

UOT 543.422.8: 548.315

**SİLİKATƏMƏLƏGƏLMƏ PROSESLƏRİNDƏ QURULUŞLARIN
FORMALAŞMASININ KRİSTALLOKİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

A.F.ŞİRİNOVA
Bakı Dövlət Universiteti
mchiragov@yandex.ru

Məlumdur ki, sərbəst enerjinin monoton azalması ilə fiziki-kimyəvi sistemin kvazitarazlıq halında müxtəlif forma və tərkibli aktivləşmiş konfigurasiyalar yaranır. Sonuncuları müasir tədqiqat üsulları ilə öyrənmək mümkün olmadığından, ilk dəfə tərəfimizdən aktivləşmiş konfigurasiyalarla ilkin quruluş minallarının eyniliyi əsaslandırılmışdır. Bununla da, silikatəmələgəlmə prosesində iriölçülü metallik kationlu orto-, diorto- və triortosilikatların quruluşlarının formalaşma mexanizminin kristallokimyəvi xüsusiyyətlərinə aydınlıq gətirilmişdir.

Açar sözlər: silikatəmələgəlmə, kristallokimya, aktivləşmiş konfigurasiyalar, ilkin quruluş minalları

Müəyyən fiziki-kimyəvi şəraitdə mineralların və ya kristallik fazaların yaranması komponentlərin qarşılıqlı təsirinin, mineralların qarşılıqlı çevrilərək kristallaşmalarının (və ya polimorf çevrilmənin) və silifikasiya prosesinin nəticəsidir. Tərəfimizdən ilk dəfə [1] silifikasiya prosesi, olivin tip quruluşlarda orto-tetraedrlərin piroksen tetraedr zəncirlərinə çevrilməsində istifadə olunmuşdur.

İşdə əsas məqsəd - hidrotermal mühitdə yarana bilən və quruluşun müəyyən həndəsi elementlərini özündə əks etdirən aktivləşmiş konfigurasiyalarla, quruluşda müşahidə olunan ilkin quruluş minalları [2] arasında quruluş-genetik əlaqə yaratmaq və silikat quruluşlarının formalaşma mexanizminə aydınlıq gətirməkdir. Məlumdur ki, minerallar və kristallik fazalar yaranan sistemlərdə sərbəst enerjinin monoton azalması ilə ilkin və son hallardan başqa aralıq – kvazitarazlıq halları da mövcud olur. Belə ki, sərbəst enerjinin azalması ilə forma və tərkiblərinə görə fərqli konfigurasiyalar bir-birini əvəz edir. Sistemin kvazitarazlıq vəziyyətində yaranan aktivləşmiş konfigurasiyaların araşdırılması mineralogiya, petrologiya, geokimya və kimyanın bir sıra problemləri həll etmək üçün çox dəyərlidir.

Aşağıda kvazitarazlıq halında yarana bilən aktivləşmiş konfigurasiyalarla ilkin quruluş minallarını uyğunlaşdıraraq, bir sıra quruluş tiplərinin formalaşma mexanizminin kristallokimyəvi xüsusiyyətləri araşdırılır.

Qeyri-metallik və metallik kationların hidratlaşmasının kristallokimyəvi xüsusiyyətləri

Hidrotermal mühitdə oksidlərin suda həllolmasını, silisium oksidin və silikat turşularının təbiətini nəzərə almadan silikatların yaranma şəraitini qiymətləndirmək olmaz. Bunun əsas amili hidrotermal məhlulda silikat turşularının vəziyyətidir.

Yüksək temperatura (400-700°C) və təzyiqdə (5-500 atm) SiO₂ su buxarı ilə qarşılıqlı təsirindən maraqlı nəticələr alınmışdır [3]. Məlum olur ki, su buxarının sıxlığından asılı olaraq, dörd tip qarşılıqlı təsir mövcuddur. 0.05 q/cm³ qədər olan halda reaksiya Si(OH)₄ qaz fazasının alınması istiqamətində gedir (yəni SiO₂×2H₂O); 0.1-0.45 q/sm³ intervalında (HO)₃SiO Si(OH)₃ → Si₂O(OH)₆(2SiO₂×3H₂O); 0.5-0.65 q/sm³-da (HO)₃SiOSi(OH)₂SiO(OH)₃ → Si₃O₂(OH)₈ (3SiO₂×4H₂O); 0.65 q/sm³ yüksək olduqda H₂SiO₃(SiO₂×H₂O) olur. Göstərilən silikat turşuları çoxlu miqdarda təbii və sintetik duzlar əmələ gətirir.

Müxtəlif tip duzların iştirakı ilə, fiziki-kimyəvi şəraitdən asılı olaraq, silisium-oksidi məhlulda sadə ionlar və komplekslər formasında və ya çox mürəkkəb polimer hissəciklər kimi mövcud ola bilər. Nəzərə alaq ki, monosilisium turşusunda silisium dörd (OH) qrupu ilə əhatə olunur, buna görə zəif turşudur. Ancaq Rıjenkonun [3] hesablamasına görə temperaturasını yüksəltməklə monosilikat turşusunun dissosiasiya sabiti yüksəlir, məhlulda silisiumun müxtəlif monomer formaları yaranır. Mineralların və duzların yaranma prosesində metallik kationların ölçüsündən asılı olaraq, müxtəlif tip qarışıq komplekslər formalaşır ki, bu da aktivləşmiş konfigurasiyalar və ya kristal quruluşlarında ilkin quruluş minalları adlandırılır.

