве эталона использовался  $Ca(OH)_2$ . Число протонов на единицу веса образца определяли по формуле:

$$N_x = N_{\text{эт}} \frac{S_x}{S_{\text{эт}} \cdot P_x}$$

где  $S_x$ ,  $S_{\text{эт}}$  — площади подинтегральных кривых исследуемого образца и эталона,  $P_x$  — вес образца,  $N_{\text{эт}}$  — число протонов в эталоне  $\approx 1,62 \cdot 10^{22}$ .

На рис.11 приведен спектр ПМР, характерный для исследованных образцов. Здесь фактически накладываются друг на друга три спектра: узкая синглетная линия, соответствующая подвижной адсорбированной воде (а); широкие линии, соответствующие двум типам гидроксила (б, в).

Количество гидроксила (в % от общего содержания воды) и ширина линий гидроксильных групп с различной прочностью связи даны в табл.2.

Количество гидроксила заметно увеличивается в процессе затвердевания коллоидов, кроме того, связано с содержанием железа обратной связью: чем больше железа в исследуемом образце, тем меньше гидроксила.

Если вычислить второй момент по формуле:

$$M_2 = \frac{a^2 \sum n^3 q(h)}{\sum n q(h)}$$

где  $n$  — число точек суммирования,  $q(h)$  — амплитуда производной в данной точке,  $a$  — масштаб, то можно определить расстояние между ядрами двухспиновой системы, так как для поликристаллического образца

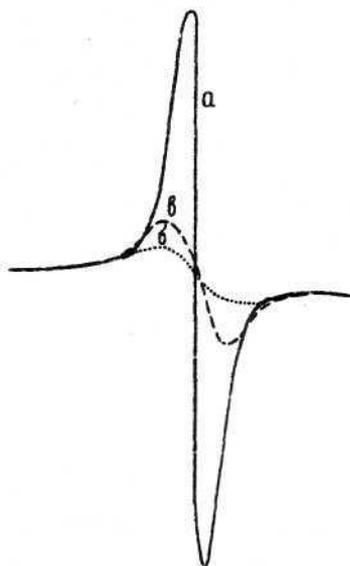


Рис.11. Типичный спектр ПМР коллоидных образований.

Таблица 2

Данные о вхождении гидроксила в структуру коллоидных образований по спектрам ПМР

Исследованный материал	Относительное количество гидроксила, % от общего содержания воды	Ширина линий гидроксильных групп, гс	Ширина линий гидроксильных групп, гс
Загустевший гидрозолю, обр. 7к-79	25	3,2	9
То же, обр. 7е-79	16,7	2	8
Твердый коагель Al-гипа, Ю-530в	43,8	4,6	7,6

$$M_2 = 9/20 \gamma^2 \hbar^2 1/r^6$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение ядра,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $r$  — расстояние между ядрами. Такие расчеты были выполнены для загустевшего гидрозольа (обр. 7к-79). В результате для первого типа гидроксила  $\tau_{1H-N} = 1,59 \text{ А}$ ; для второго —  $\tau_{2H-N} = 1,26 \text{ А}$ . При нагревании этого же образца до  $150^\circ\text{C}$  в герметично закрытой пробирке исчезает синглетная линия, соответствующая подвижной воде, а при нагревании до  $300^\circ\text{C}$  резко снижается интенсивность полосы гидроксила II типа, и практически можно считать, что при этой температуре остается первый тип гидроксила, характеризующийся  $\tau_{1H-N} = 1,59 \text{ А}$ .

Ядерный парамагнитный резонанс. Импульсным методом ЯМР коллоидные образования исследовались с целью определения соотношений прочно- и слабосвязанной воды по методике, разработанной С.В.Ведениным [5]. Содержание различных форм воды определялось по зависимости амплитуды спинового эха от времени между зондирующими импульсами. Экспоненциальная кривая разлагалась на длинно-временную и коротковременную компоненты. Прочность связей воды, очевидно, обратно пропорциональна времени спиной решеточной релаксации: для слабосвязанной воды характерно более длительное время релаксации, чем для прочносвязанной.

Можно выделить несколько типов воды, входящей в состав гидрозольей и гелей:

- а)  $T_1 = 16,5$  мсек — свободная или слабосвязанная вода, характерная только для железистого гидрозольа;
- б)  $T_1 = 1,70-6,40$  мсек — прочносвязанная вода (подтипы —  $6,40-5,3$  мсек и  $4-1,7$  мсек), близкая к микропорной, межслоевой, аквапленочной и т.п.);
- в)  $T_1 = 0,45-1,40$  мсек — структурная вода, аналогичная "цеолитной";
- г)  $T_1 = 0,20-0,30$  мсек — очень прочносвязанная вода.

Имея в виду коллоидную структуру изученных образований, можно предполагать, что этими релаксационными типами охватывается вода, образующая дисперсионную среду (а), входящая в состав внешних мицеллярных слоев и их ближайшее окружение (б), входящая в состав мицеллярного ядра (в, г).

В твердых гелях, как и следовало ожидать, резко преобладают прочносвязанные типы воды, спин-релаксационные характеристики и содержания которых относительно постоянны. В гидрозолях больше свободной и слабосвязанной воды, соотношения между различными типами очень неустойчивы.

Мёссбауэровская спектроскопия. Для получения информации о форме вхождения железа были получены мёссбауэровские спектры загустевшего гидрозоля Fe-типа (обр. 6-76) и твердого геля Al-типа. В связи с низким содержанием железа спектр второго образца получается недостаточно высокого качества, чтобы делать по нему расчеты. Спектр же Fe-типа достаточно хороший (рис.12) и сделанные по нему расчеты дают следующие соотношения различных форм железа:  $Fe^{3+}$  - 85%;  $Fe^{2+}$  - 15%.

Термические свойства. Термическое исследование коллоидных образований проводилось на дериватографе системы А. Паулик.

