

UOT 553.612 (479.24)

**HALLUAZİTLƏRİN KRİSTALLOMORFOLOJİ
VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN ƏMƏLƏGƏLMƏ
ŞƏRAİTİNDƏN ASILILIĞI****İ.C.ƏLİYEV****AMEA Geologiya və Geofizika İnstitutu
Imran-Kirna@mail.az**

Halluazitin kaolinit qrupu minerallarından biri olmasına baxmayaraq, bu mineral kaolinitlərdə nadir hallarda müşahidə edilir. Turş süxurların metasomatik dəyişilməsi hesabına əmələ gəlmiş Azərbaycan kaolinitlərində halluazit hərdənbir rast gəlir və yalnız tək-tək hallarda əsas süxurəmələgətirən mineral qismində iştirak edir (Çardaxlı yatağının şimal sahəsi). Burada kaolinitləşmiş zonanın yerləşdiyi tektonik çatlar və təmas süxurları metakolloidal mineralın törəməsinə şərait yaratmışdır.

Halluazitlərin morfoloji formaları, struktur və tekstur xüsusiyyətləri onların kolloidal məhlul və gəllərdən kristallaşması (Zəylik yatağı) və turş vulkanitlərin metasomatik dəyişilməsi (Çardaxlı yatağı) nəticəsində əmələ gəlməsini göstərir.

Açar sözlər: halluazit, kaolinit, gel

Azərbaycanda bir sıra kaolin yataq və təzahürləri mövcuddur. Onlar əsasən Kiçik Qafqazın şimal-şərq yamacında və qismən də Araz zonasında yerləşmişlər.

Genetik cəhətcə Kiçik Qafqazın şimal-şərq yamacında yerləşən yataqların əksəriyyəti yura vulkanizmi ilə əlaqədar olub, üst bayosun kvarslı plagioporfir, riolit, rio-dasit və onların piroklastlarından ibarət vulkanogen qatda (Çardaxlı, Qotul, Poladbulaq və s. yataqlar) və kimericin aqlomerat tufları, tuflu qumdaşlarından ibarət vulkanogen-çökmə qatın (Zəylik yatağı) daxilində yerləşirlər. Tabaşir vulkanizmi ilə əlaqədar olan bir sıra yataqlar burada kaolinitlər və kvars-kaolinit tipli süxurlarla təmsil olunaraq, liparit və onların tuflarından ibarət konyak yaşlı vulkanogen qatda (Qarabulaq yatağı) və andezit-dasit və onların tuflarından ibarət üst konyak- alt santon yaşlı vulkanogen qatda (Kotandağ yatağı) yerləşirlər.

Bu yataqlarda əsas süxurəmələgətirici mineral kaolinitdir. Ancaq bəzi yataqlarda, xüsusən Çardaxlı və Zəylik yataqlarında kaolinitlə birlikdə hal-

luazit də iştirak edir. Hətta Çardaxlı yatağının şimal sahəsindəki kaolinlərin əsas süxurəmələgətirən mineralı halluazitdir [1, 2].

Çardaxlı yatağının halluazitləri ağdan qəhvəyiyə qədər müxtəlif rəng çalarlarında müşahidə edilir, onlar torpaqşəkilli və tezovulandır. Bu yataqda halluazit kaolinitlə, hidromika ilə, montmorillonitlə və digər minerallarla, Zəylik kaolinlərində isə kaolinit və dikkitlə assosiasiya təşkil edərək, ümumi süxur kütləsində iştirak etməklə yanaşı həm də süxurlar içərisində sərbəst yuvacıqlar əmələ gətirmişdir. Düm ağ rəngli azbestşəkilli halluazitdən ibarət olan həmin yuvacıqlar, həmçinin yataq sahəsindəki metasomatik dəyişilmiş süxurların çatlarında atmosfer suları vasitəsilə toplanmış halluazit yığıntıları mineraloji cəhətcə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Çovdar və başqa yataqlarda halluazit kaolinitə tabe halda nadir dənələr şəklində təsadüf edilir [4].