Polisilisium turşusunun energetik mümkünlüyü, beş tetraedrə qədər uzunluğu işdə [4] təsdiq olunmuşdur. H₈Si₃O₁₀-nun 200-dən çox müxtəlif konformasiyaları üçün energetik mümkünlük hesablanmış və nəticədə müəyyən edilmişdir ki, H₈Si₃O₁₀ ən əlverişli konformasiyası Si-O-Si bucağını 125°-dən 150° olan halına uyğundur. Hal-hazırda qədər üç tetraedrdən yuxarı konformasiya silikatların quruluşunda müşahidə olunmasa da, onun quruluş analoqu germanatların quruluşunda Ge₄O₁₃ konformasiya təyin edilmişdir.

Təcrübi mümkün olan məlumatları və genetik kristallokimyanın nəticələrini nəzərə alaraq, hidrotermal şəraitdə silisium oksidin və metallik kationun vəziyyətini qiymətləndirmək olar. Məhlulda aralıq konfigurasiyaları təyin etməklə silikat əmələgəlmənin hidrotermal reaksiyasının mexanizminə aydınlıq gətirilir. Bunun əsasında müxtəlif tip hidratlaşmış komplekslər arasında qarşılıqlı təsiri müəyyən etmək mümkündür. Si(OH)₄ polimerləşməsi silisiumun koordinasiya ədədinin 4-dən 6-ya yüksəlməsi ilə mümkün olur. Sonuncu da yüksək aktivliyə malik aralıq faza yaradır. Məlumdur ki, SiO₂ məhlulda həll olması hidratasiya və dipolimerləşmə ilə əlaqədardır. Məhlula keçən silisium turşusu su molekulunun ayrılması ilə polimerləşir və nəticədə müxtəlif mürəkkəb

kəblik dərəcəsinə malik polisilikat turşusunun kompleksləri yaranır. Məhlulda silikat turşusunun formaları aşağıdakı faktorlarla təyin olunur: məhlulun pH qiyməti, temperatur, məhlulda silisiumun konsentrasiyası, mineraləmələgətiricilərin və duzların iştirakı.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi hidrotermal şəraitdə bərk SiO₂ məhlulda həll olması zəif yüklənmiş hidratlaşmış komplekslərin yaranmasına gətirir. Bu şəraitdə, silisiumun hidrosil qrupu ilə silisium turşusunu əmələ gətirir. Yəni $(\text{SiO}_2)_n + 2n(\text{H}_2\text{O}) = n\text{Si}(\text{OH})_4$ və ya $n\text{H}_4\text{SiO}_4$.

Hidrotermal şəraitdə silisiumun konsentrasiyasından asılı olaraq mono-, di- və trisilikat turşuları yaranır: Si(OH)₄ və ya H₄SiO₄; Si₂O(OH)₆ və ya H₆Si₂O₇; Si₃O₂(OH)₈ və ya H₈Si₃O₁₀

Monosilikat turşusunun polimerləşməsi bir silisium ionunun koordinasiyasının artması ilə müşayiət olunur, yəni dimer - $2\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4\text{OSi}(\text{OH})_2$ və ya Si₂O(OH)₆. Bütün hallarda reaksiya silisiumun koordinasiyasının artması istiqamətində gedir. Yəni trimer $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6 \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4\text{O}_2 \times \text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_2 \times \text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{O}_4(\text{OH})_8$. Ehtimal olunur ki, dimer və trimerlər dehidratasiyaya məruz qalır və di- və trisilikat turşusuna çevrilir, müvafiq olaraq Si₂O(OH)₆ və ya H₆Si₂O₇ və Si₃O₂(OH)₈ və ya H₈Si₃O₁₀.

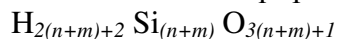
Metallik kationların ölçüsündən və yükündən asılı olaraq, müxtəlif tərkib və formalı hidratlaşmış komplekslər yaranır: $\text{M}(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ və $\text{M}(\text{OH})_3 \times n\text{H}_2\text{O}$. Silikatəmələgəlmənin reaksiyalarında bu komplekslər arasında mərhələli qarşılıqlı təsir mövcud olur. Mümkün aktivləşmiş konfigurasiyalarla əmələgəlmə reaksiyalarının sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

iriölçülü ikivalentli kation olan hal üçün: $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{M}^{2+} (\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{2+}\text{SiO}_2(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$.

iriölçülü üçvalentli kation olan hal üçün: $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{M}^{3+} (\text{OH})_3 \times n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{3+}(\text{OH}) \text{SiO}_2 (\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq, n və m qiymətindən asılı olaraq, müxtəlif tərkibli silikat turşusunun alınmasını aşağıdakı ümumi formulalarla ifadə etmək olar:

1. Məhdud tetraedr qruplarının n və m qiymətinə müvafiq ümumi ifadəsi:



2. Tetraedr zəncirlərinin və halqalarının hidratlaşmış formalarının ümumi ifadəsi: $\text{H}_{2(n+m)+2} \text{Si}_{(n+m+1)} \text{O}_{3(n+m+1)}$

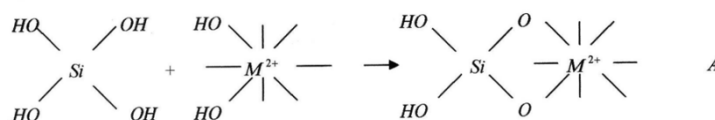
Hər iki hidratlaşmış formada n və m bərabər olan halda, eyni tərkibli silikat turşusu yaranır.

Orto- və diortotetraedrli silikatların quruluşlarının formalaşmasının kristallokimyəvi xüsusiyyətləri

Kristallokimyəvi qanunauyğunluqları aşkarlamaq üçün, silikatlar və onların analoqlarının quruluşu, əlavə anion saxlamayan, əlavə anion və ya anion qrupu saxlayan silikatlar ardıcılığı ilə təhlil olunur. Kristallokimyəvi araşdırmalarda aktivləşmiş konfigurasiyalar kristal quruluşlarında ilkin quruluş minal-

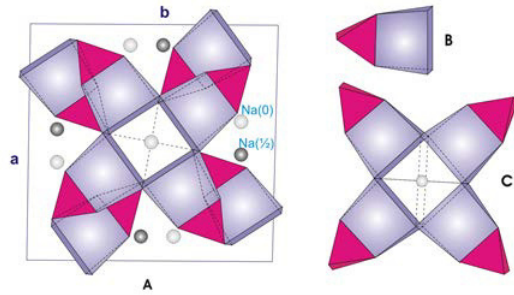
ları kimi qəbul edilir. Orto- və diortosilikatların quruluşlarını araşdırarkən koordinasiya ədədi 7 və yeddindən böyük olan iriölçülü kation saxlayan silikatlara baxılır. İlkin quruluş minalı kimi, iriölçülü kation çoxüzlüsü və onunla tilləri və ya üzləri ilə birləşən, (TO₄) - tetraedri ayrılır.

Ümumi formulu A/TO₄/ olan mineralların (A=Ca, TR, Zr, Th və s.; T=Si⁴⁺, P⁵⁺, S⁶⁺) quruluşlarına nəzər salaq. Məlum olur ki, onların quruluşu təsvir olunan ilkin quruluş minalından formalaşır. Məs: sirkon ZrSiO₄ (a=6.62, c=6.02 Å, Z=4, fəza qr. I4/amd) [5], monasit CePO₄ (a=6.76, b=7.00, c=6.44 Å, β=103°38'; z=4, fəza qr. P2₁/n) [6], anhidrit CaSO₄ (a=6.97, b=6.98, c=6.23 Å, z=4, fəza qr. Cmcn) [7]. Bu quruluşların hər birinin formalaşmasında Mⁿ⁺(OH)_n × mH₂OSiO₂(OH)₂ tərkibli, aktivləşmiş konfigurasiyalar iştirak edir:

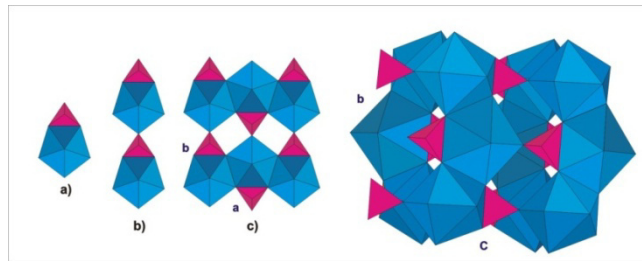


Aktivləşmiş konfigurasiyalar və ya ilkin quruluş minalı nadir torpaq elementlərinin orto və diortosilikatları üçün də səciyyəvidir. NaTR – ortosilikatların Sm-formasının quruluşunda (NaSmSiO₄ tetraqonal faza, a=11.80, c=5.45; z=8, fəza qrupu I4/m) [2] samariy atomunun triqonal prizma formalı koordinasiya çoxüzlüsü /SiO₄/ tetraedri ilə bir tilini ümumiləşdirərək, ilkin quruluş minalı yaradır. Dörd tərtibli oxa nəzərən (şəkil 1b), bu quruluş minallarından Sm₄(SiO₄)₄ tərkibli quruluş vahidi formalaşır (şəkil 1c). Quruluş vahidlərindən, tərkibi /Sm₈(SiO₄)₈ və ya 8 /SmSiO₄/ olan, qarışıq karkas yaranır. Sonuncunun boşluqlarının bir hissəsinə natrium atomları daxil olur. Uyğun olaraq, kristallokimyəvi formula Na₈/Sm₈(SiO₄)₈/ olur. Natrium atomu ətrafında samariy atomunun prizmalarının və tetraedrin oksigenləri tetraqonal dipiramida formalı koordinasiya çoxüzlü yaradır.