Гидрозоли дают дериватограммы, характер которых сильно меняется в зависимости от предварительной подготовки материалов, величины навески и режима эксперимента.

Термограмма исходного (неподсушенного) вязкого гидрозоля характеризуется одним глубоким эндоэффектом в интервале температур 20-24°C, минимум 125°C, отражающим выделение воды. Выше 500°C термограмму записать не удается. Более сложные термограммы получаются после просушки гидрозоля на воздухе до твердой внешне безводной массы. При этом удаляется значительная часть воды, составляющей дисперсионную среду золя.

На кривой ДТА, снятой при эксперименте, проводившемся в тиглях (рис.13 а), низкотемпературный эффект исчез. Появился широкий и глубокий эндотермический эф-

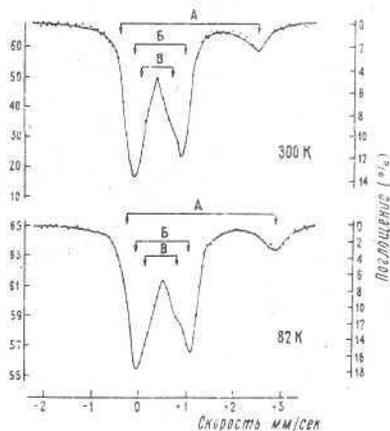


Рис.12. Мёссбауэровский спектр коллоидных образований Fe-типа.

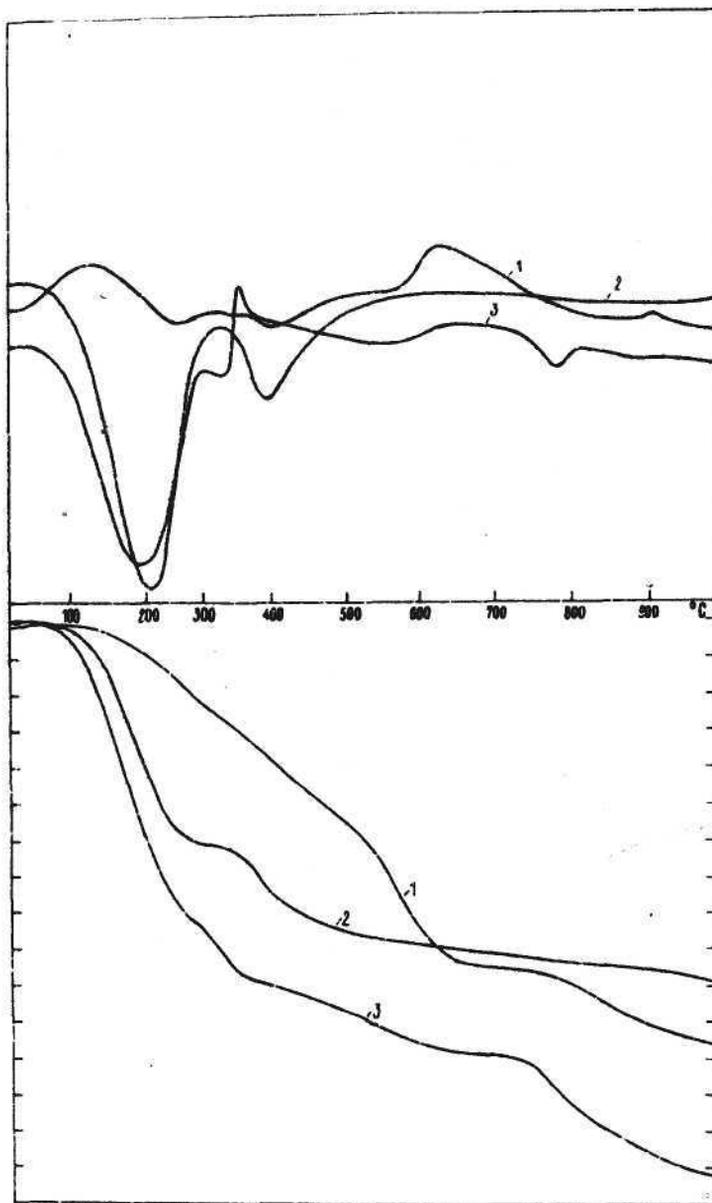


Рис.13. Кривые нагревания и потери веса коллоидных образований - подсушенный на воздухе гидрозоль; 2 - гелевый гель Al -типа; - гелевый гель Fe -типа.

фект в области температур 150–520°C с минимумом 400°C, осложненный небольшими эндоэффектами 250 и 330°C, заметными не на всех дериватограммах. Он отражает потерю воды, связанной в структуре гидрозольа более прочно. Потеря происходит ступенчатого, что позволяет предполагать дифференциацию этого типа воды по крайней мере на три под-типа. Потеря веса, связанная с этим процессом, составляет 31%. Четкий эндоэффект с минимумом 550–570°C, отражающийся на кривой ТГ ступенькой потери веса в 15%, очевидно, обусловлен удалением наиболее прочно связанной воды. Экзотермический эффект с максимумом 645°C является следствием окисления закисного железа и выгорания органики, а также, возможно, начавшейся раскристаллизацией аморфных алюмосульфатов и алюмофосфатов. Разложение группировок типа  $Al_3[(P,S)O_4]_2$  скорее всего является причиной появления экзоэффекта при 800°C [ 9 ], происходящее при этом выделение  $SO_3$  четко фиксируется ступенькой потери веса, продолжаясь до 1000°C. Эффект 890–920° обусловлен образованием муллита.

В экспериментах, проводимых на тарелочках, на которые навеска насыпается очень тонким слоем, на кривых ДТА довольно отчетливо вырисовывается эндоэффект низкотемпературной потери воды (минимум от 110 до 120°C).

Твердые гели характеризуются более устойчивыми и в общем-то однотипными дериватограммами, но наблюдается ряд специфических особенностей Al-типа и Fe-типа.

На дериватограммах Al-типа (рис.13б) вырисовывается глубокий эндотермический эффект в интервале 100–300°C, отражающий потерю основной части воды. Остатки воды выгоняются в интервале 380–500°C.

