

Phosphat

Nguyễn Thùy Dương. Khoa Địa chất,
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ĐHQGHN).

Giới thiệu

Trong thế giới khoáng vật, lớp phosphat nằm trong số những khoáng vật đa dạng và phức tạp nhất với khoảng 460 loại đã được xác định. Trong những năm gần đây, có tới 20 khoáng vật phosphat mới đã được phát hiện.

Các khoáng vật phosphat được tìm thấy trong nhiều môi trường địa chất và trong nhiều tổ hợp khoáng vật khác nhau. Trong các đá magma và biến chất, khoáng vật phosphat thường xuất hiện là fluorapatit. Fluorapatit và các phosphat khác như xenotim và monazit thường xuất hiện trong các đá dưới dạng các khoáng vật cộng sinh. Trong các đá pegmatit granit, các khoáng vật phosphat thường được tìm thấy trong các pha kết tinh muộn. Trong môi trường trầm tích, các khoáng vật phosphat phổ biến nhất là ở dạng phosphorit. Đôi khi, có thể tìm thấy khoáng vật phosphat trong đới oxy hóa của quặng sulfur. Có khoảng 10 khoáng vật phosphat được ghi nhận là có trong thiên thạch, trong đó có 4 khoáng vật chưa tìm thấy trong vỏ Trái Đất.

Các khoáng vật phosphat có ý nghĩa rất quan trọng đối với khoa học, môi trường, nông nghiệp và y học. Dưới góc độ khoáng vật học và tinh thể học, phosphat có cấu trúc hóa tinh thể rất đặc trưng và đa dạng. Khoáng vật phosphat có màu sắc sặc sỡ và tinh thể đẹp, vì vậy chúng là nguồn cung cấp phong phú cho các nhà sưu tập. Đặc điểm địa hóa của khoáng vật phosphat khá quan trọng do chúng thường chứa các nguyên tố U, Th và REE dưới dạng

hiếm vết. Apatit, monazit và xenotim rất có ý nghĩa trong địa thời học và nhiệt thời học do chúng chứa một lượng nhỏ các nguyên tố phóng xạ U, Th trong cấu trúc tinh thể.

Cấu trúc và thành phần

Cấu trúc của các khoáng vật phosphat hầu như đều được hình thành dựa trên đơn vị anion tứ diện $[\text{PO}_4]^{3-}$, trong đó nguyên tử P là tâm của tứ diện có đỉnh là các nguyên tử O. Chiều dài mỗi liên kết giữa P - O có thể thay đổi làm cho tứ diện này có thể bị biến dạng, chiều dài trung bình của mỗi liên kết là 1,537Å. Các kết quả nghiên cứu mỗi liên kết này cho thấy các anion $[\text{PO}_4]$ có thể dễ dàng liên kết với các cation không có cấu trúc tứ diện như Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ và K^+ . Nhiều phosphat có chứa anion phụ $(\text{OH})^-$ hoặc H_2O . Mặc dù bán kính của ion P^{5+} (0,25Å) nhỏ hơn so với ion As^{5+} (0,42Å) và V^{5+} (0,44Å), nhưng vẫn có thể gặp các dung dịch rắn liên tục giữa phosphat và arsenat, và không liên tục giữa phosphat và vanadat.

Cấu trúc tinh thể của hầu hết các khoáng vật phosphat đều rất đặc trưng, do vậy nó được sử dụng để phân loại lớp khoáng vật này rất thuận lợi. Cách đơn giản nhất là dựa vào sự có mặt của $(\text{OH})^-$ hoặc/và anion halogen (F, Cl, v.v...), hoặc các anion khác như $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $(\text{AsO}_4)^{3-}$ và $(\text{VO}_4)^{3-}$. Kiểu phân loại này thường dựa vào khả năng tứ diện $[\text{PO}_4]$ có thể liên kết với nhau theo một số cách như dưới đây.

