

NGHIÊN CỨU NGUYÊN NHÂN TẠO MẪU CỦA NHÓM KHOÁNG VẬT FELSPAT TRONG ĐÁ GRANIT PHỨC HỆ VÂN CANH

NGUYỄN NGỌC TRƯỜNG, LÊ THỊ THU HƯƠNG

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Granit hay còn gọi là đá hoa cương là một loại đá magma axit có thành phần khoáng vật khá đơn giản (thạch anh, fenspat, mica). Do có độ cứng lớn, độ bền cao cùng với màu sắc của các ban tinh, fenspat rất sắc sảo và phong phú, đá granit từ lâu được chọn làm vật liệu xây dựng cao cấp (đá ốp lát) cho các công trình có giá trị vĩnh cửu và các công trình có giá trị nghệ thuật, kiến trúc và văn hoá.

Ở nước ta gần mười năm trở lại đây, nhờ chính sách đổi mới trong lĩnh vực kinh tế, đá ốp lát cao cấp nói chung, đá granit nói riêng đã được các tổ chức kinh tế khai thác, chế biến và sử dụng rộng rãi. Nhờ đó tạo được việc làm cho một khối lượng lớn lao động của vùng nguyên liệu đồng thời cũng mang lại nguồn lợi cho địa phương. Tuy vậy trên thực tế, liên quan đến việc chọn đá granit làm vật liệu ốp lát, nhiều người còn quan tâm đến vấn đề nhạt màu của đá sau khi xây dựng công trình, đặc biệt là công trình, không có mái che.

Nhằm làm sáng tỏ nguyên nhân gây nhạt màu từ đó có biện pháp bảo vệ hay hạn chế nhạt màu cho đá, chúng tôi đã lựa chọn đá granit phức hệ Vân Canh, thuộc địa phận huyện Đông Xuân, tỉnh Phú Yên để nghiên cứu.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ CƠ SỞ TÀI LIỆU

Các phương pháp được sử dụng : phân tích nhiễu xạ tia X, phân tích phổ Raman, phân tích phổ huỳnh quang cưỡng bức quang, phương pháp xử lý nhiệt và phương pháp nghiên cứu lát mỏng thạch học. Các phương pháp này được thực hiện tại phòng Quang phổ và Ngọc học ứng dụng (viện Vật

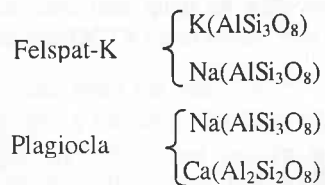
liệu - TTKHTN & CNQG), phòng X-Ray (khoa Vật lý - ĐHKHTN), phòng Hoá phân tích (khoa Hoá - ĐHKHTN), phòng Quang tinh (khoa Địa chất - ĐHKHTN). Qua đây các tác giả xin được gửi lời cảm ơn tới các quý phòng có tên trên.

Cơ sở tài liệu : Các tài liệu khoáng vật học, tinh thể học, các tạp chí chuyên đề trong và ngoài nước. Các mẫu đá granit do các tác giả thu thập ngoài thực địa.

III. MỘT SỐ NÉT VỀ NHÓM KHOÁNG VẬT FELSPAT

Fenspat là một nhóm khoáng vật thuộc phụ lớp alumo silicat khung, chứa các nguyên tố kiềm và kiềm đất : K, Na, Ca, Ba. Ngoài ra còn có thể chứa các tạp chất như Cs, Rb, Pb, Tl... Sự thay thế đồng hình giữa các ion cùng hoá trị Na^+ , K^+ cho dãy khoáng vật fenspat - K (sanidin, ortocla, microclin, albit). Sự thay thế đồng hình giữa các ion không cùng hoá trị Na^+ , Ca^{2+} cho dãy khoáng vật plagiocla (albit, oligocla, andesin, labrado, bytownit, anortit).

Công thức hoá học :



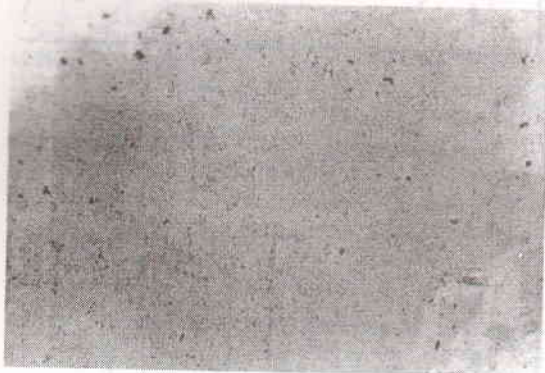
Trong cấu trúc tinh thể fenspat, các hình bốn mặt liên kết với nhau bởi sự dùng chung một nguyên tử oxy. Bốn hình bốn mặt tạo nên một vòng. Trong một vòng có một hoặc hai ion Si^{4+} bị Al^{3+} thay thế, dẫn đến thừa một hoặc hai điện tử. Điện tích thừa được các ion hoá trị 1 hoặc 2 (K^+ ,

Na^+ , Ca^{2+}) trung hoà. Các vòng bốn hình bốn mặt phát triển theo ba hướng trong không gian tạo nên cấu trúc khung của felspat [1-3, 5].