Дериватограммы гелей Fe-типа несколько сложнее. В интервале 100–300°C теряется слабосвязанная вода, в интервале 300–330°C – более прочная, типа вавелитовой. Экзотермический эффект 350° вызван окислением  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  Эндоэффект 500–600°C отражает потерю оставшейся части воды, а эндореакция 740–800°C является реакцией разрушения сульфатно-фосфатных комплексов.

## КОНСТИТУЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Коллоидные алюмо-железо-сульфатно-фосфатные образо -

вания Пайхойско-Южноновоземельской провинции, как можно установить из результатов минералогических, химических и физических исследований, являются сложными, но конституционно закономерными образованиями, характеризующимися вполне определенной и довольно устойчивой структурой.

Изученные образования к коллоидным можно относить с определенной степенью условности, в первую очередь потому, что они характеризуются близкими с ними свойствами и поведением, одинаково эволюционируют. На самом деле это более сложные образования, объединяющие основные черты ионных, высокомолекулярных и коллоидных растворов. Так же, как и коллоидные образования, они состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды, но между средой и фазой осуществляется активное взаимодействие, смазывающее резкие границы, а дисперсная фаза представляет собой не твердые фазово-гомогенные частицы с замкнутой внешней поверхностью, а гигантские макромолекулы или макромолекулярные постройки высокомолекулярных соединений, легко "промываемые" дисперсионной средой. По своей структуре эти образования близки к тем, которые раньше называли лиофильными коллоидами.

Дисперсной фазой, т.е. коллоидными частицами, являются макромолекулы железо-алюмо-сульфатно-фосфатно-гидроксильного состава. Как свидетельствуют химические и спектроскопические данные, в их строении участвуют Al в октаэдрической и частично в тетраэдрической координации с кислородом, октаэдры  $Fe^{3+}$ , тетраэдрические комплексы  $[PO_4]^{3-}$ ,  $[SO_4]^{2-}$ ; комплексные ионы ванадиевых поликислот  $[V_6O_{16}]^{2-}$  или  $[V_{10}O_{20}]^{6-}$  вместе с катионами ванадила  $(VO)^{2+}$ , группы  $[OH]^-$ . Аллюмо-кислородные и железо-кислородные октаэдры, соединяющиеся друг с другом через тетраэдры  $[PO_4]^{3-}$  и  $[SO_4]^{2-}$ , складываются в неровные слои. Слои связываются гидроксильными группами. Очевидно, наряду со слоями Al-октаэдров существуют и слои с Al в более низкосимметричном окружении.

Макромолекулы и макромолекулярные постройки имеют состав, кратный  $(Al, Fe)_3 \left[ [PO_4], [SO_4] \right]_X \cdot (OH)_n$ , где  $X = 0,5-2$  (реальные пределы  $0,35-2,57$ ),  $n = 2-8$ .

Наиболее вероятный размер отдельных макромолекул находится в пределах 50-75 Å. Они, как правило, "сшиваются" в разветвленные постройки, объединяющиеся в процессе

коагуляции гидрозоля в пространственный сетевой каркас, однако без дальнего, а только с ближним порядком в распределении структурообразующих единиц.

В эти образования, кроме структурного  $Fe^{3+}$ , образующего октаэдрические постройки с кислородом, входит  $Fe^{2+}$  (составляющий до 15% по отношению к  $Fe^{3+}$ ), часть этого железа скорее всего не входит в макромолекулы, а образует нейтральные домены  $FeOON$  или других окислов, т.е. представляет как бы свой коллоидный раствор, но тесно взаимодействующий и обменивающийся с раствором-хозяином.

Так же можно определить и роль кремнезема. Он образует самостоятельный силикогель, но кремний частично замещает тетраэдрический алюминий в макромолекулах, создавая в них своеобразные кремниевые оболочки и блоки. Через них  $Al - Fe - P_2O_5 - SO_4$  - гель структурно связывается с  $Si$ -гелем.

В гелях присутствуют  $CH$ -группы, структурное положение которых пока не ясно.

Дисперсионной средой является вода, вернее ионный раствор, содержащий катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $SiO_4^{4-}$  и другие ионы и ионные комплексы. Он характеризуется кислой ( $pH = 1,5-3$ ), редко приближающейся к нейтральной (но не больше 6,0) реакцией.

Вода составляет от 83,5 до 99,9 весовых процентов в водяно-жидких гидрозолях, около 60-65% - в загустевших гидрозолях и от 25 до 45% - в твердых стеклоподобных гелях. Она очень не однородна по своему структурному составу и по прочности связи с коллоидными частицами.

Как было показано данными ПМР, около 25% от общей воды в загустевших гидрозолях и около 45% в твердых гелях приходится на гидроксил. Близкие, но не очень выдержанные соотношения дают и хеманализы. Выделяются два типа гидроксила: с  $N-H = 1,59 \text{ \AA}$ , более прочно связанный с матрицей, содержание которого выше в коагелях, чем в золях, и который не исчезает при нагревании, и с  $N-H = 1,26 \text{ \AA}$ , менее прочно связанный с матрицей, исчезающий при нагревании. Очевидно, гидроксил первого типа входит в макромолекулу или в "тело" мицелярного комплекса, а второй - в состав внешнего стабилизирующего полимерного слоя.

