

UOT 543.422.8: 548.315

AMFİBOLLARDA İZOMORFİZM

A.F.ŞİRİNOVA

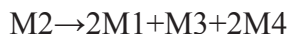
*Bakı Dövlət Universiteti**afashf@rambler.ru*

Müəyyən edilmişdir ki, amfibolların quruluşunda metallik kationlar müxtəlif ekvivalent vəziyyətlərdə paylanır. M1, M2, M3 vəziyyətlərdə kationlar daha stabil koordinasiya yaradırsa, M4 vəziyyətində nizamsızlıq müşahidə olunur. Bunun əsasında amfibollar beş qrup üzrə təsnif olunur və müxtəlif tiplərdə və vəziyyətlərdə izomorf əvəzləməsinə aşkarlıq gətirilir.

Açar sözlər: amfibollar, metallik kationlar, izomorf əvəzləmə, quruluş.

Amfibolların quruluşunda metallik kationlar dörd müxtəlif M1, M2, M3 və M4 vəziyyətlərdə yerləşir. M1 və M2 oktaedrləri piroksen zəncirləri ilə pol-yar vəziyyətdə polimerləşərək, qarışıq sütun əmələ gətirir. Sonuncuların polimerləşməsi nəticəsində piroksen zənciri amfibol lentinə çevrilir və oktaedrik (M3) vakansiya malik quruluş bloku yaranır. Quruluş bloklarının polimerləşməsi nəticəsində amfibol tip qarışıq karkas əmələ gəlir. M4 vəziyyətində yerləşən metallik kationlar (Ca, Na, Mg, Fe) qarışıq karkas oksigenləri ilə altıdan səkkizə qədər koordinasiya yaradır. Karkaz boşluqlarında – M5 vəziyyətində Na, K və ya su molekulu statistik paylanır.

Məlumdur ki, metallik atomlarda izomorf əvəzləmə, quruluşda atomların stabillik dərəcəsindən, yəni M-O məsafələrinin bircinsliyindən və fiziki-kimyəvi şəraitdən asılıdır. Mürəkkəb tərkibli oksidlərin quruluşunda valent cazibə qüvvəsinin bərabər paylanmasını, bir adla M-O məsafəsinin bircinsliyini təyin edir. Bu məsafələrə təsir edən amillərdən biri də müxtəlif tip çoxüzlülərin bir-birinə münasibətidir. Bu əlaməti amfibolların quruluşunda aşağıdakı kimi nümayiş etdirmək olar:



Amfibol qrupu minerallarda izomorf əvəzlənmənin təbiətinə aydınlıq gətirmək üçün bu tip mineralların təsnifatı M4 vəziyyətində yerləşən kationlara görə aparılır. Bunu nəzərə alaraq amfibolları beş qrupa ayırmaq olar.

Maqneziumlu-dəmirli amfibollar. Bu tip amfibollara rombik antofillit, jedrit və monoklin qryunerit mineralları daxildir. Antofillitin quruluşunda M1

və M2 vəziyyətlərində magnezium atomu yüksək konsentrasiyaya ($Mg_{0.98}Fe_{0.02}$) malik olursa, M3 vəziyyətində Fe-un konsentrasiyası yüksək olur ($Mg_{0.38}Fe_{0.62}$), M4 vəziyyətində isə yalnız magnezium atomları yerləşir (1).

Alüminiumla zəngin jedrit mineralın quruluşunda alüminium atomları oktaedrik və tetraedrik vəziyyətlərdə paylanır (2). M1 vəziyyətdə əvəzlənmə ($Fe_{0.33}Mg_{0.67}$) olursa, M2 və M3 vəziyyətlərində alüminium atomunun konsentrasiyası yüksəkdir - M2 ($Al_{0.68}Fe_{0.11}Mg_{0.21}$) və M3 vəziyyətində ($Al_{0.61}Fe_{0.39}$). M4 vəziyyətində isə dəmir atomunun konsentrasiyası yüksəlir ($Fe_{0.65}Mg_{0.32}Al_{0.03}$). Onikiüzvlü heterogen halqanın boşluqlarında 0.52Na atomu paylanır. Tetraedrik vəziyyətlərdən biri silisium atomu ilə zəngindir (Si_{0.9}Al_{0.1}), digərində alüminiumun konsentrasiyası yüksəlir (Si_{0.73}Al_{0.27}).

