

Carbonat

Nguyễn Ngọc Khôi. Khoa Địa chất,
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ĐHQGHN).

Giới thiệu

Khoáng vật carbonat là muối của acid carbonic, trong đó các cation chủ yếu là Ca^{2+} , Mg^{2+} , ít hơn là Na^+ , Fe^{2+} , ít khi gặp carbonat của Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , TR^{3+} và Bi^{3+} . Trong thành phần carbonat có thể có các anion phụ (OH), F , ít khi có Cl . Trong lớp carbonat có khoảng 95 khoáng vật.

Các khoáng vật carbonat rất đặc trưng bởi mỗi liên kết hỗn hợp, trong đó liên kết cộng hóa trị gặp trong gốc anion $[\text{CO}_3]^{2-}$ và liên kết ion gặp trong cấu trúc giữa anion và cation. Trong khoáng vật carbonat chứa anion phụ thì nước có mỗi liên kết hydro.

Hiện tượng thay thế đồng hình trong carbonat hạn chế hơn so với phosphat, arsenat và vanadat, trong đó có sự thay thế đồng hình liên tục giữa các cặp $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ và $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. Thay thế đồng hình cùng hoá trị xảy ra giữa Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} và Mn^{2+} . Trong calcit sự thay thế giữa Mg^{2+} và Ca^{2+} rất hạn chế. Trong nhóm aragonit có thay thế giữa Ca^{2+} , Sr^{2+} và Pb^{2+} . Trong carbonat phức tạp chứa các anion phụ có sự thay thế giữa (OH) và F , (OH) và Cl .

Cấu trúc tinh thể

Dưới góc độ hóa tinh thể, tất cả khoáng vật của lớp carbonat đều thuộc kiểu cấu trúc đảo, trong đó anion $[\text{CO}_3]^{2-}$ là đơn vị cấu trúc đứng riêng lẻ ở dạng hình tam giác phẳng. Chính vì vậy, carbonat thường

được phân loại theo thành phần hóa học (xem phần dưới), ít khi phân loại theo tiêu chuẩn hóa tinh thể. Khá nhiều khoáng vật carbonat kết tinh ở hệ ba phương (calcit, dolomit, v.v...), mặc dù phần lớn carbonat kết tinh ở hệ trực thoi và một nghiêng.

Theo đặc điểm phân bố các cation và anion $[\text{CO}_3]^{2-}$ trong cấu trúc carbonat, có thể chia ra *carbonat cấu trúc phối trí* (calcit, siderit, v.v...), *carbonat cấu trúc mạch* (aragonit, malachit, v.v...), *carbonat cấu trúc lớp* (đặc trưng đối với carbonat xạ hiếm như $[\text{UO}_2]^{2+}$) và *carbonat phức tạp chứa nước*.

Carbonat của các ion hoá trị 2 được phân biệt bởi kích thước. Kích thước cation (Å) trong hai dãy carbonat ba phương và carbonat thoi thay đổi như sau:

Carbonat ba phương:

Magnesit $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ (0,73)

Smithsonit $\text{Zn}[\text{CO}_3]$ (0,83)

Siderit $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ (0,83)

Rhodocrosit $\text{Mn}[\text{CO}_3]$ (0,91)

Calcit $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ (1,04)

Carbonat thoi:

Aragonit $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ (1,04)

Strontianit $\text{Sr}[\text{CO}_3]$ (1,27)

Cerussit $\text{Pb}[\text{CO}_3]$ (1,32)

Witerit $\text{Ba}[\text{CO}_3]$ (1,43)

Ranh giới giữa hai loại cấu trúc trên là hai biến thể đa hình calcit và aragonit. Còn một biến thể nữa, kém bền vững hơn, là vaterit $Ca[CO_3]$ thuộc hệ sáu phương.

Thông số ô mạng của một số khoáng vật carbonat ba phương được dẫn ra ở Bảng 1.

Bảng 1. Thông số cấu trúc của carbonat hệ 3 phương (Nhóm không gian $R\bar{3}C$).