По данным ЯМР, выделяется 4–5 типов воды с временем спиришеточной релаксации (а) 16,5; ( $b_1$ ) 6,4–5,3; ( $b_2$ ) 4–1,7; (в) 1,4–0,45 и (г) 0,3–0,2 мсек, а по ДТА – не менее трех типов с температурами выделения (1) 100–300°C; (2) 300–330°C и (3) 500–600°C. Все эти типы характеризуются различной прочностью связи. Можно предполагать, что тип (а) и (1) – это свободная вода, заполняющая промежутки в каркасе из макромолекул. Типы ( $b_1$ ) и ( $b_2$ ), которым соответствует более высокотемпературная часть воды (1), представляют слабосвязанную воду, заполняющую капиллярные полости, а также образующую у контакта с коллоидными частицами нечетко выраженный динамичный слой из короткоживущих структурных группировок. Тип (в) и (2) – это прочносвязанная вода, образующая прочную слоистую оболочку из диполей на макромолекулах, она вместе с ними участвует в броуновском движении. Вода типа (2) и (3) скорее всего входит в структуру макромолекул, о чем свидетельствует ее очень высокая устойчивость, близкая к устойчивости основных молекулообразующих комплексов.

Таким образом, исследованные рентгеноаморфные жидкие, полужидкие и твердые коллоиды представляют собой сложные гибридные образования, структура которых формируется из сочетания комплексного ионного раствора, высокомолекулярного алюмо–железо–сульфатно–фосфатного раствора и гидрофобных растворов железа, кремнезема и, возможно, ряда других веществ, объединенных единой дисперсионной средой и находящихся в общем структурном взаимодействии.

Эти образования, несомненно, представляют собой единый и вполне определенный минералоидный вид, определить таксономическое положение которого без разработки общей таксономической системы минералоидов пока трудно.

Подобные образования довольно широко распространены в зоне гипергенеза и описывались в литературе под названиями аллофанэванситов, эванситов, писсофанов, каратауитов, вигербитов, гельвавеллита, гелкрандаллитов и др. [1,2,7,10,11,20,23]. Они состоят из глинозема, железа, фосфора, сульфатной серы, иногда кремнезема и характеризуются обилием воды. Содержание компонентов не постоянное, варьируют и соотношения между ними, некоторые компоненты иногда полностью исчезают, другие приобретают главную роль. К этим образованиям примыкает большая

группа близких по свойству кремнезем-глиноземных коллоидов (аллофаны, имаголиты и др.), связующим звеном являются фосфатные аллофаны. Такой же переход намечается и к железо-фосфатным коллоидам (дельвоксит, пицит). Следовательно, среди алюмо-железо-кремне-фосфатно-сульфатных коллоидов наблюдаются непрерывные переходы, чем они сближаются с природными растворами, природными водами, но существуют статистически преобладающие разновидности с относительно постоянным близстехиометрическим составом, которые по химическим признакам аналогичны минералам (типичные аллофан, эвансит, гельвавеллит и т.п.).

Поскольку нет строгой определенности в систематике природных коллоидов, то нет строгой системы и в их номенклатуре. Названия даются практически любой новой находке коллоидных образований, поскольку они, как правило, чем-то отличаются от других. Так, описанные нами Пайхойские коллоиды можно было бы назвать пайхоитами.

Ряд исследователей пытался упорядочить номенклатуру коллоидов, опираясь на закон гомоизохемитов Ф.Корню [17], утверждающий, что каждому минеральному гелю определенного состава соответствует кристаллическое вещество, минерал. Сам Ф.Корню для обозначения коллоидных аналогов минералов предложил ввести приставку "гель": гелварисцит, гелвавеллит, гелкрандаллит. Предлагались и другие приставки:  $\kappa$  (каппа) [22],  $\kappa$  - варисцит,  $\kappa$  - вавеллит,  $\kappa$  - крандаллит; "коллоид" А.К.Болдырева - коллоид-вавеллит, коллоид-крандаллит, окончание "геллит" Ф.Тучана [21] и т.п. Однако гомоизохемиты скорее частный случай, чем закон в генетических связях "минералоид - минерал", и эти номенклатурные предложения оказались нежизненными.

Наиболее удачную, по нашему мнению, номенклатурную систему предложила Е.А.Анкинович в своей докторской диссертации по коллоидам Каратау. Она называет коллоидные образования по главным компонентам состава, перечисляя в порядке убывания в начале анионы, затем катионы. Она выделяет среди коллоидов Каратау алсивафоситы ( $Al, Si, V, P$ ), алфоситы ( $Al, P$ ), но сохраняет для глинозем-кремнеземных коллоидов традиционное название аллофаны, а для алюмо-железо-сульфатно-фосфатных - каратауиты.

Принцип Е.А.Анкинович, по нашему мнению, следовало бы ввести в основу номенклатуры природных коллоидов, а, может быть, минералоидов вообще. Но к названию следует до-

бавлять окончания, характеризующие коллоидную структуру, например, "гелиг". В отличие от минералов названия метакolloидов можно употреблять во множественном числе, так как состав их переменный. Исходя из этих позиций, описанные нами коллоидные образования Al-типа можно бы называть алфоссульгелитами, Fe-типа - фералфоссульгелитами, переходного типа - алферсульфосгелитами (напр., обр. 3192-1), безфосфорные - алферсульгелитами (напр., обр. 528к) и т.п. Аллофаны будут соответственно сиалгелитами, фосфатные аллофаны - сиалфосгелитами, каратауиты, как и пайхоиты, - алферсульфосгелитами.

Мы вводим эту номенклатуру в порядке обсуждения и пользоваться ею пока воздержимся.

### ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ АЛЮМО-ЖЕЛЕЗО-ФОСФАТНО-СУЛЬФАТНЫХ КОЛЛОИДОВ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Природные коллоиды, как уже отмечалось, являются минералообразующими системами, в которых происходит кристаллизация широкого спектра различных минералов, главным образом сульфатов и фосфатов, поэтому большой интерес представляют результаты экспериментов по их агрегативной и фазовой устойчивости, фазовым трансформациям в обычных и экстремальных условиях.

Искусственно сгущенный до геля гидрозоль (проба А в табл.2) подвергался воздействию высоких давлений и температур и гидротермальной обработке.

Сжатие геля в высокобарической камере до 35 кбар не упорядочивает его аморфного состояния, вызывая лишь уплотнение от 1,95 до 2,23 (с увеличением давления выше 25 кбар плотность больше не меняется).