Qryunerit mineralının quruluşunda hər dörd M vəziyyətində dəmir atomunun konsentrasiyası yüksək olur (3). M1 və M3 vəziyyətlərində uyğun olaraq, ($Mg_{0.24}Fe_{0.76}$) və ($Mg_{0.12}Fe_{0.88}$) olursa, M2 vəziyyətində ($Mg_{0.22}Fe_{0.78}$) olur. M4 vəziyyətində isə əsasən dəmir atomları yerləşir ($Fe_{0.95}Mg_{0.05}$).

Beləliklə, minerallar Mg, Fe və Al atomlarının müxtəlif kristalloqrafik vəziyyətlərdə konsentrasiyasına görə fərqlənir.

Kalsiumlu amfibollar. Bu tip amfibollarda ən çox növ müxtəlifliyi aktinolit mineralı üçün səciyyəvidir. Aktinolit mineralının quruluşunda, ən stabil M1 və M3 vəziyyətlərində $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ əvəzləməsi, yəni Mg_nFe_{1-n} əvəzləməsi müşahidə olunur (4). M1 vəziyyətdə n-nin qiyməti 0.91-dən 0.15-ə qədər dəyişirsə, M3 vəziyyətdə 0.91-dən 0.23-ə qədər dəyişir. M3 vəziyyətdən fərqli olaraq, bəzi hallarda M1 vəziyyətdə $Mg^{2+} + Fe^{2+}$ atomları çox aşağı konsentrasiyada Mn^{2+} ilə əvəz olunur. Demək olar ki, M1 və M3 vəziyyətlərində $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ atomları bərk məhlul yaradır. M2 vəziyyətində yüksək konsentrasiyada $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ izomorf qarışıq yaradırsa, əksər hallarda bu komponentlər çox kiçik konsentrasiyada Al^{3+} və Mn^{2+} -la izomorf əvəz olunur. M4 vəziyyətdə kalsium atomu kəmiyyətcə üstünlüyünü saxlayır. Müşahidə olunanlarda Ca^{2+} konsentrasiyası 0.89-0.99 arasında dəyişir. $Ca^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ ilə çox aşağı konsentrasiyada əvəz olunursa, bu əvəzləmədə daha aşağı konsentrasiyada natrium atomu iştirak edir. Bir neçə növmüxtəlifliyində SiO₄-tetraedrlərində çox kiçik konsentrasiyada 0.02-0.06 alüminiumla əvəz olunur. Amfibollun quruluşunda heterogen boşluqda M5 vəziyyətində kiçik konsentrasiyada $K_{0.01-0.05}Na_{0.01-0.07}$ statistik paylanır. Anion vəziyyətlərində də statistik nizamsız paylanmalar – $O_{0.64}F_{0.36}$; $O_{0.96}F_{0.02}Cl_{0.02}$; $O_{0.98}Cl_{0.02}$ müşahidə olunur. Ən geniş diapazonda izomorf əvəz olunma aktinolit mineralında müşahidə olunur.

Tremolit mineralının quruluşunda əsasən Mg_nFe_{1-n} tərkibli əvəzləmə müşahidə olunur. M4 vəziyyətində də Ca^{2+} -un əvəz olunmasının konsentrasiyası kəskin fərqli olmur. Hətta bir halda M1, M2, M3 vəziyyətlərdə $Mg_{0.5}Fe_{0.5}$ əvəzlənsə, M4 vəziyyətində də $Ca^{2+} \rightarrow Na^+$ əvəzləməsi $Ca_{0.5}Na_{0.5}$ olur. Ən məhdud izomorf əvəzləmə rombik amfibollarda müşahidə olunur (5).