Khoáng vật	Thành phần ô mạng cấu trúc	Thông số ô mạng (Å)	
		A ₀	C ₀
Calcit	$Ca_2[CO_3]_2$	4,98	17,02
Magnesit	$Mg_2[CO_3]_2$	4,59	14,93
Siderit	$Fe_2[CO_3]_2$	4,71	15,43
Rodocrosit	$Mn_2[CO_3]_2$	4,73	15,51
Smithsonit	$Zn_2[CO_3]_2$	4,65	14,95

Carbonat thường tạo nên các hợp chất kép với sự phân bố có trật tự của các cation. Ví dụ, trong các khoáng vật nhóm dolomit có sự cân bằng giữa ion Ca và tổng ion ($Mg+Fe^{2+}+Mn^{2+}$), chúng khác với những khoáng vật không trật tự tương ứng bởi tính đối xứng thấp.

Tính chất vật lý

Đặc điểm hình thái của carbonat thường bị chi phối bởi cấu trúc và điều kiện thành tạo của chúng. Carbonat với thành phần đơn giản thường có dạng tập hợp tinh thể, dạng hạt hay tinh thể đơn lẻ khác nhau. Carbonat dãy calcit đặc trưng bởi tinh thể dạng mặt thoi [H.1]. Carbonat kiểu cấu trúc mạch (aragonit) thường có dạng tinh thể lăng trụ kéo dài và tập hợp toả tia, tập hợp đặc sít, đặc trưng cho carbonat thành tạo trong điều kiện ngoại sinh. Một số loại carbonat tạo thành những tầng đá rất dày và gần như đơn khoáng (đá vôi, đá dolomit).

Đa số khoáng vật carbonat không màu hoặc màu trắng. Những carbonat có màu hoặc là do chứa các nguyên tố gây màu trong thành phần như Fe, Mn, Cu, Co, UO_2^{2+} , hoặc là do chứa các tạp chất cơ học (bao thể) dạng phân tán. Carbonat chứa Cu^+ có màu xanh lục, xanh da trời, xanh lam; chứa Co^{2+} – màu tím hồng; chứa Mn^{2+} – màu hồng. Calcit có màu hồng và đỏ khi chứa các bao thể hematit, có màu vàng, xám sẫm đến đen khi chứa các bao thể vật chất hữu cơ (bitum); màu xanh lục của calcit liên quan với bao thể chlorit, actinolit, v.v...

Sự phân bố của gốc anion chi phối tính chất vật lý không đồng nhất của nhiều carbonat: như tính lưỡng chiết cao (calcit, aragonit, v.v...), tính đa sắc (malachit, azurit, v.v...), tính dị hướng độ cứng, v.v...

Đa số carbonat có ánh thủy tinh trên các mặt tinh thể và trên mặt cắt khai.

Carbonat của kim loại kiềm thổ phát quang dưới tác dụng của tia âm cực.

Nhiều carbonat hoà tan mạnh trong acid clorhydric kèm theo khí CO_2 thoát ra.

Phân loại carbonat

Các khoáng vật thuộc lớp carbonat có thể được phân loại chi tiết như sau [Bảng 2].

Bảng 2. Phân loại chi tiết lớp carbonat.

Loại carbonat	Nhóm	Khoáng vật	Công thức	Hệ tinh thể
Loại không chứa nước và không chứa các anion phụ	Calcit	Calcit	$Ca[CO_3]$	Ba phương
		Rodocrosit	$Mn[CO_3]$	Ba phương
		Siderit	$Fe[CO_3]$	Ba phương
		Smithsonit	$Zn[CO_3]$	Ba phương
		Magnesit	$Mg[CO_3]$	Ba phương
		Aragonit	$Ca[CO_3]$	Trực thoi
	Aragonit	Strontianit	$Sr[CO_3]$	Trực thoi
		Witerit	$Ba[CO_3]$	Trực thoi
		Cerussit	$Pb[CO_3]$	Trực thoi
	Vaterit	Vaterit	$Ca[CO_3]$	Sáu phương
	Dolomit	Dolomit	$CaMg[CO_3]_2$	Ba phương
		Ankerit	$CaFe[CO_3]_2$	Ba phương
Loại không chứa nước và có chứa các anion phụ	Malachit	Malachit	$Cu_2[CO_3](OH)_2$	Một nghiêng
		Azurit	$Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$	Một nghiêng
		Aurichalcit	$Zn_3Cu_2[CO_3]_2(OH)_6$	Trực thoi
		Hydrozincit	$Zn_5[CO_3]_2(OH)_6$	Một nghiêng
	Bastnaesit	Bastnaesit	$Ce[CO_3](F,OH)$	Sáu phương
		Parisit	$CaCe_2[CO_3]_3(F,OH)_2$	Sáu phương
	Dawsonit	Dawsonit	$NaAl[CO_3](OH)_3$	Một nghiêng
Loại chứa nước kết tinh	Soda	Thermonatrit	$Na_2[CO_3] \cdot H_2O$	Trực thoi
		Trona	$Na_3H[CO_3]_2 \cdot 2H_2O$	Một nghiêng
		Soda	$Na_2[CO_3] \cdot 10H_2O$	Một nghiêng
	Hydrotalcit	Hydrotalcit	$Mg_3Al_2[CO_3]_2 \cdot 4H_2O$	Ba phương
	Carbonat urani	Zelerit	$Cu(UO_2)[CO_3]_2 \cdot 5H_2O$	Trực thoi
		Andersonit	$Na_2Ca(UO_2)[CO_3]_3 \cdot 6H_2O$	Ba phương