Прокаливание на воздухе приводит к кристаллизации при температуре около 300°C гелита, а при 900°C - муллита.

Гидротермальные эксперименты проводились на установке высокого давления УВД-3 с внешней регулировкой температуры и давления. Проба коллоидного материала состава (%) SiO<sub>2</sub> - 6,28; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 27,70; FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,46; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 8,30; SO<sub>3</sub> - 21,30; H<sub>2</sub>O\* - 27,83, весом около 1 г помещалась в негерметизированную золотую ампулу, которая закладывалась в реактор, заполненный дистиллированной водой.

Эксперименты проводились в условиях открытой системы при большом избытке растворителя. Это затрудняло физико-химический анализ системы, так как невозможно было проследить поведение удалявшегося из изучаемой коллоидной системы вещества, но зато максимально приближало условия эксперимента к природным. Экспериментами была охвачена РТ-область до  $800^{\circ}\text{C}$  и 1000 бар с интервалом между экспериментальными точками  $100^{\circ}\text{C}$  и 200 бар. Продолжительность гидротермальной обработки коллоидного материала в каждой точке 48 часов. Материал после обработки изучался методами рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, ДТА, растровой электронной микроскопии, оптическими.

Каждый метод раскрывает строго закономерную картину изменения свойств геля в РТ-координатах, что можно проиллюстрировать, например, изменением потери веса по данным термического анализа, являющейся функцией водосодержания (рис.14). Суммируя все данные (рис.15), можно выделить на РТ-диаграммах поля устойчивости различных минеральных фаз, кристаллизующихся из гелей [13].

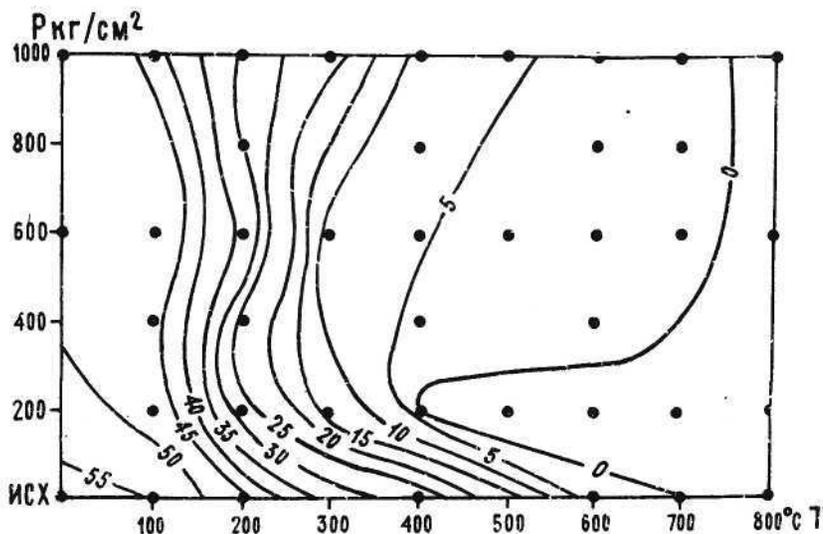


Рис.14. РТ-картограмма водосодержания в продуктах экспериментальной гидротермальной переработки сухого остатка гидрозоля в условиях неограниченного избытка воды.

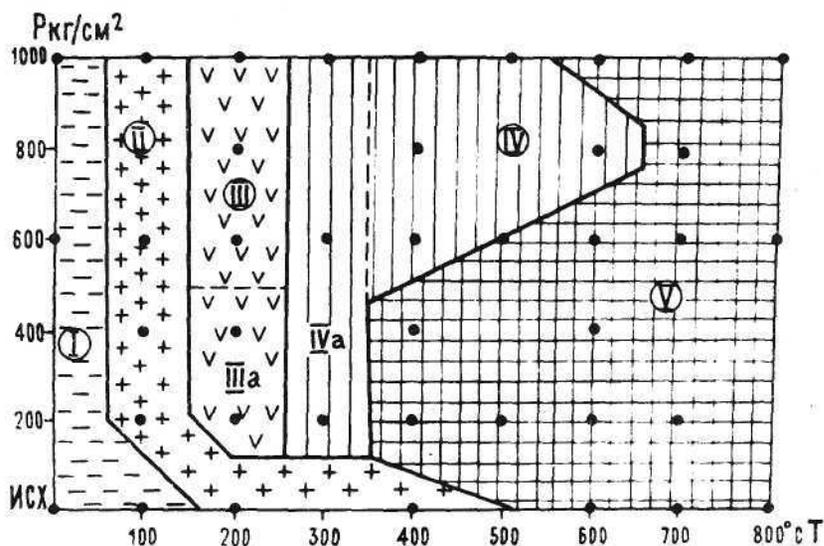


Рис.15. Фазовые поля в РТ-координатах экспериментальной гидрогермальной системы с коллоидом Al - Fe-типа в условиях неограниченного избытка воды.

В поле 1 сохраняется рентгеноаморфная структура геля. Вблизи его высокотемпературной границы возможна кристаллизация сульфатов алюминия типа алуногена  $Al_2[SO_4]_3 \cdot 18H_2O$ .

В поле II присутствуют минеральная фаза типа алунита  $KAl_3[SO_4]_2 \cdot (OH)_6$  и основной фосфат. Сохраняется коллоидная фаза, но степень кристалличности материала достаточно высокая, о чем свидетельствуют четкие "кристаллические" полосы поглощения OH-групп (основные и валентные).

В поле III ведущей кристаллической фазой является галлуазит  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$ . Кроме рентгеновских данных, на это указывает резкое изменение ИК-спектров. Еще четче обособляются полосы колебаний OH-группы, появляется полоса  $920 \text{ см}^{-1}$  колебаний Al-OH, характерная для слоистых силикатов, в области  $1000-1100 \text{ см}^{-1}$  появляются полосы Si-O валентных колебаний. На фоне диффузной полосы поглощения OH-групп воды обособляются узкие полосы  $3700$  и  $3620 \text{ см}^{-1}$  свободного гидроксила. Кроме того, для этого поля характерны цеолиты, продолжают существовать

сульфаты и алуниг, а в части поля Ша — основной фосфат.