Tremolit mineralının növmüxtəlifliyi qismən az yayılmışdır. M1, M2 və M3 vəziyyətlərində Mg atomlarının konsentrasiyası nisbətən yüksək – M1

($Mg_{0.78}Fe_{0.22}$), M2 və M3 vəziyyətlərində çox az konsentrasiyada alüminium atomları paylanır - ($Mg_{0.75}Fe_{0.22}Al_{0.03}$) və ($Mg_{0.68}Fe_{0.28}Al_{0.04}$), M4 vəziyyətində Ca atomunun konsentrasiyası yüksək olur - ($Ca_{0.83}Fe_{0.08}Al_{0.09}$). Qarışıq karkas boşluqlarında ($Na_{0.11}K_{0.09}$) statistik paylanır.

Çermakit mineralının quruluşunda M1 və M2 vəziyyətlərində Mg atomlarının konsentrasiyası yüksək olur, yəni M1 ($Mg_{0.93}Fe_{0.07}$), M2 ($Mg_{0.84}Fe_{0.11}Al_{0.05}$) (6). M3 vəziyyətində müxtəlif tip atomlar statistik paylanır ($Mg_{0.48}Al_{0.38}Cr_{0.1}Fe_{0.04}$), M4 vəziyyətində Ca-un konsentrasiyası yüksək olur, M5 vəziyyətində isə Na və K atomları az miqdarda statistik paylanır. Tetraedrik vəziyyətlərdə ($Si_{0.67}Al_{0.33}$) və ($Si_{0.94}Al_{0.06}$) paylanması müşahidə olunur.

Kumminqtonit mineralı Ca-lu amfibol qrupuna şərti daxil olur. Belə ki, mineralın tərkibində Ca atomunu nəzərə almasaq, Mn atomların konsentrasiyası daha yüksək olur. M1 vəziyyətində ($Mg_{0.88}Mn_{0.12}$) olursa, M2 vəziyyətində ($Mn_{0.84}Ca_{0.12}Mg_{0.04}$). M3 vəziyyətində isə Mg_nFe_{1-n} bərk məhlul yaranır. M4 vəziyyətində bir daha Mn atomunun konsentrasiyası yüksək olur - ($Mn_{0.46}Mg_{0.31}Ca_{0.23}$) (7,8).

Kalsiumlu - natriumlu amfibollar. Bu tip amfibollarda kalsium və natrium atomları üstünlük təşkil edir. Qastinqsit mineralının quruluşunda M1 vəziyyətində Mg-un konsentrasiyası yüksək olursa ($Mg_{0.71}Fe_{0.29}$), M2 və M3 vəziyyətlərində dəmirin konsentrasiyası yüksək olur - M2($Fe_{0.86}Mg_{0.14}$) və ($Fe_{0.64}Ti_{0.36}$). M4 vəziyyətində Ca atomunun konsentrasiyası yüksək olur - ($Ca_{0.95}Na_{0.05}$). M5 vəziyyətində çox aşağı konsentrasiyada ($Na_{0.17}K_{0.08}$) statistik paylanır. Tetraedrik vəziyyətdə alüminiumun miqdarı yüksəlir - ($Si_{0.6}Al_{0.4}$) və ($Si_{0.88}Al_{0.14}$) olur (9).

Kersutit mineralının quruluşunda dəmir atomun miqdarı çox aşağı olduğundan ifadələrdə iştirak etmir. Uyğun kristalloqrafik vəziyyətlərdə elementlər aşağıdakı kimi paylanır: M1($Mg_{0.84}Ti_{0.16}$), M2 ($Mg_{0.72}Al_{0.25}Ti_{0.03}$), M3($Mg_{0.77}Al_{0.17}Ti_{0.06}$), M4 ($Ca_{0.42}Mg_{0.06}$), M5 vəziyyətində isə ($Na_{0.11}K_{0.05}$). Sonuncu iki vəziyyətdə izomorf əvəzləmədə defektlər yaranır (10).