Məlumdur ki, halluazit kaolinitlə eyni qrupa məxsus və eyni kimyəvi tərkibə malik mineral olmaqla ondan yalnız iki molekul suyun artıqlığı ilə fərqlənir. Onların kristal qəfəslərinin parametrləri arasında mövcud olan əsas fərq isə yalnız "S" oxu üzrə müəyyən edilmişdir. Müasir tədqiqat üsullarının, xüsusilə rentgen-struktur və elektron-mikroskopik metodlarının dəqiqliyi sayəsində halluazitin struktur quruluşu dəqiqləşdirilmiş, onun morfoloji, termik və digər xüsusiyyətləri müfəssəl öyrənilmiş, həmin xüsusiyyətlərin tədqiq edilən yataqlardakı fiziki-kimyəvi şəraitdən asılı olaraq dəyişməsi müəyyən edilmişdir. Halluazitin tərkibindəki hiqroskopik suyun miqdarı, yəni mineralın hidratlaşma dərəcəsinin müxtəlifliyi ilə əlaqədar olaraq, az və çox hidratlaşmış formaları arasında kəskin fərqlər mövcud olduğu aşkar edilmiş və birincilər metahalluazit, ikincilər isə halluazit adlandırılmışdır.

Tədqiq edilən işdə $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ tərkibli mineral üçün "halluazit" ona nisbətən tərkibində az su saxlayan və öz xüsusiyyətlərilə ondan fərqlənən mineral üçün isə "metahalluazit" adlarından istifadə edilmişdir.

Öyrənilən nümunələrdə halluazitin aşkar edilməsi və onun digər gil minerallarından (xüsusilə kaolinit və metahalluazitdən) fərqləndirilməsi birinci növbədə rentgen-struktur tədqiqat sayəsində əldə edilmişdir. Halluazit rentgenoqramlarda (1 və 2-ci şəkil) 9,8-10,2 A° və 3,36-3,40 A° müstəvilərarası məsafələrlə birinci və üçüncü tərtibdən olan güclü bazal refleksləri verməklə və bunların arasında ikinci tərtib bazal refleksinin təzahür etməməsilə səciyyəli və elə həmin xüsusiyyətə görə də kaolinitdən və metahalluazitdən fərqlənir.

həm diametrləri, həm də qalınlıqları çox müxtəlifdir və bu müxtəliflik, hətta eyni bir nümunə daxilində də müşahidə edilir.



Şək. 3. Çardaxlı halluazitinin (nüm. 77) elektron mikroskopu altında görünüşü (11000 dəfə böyüdülmüşdür)



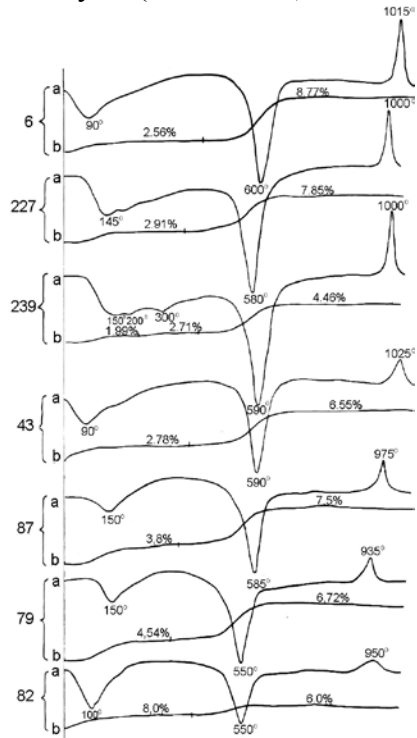
Şək. 4. Zəylik halluazitinin (nüm. 58) elektron mikroskopu altında görünüşü (11000 dəfə böyüdülmüşdür)

