

Vanadat

Nguyễn Thị Minh Thuyết. Khoa Địa chất,
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ĐHQGHN).

Giới thiệu

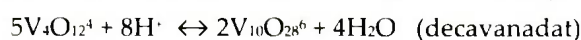
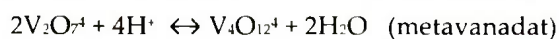
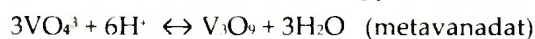
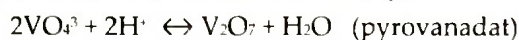
Vanadat là loại khoáng vật có gốc anion trong thành phần, với nguyên tố vanadi hóa trị 5 và oxy. Khoáng vật này rất phổ biến trong môi trường tự nhiên với số lượng nhỏ. Vanadat được chia làm 9 nhóm dựa vào kiểu tích hợp của các loại ion vanadat với các ion khác, trong đó nhóm khoáng vật vanadat chứa oxid urani phân lớp là nhóm quan trọng nhất.

Cấu trúc

Vanadat gồm các hợp chất có chứa các ion oxyvanadi mang điện tích âm. Nhiều khoáng vật vanadat chứa ion tetraoxovanadat đơn giản (V^{5+}) hoặc ion vanadat $[VO_4]^{3-}$. Tuy nhiên, tất cả các vanadat đơn giản đều chứa các ion khác trong mạng tinh thể của chúng. Với các cation thì hiện tượng này là phổ biến và một số loại dung dịch cứng đã được biết đến như descloizit-motramit và mounannait-kretnichit. Dung dịch cứng với sự thay thế giữa các anion phổ biến rộng khắp. Các phosphat và arsenat thường thay thế cho vanadat trong những khoáng vật này, dù với mức độ khác nhau. Ion vanadat $[VO_4]^{3-}$ hơi lớn hơn các ion phosphat $[PO_4]^{3-}$ và arsenat $[AsO_4]^{3-}$. Các ion cùng cỡ khác, như silicat chẳng hạn, cũng có thể thay thế arsenat với sự bù trừ cân bằng điện tích.

Nhóm vanadat chứa oxid urani phân lớp gồm các khoáng vật của nhóm mica urani, đó là các muối kép của các kim loại hóa trị 2 như Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} và K^+ , U^{6+} . Urani thường tạo với O^{2-} anion phức $[UO_2]^{2+}$. Phổ biến nhất là những hợp chất có tám phân tử nước (H_2O). Cấu trúc tinh thể thành lớp đặc trưng; các lớp gồm có hai nhóm VO_4 , liên kết với nhau bởi cation U^{6+} có 6 oxy bao bọc xung quanh. Giữa các lớp là các cation Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} và các phân tử H_2O .

Dung dịch lỏng của V^{5+} ở nồng độ thấp, chỉ có các loại đơn hạt nhân, gồm VO_2^+ , $VO(OH)_3$, $VO_2(OH)_2$, VO_3OH^2 và VO_4^{3-} . Ngược lại, ở nồng độ tổng V^{5+} cao trong điều kiện acid, quá trình liên kết các vanadat xảy ra theo các phương trình sau đây:



Tất cả các pyrovanadat, metavanadat và decavanadat đều được thể hiện dưới dạng một số cấu trúc khoáng vật như trong Bảng 1. Metavanadat, ở trạng thái cứng, được tạo nên từ các chuỗi thành phần VO_3 , $(VO_3)_n$.

Bảng 1. Phân loại các khoáng vật vanadat.