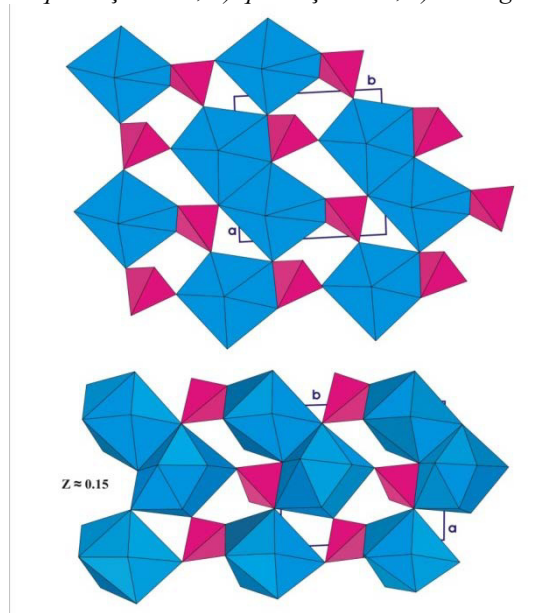
Əlavə anion saxlayan quruluşlarda, iri ölçülü kation çoxüzlüsünün tetraedrin oksigenləri ilə rabitə yaratmayan anionları olur. Anion və ya anion qruplarının yükü və ölçüsündən asılı olaraq, iri kationun koordinasiya ədədi ya kəçilir və ya çoxüzlülərin kondensasiya dərəcəsi yüksəlir. Na₂LaSiO₄(OH) quruluşunda (a=9.72, b=7.57, c=6.81 Å, z=4, fəza qr. Pnma) [8] La(OH)₆SiO₂(OH)₂ tərkibli ilkin quruluş minalları (şəkil 2a) təpələri



Şək. 1. $NaSmSiO_4$ quruluşu (A), ilkin quruluş minalı (B), quruluş vahidi (C).



Şək. 2. $Na_2TRSiO_4(OH)$ kristal quruluşu
a) ilkin quruluş minalı; b) quruluş vahidi; c) heterogen sütun



Şək. 3. $Sm_2Si_2O_7$ quruluşunda qarışıq lay: a) Sm_1 və Sm_3 çoxüzlülərinin SiO_4 tetraedrləri ilə kondensasiyası ($z=0$); b) Sm_2 və Sm_4 çoxüzlülərinin SiO_4 tetraedrləri ilə kondensasiyası ($z=0.15$)

ilə birləşərək $La_2SiO_2(OH)_2 \times nH_2O$ tərkibli, dövrülüyn qiyməti 6.96\AA olan (şəkil 2b) heterogen zəncirlər əmələ gətirir. Sonuncu La-çoxüzlüləri ilə tilləri ümumiləşdirərək (001) müstəvisinə paralel $La_4SiO_3(OH) \times nH_2O$ tərkibli lay yaradır. Belə laylardan qarışıq karkas formalaşır, boşluqlarda natrium atomları yerləşir (şəkil 2c).

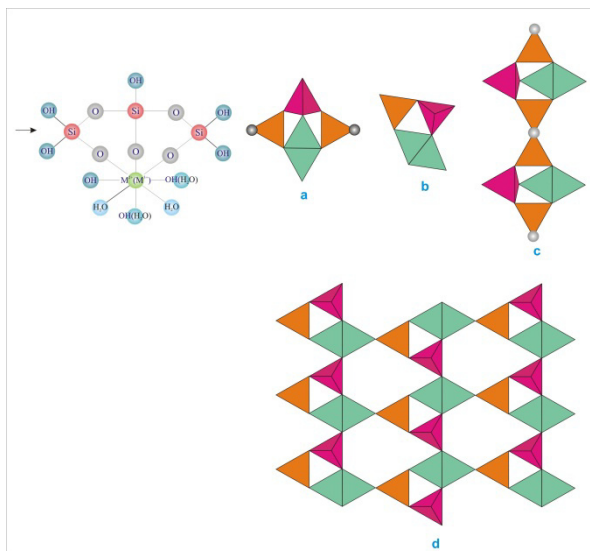
Diortosilikatlar hidrotermal mühitdə əmələ gəlməsə də, quruluşu ortosilikatlar üçün səciyyəvi olan ilkin quruluş minallarından formalaşır. Belə bir əlamət $1150-1400^\circ\text{C}$ temperatur intervalında stabil olan, $Sm_2Si_2O_7$ quruluşunda müşahidə olunur ($a=6.69$, $c=24.40\text{\AA}$, $z=8$; fəza qr. $P4_1$) [2]. Quruluşda dörd qeyri-ekvivalent samarium atomları tetraedrin oksigenləri əsasında iki tip koordinasiya çoxüzlü əmələ gətirir – pentaqonal dipiramida (Sm_1 və Sm_3) və doqquz təpəli (Sm_2 və Sm_4). Bu çoxüzlülər $/SiO_4/$ tetraedrləri ilə tillərini ümumiləşdirərək, quruluş minalı yaradır. Quruluş minalları dimer əmələ gətirir (şəkil 3). Ekvivalent dimerlərin polimerləşməsi nəticəsində qarışıq tor - quruluş bloku yaranır (şəkil 3). İki quruluş blokunun kondensasiyası nəticəsində, $/SiO_4/$ tetraedrləri diortoqrupa $/Si_2O_7/$ çevrilir. Bloklar 4_1 vintvari oxlarla təkrarlana-raq $Sm_2Si_2O_7$ tip quruluş yaradır.