Halluazit borucuqlarının çoxlu silikat laylarından təşkil edilməsi bəzi hissəciklərin uc hissələrində tam aydınlığı ilə müşahidə olunur. Elektronlar adətən bu borucuqlardan keçə bilmir və buna görə də onlar elektron mikroskopunun ekranında qeyri-şəffaf (qara) görünürlər. Qeyd etmək lazımdır ki, Zəylik yatağının halluazitləri morfoloji görünüşcə Çardaxlı yatağının halluazitlərindən fərqlənir. Birincilərin borucuqları tam inkişaf etmiş və pozulmamış normal kristallar şəklində təzahür edir. Hətta, ən nazik kristallar belə öz formasını saxlayaraq, görünüş sahəsi boyunca uzanır. İkincilərdə isə bəzi nümunələr istisna olmaqla, əksəriyyətində borucuqlar pozulmuş və daha gödək hissəciklərə bölünmüşlər və buna görə də onların ucları sınıq yerini xatırladan qeyri-düzgün formalıdır. Bəzilərinin uclarında isə ilkin formanın tam saxlanıldığını göstərən düz kəsiliş qeyd edilir (3-cü, 4-cü şəkil).

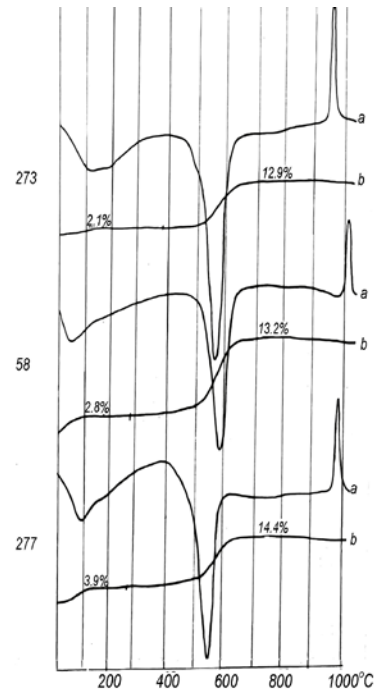
Halluazitin termik xüsusiyyətinə gəldikdə isə bu mineral da kaolinitin verdiyi endo- və ekzotermik reaksiyaları verməklə və onlardan əlavə aşağı temperaturu (90-150°C maksimumla) endotermik reaksiya təzahür etdirməklə səciyyələnir (5 və 6-cı şəkil). Bu reaksiya silikat layları arasındakı zəif əlaqəli suyun (1,31-4,54%-ə qədər) çıxması ilə əlaqədardır. 590-600°C-də təzahür edən əsas endotermik reaksiya isə konstitusion, yəni tərkib suyunun çıxması və halluazitin sərbəst SiO_2 və Al_2O_3 -ə parçalanması ilə əlaqədardır. 950-1010°C-də qeyd edilən ekzotermik reaksiya halluazitin parçalanmasından alınan SiO_2 və Al_2O_3 -ün quru mexaniki qarışıqlarının kristallaşması və yeni fazanın yaranması nəticəsidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, ədəbiyyatdan məlum olan [3] və bizim əldə etdiyimiz nəticələrə [2, 5] görə halluazitin tərkib suyunun çıxması ilə əlaqədar olan əsas endotermik reaksiya kaolinitə nisbətən 60-80°C tez baş verir.

Çardaxlı və Zəylik halluazitlərinin kimyəvi tərkibləri müqayisəli şəkildə cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, Çardaxlı halluazitinə aid nümunələrin ümumi süxur kütləsində SiO₂-nin miqdarı Zəylik halluazitlərinə nisbətən artmış, Al₂O₃ isə azalmışdır ki, bu da mexaniki qarışıq halında iştirak edən kvarsın hesabınadır. Çünki həmin tərkib dispers fraksiyanın (<0,001 mm) deyil, ümumi süxur kütləsinindir. Süxurun tərkibində isə törəmə kvars dənələri iştirak edir. Müqayisə üçün həmin nümunələrin ümumi süxur kütləsi və dispers fraksiyası (<0,001 mm) tərkibləri də verilmişdir.