Nguồn gốc và ứng dụng của carbonat

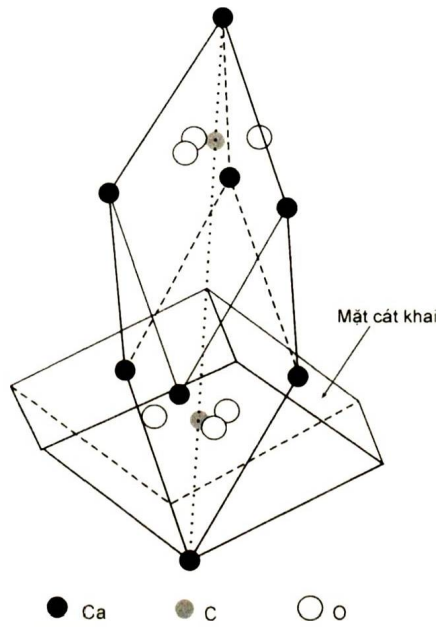
Carbonat thành tạo cả trong quá trình nội sinh và ngoại sinh. Calcit, dolomit, ankerit, siderit, rodocrosit, strontianit, bastnaesit và parisit có nguồn gốc magma (carbonatit). Sự thành tạo magnesit và siderit liên quan đến hoạt động biến đổi nhiệt dịch. Carbonat của các nguyên tố kiềm thổ và nguyên tố chuyển tiếp chủ yếu có nguồn gốc nhiệt dịch, biến chất tiếp xúc trao đổi.

Một lượng lớn calcit có nguồn gốc trầm tích và sinh hoá. Soda là carbonat chứa nước dễ hoà tan, có nguồn gốc trầm tích hồ. Trong các hang động karst thường hình thành calcit và aragonit ở dạng thạch nhũ.

Một số khoáng vật carbonat như magnesit và ít hơn là carbonat Cr, Ni và Co là những khoáng vật thường gặp của vỏ phong hóa phát triển trên các đá mafic trong điều kiện khí hậu khô nóng. Nhiều

khoáng vật carbonat được thành tạo trong đới oxy hoá của các mỏ khoáng. Đó là các carbonat Pb, Zn, Cu, U (ví dụ, cerussit, smithsonit, malachit, azurit), còn carbonat Co, Ni ít gặp hơn.

Các quá trình biến chất dẫn đến sự tái kết tinh carbonat trầm tích của Ca và Mg thành đá hoa calcit và dolomit.



Hình 1. Cấu trúc tinh thể của calcit.

Carbonat là khoáng vật phổ biến trong vỏ Trái Đất. Một số carbonat tạo thành những mỏ có giá trị trong xây dựng (đá vôi, đá hoa), trong sản xuất xi măng (đá vôi, dolomit), trong công nghiệp hoá học (đá vôi, đá hoa), trong công nghiệp luyện kim (magnesit), v.v... Carbonat còn là quặng để lấy sắt (siderit), lấy đồng, chì, kẽm, đất hiếm (malachit, azurit, cerussit, smithsonit, parisit, bastnaesit), v.v... Spat băng đảo (biến loại calcit trong suốt) là nguyên liệu để sản xuất các dụng cụ quang học (nicol). Ngoài ra, carbonat còn được sử dụng để làm vật trang trí, để chế tạo màu (azurit, malachit).