Các khoáng vật vanadat bình thường, oxy-vanadat và chlorvanadat (V^{5+})	
Averievit	$Cu_5O_2(VO_4)_2.n(Cu, Cs, K)Cl$ ($n \approx 1,2$)
Brackebushit	$Pb_2(Mn, Fe, Zn)(VO_4)_2(OH, H_2O)$
Cechit	$Pb(Fe, Mn)VO_4(OH)$
Cheremnykhit	$Pb_3Zn_3O_2(TeO_4)(VO_4)_2$
Clinobisvanit	$BiVO_4$
Descloizit	$Pb(Zn, Cu)VO_4(OH)$
Dreyerit	$BiVO_4$
Duhamelit	$Pb_2Cu_4Bi(VO_4)_4(OH)_3.8H_2O$
Fingerit	$Cu_{11}O_2(VO_4)_6$
Gamagarit	$Ba_2(Fe, Mn)(VO_4)_2(OH)$
Hechtsbergit	$Bi_2(VO_4)(OH)$
Heyit	$Pb_5Fe_2O_4(VO_4)_2$
Hovardevansit	$NaCu(Fe, Al, Mn)_2(VO_4)_3$
Kolovratit	$Ni_xZn_y(VO_4)_2.nH_2O$
Kombatit	$Pb_{14}O_9(VO_4)_2Cl_4$
Krettnichit	$PbMn_2(VO_4)_2(OH)_2$
Leningradit	$PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$
Lyonsit	$Cu_3Fe_4(VO_4)_6$
Mcbirneyit	$Cu_3(VO_4)_2$
Motramit	$Pb(Cu, Zn)VO_4(OH)$
Mounanait	$PbFe_2(VO_4)_2(OH)_2$
Namibit	$Cu(BiO)_2(VO_4)(OH)$
Palenzonait	$NaCa_2Mn_2[(V, As, Si)O_4]_3$
Potsit	$HPbBi(VO_4)_2.2H_2O$
Pucherit	$BiVO_4$
Pyrobelonit	$PbMnVO_4(OH)$
Repiait	$Mn_5(VO_4)_2(OH)_4$
Rusakovit	$(Fe, Al)_5[(V, P)O_4]_2(OH)_9.3H_2O$
Santafeit	$(Na, Ca, Sr)_3(Mn, Fe)_2Mn_2(VO_4)_4(OH, O)_5.2H_2O$
Shumacherit	$Bi_3[(V, As, P)O_4]_2(OH)$
Stoiberit	$Cu_5O_2(VO_4)_2$
Tangeit	$CaCuVO_4(OH)$
Turanit	$Cu_5(VO_4)_2(OH)_4$
Vanadinit	$Pb_5(VO_4)_3Cl$
Vesignieit	$BaCu_3(VO_4)_2(OH)_2$
Ce-wakefieldit	$(Ce, La, Nd, Y, Pr, Sm)[(V, As)O_4]$
Y-wakefieldit	YVO_4
Các khoáng vật vanadat chứa oxid urani phân lớp (V^{6+})	
Carnotit	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2.3H_2O$
Curienit	$Pb(UO_2)_2(VO_4)_2.5H_2O$
Francevilit	$(Ba, Pb)(UO_2)(VO_4)_2.5H_2O$
Margaritasit	$(Cs, K, H)_2(UO_2)_2(VO_4)_2.H_2O$
Metatuyamunit	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2.4H_2O$
Metavanuralit	$Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH).8H_2O$
Sengierit	$Cu(UO_2)(VO_4)(OH).3H_2O$
Strelkinit	$Na_2(UO_2)_2(VO_4)_2.6H_2O$
Tuyamunit	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2.8H_2O$
Vanuralit	$Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH).11H_2O$
Vanuranylit	$(H_3O, Ba, Ca K)_2(UO_2)_2(VO_4)_2.4H_2O(?)$

Phân loại

Dựa vào những kiểu tích hợp của các loại ion vanadat với ion khác nhau mà vanadat được chia làm 9 nhóm như trong Bảng 1.

Tính chất

Các khoáng vật vanadat giàu nước trong không khí sẽ bị khử nước, do đó, các tính chất vật lý, nhất là tỷ trọng và chiết suất, cũng bị thay đổi. Hầu hết vanadat có cát khai hoàn toàn.