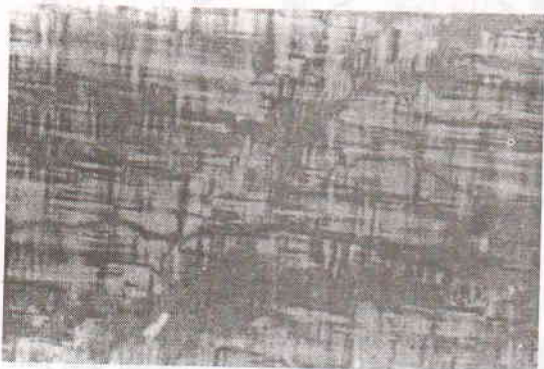
IV. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH

1. Quan sát lát mỏng thạch học

Trong nhiều mẫu, khi quan sát dưới một nicon thấy các vi hạt đồ phân bố trong tinh thể felspat. Qua phân tích nhiễu xạ Ronghen cho thấy đây là các bao thể hematit. Chúng là sản phẩm của sự phân huỷ dung dịch cứng. Khi ở nhiệt độ cao, Fe^{3+} nằm ở vị trí Al^{3+} trong cấu trúc. Khi nhiệt độ hạ thấp, Fe^{3+} tách thành pha độc lập - chính là các hematit ta quan sát được (ảnh 1). Trong ảnh có thể thấy các vi hạt này phân bố rất đồng đều trong khoáng vật felspat. Có trường hợp thấy các mạch oxyt sắt xâm nhập vào trong các khe nứt của tinh thể, thể hiện sự chịu ảnh hưởng của quá trình phong hoá về sau (ảnh 2).



Ảnh 1. Các bao thể hematit phân bố trong tinh thể felspat



Ảnh 2. Mạch xâm tán hydroxyt sắt trong microclin

2. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X

Nghiên cứu 6 mẫu đơn khoáng felspat độ hạt 0,25mm có đặc điểm màu sắc như sau :

- HVC 2002 - 22 : vàng đậm
- HVC 2002 - 18 : vàng nhạt
- HVC 2002 - 12 : trắng phớt hồng
- HVC 2002 - 9 : hồng nhạt
- HVC 2002 - 6 : hồng
- HVC 2002 - 2 : đỏ

Thực hiện phân tích nhiễu xạ Ronghen thu được tập hợp các pha microclin và albit. Trong đó các giá trị d_{hkl} của albit là : 6,830, 4,026, 3,776, 3,187, của microclin là : 6,485, 4,226, 3,476, 2,903, 1,802 rất đặc trưng cho pha khoáng vật độc lập. Định lượng tương đối giữa các pha cho thấy microclin thay đổi trong khoảng 22,1 - 68,7 %, albit thay đổi trong khoảng 31,3 - 77,9 %.

Đối với các mẫu phân tích màu vàng, hàm lượng albit luôn cao hơn microclin. Trong mẫu màu vàng đậm, sự chênh lệch này rất lớn (55,8 %). Hàm lượng microclin cao hơn albit đối với các mẫu màu đỏ và hồng, sự chênh lệch này trong mẫu màu đỏ là 37,4 %.

3. Kết quả phân tích phổ Raman

Các mẫu phân tích Raman : HVC 2002-6, HVC 2002-12, HVC 2002-18 được mài mỏng tới chiều dày $d = 0,3$ mm và được đánh bóng 2 mặt. Mỗi mẫu được thực hiện đo trên 10 điểm. So sánh phổ Raman thu được với phổ mẫu chuẩn [7] thấy các pha chính : albit, microclin. Ngoài ra thấy cả phổ của oligocla nhưng không điển hình.

Albit chuẩn : 980, 781, 766, 648, **508**, 482, 415, 332, 294, 272, 240, 211, 188, 171, 161, 152, 114 với pic chính là 508.

Microclin chuẩn : 995, 812, 747, 657, **513**, 476, 454, 409, 371, 331, 284, 264, 197, 177, 153 với pic chính là 513.