Triortoqruplu silikat quruluşlarının formalaşmasının kristallokimyəvi xüsusiyyətləri

Əvvəl qeyd olunduğu kimi hidrotermal mühitdə $mSiO_2 \times nH_2O$ tərkibində m və n qiymətlərindən asılı olaraq, müxtəlif forma və tərkibli silikat turşuları yaranır. Bu turşulardan biri də triortosilikat turşusudur – $H_8Si_3O_{10}$. Göstərilən mühitdə metallik kationların ətrafında, onun yükündən asılı olaraq $M(OH)_2 \times nH_2O$ və ya $M(OH)_3 \times nH_2O$ tərkibli və minimal konfigurasiya forması oktaedr olan aktivləşmiş konfigurasiyaların yaranma ehtimalı yüksək olur. Bu halda metal atomlarının komplekslərində kationun koordinasiya ədədi yüksək ola bilər. Hidratlaşmış M oktaedr komplekslərinin səthində “platforma”lar və ya “enmə səthləri” yaranır. Sonunculara aktivləşmiş silisium-oksigen tetraedr kompleksi - “nalabənzər” triortoqrup formasında uyğunlaşır. Bunun nəticəsində müxtəlif tərkibli və formalı aktivləşmiş konfigurasiyalar və ya kristal quruluşlarında çoxüzlülərlə təsvir olunmuş ilkin quruluş minalları yaranır.

İşdə m simmetriya elementinə malik triortotetraedr qruplarının metallik atomların oktaedrləri ilə münasibətinə baxılır. Müxtəlif yüklü metallik kationların oktaedrləri ilə triortotetraedrlərin polimerləşməsinin yüksək ehtimalı dörd forması ayrılır [2]. Bununla ilkin quruluş minalları yaranır ki, onun əsasında konkret kristal quruluşlarının formalaşması geniş aspektdə kristallokimyəvi təhlil olunur.

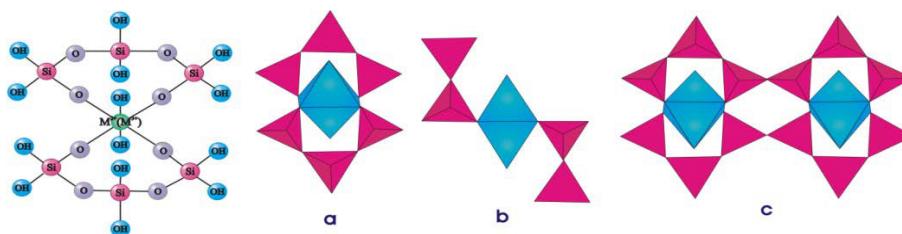
Birinci halda aktivləşmiş triortoqruplarda hər tetraedr bir təpəsini (bir OH qrupunu) polyar vəziyyətdə oktaedrin uyğun təpəsi ilə ümumiləşdirir və nəticədə - $/M(OH)_2Si_3O_5(OH)_5 \times nH_2O$ və ya $/M(OH)_3Si_3O_5(OH)_5 \times nH_2O/$ tərkibli aktivləşmiş konfigurasiyalar və ya ilkin quruluş minallarının bir forması yaranır (şəkil 4 a.b).



Şəkil 4. Aktivləşmiş konfigurasiyalar və ya ilkin quruluş minaları (a), $Me(OH)_3SiO_5(OH)_5 \times nH_2O$ quruluş vahidi iki proyeksiyada (b,c), $K_3HoSi_3O_8(OH)_2$ (d) quruluşu qarışıq holimosilikat layı.

İlkin quruluş minalının (şəkil 4a) polimerləşməsi nəticəsində sintetik $K_3HoSi_3O_8(OH)_2$ ($a=5.88$, $b=13.55$, $c=13.20\text{Å}$, $z=4$, fəza qr. $Pcmn$) [9] silikatın quruluşunda $HoSi_3O_8(OH)_2$ tərkibli holimotriortosilikat layı formalaşır. Layın tərkibi klassik tetraedr layının tərkibinə (T_4O_{10}) uyğun gəlir. Heterogen layın və laylar arasındakı boşluqlarda kalium atomları yerləşir.