Nhóm khoáng vật vanadat chứa oxid urani đều có màu vàng tươi hoặc màu lục, ánh ngọc trai ở mặt cát khai, độ cứng tương đối thấp, dễ hòa tan trong acid, có tính phóng xạ mạnh.

Nguồn gốc

Gần như tất cả các vanadat đều được tìm thấy trong các đới oxy hóa của các thân quặng kim loại cơ bản hoặc trong các môi trường ngoại sinh khác, như các kênh thoát nước và các đá trầm tích bị oxy hóa. Một số ít vanadat, trong đó có wakefieldit-Y, clinobisvanit và pucherit, xuất hiện như các khoáng vật phụ trong pegmatit granit, trong khi một số khác như leningradit, averierit và stoiberit là sản phẩm thăng hoa của núi lửa.

Công dụng

Các khoáng vật vanadat là nguồn cung cấp vanadi quan trọng, tuy vậy, hiện nay hầu hết vanadi được lấy ra từ quặng oxid chứa vanadi (chủ yếu là magnetit), hoặc là các sản phẩm đi kèm.

Tài liệu tham khảo

Bechechin G., 1961. Khoáng vật học – Bản dịch từ tiếng Nga (Người dịch: Nguyễn Văn Chiến). NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội. 574tr. Hà Nội.

Deer W. A., Howie R. A. & Zussman J., 1992. An introduction to the rock forming minerals (2nd Edition). Prentice Hall. 712 pgs. United State.

Đỗ Thị Vân Thanh, Trịnh Hàn, 2010. Khoáng vật học. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội. 388 tr. Hà Nội.

Evans Jr. H. T., Nord G., Marinenko J. & Milton C., 1984. Straczekite, a new calcium barium potassium vanadate mineral from Wilson Springs, Arkansas. *Mineralogical Magazine*. 347/48: 289-293.

Kostov I., 1989. Phosphate, arsenate and vanadate minerals: Crystal chemistry and classification. *Kliment Ohridski University Press*. 211 pgs. Sophia, Bulgaria.

Moriyama T., Miyawaki R., Yokoyama K., Matsubara S., Hirano H., Murakami H., Watanabe Y., 2011. Wakefieldite-(Nd), a new neodymium vanadate mineral in the Arase Stratiform Ferromanganese deposit, Kochi Prefecture, Japan. *Resource Geology*. 61/1: 101-110.

Williams P.A., 2005. Minerals/ Vanadates. *Encyclopedia of Geology*. Vol. 3: 588-590. Elsevier.

Bảng 1. Phân loại các khoáng vật vanadat (tiếp).