Ở mẫu màu vàng (HVC 2002-18) thu được 6 phổ của pha albit, 3 phổ của microclin.

Ở mẫu màu vàng (HVC 2002-12) thu được 6 phổ của pha albit, 3 phổ của microclin.

Ở mẫu màu hồng (HVC 2002-6) thu được 2 phổ của pha albit, 6 phổ của microclin.

Như vậy cả 2 phương pháp trên đều cho thấy trong các mẫu màu hồng nhạt đến đỏ, hàm lượng của albit luôn nhỏ hơn hàm lượng của microclin

(bảng 1). Ở mẫu màu vàng thì ngược lại, hàm lượng của albit luôn nhiều hơn của microclin. Màu hồng là màu đặc trưng của microclin, màu trắng và màu vàng thường đặc trưng cho albit. Trong đá, khoáng vật nào có hàm lượng ưu thế thì màu của khoáng vật đó được thể hiện.

Bảng 1. So sánh kết quả 2 phương pháp nhiễu xạ tia X và phổ Raman

| Số hiệu mẫu | Phương pháp | Nhiễu xạ tia X | | Phổ Raman | |
|---------------|-------------|----------------|-----------|-----------|-----------|
| | | Albit | Microclin | Albit | Microclin |
| HVC 2002 - 6 | | 33,8% | 66,2% | 2/10 | 6/10 |
| HVC 2002 - 12 | | 55% | 45% | 4/10 | 2/10 |
| HVC 2002 - 18 | | 61,4% | 38,6% | 6/10 | 3/10 |

4. Kết quả phân tích phổ huỳnh quang cường bức quang

Phân tích phổ huỳnh quang cường bức quang của 5 mẫu felspat trắng, hồng, đỏ, vàng, vàng đậm ta thấy:

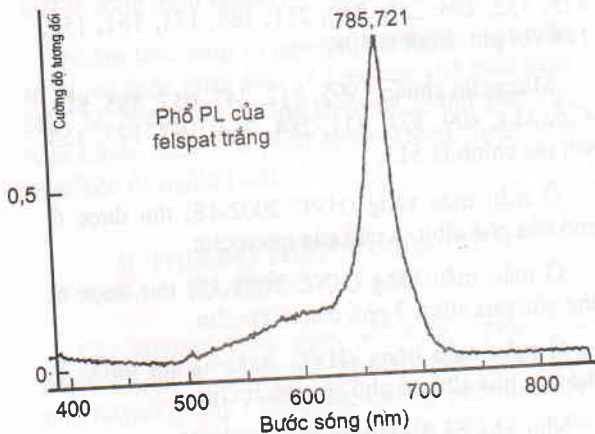
Đối với mẫu của felspat trắng, ta thu được 1 pic duy nhất có giá trị là 785,421 nm (hình 1).

Mẫu của felspat hồng, ta thu được các pic có giá trị là: 462,042, 736,512, 792,324 (hình 2).

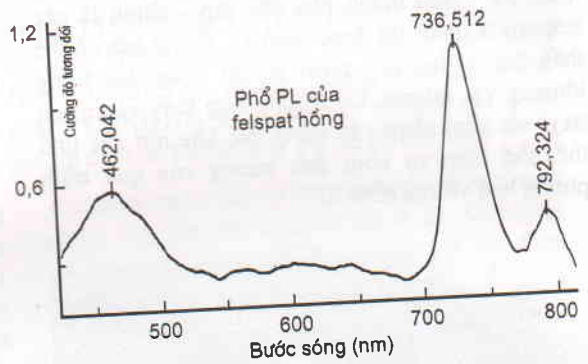
Mẫu của felspat đỏ, ta thu được các pic có giá trị là 462,164, 717,971, 772,324 (hình 3).

Mẫu của felspat vàng, ta thu được các pic có giá trị là 458,299, 582,60, 624,927, 695,298, 717,43, 770,946 (hình 4).

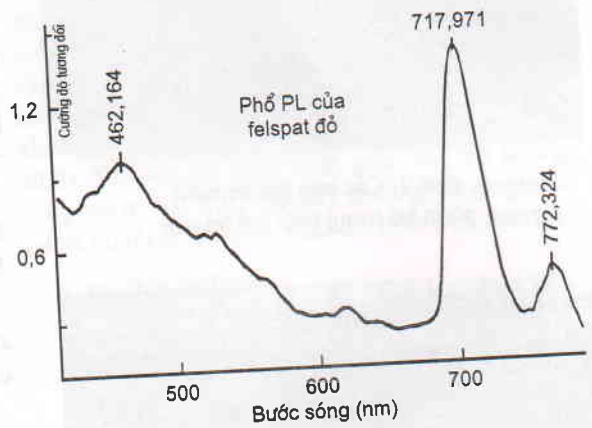
Mẫu của felspat vàng đậm, ta thu được các pic có giá trị là 449,677, 525,125, 551,27, 572,519, 611,98, 683,674, 737,255, 733,568 (hình 5).