Şək. 5. Halluazit və metahalluazitli süxurların termoqramları (Çardaxlı yatağı)
a-diferensial qızdırma əyrisi b-
çəkinin azalması əyrisi

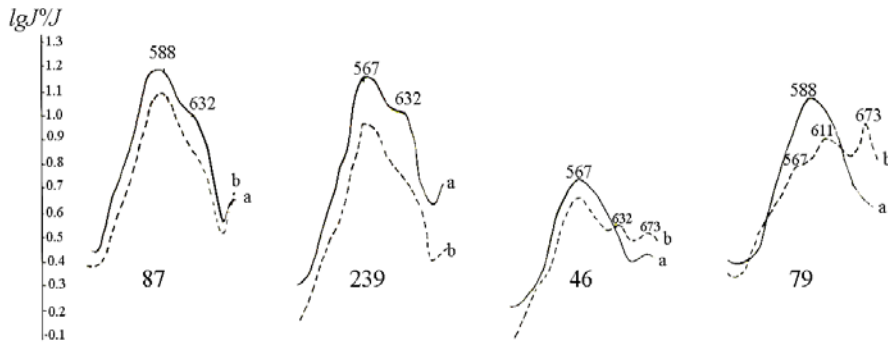


Şək. 6. Kaolinit, metahalluazit və halluazit tipli süxurların termoqramları (Zəylik yatağı)
a-diferensial qızdırma əyrisi b-
çəkinin azalması əyrisi

Halluazitin metilen mavisi (MM) ilə verdiyi spektrofotometrik əyri 567-588 mm dalğa uzunluğu sahəsində intensiv dublet maksimumu və zəif ion maksimumu ($\lambda = 632$ mm) təzahür etdirir. Bu zaman suspenziya bənövşəyi-göy rəngə boyanır. Metilen mavisi halluazit hissəciklərinin “aktiv mərkəzləri” ilə möhkəm dublet əlaqəsi yaradır və buna görə də suspenziyaya əlavə edilmiş KCl həmin əlaqəni poza bilmir (7-ci şəkil). Bu isə kaolinit qrupu mineralları, o cümlədən halluazit üçün səciyyəvidir. Qeyd etmək lazımdır ki, Çardaxlı hal-

luazitlərinin bəzilərində və xüsusilə <0,001 mm-lik fraksiyalarda MM spektral əyrisində olan intensiv “max” (567 nm), ona KCl əlavə etdikdə spektrin uzun dalğalı hissəsinə doğru öz yerini dəyişir. Bundan başqa, hər iki əyridə ikinci zəif “max” müşahidə olunur (632-673 nm arasında). Bu isə kristal səthinin qismən pozulması və bunun nəticəsində rəngləyicilərin kationlarının həmin sahələrdə möhkəmlənməsi nəticəsində ola bilər. Doğrudan da Çardaxlı halluazitləri borucuqlarının bəziləri parçalanmış və deşilmişdir ki, bunu da elektron mikroskopu vasitəsilə aşkara çıxarmaq mümkün olmuşdur (3-cü şəkil).

Tədqiq edilən yataq sahələrində (xüsusilə Çardaxlı yatağında) kaolinit və halluazitlə bərabər metahalluazit mineralı da qeyd edilir. Metahalluazit həm kimyəvi tərkib, həm də kristalloqrafik nöqtəyi-nəzərəcə kaolinit və halluazit arasında aralıq mövqe tutur və buna görə də onun həmin minerallardan fərqləndirilməsi çox çətin olmuşdur. Tədqiq edilən nümunələrdə metahalluazitin mövcudluğu rentgen-struktur, elektron-mikroskopik, termik və digər tədqiqat nəticələrinin ayrı-ayrılıqda araşdırılması və yalnız həmin nəticələrin müqayisəsindən sonra müəyyən edilmişdir. Belə ki, ayrı-ayrılıqda götürülmüş hər hansı bir tədqiqat üsulu metahalluazitin təyin edilməsi üçün kifayət deyildir.



Şəkil 7. Halluazit-metahalluazit-montmorillonit tipli süxurların spektrofotometrik əyriləri. a-metilen mavisi ilə rəngləndikdə; b-metilen mavisi +KCl ilə rəngləndikdə