Cấu trúc có dạng tứ diện TO_4

Có khoảng 30 khoáng vật phosphat có cấu trúc dựa trên sự liên kết của các tứ diện PO_4 với nhau hoặc sự liên kết của gốc PO_4 với các tứ diện BeO_4 , ZnO_4 và AlO_4 . Đó có thể là tập hợp hữu hạn các tứ diện, như gainesit $Na_2Zr_2[Be(PO_4)_4]$ và selwynit $NaKZr_2[Be(PO_4)_4]$; hoặc tập hợp vô hạn các tứ diện theo dải, mạch, lớp hoặc khung, như moraesit $Be_2(PO_4)(OH)$ và rosherit $CaMn_3[Be_2(PO_4)_3(OH)_3]$. Sự liên kết của tứ diện $PO_4 - ZnO_4$ và $PO_4 - BeO_4$ được thể hiện đặc trưng trong cấu trúc giống lớp, như hopeit $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, sholzit $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Các khoáng vật có cấu trúc khung trên cơ sở liên kết $PO_4 - BeO_4$ có đặc điểm tương tự cấu trúc của thạch anh, ví dụ như khoáng vật beryltonit $NaBePO_4$ và pahasapait $Li_8Ca_8Be_{24}(PO_4)_{24} \cdot 38H_2O$.

Cấu trúc liên kết giữa tứ diện TO_4 và các gốc MO_6

Có khoảng 180 khoáng vật lớp phosphat có kiểu cấu trúc liên kết giữa tứ diện TO_4 và các gốc MO_6 . Chỉ có 5 khoáng vật có cấu trúc dựa vào số lượng hữu hạn các nhóm tứ diện và bát diện liên kết với nhau qua mỗi liên kết hydro, như struvit $NH_4Mg(PO_4) \cdot 6H_2O$, anapait $Ca_2Fe^{2+}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ và morinit $NaCa_2Al_2(PO_4)_2(F,OH)_5 \cdot 2H_2O$. Các khoáng vật có cấu trúc mạch liên tục của tứ diện và bát diện được chia thành 5 kiểu dựa theo cách liên kết của gốc TO_4 và MO_6 . Khoáng vật colinsit, $Ca_2(Mg,Fe)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, và fairfieldit $Ca_2(Mn,Fe)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ chứa các mạch có sự xen kẽ giữa gốc bát diện ($M^{2+}O_4(H_2O)_2$) và tứ diện (PO_4), các mạch liên kết với nhau bằng nguyên tử Ca có số phối trí 7 và liên kết hydro. Khoáng vật childrenit $(Fe,Mn)Al(PO_4)(OH) \cdot H_2O$ và các khoáng vật nhóm jahnsit $CaMn(Fe,Mn,Mg)_2Fe_2(PO_4)_4(OH)_2 \cdot 8H_2O$ có các mạch dựa vào sự chung góc của bát diện với tứ diện (PO_4), còn mạch của khoáng vật bearthit, $Ca_2Al(PO_4)_2(OH)$, được hình thành từ sự liên kết qua cạnh của các bát diện và tứ diện cùng với cation Ca.

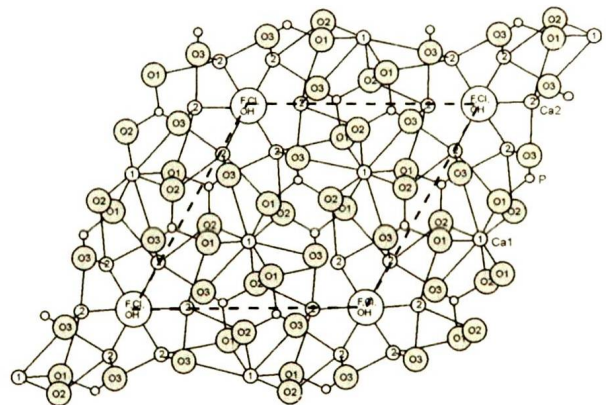
Cấu trúc liên kết giữa tứ diện TO_4 và cation bán kính lớn

Cation của các khoáng vật có cấu trúc kiểu này thường liên kết với các nguyên tử oxy để hình thành đa diện, đồng thời các đa diện này liên kết với tứ diện (PO_4) để tạo thành các mạch, và các mạch liên kết với nhau thành các lớp theo nhiều hướng khác nhau. Các khoáng vật thuộc kiểu cấu trúc này gồm xenotim, $(Y,Yb)(PO_4)$, nhóm monazit $(REE,Ce,Ca,Th)(PO_4)$, v.v..., trong đó nhóm apatit được đánh giá là quan trọng nhất nhờ sự phổ biến và các ứng dụng trong khoa học.