Đá vôi, đá carbonat chứa chủ yếu là CaCO_3 dưới dạng hai khoáng vật calcit và aragonit, là nguyên liệu quan trọng của ngành giao thông, để làm nền đường bộ, đường sắt. Đá vôi cũng là nguyên liệu để sản xuất xi măng, vôi tôi. Trong công nghiệp luyện kim đá vôi được dùng làm chất trợ dung, trong công nghiệp hoá học để sản xuất CaO, soda, v.v... Trong công nghiệp thủy tinh, đá vôi được sử dụng để tăng tính ổn định hoá học của thủy tinh; trong công nghiệp thực phẩm, đá vôi dùng để lọc đường.

Dolomit được dùng để sản xuất gạch chịu lửa và chất trợ dung, ngoài ra còn được dùng trong ngành giấy, thủy tinh, chất kết dính, phân bón. Sét vôi (marne) là nguyên liệu thiên nhiên để sản xuất xi

măng, vì sét vôi vừa có vôi vừa có sét. Ngoài ra, các carbonat khác còn dùng trong công nghiệp hóa học (soda), v.v...

Carbonat ở Việt Nam

Đá carbonat ở Việt Nam khá phong phú, đặc biệt là đá vôi. Đá vôi ở nước ta tập trung chủ yếu ở các tỉnh phía bắc từ Thừa Thiên Huế trở ra và ở vùng cực nam đất nước. Đã có trên 125 tụ khoáng và điểm đá vôi được tìm kiếm thăm dò, trữ lượng các cấp đạt trên 13 tỷ tấn. Tài nguyên dự báo là 120 tỷ tấn. Các tụ khoáng này thuộc 2 loại nguồn gốc là sinh hóa và sinh vật, trong đó nguồn gốc sinh hóa là chủ yếu.

Đá vôi ở Việt Nam có thể thành tạo ở đáy biển thềm lục địa nông với cấu tạo khối thuần khiết gọi là đá vôi thêm, chứa nhiều hoá thạch San hô và Trùng lỗ. Phổ biến nhất là đá vôi tuổi Carbon - Permi, phân bố ở nhiều nơi như Tây Bắc Bắc Bộ, Đông Bắc Bộ (khối Bắc Sơn, cao nguyên Đông Văn, vịnh Hạ Long), Bắc Trung Bộ như ở Tây Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình (đá vôi Phong Nha - Kẻ Bàng), Đá vôi Permi cũng gặp ở Hà Tiên (tỉnh Kiên Giang). Đá vôi Trias thuộc hệ tầng Đồng Giao (Tạ đэг) phân bố ở Ninh Bình, vùng Chùa Hương, cao nguyên Mộc Châu. Ngoài ra còn gặp đá vôi các tuổi khác như Cambri, Devon phân bố ở nhiều nơi trên Miền Bắc Việt Nam như Tây Bắc Bộ, Đông Bắc Bộ (Hà Giang, Lạng Sơn, Cao Bằng). Đá vôi phân lớp mỏng, phân dải chứa silic dạng lớp mỏng, dạng ổ, dạng thấu kính và turbidit, đặc trưng cho biển sâu, máng nước sâu, gặp ở đảo Cát Bà.

Ngoài đá vôi, trên lãnh thổ nước ta còn gặp dolomit, siderit, carbonat đất hiếm, v.v... Dolomit đã được phát hiện ở nhiều nơi, trong đó 14 tụ khoáng đã được thăm dò. Chúng thuộc 2 loại nguồn gốc là trầm tích và biến chất trao đổi. Quặng siderit trong đá lục nguyên - carbonat đã gặp ở Bán Phẳng (Ngân Sơn, Bắc Kạn), quặng carbonat đất hiếm (bastnaesit, parisit) gặp ở các mỏ Nậm Xe, Đông Pao (Lai Châu).

Tài liệu tham khảo

- Cornelis K., Cornelius S.H., Dana J.D., 1993. Manual of Mineralogy. John Wiley & Sons. 669 pgs. Michigan University.
- Đỗ Thị Vân Thanh, Trịnh Hân, 2010. Khoáng vật học. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội. 385 tr. Hà Nội.
- Perkins D., 2001. Mineralogy. 2nd ed., Prentice Hall. 483 pgs.
- Jones B., 2005. Minerals/Carbonates. Encyclopedia of Geology. Vol 1: 522-532. Elsevier.
- Годовиков А.А., 1983. Минералогия. Недрa. 519 стр. Москва.
- Минералогическая энциклопедия, 1985. Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. Недрa, Ленинградское отделение. 512 стр. Ленинград.