В поле 1У устойчива муллитоподобная алюмосиликатная кристаллическая фаза, ассоциирующаяся с вавеллитом и гегитом. На низкотемпературном краю поля (1Уа) присутствуют гидрогегит, бемит.

В поле У главными минералами являются муллит и гегит.

Границы полей определяются главным образом температурой и зависят от давления только в низкобарическом интервале 1 — 100 бар.

### МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПРИРОДНЫХ КОЛЛОИДОВ

Состав коллоидных образований изменяется в процессе коагуляции жидких гидрозолей в твердые гели. При этом заметно уменьшается содержание сульфатной серы, наблюдается некоторое уменьшение содержаний алюминия и железа, кремнекислоты. Это является следствием кристаллизации еще на стадии коагуляции ряда сульфатов кальция, магния, железа и алюминия. Дендриты сульфатов формируются на поверхности корок обезвоживающейся в результате испарения воды коллоидной массы (рис.16).

На этой ранней стадии мекколлоидного минералообразования кристаллизуются многие сульфаты:

галотрихит  $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ ,

мелангерит  $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$ ,

лаусенит  $Fe(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ ,

роценит  $Fe(SO_4) \cdot 4H_2O$ ,

алуноген  $Al(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и др.

Из фосфатов в процессе коагуляции гидрозолей кристаллизуется штрентит (баррандит)  $(Fe^{3+}, Al)(PO_4) \cdot 2H_2O$ , иногда вместе с небольшими количествами синкозита

$Ca[V(OH)_2(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  и скородита  $Fe^{3+}[AsO_4] \cdot 2H_2O$ .

В это же время происходит

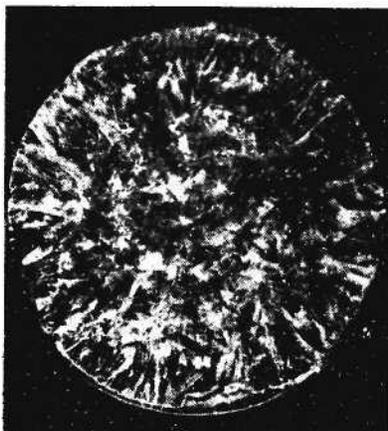


Рис.16. Сульфатные выцветы на поверхности подсыхающего на воздухе густого гидрозоль.

переход в твердую фазу  $\text{SiO}_4$  в виде опала и кварца.

Твердые гели в неустойчивых условиях зоны гипергенеза под действием электролитов и колебаний температуры могут разрушаться, высаливаться. По стенкам трещин и в пустотах коллоидных агрегатов кристаллизуются сульфаты, преимущественно:

гипс  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
ярозит  $\text{KFe}_3[(\text{OH})_6 | (\text{SO}_4)_2]$ .  
эпсомит  $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  
копиапит  $\text{CaFe}_4[\text{SO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  и др.

В эту вторую стадию происходит псевдоморфная трансформация аморфного алюмофосфата в кристаллический краендаллит  $\text{CaAl}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При этом сохраняется почковидная форма агрегатов (рис.17), наследованная от гелей, но почки построены не по законам геометрического отбора, а состоят из пачек пластинчатых кристаллов, разделенных пустотами. Да и сами почки часто оказываются пустотелыми. Ранний штрентит также замещается краендаллитом. Вместе с краендаллитом, но за пределами краендаллитовых агрегатов, во вмещающих сланцах кристаллизуются гидрогетит и другие окислы железа.

Наиболее поздними минералами, кристаллизующимися на заключительной стадии эволюции алюмо-железо-фосфатно-сульфатной коллоидной системы, являются вавеллит  $\text{Al}_3[(\text{OH})_3 | (\text{PO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , варисцит  $\text{Al}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Иногда бирюза  $\text{CuAl}_6[(\text{OH})_2 | [\text{PO}_4]_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее широко распространен вавеллит, образующий сферолиты диаметром до 3 см, группирующиеся в сферолитовые корки на стенках трещин, пустот в зонах дробления углисто-кремнистых сланцев (рис.18).

Более детальное описание основных минералов, образующихся в коллоидной системе, дано в ряде наших работ [12, 13, 14].

Коллоидные образования не обязательно сразу же трансформируются в минералы или разрушаются. В природных условиях они могут очень долго сохраняться в твердом стекловидном состоянии. Одной из причин высокой агрегативной устойчивости гелей является высокое содержание в них  $\text{C}_{\text{орг}}$  (0,40–0,95%). Рентгеноаморфный гель переходит в краендаллит, например, при содержании  $\text{C}_{\text{орг}}$  около 0,14%, но не выше.