Các khoáng vật nhóm apatit có kiểu cấu trúc gồm mạch các tứ diện (PO_4) và các gốc anion phụ (OH), F, Cl, v.v..., liên kết với các cation, trong đó các khoáng vật fluorapatit $Ca_5(PO_4)_3F$, chlorapatit $Ca_5(PO_4)_3Cl$ và

hydroxylapatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ phổ biến nhất và có vai trò quan trọng trong các quá trình địa chất và sinh học.

Thành phần cation của nhóm apatit chỉ gồm 2 cation Ca^{2+} [H.1], trong đó Ca^{2+} thứ nhất liên kết với 9 nguyên tử oxy, còn Ca^{2+} thứ hai sắp xếp cùng với 6 nguyên tử oxy và 1 gốc anion [F hoặc Cl hoặc $(OH)^-$] tạo thành mạch song song với trục c. Đa diện của Ca thứ nhất ít chịu ảnh hưởng của các mạch anion, trong khi đa diện của Ca thứ hai có sự thay đổi đáng kể ở vị trí của các mạch anion tùy thuộc vào kích thước của chúng. Cấu trúc này tạo điều kiện cho hiện tượng thay thế đồng hình phổ biến ở tất cả các vị trí cation và anion trong apatit. Các ion hóa trị 1 ở vị trí mạch của trục c có thể được thay thế bằng anion hóa trị 2 như $(CO_3)^{2-}$ và O^{2-} , khi đó ô trống có thể xuất hiện. Vị trí Ca^{2+} có thể được thay thế bởi nhiều cation hóa trị 2 như Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , còn gốc anion $(PO_4)^{3-}$ thường bị thay thế bằng các anion tứ diện như $(AsO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(SiO_4)^{4-}$ và $(VO_4)^{3-}$. Ngoài ra, các khoáng vật apatit cũng có thể chứa các nguyên tố đất hiếm ở dạng vi lượng.



Hình 1. Mô hình cấu trúc khoáng vật apatit.

Môi trường địa chất thành tạo

Khoáng vật phosphat xuất hiện trong tất cả các loại đá magma, biến chất và trầm tích. Tuy nhiên, chỉ có 3 khoáng vật là apatit, monazit và xenotim là phổ biến nhất trong các đá magma và biến chất. Trong một số loại đá như granit pegmatit, các đá xâm nhập kiềm, skarn silicat calci hoặc đá hoa, chúng xuất hiện như những pha khoáng vật đầu tiên. Sự phổ biến của chúng là chỉ thị về hàm lượng P trong đá vì nguyên tố này ít hòa tan trong các khoáng vật silicat. Trong đá trầm tích, phosphat là khoáng vật điển hình và rất phổ biến. Nhiều khoáng vật phosphat tương đối bền vững trong quá trình biến chất.

Ứng dụng trong nghiên cứu tuổi địa chất

Trong cấu trúc của apatit, monazit và xenotim thường chứa U và Th, từ vài chục đến vài trăm ppm (phần triệu), do vậy chúng có thể được sử dụng để xác định tuổi đồng vị theo một số phương pháp như sau.

- Phân tích vết phân hạch – sử dụng dấu hiệu phá hủy trong apatit phát sinh từ sự phân hạch tự phát của ^{238}U với tốc độ đã biết. Các vết phân hạch trong apatit được “u” ở nhiệt độ 120°C nên chỉ các đá không trải qua quá trình nung nóng kế tiếp mới có thể được định tuổi theo cách này. Tuy nhiên, các tính chất về khoảng nhiệt độ của vết phân hạch trong apatit đã dẫn đến sự xuất hiện ngày càng nhiều mô hình có ý nghĩa về quá trình nhiệt của lớp trên của vỏ Trái Đất. Phương pháp này giúp tái hiện lịch sử nhiệt của các bề trầm tích, đồng thời đánh giá được tiềm năng tài nguyên dầu và khí.