Hình 1. Phổ huỳnh quang cường bức quang của mẫu HVC2002-12

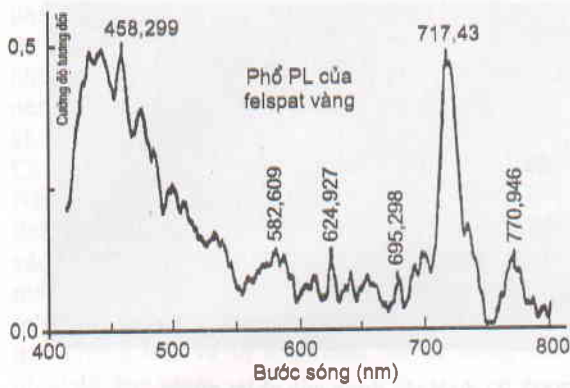


Hình 2. Phổ huỳnh quang cường bức quang của mẫu HVC2002-6

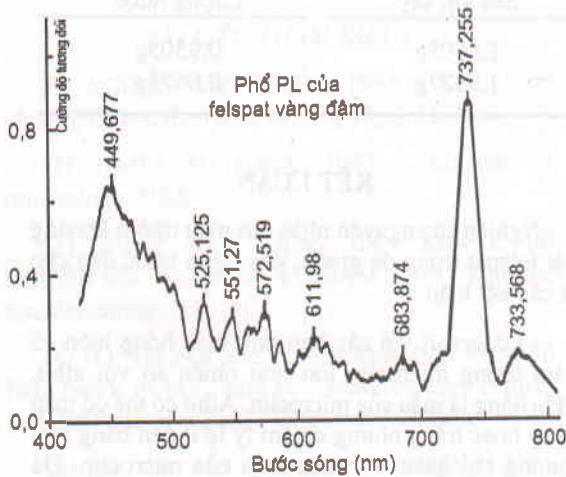


Hình 3. Phổ huỳnh quang cường bức quang của mẫu HVC2002-2

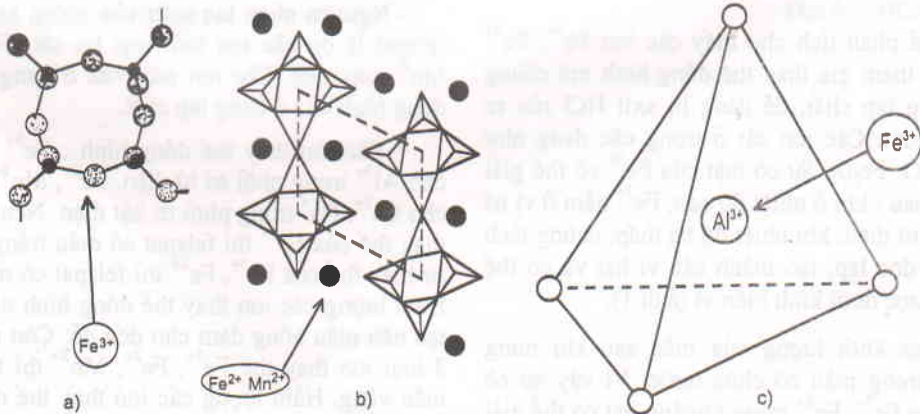
Phổ huỳnh quang của felspat và các tâm phát quang (các ion gây màu) mới được nghiên cứu từ khoảng năm 1970 trở lại đây. Kết quả cho thấy phổ phát quang với các bước sóng nằm trong vùng hồng ngoại gần (700 - 800 nm) liên quan đến Fe^{3+} ,



Hình 4. Phổ huỳnh quang cường bức quang của mẫu HVC2002-18



Hình 5. Phổ huỳnh quang cường bức quang của mẫu HVC2002-22



Hình 6. Sơ đồ minh họa sự thay thế đồng hình của các ion trong cấu trúc tinh thể felspat
 a và c : sự thay thế Al^{3+} của Fe^{3+} trong phối trí tứ diện,
 b : sự thay thế Na^+ , Ca^{2+} của Mn^{2+} , Fe^{2+} trong phối trí bát diện

nằm trong phối vị 4 mặt, ở vị trí của Al^{3+} [5]. Phổ phát quang nằm trong vùng xanh lam (450 - 500 nm) liên quan đến Fe^{2+} nằm trong phối vị 8 mặt ở vị trí của Na^+ và Ca^{2+} [6]. Phổ phát quang trải dài từ bước sóng khoảng 500 nm trong vùng xanh lục qua vùng vàng đến bước sóng 700 nm của vùng đỏ là do Mn^{2+} trong phối vị tám mặt gây nên [4].