Parqasit mineralının quruluşunda quruluş vahidi yaradan oktaedrik vəziyyətlərdə maqnezium atomunun konsentrasiyası üstünlük təşkil edir, yəni M1 ($Mg_{0.94}Fe_{0.06}$); M2 ($Mg_{0.73}Al_{0.15}Cr_{0.12}$); M3 ($Mg_{0.93}Fe_{0.07}$). M4 vəziyyətində isə ($Ca_{0.91}Na_{0.09}$) əvəz olunması müşahidə olunur. İki müxtəlif tetraedrik vəziyyətlərdə $Si \rightarrow Al$ əvəzləməsində ($Si_{0.69}Al_{0.31}$) və ($Si_{0.91}Al_{0.09}$) olur (11).

Maraqlıdır ki, rixterit mineralının quruluşunda M1, M2, M3 vəziyyətlərində metallik kationlar eyni konsentrasiyada izomorf əvəzləmə yaradır - ($Mg_{0.72}Mn_{0.15}Fe_{0.03}$), M4 vəziyyətində Ca və Na atomları eyni konsentrasiyada paylanır - ($Ca_{0.5}Na_{0.5}$), M5 vəziyyətində ($Na_{0.27}K_{0.02}$) statistik paylanır (12).

Edenit mineralı Mg və Fe-la zəngin olur. M1, M2, M3 vəziyyətlərində Mg_nFe_{1-n} tərkibli bərk məhlul yaranır. M4 vəziyyətində Ca atomun konsentrasiyası yüksək olsa da, digər element atomları ilə izomorf qarışıq yaradır, yəni ($Ca_{0.64}Na_{0.24}Fe_{0.08}Mn_{0.04}$). M5 vəziyyətində ($Na_{0.74}K_{0.21}$) statistik paylanırsa, tetraedrik vəziyyətdə ($Si_{0.94}Al_{0.04}$) tip izomorf əvəzləmə müşahidə olunur (13).

Katoforit mineralının quruluşunda M1 vəziyyətdə ($Mg_{0.81}Fe_{0.19}$); M2 - ($Mg_{0.44}Fe_{0.47}Ti_{0.09}$); M3 - ($Mg_{0.79}Fe_{0.19}Li_{0.02}$); M4 ($Ca_{0.61}Na_{0.39}$) əvəzləməsi müşahidə olunursa, M5 vəziyyətində $K_{0.68}$ statistik paylanır. Tetraedrik vəziyyətdə ($Si_{0.84}Al_{0.16}$) əvəzləməsi müşahidə olunur (14).

Natriumlu amfibollar. Bu tip amfibollarda tetraedrik vəziyyətlərdə izomorf əvəzləmə müşahidə olunmur. Qlaukofan mineralının növ müxtəlifliklərinin quruluşlarında M1, M2 və M3 vəziyyətlərində $Mg_n Fe_{1-n}$ tərkibli bərk məhlul yaranır. M4 vəziyyətində Na atomu yüksək konsentrasiyaya malik olur və çox az miqdarda Li atomu ilə əvəz olunur - ($Na_{0.99}Li_{0.01}$)(15).

Ribekit mineralının quruluşunda M1 vəziyyətdə yalnız Fe atomu yerləşirsə, M2 və M3 vəziyyətlərdə uyğun olaraq ($Fe_{0.67}Li_{0.33}$) və ($Fe_{0.94}Al_{0.06}$) və M4 vəziyyətində Na atomu yerləşir. M5 vəziyyətində isə $Na_{0.28}$ statistik paylanır (16).

Arfvedsonit mineralının quruluşunda M1 vəziyyətində yalnız Fe atomu yerləşirsə, M2 və M3 vəziyyətlərində, uyğun olaraq ($Fe_{0.88}Al_{0.07}Ti_{0.05}$) və ($Fe_{0.76}Mn_{0.13}Mg_{0.11}$) əvəzləməsi müşahidə olunur. M4 vəziyyətində ($Na_{0.92}Ca_{0.08}$) və M5 vəziyyətində ($Na_{0.29}K_{0.71}$) statistik paylanır (17).