Важное значение играет также буферизирующая роль вме-

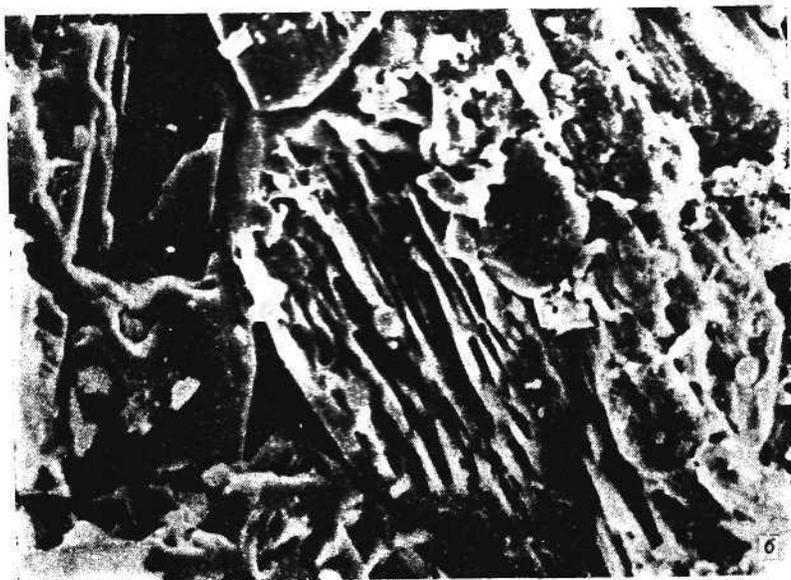
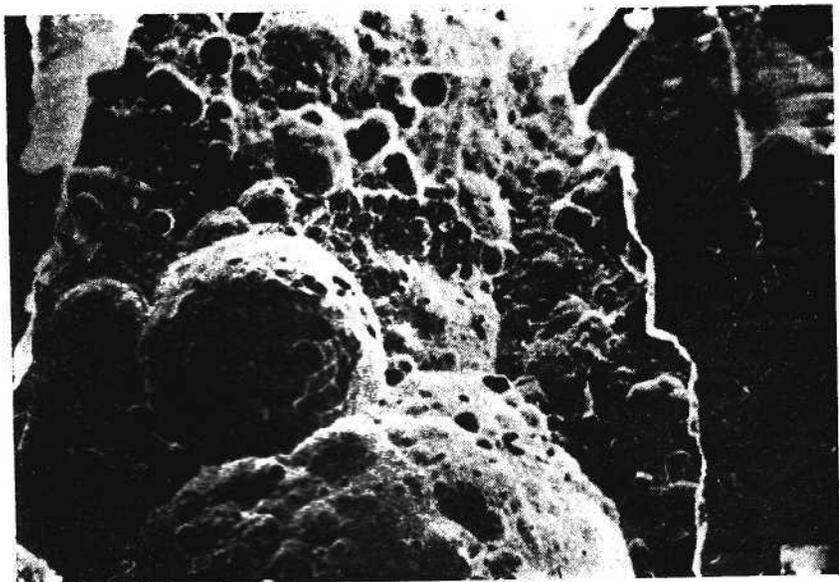


Рис.17. Крандаллит. Псевдоморфные по гелю агрегаты (а) и скелетные кристаллы с пластинчатым внутренним скелетом (б). Увелич.: а - 1000, б - 2000.



Рис.18. Вавеллиг. Натур.велич.

шающих глинисто-углисто-кремнистых сланцев и карбонатных буферных систем  $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{CaCO}_3$ , поддерживающих кислотность среды в интервале pH, оптимальном для устойчивости гелей. Мы изучали изменение pH суспензий, приготовленных из различных разностей сланцев в пропорции 20 г породы: 60 мл дистиллированной воды с pH = 6,10. Сразу же после разбавления pH суспензии устанавливались для различных сланцев в пределах 2,80-4,92 и практически не менялась в течении 150 суток, подвергаясь лишь некоторым колебаниям. Только в условиях пиритизированных сланцев pH снижалось до 1,27-2,20. Следовательно, в сланцах все время сохраняются достаточно кислые условия.

Д. Мак Конелл [18] считает, что способность алюмо-фосфатных гелей к кристаллизации зависит от их химической конституции: если отношение  $(\text{Al}, \text{P})/\text{H}$  меньше 0,11, гели устойчивы, если выше, то они кристаллизуются. Похоже, что эта тенденция прослеживается и на изученных нами образованиях, но мы пока не можем определить граничное соотно-

шение из-за недостаточно строгого определения концентрации Н.

Общая эволюционная последовательность минералообразования в системе стареющих коллоидов та же, что и в других регионах [ 1,3 ], но наблюдавшиеся нами ряды значительно полнее, чем у других исследователей. Очевидно, в арктических условиях более хорошо сохраняются слабоустойчивые короткоживущие фазы, которые в аридном климате сразу же разрушаются, переходя в более устойчивые. Однако в аридных условиях процесс гипергенеза более энергичен, в коллоидную систему вовлекается более широкий спектр элементов, процессы идут быстрее и метаколлоидный парагенезис минералов оказывается более разнообразным [ 2,3 ].

Направленность изменения фазового состава коллоидных образований с повышением температуры в гидротермальном эксперименте в общем близка к наблюдаемой в природе последовательности кристаллизации минералов из гелей. Можно поэтому предполагать наличие в природных парагенезисах цеолитов, алунига и некоторых других минералов, которые наблюдаются в экспериментальных продуктах, но в зонах гипергенной сульфатно-фосфатной минерализации пока не обнаружены.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами исследования пайхойских коллоидных образований алюмо-железо-сульфатно-фосфатного состава позволили установить их конституционные особенности и свойства, определить их место в общей системе минералоидов в целом и в системе природных коллоидов в частности, выявить общие черты структурно-фазовой эволюции и роль в гипергенном минералообразовании. Полученные данные представляют серьезный интерес для учения о минералоидах. Коры выветривания фосфоритоносных, углисто-глинисто-кремнистых сланцев ранневизейского возраста с этими коллоидными образованиями и сформировавшиеся в процессе их коагуляционно-кристаллизационной эволюции необычные ассоциации минералов представляют собой уникальные минералогические объекты, изучение которых может дать еще много нового как о природе коллоидов, так и о процессах природного минералообразования. Поэтому изложенные ре -

зультаты исследований можно рассматривать лишь как предварительные, и мы надеемся еще не раз вернуться к обсуждению проблемы природных коллоидов, в том числе и алферсульфогелигов.