<i>Các khoáng vật pyrovanadat (V⁵⁺)</i>	
Blosit	Cu ₂ (V ₂ O ₇)
Chervetit	Pb ₂ (V ₂ O ₇)
Fianelit	Mn ₂ (V ₂ O ₇).2H ₂ O
Volborthit	Cu ₃ (V ₂ O ₇)(OH) ₂ .2H ₂ O
Ziesit	Cu ₂ (V ₂ O ₇)
<i>Các khoáng vật chứa isopolyanion decavanadat (V⁵⁺)</i>	
Hummerit	K ₂ Mg ₂ (V ₁₀ O ₂₈).16H ₂ O
Huemulit	Na ₄ Mg(V ₁₀ O ₂₈).24H ₂ O
Pascoit	Ca ₃ (V ₁₀ O ₂₈).17H ₂ O
Rauvit	Ca(UO ₂) ₂ (V ₁₀ O ₂₈).16H ₂ O
<i>Các khoáng vật metavanadat (V⁵⁺)</i>	
Alvanit	(Zn,Ni)Al ₄ (VO ₃) ₂ (OH) ₁₂ .2H ₂ O
Delrioit	CaSr(V ₂ O ₆)(OH) ₂ .3H ₂ O
Metadelrioit	CaSrV ₂ O ₆ (OH) ₂
Metamunirit	NaVO ₃
Metarosit	Ca(V ₂ O ₆).2H ₂ O
Munirit	NaVO ₃ .2H ₂ O
Rossit	Ca(V ₂ O ₆).4H ₂ O
<i>Các khoáng vật vanadat phân lớp V₆O₁₆ⁿ⁻ (V⁴⁺,V⁶⁺) của nhóm hevitit^a</i>	
Barnesit	(Na,Ca)(V ₆ O ₁₆).3H ₂ O
Grantsit	(Na,Ca)(V ₆ O ₁₆).4H ₂ O
Hewetit	Ca(V ₆ O ₁₆).9H ₂ O
Hendersonit	Ca ₁₃ (V ₆ O ₁₆).6H ₂ O
Metahewetit	Ca(V ₆ O ₁₆).3H ₂ O
<i>Các khoáng vật vanadat phân lớp V₈O₂₀ⁿ⁻ (V⁴⁺,V⁶⁺) của nhóm straczekit^a</i>	
Bariandit	Al _{0,6} (V ₈ O ₂₀).18H ₂ O
Bokit	(Al,Fe) _{1,4} [(V,Fe) ₈ O ₂₀].7.4H ₂ O
Corvusit	(Na,KCa,Mg) ₂ (V ₈ O ₂₀).nH ₂ O
Fernandinit	Ca _{0,6} (V ₈ O ₂₀).10H ₂ O
Straczekit	(Ca,K,Ba) ₂ (V ₈ O ₂₀).6H ₂ O
<i>Các khoáng vật vanadat hỗn hợp V⁴⁺ và V⁵⁺ khác^a</i>	
Bannermanit	Na _{0,7} (V ₆ O ₁₅)
Fervanit	Fe ₄ (V ₄ O ₁₆).5H ₂ O
Kazakhstanit ^d	Fe ₅ (V ₁₅ O ₃₉)(OH) ₉ .9H ₂ O
Melanovanadit	Ca(V ₄ O ₁₀).5H ₂ O
Shubnelit	Fe _{2-x} (V ₂ O ₄)(OH) ₈ (x nhỏ)
<i>Các khoáng vật vanadat khác</i>	
Phosphovanadylit ^e	(Ba,Ca,K,Na) _x [(V,Al) ₄ P ₂ (O,OH) ₁₆].12H ₂ O
Rankachit ^f	CaFeV ₄ W ₈ O ₃₆ .12H ₂ O
Satpaevit ^e	Al ₁₂ V ₈ O ₃₇ .30H ₂ O
Sherwoodit ^f	Ca ₉ [AlV ₁₄ O ₄₀] ₂ .56H ₂ O
Simplotit ^g	CaV ₄ O ₉ .5H ₂ O
Uvanit	(UO ₂) ₂ (V ₆ O ₁₇).15H ₂ O(?)
Vanalit ^h	ca NaAl ₉ (V ₁₂ O ₄₄)(OH) ₄ .33H ₂ O

Ghi chú: ^a: Các khoáng vật vanadat hỗn hợp V⁴⁺ và V⁵⁺; ^b: Liên quan đến các khoáng vật của nhóm straczekit; ^c: Chứa V⁴⁺ trong cụm V₄O₁₆ được liên kết bởi các nhóm phosphat; ^d: Một heteropolywolframat chứa V⁵⁺ và W⁶⁺; ^e: Một oxid dạng cụm ngậm nước của hỗn hợp Al³⁺ và V⁴⁺ 5+; ^f: Sherwoodit là muối calci của heteropolyanion 14 vanadoaluminat [AlV₁₄O₄₀]¹⁴⁻, trong đó một phần vanadi có hóa trị 4. ^g: Chứa oxyanion dạng cụm của V⁴⁺; ^h: Chứa heteropolyanion của hỗn hợp V⁴⁺ và V⁵⁺.