- Phương pháp xác định tuổi đồng vị dựa vào tỷ lệ U-Th-Pb và (U-Th)/He áp dụng cho khoáng vật apatit, monazit và xenotim dựa vào chu kỳ bán rã của các đồng vị nguyên tố urani (^{238}U , ^{235}U) và thori (^{232}Th). Sự phân rã ở một tỷ lệ nhất định thông qua một loạt các hạt nhân phóng xạ để cuối cùng sinh ra đồng vị chì (^{206}Pb). Xác định được tỷ lệ $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ và $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ cho phép xác định được thời gian thành tạo tinh thể. Tuy vậy, trên thực tế có rất nhiều yếu tố phức tạp chi phối thông tin xác định tuổi. Tương tự như vậy, cách xác định tuổi bằng phương pháp (U-Th)/He cũng dựa vào hàm lượng U, Th và He có trong khoáng vật. Hàm lượng He được giả sử bằng 0 trong các khoáng vật apatit nguyên sinh và nó chỉ xuất hiện trong quá trình phân rã hạt alpha của ^{147}Sm .

Phosphat ở Việt Nam

Apatit

Mỏ apatit Lào Cai có nguồn gốc trầm tích - biến chất, phân bố dọc bờ phải sông Hồng từ biên giới Việt-Trung ở phía bắc đến vùng Làng Lếch (Văn Bàn) ở phía đông nam, tạo thành một dải kéo dài trên 100km, rộng trung bình 1km, chỗ rộng nhất 3km, gồm các thành tạo lục nguyên – carbonat chứa phosphat biến chất thành apatit thuộc hệ tầng Cam Đường tuổi Cambri sớm. Quặng apatit Lào Cai được phân chia thành 4 loại, trong đó loại 1 và loại 3 là quặng phong hóa mềm xốp; loại 2 và 4 là quặng apatit carbonat nguyên sinh.

Kết quả thăm dò đã xác định tổng tài nguyên đến độ sâu 100m từ mặt đất là 2,5 tỷ tấn. Trữ lượng và tài nguyên chắc chắn 111+211+121+212 là 900 triệu tấn.

Phosphorit

Quặng phosphorit tập trung chủ yếu ở Miền Bắc Việt Nam. Khả năng điểm quặng phosphorit quy mô nhỏ cỡ vài nghìn đến vài chục nghìn tấn P_2O_5 đã được phát hiện. Mỏ Vĩnh Thịnh có trữ lượng lớn nhất là 195.000 tấn.

Có hai loại nguồn gốc tạo thành phosphorit là 1). *Phosphorit thâm động karst*, phát triển chủ yếu trong đá vôi C-P, gặp ở các tỉnh Cao Bằng, Lạng Sơn, Thái Nguyên, Quảng Ninh, Sơn La, Yên Bái, Hòa Bình, Phú Thọ, Ninh Bình, Thanh Hóa, Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình, Quảng Nam và Kiên Giang. 2). *Phosphorit guano đảo thấp*, có nguồn gốc thâm động từ phân chim trên các đảo ám tiêu san hô vòng, phân bố rải rác trên quần đảo Hoàng Sa và Trường Sa.

Tài liệu tham khảo

- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C., 2000. Handbook of Mineralogy - Volume IV: arsenates, phosphates, vanadates. Tucson: Mineral Data Publishing. 680 pgs. USA.
- Birch W.D., Henry D.A. (Eds.), 1993. Phosphate Minerals of Victoria. Special Publication No.3, Mineralogical Society of Victoria. 192 pgs. Melbourne. Australia.
- Deer W. A., 1995. Rock Forming Minerals. Vol. 5B – Non-Silicates (2nd edition). Longman Pub Group. 392 pgs.
- Đỗ Thị Vân Thanh & Trịnh Hân, 2010. Khoáng vật học. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội: 386 tr. Hà Nội.
- Kohn M. J., Rakovan J. F., and Hughes J. M. (Eds.), 2002. Reviews in Mineralogy and Geochemistry: Vol. 48 - Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance. Mineralogical Society of America: 742 pgs. Washington DC.
- Kostov I., Breskovska V., 1989. Phosphate, Arsenate and Vanadate Minerals: Crystal Chemistry and Classification. Sofia Kliment Ohridski University Press. 211 pgs. Bulgaria.
- Trần Văn Trị, Vũ Khúc (Đồng chủ biên), 2009. Địa chất và Tài nguyên Việt Nam. NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ. 589 tr. Hà Nội.