В дальнейших исследованиях необходимо продолжить расшифровку структуры коллоидных образований и разработать надежную количественную структурную модель алферсульфогелигов, установить их структурные связи с другими коллоидами, разобраться в надвидовых и внутривидовых таксономических взаимоотношениях. Предстоит более детально исследовать особенности и условия природного минералоидообразования и метаколлоидного минералообразования, в первую очередь на эталонных объектах, в качестве которых в СССР можно определить Пайхой (арктическая зона) и Северный Каратау (гумидная зона). Для решения генетических проблем большую помощь может оказать экспериментальное моделирование фазовых превращений в коллоидных системах, близких к природным. Самостоятельную и очень важную задачу составляет изучение морфологии и внутреннего строения твердых коллоидных образований (почек, корок и т.п.) с целью выявления надежных признаков метаколлоидности на минеральных индивидах и агрегатах, сформировавшихся из коллоидов.

Развитие интересного и важного учения о минералоидах сдерживается все еще очень слабой его фактурной базой, представленной отрывочным разрозненным и несистематизированным материалом об отдельных видах минералоидов. Поэтому каждая новая находка природных минералоидов, каждое новое их исследование и описание представляют большую ценность, и мы хотели бы обратить на это особое внимание минералогов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Альгшулер З.С. Выветривание месторождений фосфатов-аспекты геохимии и среды.- В кн.: Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977.

2. Анкинович Е.А., Анкинович С.Г. Коллоидные образования в пачке ванадиеносных сланцев Южного Казахстана.- В кн.: Геология и разведка недр. Алма-Ата, 1973, вып.3, с.10-18.

3. Анкинович Е.А., Анкинович С.Г. Кора выветривания ванадиеносных сланцев северных отрогов Тянь-Шаня и сопредельных районов.- В кн.: Проблемы металлогении и рудогенеза, Алма-Ата, 1974, с.324-336.

4. Болдырев А.К. Курс описательной минералогии.- М.-Л., вып.2, 1928.

5. Веденин С.В. Исследование коллекторских свойств горных пород методами ядерного магнитного резонанса.- Казань, 1974, 21 с.

6. Веденин С.В., Булка Р.Г., Винокуров В.М., Захарченко Т.А., Низамугдинов Н.М.- ЯМР-метод определения типов вод в коллекторах нефти.- Геология нефти и газа, 1971, № 6.

7. Лабунцов А.Н. Коллоидные минералы из Северного Каратау.- Тр./Минералог.музея АН СССР, 1950, вып.2.

8. Сергеев Н.Г., Анкинович Е.А. Коллоидные минералы Северного Каратау.- В кн.: Геология, горное дело, металлургия. Алма-Ата, 1955, с.45-58 (Тр. Каз.горно-металлург.ин-та, № 10).

9. Цветков А.И., Вальяшихина Е.П. Материалы по термическому исследованию минералов, ч.11, 1955 (Труды ИГЕИ, вып.157, петрографическая серия, № 45).

10. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре.- М.: Изд-во АН СССР, 1955, 671 с.

11. Чухров Ф.В., Рудницкая Е.С., Молева В.А., Ермилова Л.П. О фосфатных аллофонах.- Изв. АН СССР, 1965, № 3. Сер.геологич., с.51-57.

12. Юшкин Н.П. Теория и методы минералогии.- Л., 1977, 291 с.

13. Юшкин Н.П. Фазовая эволюция природных кремний -

- алюмо-фосфатно-сульфатных гелей в гидротермальных условиях.- В кн.: X Всесоюзное совещание по экспериментальной минералогии и петрографии. Киев, 1978, с.137.

14. Юшкин Н.П. Опыт среднemasштабной топоминералогии. Пайхойско-Южновоземельская минералогическая провинция.- Л., 1980, 376 с.

15. Юшкин Н.П., Маслов М.А., Микляев А.С. Роченит. Пайхойская находка.- В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР: (Ежегодник-1976). Сыктывкар, 1977, с.105-112.

16. Юшкин Н.П., Маслов М.А., Микляев А.С. Минералогия и генезис пайхойского вавеллита.- Записки ВМО, 1978, ч.107, вып.4, с.398-406.

17. Cornu F. Formulierung und Begründung des Gesetzes der Homoisochemite. - Zs. Chem. Industr. Kolloide, 1909, 4, H. 2-3.

18. Mc Connell D. Crystallinity among some hydras aluminium phosphates. - Miner.Mag., 1976, v 40, N 314, p. 609-610.

19. Niedzwiedzki J. Zur mineralogischen Terminologie. - Cbl.Min., 1909.

20. Ross C. S., Kerr P. F. Halloysite and allophana - U.S Geol. Surv. Proff Paper 185-G, 1934.

21. Tut an F. Zur Wherry's Nomenklatur. - Cbl. Min., 1913.

22. Wherry E. T. Zur Nomenklatur der Mineralvarietäten und Kolloidmineralien. - Cbl.Min., 1913.

23. Zombory I. Über ein natürliches Sulphatgel von Vashegy. - Zbl.Min., 1934, A, N 3.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Морфология и условия формирования коллоидных образований в Пайхойско-Южноново-земельской провинции . . . . .	4
Химический состав . . . . .	11
Физические свойства . . . . .	14
Конституция и номенклатура . . . . .	23
Фазовые трансформации алюмо-железо-фосфатно-сульфатных коллоидов в эксперименте . . . . .	28
Минералообразование в системе природных коллоидов . . . . .	31
Заключение . . . . .	35
Литература . . . . .	37

Николай Павлович ЮШКИН  
Галина Серафимовна НАЗАРОВА

КОНСТИТУЦИЯ И ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ  
ПРИРОДНЫХ КОЛЛОИДОВ  
АЛЮМО-ЖЕЛЕЗО-СУЛЬФАТНО-ФОСФАТНОГО СОСТАВА

Редактор Ю.А.Кочев  
Техн.редактор М.А.Сазанская  
Корректор Т.В.Цветкова

Подписано в печать 3/УШ-1982 г. ЦО 2088. Формат 60х90  
1/16. Бумага типографская № 1. Печ.л. 2,5. Уч.-изд.л.2,3.  
Тираж 400. Заказ № 232.Цена 15 коп.

---

Ротапринт Коми филиала АН СССР, г.Сыктывкар,  
ул.Коммунистическая, 26.