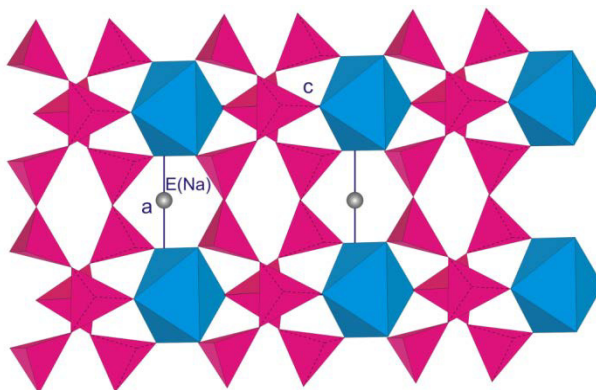
İkinci halda triortoqruplar bipolyar vəziyyətdə yalnız kənar tetraedrlərin bir oksigen atomu oktaedrin uyğun oksigen atomu ilə polimerləşməsi nəticəsində tərkibi $M(OH)_2 \times 4H_2O \times (Si_3O_4(OH)_6)_2$ və ya $M(OH)_3 \times 3H_2O \times (Si_3O_4(OH)_6)_2$ olan aktivləşmiş konfigurasiyalar və ya ilkin quruluş minalı yaranır (şəkil 5 a,b) və onun kondensasiyası nəticəsində quruluş vahidi (şəkil 5c) və quruluş bloku formalaşır.



Şəkil 5. Aktivləşmiş konfigurasiya, ilkin quruluş minalı iki proyeksiyada (a,b) və quruluş vahidi (c)

Şəkil 5-də təsvir olunan quruluş elementlərindən ksonotlitin $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ mineralının quruluşunun formalaşması şəkil 6-da verilir [10].

Hidrotermal mühitdə ksonotlit tip quruluşların formalaşma mexanizmini aşağıdakı kimi göstərmək olar: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O} (\text{Si}_3\text{O}_4(\text{OH})_6)_2$ tərkibli (şəkil 5a,b) iki quruluş minalının kənar tetradrlərin oksigenlərini ümumiləşdirməsi ilə $\text{Si}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{Si}_3\text{O}_9$ çevrilir və $\text{Ca Ca} (\text{Si}_6\text{O}_9)_2$ tərkibli quruluş vahidi yaranır (şəkil 5c). İki quruluş vahidinin kondensasiyası nəticəsində ksonotlit tip quruluş bloku formalaşır və tərkibi - $\text{Ca}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_6\text{O}_{17})$. Birinci Ca atomu E-vəziyyətində yerləşir. Quruluş blokları əlavə Ca triqonal prizmaları ilə birləşərək, ksonotlit mineralının quruluşunu əmələ gətirir. Quruluşun bu tip formalaşması TR silikatlar – sajenit və natrium, niadim silikatın quruluşunda da müşahidə olunur. Ancaq bu halda proses tetraedr torunun yaranması ilə nəticələnir. Ksonotlit blokunun sürüşməsindən asılı olaraq, onun müxtəlif politip formaları müəyyən edilmişdir. Quruluş bloklarında kalsium oktaedrlərinin Si-O radikalına münasibəti TR-ksonotliti proqnozlaşdırmağa imkan verir: $\text{Ca}_4/\text{Na}^E(\text{OH})_2\text{TRSi}_{3+3}\text{O}_{17}/$.