Metahalluazit rentgenoqramlarda 7,22-7,32; 4,43-4,46; 3,59-3,62; 2,56-2,57; 2,38-2,40; 2,22-2,23; 1,78-1,80; 1,67-1,69; 1,48-1,49 A° və digər müstəvilərarası məsafələrlə təzahür edən difraksiya effektləri ilə səciyyələnir. 1-ci və 2-ci şəkillərdən görüldüyü kimi, adətən metahalluazitin effektləri kaolinitin uyğun effektləri ilə üst-üstə düşür və birgə təzahür edir. Buna görə də həmin effektlərin bu minerallardan hansına aid olduğunu düzgün müəyyən etmək və süxurda bunlardan hansının iştirak etdiyini söyləmək çətinidir. Lakin (001)- 7,22-7,32, (002)-3,59-3,62 A° və digər bazal reflekslərin nümunəni 120-150°C-dək qızdırdıqda nisbətən böyük bucaq tərəfə sürüşmələri (7,14-7,15; 3,56-3,57 A° və s.), bəzi nümunələrin adi quru halındakı difraktoqramlarında metahalluazit və kaolinitin birinci və ikinci tərtib bazal reflekslərinin birgə deyil, ayrı-ayrılıqda təzahür etmələri (1-ci şəkil, 227 və 46 №-li nümunələr) və

xüsusilə elektron mikroskopik şəkillərin rentgenoqramlarla müqayisəsi metahalluaziti kaolinitdən fərqləndirməyə imkan vermişdir. Belə ki, bu mineralların rentgenometrik səciyyələrinin bir-birinə çox yaxın olmalarına baxmayaraq, elektron mikroskopu altında metahalluazitin borucuqları kaolinitin psevdoheksaqonal lövhələrindən asanlıqla seçilir. Buna görə də yuxarıda göstərilmiş effektləri təzahür etdirən nümunələrin tərkibində psevdoheksaqonal lövhələrin müşahidə edilməsi və ya çox nadir dənələr şəklində qeyd olunması, uzun borucuqların isə əksəriyyət təşkil etməsi həmin effektlərin əsasən halluazit və metahalluazitlə əlaqədar olduğunu göstərir.

Cədvəl

Çardaxlı və Zəylik halluazitlərinin müqayisəli kimyəvi tərkibləri

Komponentlər	Zəylik				Çardaxlı					
	ağ				ağ		boz		qəhvəyi	
		58	273	277	46		77		227	
					ümumi kütlə	frak. <0,001	ümumi kütlə	frak. <0,001	ümumi kütlə	frak. <0,001
SiO ₂	43,20	42,00	44,08	44,17	54,28	43,79	59,83	46,61	59,44	43,80
Al ₂ O ₃	38,26	39,34	40,64	37,38	23,82	37,40	23,21	35,79	22,46	36,36
TiO ₂	–	–	–	–	–	–	0,16	0,46	0,32	–
FeO	–	0,30	0,09	–	–	–	0,28	0,22	0,40	–
Fe ₂ O ₃	–	0,33	0,09	0,30	1,20	0,62	2,39	1,31	2,45	0,74
CaO	0,22	1,02	1,30	–	9,24	1,14	0,41	0,34	0,82	0,20
MgO	izi	0,40	1,20	0,45	1,61	–	1,48	0,60	0,35	2,52
Na ₂ O	–	0,66	0,04	0,04	3,24	0,06	0,20	0,23	0,20	0,23
K ₂ O	–	–	0,03	0,12	–	0,07	0,95	0,25	0,70	0,04
H ₂ O ^{-110°}	4,48	2,40	1,32	3,21	1,97	3,35	2,46	3,92	2,48	3,08
H ₂ O ^{+110°}	14,76	14,00	12,70	14,08	13,22	13,95	11,27	14,75	10,98	13,38
Məbləğ	100,61	100,45	100,17	100,15	99,58	100,38	99,41	100,26	100,60	100,35
Müəllif	M.Ə.Qaşqay	İ.C.Əliyev								

Metahalluazit hissəcikləri elektron-mikroskopu altında elektronlara qarşı yarım şəffaf olan borucuqlar, yarım bükülü və ya tam açıq lentlər şəklində müşahidə edilir. Öz formasına görə halluazit borucuqlarına oxşayan həmin hissəciklərin həqiqətən metahalluazitə aid olmasını onların verdikləri difraksiya effektləri, xüsusilə birinci və ikinci tərtib bazal reflekslər ($d=7,22-7,32 \text{ \AA}$ və $d=3,59-3,62 \text{ \AA}$) yəqinləşdirir.