Ekermanit mineralının quruluşunda M1 vəziyyətdə ($Mg_{0.95}Fe_{0.05}$) əvəz olunursa, M2 və M3 vəziyyətlərində heterovalent əvəzləmə müşahidə olunur, yəni ($Mg_{0.97}Sc_{0.03}$) və ($Mg_{0.57}Sc_{0.43}$). M4 vəziyyətində ($Na_{0.94}Ca_{0.06}$) və M5 vəziyyətində ($Na_{0.26}K_{0.06}$) statistik paylanır (18).

Litiumlu amfibollar. Bu qrupun yeganə nümayəndəsi xolmkvistit mineralıdır. Mineralın quruluşunda M1 və M3 vəziyyətlərində uyğun olaraq ($Mg_{0.71}Fe_{0.29}$) və ($Mg_{0.61}Fe_{0.39}$), M2 vəziyyətində isə Al atomu üstünlük təşkil edir, yəni ($Al_{0.93}Fe_{0.07}$). M4 vəziyyətində Li atomu az miqdarda Na atomu ilə əvəz olunur - ($Li_{0.96}Na_{0.04}$). Tetraedrik vəziyyət Si atomu ilə zəngindir, yəni ($Si_{0.98}Al_{0.02}$) əvəzlənməsi müşahidə olunur (19).

Ümumiyyətlə, ixtiyari kristalloqrafik vəziyyətlərdə izomorf əvəzlənmə quruluşun elektroneytrallığını təmin etmək istiqamətində gedir.

Müxtəlif tərkibli və quruluşlu minerallarda izomorfizm hadisəsinin öyrənilməsi ilk növbədə onların növmüxtəlifliklərini – quruluş-tipomorf formalarına aydınlıq gətirməyə imkan verir. Hər bir izomorf əvəzləmədə müəyyən element atomları geoloji hadisələri dəqiqləşdirən informasiya daşıyıcısı rolunda olur. Bu da bu mineralların tərkibi-quruluşu və əmələgəlmə şəraiti araşdırma əlaqə yaratmağa imkan verir.

Amfibol qrupuna daxil olan mineralların quruluşunda metallik atomların geniş diapazonda izomorf qarışıq yaratması, bu mineralların maqmatik və metamorfik kristallaşma şəraitində aşağı, orta və yüksək temperatur və təzyiqdə əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

ƏDƏBİYYAT

1. Walitz E.M., Walter F., Ettinger K. Verfeinerung der Kristallstruktur YOnAnthophyllit vom Ochsenkogel / Gleinalpe, Osterreich // Z. Kristallogr., (1989) 188, 237-244.