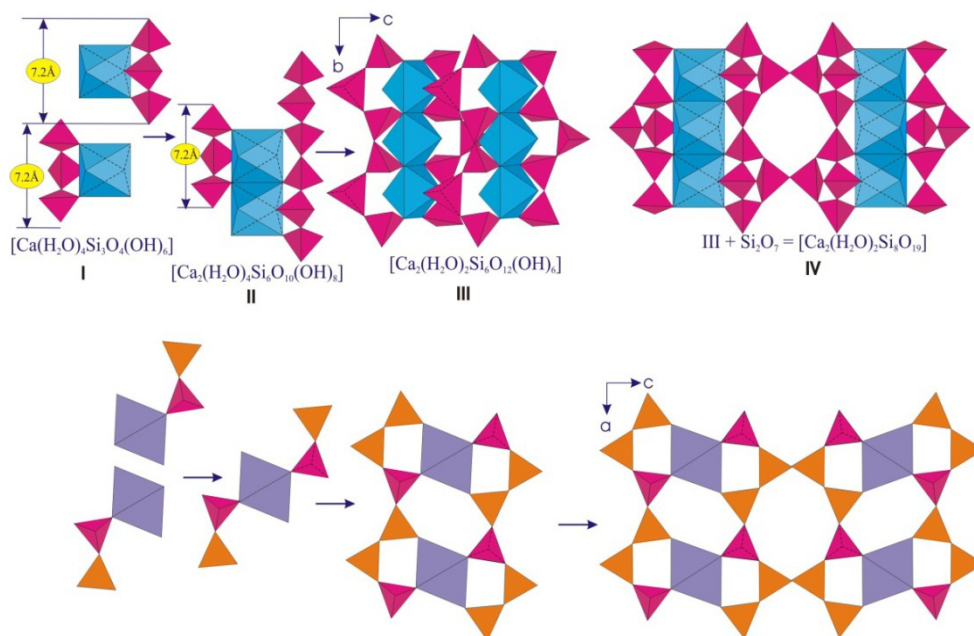


Şəkil 6. Ksonotlit mineralının quruluş bloku

Qeyd olunan quruluş elementləri delxayelit tip quruluşlar üçün səciyyəvidir. Delxayelitin quruluşunda [2] $(\text{K}_3\text{Na}_2)/\text{Ca}_2(\text{Si,Al})_8\text{O}_{19}/(\text{Cl,F})_2$; $a=6.56$; $b=7.1$; $c=24.69\text{Å}$; $z=2$, fəza qrupu $Pmn2$) ilk dəfə yeni Si_8O_{19} tərkibli silisium-oksigen radikalı müəyyən edilmişdir. Delxayelit quruluş tipinin formalaşmasının kristallokimyəvi mexanizmi şəkil 7-də iki proyeksiyada (ac) və (bc) təsvir olunur. Şəkildən görüldüyü kimi (I) mərhələdə trans vəziyyətdə iki quruluş minalı təsvir olunur. II mərhələdə quruluş minallarının polimerləşməsindən kalsium oktaedrləri sütun əmələ gətirir, ekvivalent triortoqruplar vollastonit zəncirinə çevrilir. Növbəti mərhələdə (III), triortoqrupun sərbəst təpələri, qonşu blokun oktaedrinin uyğun təpələri ilə birləşərək, vollastonit tip qarışıq lay əmələ gətirir. Ehtimal ki, bu layların birləşməsinə iriölçülü K və ya Ba atomları mane olur. Qarışıq laylar simmetriya elementi ilə təkrarlanaraq c parametrinin 0 və $\frac{1}{2}$ -də yerləşir. Enantiomorf heterogen laylar triortoqrupun sərbəst təpələri ilə $/(\text{Si,Al})_2\text{O}_7/$ diortoqrupla birləşərək, delxayelit tip quruluş

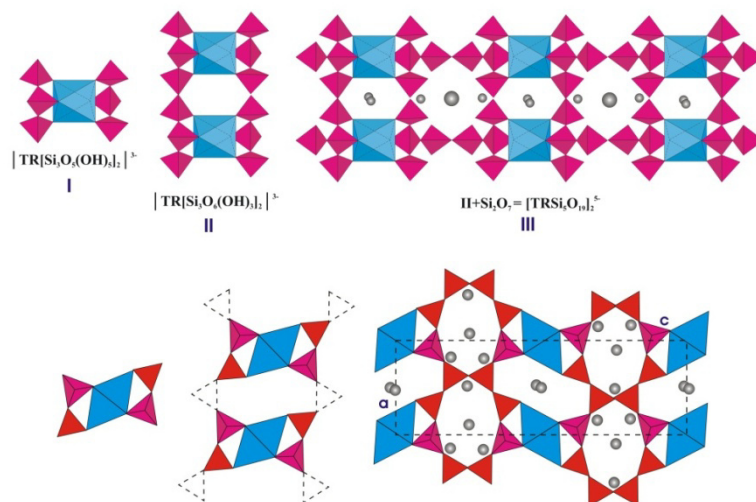
yaradır. Boşluqlarda kalium, natrium atomları yerləşir.

/Si₈O₁₉/ tərkibli silisium-oksigen radikalı delxayelit və makdonaldit tip quruluşlar üçün səciyyəvidir. Birinci üçün iriölçülü kation kalium olursa, ikinci üçün barium atomları olur. Delxayelit tip quruluşlar yalnız K, Na, Ca atomları üçün səciyyəvidirsə, mandonaldit tip quruluşlar Na, Ca, TR atomları üçün səciyyəvidir.



Şəkil 7. Delxayelit tip quruluşların yaranmasının kristallokimyəvi modeli: I – aktivləşmiş konfigurasiyalar – ilkin quruluş minialı, II - quruluş vahidi, III- quruluş bloku, IV – kristal quruluşu

Makdonaldit mineralının [11] $BaH_2Ca_4Si_{16}O_{38} \times 10H_2O$ ($a=13.08$, $b=14.08$, $c=23.52\text{\AA}$; $z=8$; fəza qr. Ccmm) quruluşunda metallik kation oktaedrləri triortoqruplarla bustamitə bənzər quruluş minialları (şəkil 8) və quruluş vahidləri yaradır (şəkil 8a). Bununla triortoqruplar vollastonit zəncirinə çevrilir, kation oktaedrləri isə hüdudlanmış qalır. Quruluş vahidinin boşluğunda E vəziyyətdə kalsium atomları, eyni quruluşlu TR silikatlarda isə natrium atomu yerləşir. Təsvir olunan quruluş vahidi (şəkil 8 II) c parametrisinin 0 və $\frac{1}{2}$ -də təkrarlanıb, diortoqrupla birləşərək, makdonaldit tip quruluş yaradır. Si-O radikalının boşluğunda Ba atomları yerləşir, a və b parametrləri istiqamətində psevdoperiodun yaranması Ba atomunun boşluqda paylaşması ilə əlaqədardır. Boşluqda barium atomu ilə birgə su molekulu da yerləşir və kationun koordinasiyasına daxil olur.