Metahalluazitin termik səciyyəsi halluazitdə olduğu kimidir və ondan yalnız birinci endotermik reaksiyanın zəifliyi ilə fərqlənir. Bu isə metahalluazitdə hiqroskopik suyun az olması ilə əlaqədardır. Həmin reaksiyanın və həmçinin ikinci endotermik və ekzotermik reaksiyaların təbiəti haqqında ətraflı məlumat irəlidə verilmişdir.

Metahalluazitin metilen mavisi ilə verdiyi spektrofotometrik əyri 567 mm və 632 mm dalğa uzunluqlu intensiv dublet və nisbətən zəif ion maksimumları təzahür etdirməklə və dublet əlaqəsinin möhkəmliyi, yəni KCl-un təsirindən pozulmaması ilə səciyyələnir (7-ci şəkl., 87 və 239 №-li nümunələr). Belə ki, suspenziya hər iki halda (həm metilen mavisi, həm də metilen mavisi+KCl ilə rəngləndikdə) bənövşəyi-göy rəngə boyanır.

ƏDƏBİYYAT

1. Əliyev İ.C. Çardaxlı kaolin yatağının halluazitləri haqqında. Gənc alimlərin elmi-nəzəri konfransının materialları. Yer haqqında elmlər seriyası. Bakı, 1967, s.31-32.
2. Алиев И.Дж. Каолины и огнеупорные глины. В кн.: Геология Азербайджана, том VI. Полезные ископаемые, Баку, 2005, с.414-429.
3. Русько Ю.А. Каолинизация и каолины Украинского щита. Киев: Наукова думка, 1976.
4. Сеидов А.Г., Алиев И.Дж. К минералогии каолинов Азербайджана. В кн.: «Глины их минералогия, свойства и практические значение. М.: Наук, 1970, с.81-84.
5. Aliyev İ.J., Zokhrabova V.R., Efendiyeva E.N. Patterns of Formation of Kaolinik-fire Clays of Azerbaijan. 2nd International Symposium on the Black Sea Region. Ankara, Turkey, 2009, p.19-20.

КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЛЛУАЗИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ С УСЛОВИЯМИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

И.ДЖ.АЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

Несмотря на то, что галлуазиты являются одним из минералов группы каолинита, они обычно спорадически встречаются в составе каолинов. В каолинах Азербайджана, образовавшиеся в результате метасоматических изменений кислых пород, они отмечаются в виде редких рассеянных кристаллитов среди каолиновой массы. Лишь в отдельных случаях в небольших масштабах играют роль основного породообразующего минерала (северный участок Чардахлинского месторождения), где зоны каолинизированных пород приурочены к тектоническим разрывным нарушениям и контактам пород, обуславливающие образование метаколлоидного минерала. Структурные и текстурные особенности и формы выделений галлуазитов свидетельствуют об их образовании за счет, поступивших на место кристаллизации, коллоидных растворов и гелей (Загликское м-ние) и метасоматических изменений кислых вулканитов (Чардахлинское м-ние).

Ключевые слова: галлуазит, каолинит, гель

**DEPENDENCE OF CRYSTALLO-MORPHOLOGIC AND PHYSICAL-CHEMICAL
PECULIARITIES OF HALLOYSITE FROM FORMATION CONDITION**

I.J.ALIYEV

SUMMARY

Although halloysite is mineral from kaolinite group, it is rarely observed in kaolin. Halloysite is rarely occurred in Azerbaijani kaolin that forms due to the Metasomatic changing of sour rocks and rarely acts as a main rock-forming mineral (northern part of Chardakhli deposit). Here, deep tectonic faults and contact rocks, where kaolinized area is situated, are advantageous for the formation of metacoloidal minerals.

Morphological forms, structural and textural peculiarities of halloysites show that, they form as a result of their crystallization (Zaylik deposit) from colloidal solutions and gels and metasomatic changing (Chardakhli deposit) of sour volcanites.

Key words: halloysite, kaolinite, gel

Redaksiyaya daxil oldu: 14.10.2014-cü il

Çapa imzalandı: 05.XI.2014-cü il