2. Papike J.J., Ross M. Gedrites: crystal structures and intracrystalline cation distributions // (1970) *Amer. Mineral.*, 55, 1945-1972.
3. Phillips M.W., Popp R.K., Clowe C.A. A structural investigation of oxidation effects in air-heated grunerite // (1991) *Amer. Mineral.*, 76, 1502-1509.
4. Calvo C, Faggiani R. A re-investigation of the crystal structures of chevkinite and perrierite, *American Mineralogist*. (1974). 59, 1277-1285.
5. Oberti R., Ungaretti L., Cannillo E., Hawthorne F.C., Memmi I. Temperature-dependent Al order— disorder in the tetrahedral double chain of C2/m amphiboles // *Europ. J. Miner.*, 1995, v. 7, p. 1049—1063.
6. Abdu Y.A., Hawthorne F.C. Crystal structure and mössbauer spectroscopy of tschermakite from the ruby locality at Fiskenaesset, Greenland // (2009); *Canad. Mineral.*, 47, 917-926.
7. Yang H., Hazen R.M., Prewitt C.T., Finger L.W., Lu R., Hemley R.J. High-pressure single-crystal x-ray diffraction and infrared spectroscopic studies of the C2/m-P2₁/m phase transition in cummingtonite(1998); *Amer. Mineral.*, 83, 288-299.
8. Oberti R., Hawthorne F.C., Camara F., Raudsepp M. Unusual M (super 3+) cations in synthetic amphiboles with nominal fluoro-eckermannite composition; deviations from stoichiometry and structural effects of the cummingtonite component // (1999); *Amer. Mineral.*, 84, 102-111.
9. Walitzi E.M., Walter F. Verfeinerung der Kristallstruktur eines basaltischen Magnesio-Hastingsites // (1981); *Z. Kristallogr.*, 156, 197-209.
10. Comodi P., Boffa Ballaran T., Zanazzi P.F. et al. The effect of oxo-component on the high-pressure behavior of amphiboles Sample: FR12 P = 6.35 GPa // (2010); *Amer. Mineral.*, 95, 1042-1051.
11. Comodi P., Mellini M., Ungaretti, Zanazzi P.F. Compressibility and high pressure structure refinement of tremolite, pargasite and glaucophane (1991); *Eur. J. Mineral.*, 3, 485-499.
12. Senda K., Ishida K., Jenkins D.M. // X-ray Rietveld refinement and FTIR spectra of synthetic (Si,Ge)-richterites, Sample: Ge₂Ri, Si₇₄Ge₂₆ (2005); *Amer. Mineral.*, 90, 1062-1071.
13. Andreozzi G.B., Ballirano P., Gianfagna A., Mazziotti Tagliani S., Pacella A. Structural and spectroscopic characterization of a suite of fibrous amphiboles with high environmental and health relevance from Biancavilla (Sicily, Italy) // 2009. *Amer. Mineral.*, 94, 1333-1340.
14. Hawthorne F.C., Oberti R., Boiocchi M., Ball N.A., Harlow G.E. Katophorite from the Jade Mine Tract, Myanmar: mineral description of a rare (grandfathered) endmember of the amphibole supergroup // (2015); *Mineral. Mag.*, 79, 355-363.
15. Comodi P., Mellini M., Ungaretti, Zanazzi P.F. Compressibility and high pressure structure refinement of tremolite, pargasite and glaucophane (1991); *Eur. J. Mineral.*, 3, 485-499.
16. Hawthorne F.C. The crystal chemistry of the amphiboles; VIII, The crystal structure and site chemistry of fluor-riebeckite // *Canad. Mineral.*, (1978) 16 (2): 187-194.
17. Hawthorne F.C., Oberti R., E. Cannillo, Otollini L. Li-bearing arfvedsonitic amphiboles from the Strange Lake peralkaline granite, Quebec // (2001); *Canad. Mineral.*, 39, 1161-1170.
18. Oberti R., Hawthorne F.C., Camara F., Raudsepp M. Unusual M (super 3+) cations in synthetic amphiboles with nominal fluoro-eckermannite composition; deviations from stoichiometry and structural effects of the cummingtonite component // (1999); *Amer. Mineral.*, 84, 102-111.
19. Walter F., Walitzi E. M. Verfeinerung der Kristallstruktur von Holmquistit vom BrandruckenjWeinebene, Koralpe, Osterreich // (1989); *Z. Kristallogr.*, 188, 95-101.

ИЗОМОРФИЗМ В АМФИБОЛАХ

А.Ф.ШИРИНОВА

РЕЗЮМЕ

Установлено, что в структурах амфиболов металлические катионы располагаются в четырех различных эквивалентных позициях. В положениях M1, M2, M3 катионы имеют стабильную координацию, в положении M4 наблюдается неупорядоченность. С учетом этого проведена классификация амфиболов по пяти группам и выявлено изоморфное замещение в различных типах и положениях.

Ключевые слова: амфиболы, металлические катионы, изоморфное замещение, структура.

IZOMORPHISM IN AMPHIBOLES

A.F.SHIRINOVA

SUMMARY

It was found that in the structures of amphiboles, metal cations are located in four different equivalent positions. In positions M1, M2, M3, the cations have stable coordination, in position M4, disorder is observed. Taking this into account, the classification of amphiboles into five groups was carried out and isomorphic substitution in various types and positions was revealed.

Key words: amphiboles, metal cations, izomorphic substitution, structure