Şək. 8. Makdonaldit tip quruluşların TR - formalarının formalaşma mexanizmi

Qeyd etmək olar ki, metallik kationlu silikatların quruluşunda ilkin quruluş minallarının və quruluş vahidlərinin ayrılması tərkib-quruluş və faza əmələgəlmə şəraiti arasında genetik əlaqə yaratmağa imkan verir ki, bu da təbiətdə rast gəlməmiş mineralları və qeyri-üzvü birləşmələri proqnozlaşdırmağa zəmin yaradır.

Beləliklə, eksperimental və kristallokimyəvi tədqiqatlar nəticəsində əsaslandırılmışdır ki, hidrotermal şəraitdə metallik kationlu silikarların yaranma mexanizmi neytrallaşma reaksiyası, yəni hidratlaşmış silisium və metallik kationların kondensasiyası və ya dehidratasiyası istiqamətində gedir.

ƏDƏBİYYAT

1. Bagirova A.F., Shirinova A.F., Chiragov M.I. (2015). Crystal Structure of Olivin $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})(Mg_{0.74}Fe_{0.26})SiO_4$ from the Volcanic Formation of Upland Talysh (Azerbaijan). Harvard Journal of Fundamental and Applied Studies. No.1. (7) (January-June). Vol.VII. "Harvard University Press", pp.93-100.
2. Чирагов М.И. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Баку: Чашыюглу, 2002, 358 с.
3. Рыженко Н.Б. Определение гидролиза силиката натрия и расчет констант диссоциации кремниевой кислоты при повышенных температурах // Геохимия. М.: №2, 1967, с.141-148.
4. Meagher E.P. (1980). Stereochemistry and Energies of Single Two-repeat Silicate Chains // Amer. Mineral., 65, pp.746-755.
5. Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P.F. (1970). The Crystal Structure of Fairfieldite. Acta Cryst., B26, pp.640-645
6. Hughes J.M., Ni Y., Mariano A.N. (1995). Crystal Chemistry of the Monazite and Xenotime Structures // Amer. Mineral., 80, pp.21-26
7. Bezou C, Nonat A, Mutin J C. et al. (1995). Investigation of the Crystal Structure of γ - $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$, and $CaSO_4 \cdot 0.6 H_2O$ by Powder Diffraction Methods //J. Solid State Chem., 117, pp.165-176;
8. Чирагов М.И., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура синтетического Na, La-силиката $Na_2LaSiO_4(OH)$ // «Ученые записки» АГУ. Сер. геол.- геогр. наук. №4, 1974, с.3-6.

9. Чирагов М.И., Рагимов К.Г., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура синтетического триортосиликата $K_3H_2HoSi_3O_{10}$ // «Ученые записки» АГУ. Сер. геол.-геогр. наук. №4, 1979, с.8-15.
10. Широнова А.Ф., Джафаров С.Э., Чирагов М.И. Уточнение кристаллической структуры ксонотлита и кристаллохимия Са и TR силикатов с конденсированными Si-O радикалами. // Успехи синтеза и комплексообразования. Материалы Всероссийской Научной конференции. Секция «Неорганическая химия». Москва, 18-22 апреля 2011, 310 с.
11. Canillo E., Rossi G., Ungaretetti L. (1968). The Crystal Structure of Macdonaldite // Accad. Naz. Lincet. Rend. Cl. Scifis., Mat., Nature. Ser.VIII, Vol.45, pp.399- 405

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР В ПРОЦЕССЕ СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЯ

А.Ф.ШИРИНОВА

РЕЗЮМЕ

Известно что при монотонном понижении свободной энергии в квазиравновесном состоянии физико-химической системы образуются активированные конфигурации разной формы и состава. Эти конфигурации современными методами исследовать невозможно. Поэтому впервые нами обоснованы идентичность активированных конфигураций с родоначальными структурными миналами. На основе которого впервые в процессе силикатообразования выяснены кристаллохимические особенности формирования структур орто-, диорто- и триортосиликатов.

Ключевые слова: силикатообразование, кристаллохимия, активированные конфигурации, родоначальные структурные миналы.

CRYSTAL CHEMICAL FEATURES OF THE FORMATION OF STRUCTURES IN THE PROCESS OF SILICATE FORMATION

A.F.SHIRINOVA

SUMMARY

It is established that with a monotonous decrease in the free energy in a quasi-equilibrium state of a physicochemical system, activated configurations of different shapes and compositions are formed. These configurations cannot be investigated with modern methods. Therefore, for the first time, we have substantiated the identity of the activated configurations with parental structural minals. Thus, for the first time in the process of silicate formation, crystal chemical characteristics of the formation of ortho, diortho, and triorthosilicate structures have been clarified.

Keywords: silicate formation, crystal chemistry, activated configurations, parent structural minals.

Redaksiyaya daxil oldu: 21.11.2018-ci il
Çapa imzalandı: 02.05.2019-cu il