Như vậy với mẫu felspat màu trắng chỉ có mặt của ion Fe^{3+} , mẫu felspat hồng, felspat đỏ có ion Fe^{3+} , Fe^{2+} , felspat vàng đậm có ion Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} .

Các ion kim loại trên đều thỏa mãn điều kiện thay thế đồng hình theo nguyên tắc Gornxmit cho khoáng vật có cấu trúc phức tạp ($\Delta R/R_{nhỏ} < 40\%$).

Fe^{3+} đi vào tứ diện thay thế Al^{3+} . Fe^{2+} , Mn^{2+} thay thế cho Ca^{2+} , Na^+ . Sơ đồ biểu diễn sự thay thế đồng hình của các ion trong cấu trúc tinh thể felspat được trình bày ở hình 6.

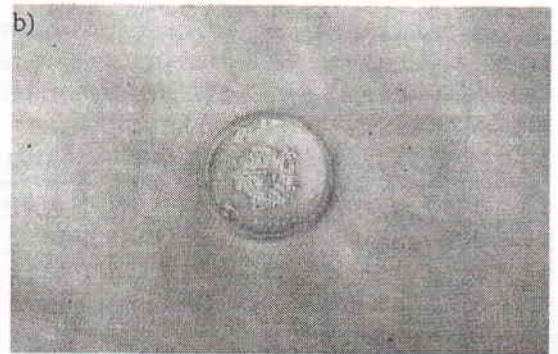
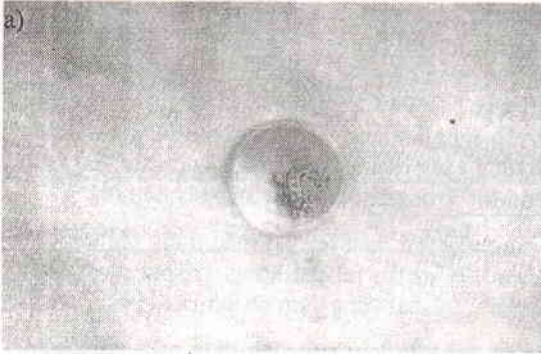
Bán kính các ion :

Si^{4+} : 0,26Å, Ca^{2+} : 1Å, Al^{3+} : 0,53Å, Mn^{2+} : 0,83Å
 Fe^{3+} : 0,643Å, Na^+ : 1,02Å, Fe^{2+} : 0,78Å.

Mẫu của felspat màu vàng và mẫu vàng đậm cùng có các ion thay thế đồng hình là Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Mẫu felspat màu hồng và mẫu đỏ có cùng các ion thay thế đồng hình Fe^{3+} , Fe^{2+} . Mẫu felspat trắng chỉ có Fe^{3+} . Các ion thay thế này có vai trò tạo màu nhóm khoáng vật felspat.

5. Kết quả xử lý nhiệt

Thực hiện nung hai mẫu felspat vàng đậm và đỏ trong lò nung, nhiệt độ 300 °C, thời gian 20 phút. Mẫu sau khi nung bị nhạt màu (ảnh 3) và giảm khối lượng (bảng 2).

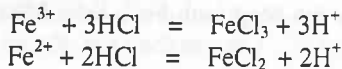


Ảnh 3. Sự thay đổi màu của mẫu bột HVC 2002-22 dưới tác dụng của nhiệt độ
a) trước khi nung, b) sau khi nung

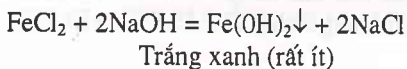
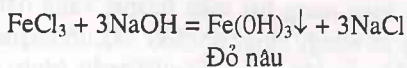
Bảng 2. Sự thay đổi khối lượng các mẫu trước và sau khi sấy.

| Mẫu | Trước khi sấy | Sau khi sấy | Lượng nước |
|-------------|---------------|-------------|------------|
| HVC 2002-22 | 2g | 1,9505g | 0,9505g |
| HVC 2002-2 | 2g | 1,9327g | 0,0673g |

Tiếp theo, dùng dung dịch HCl rửa mẫu bột, phản ứng xảy ra :



Dung dịch thu được tác dụng với NaOH, có các phản ứng :



Kết quả phân tích cho thấy các ion Fe^{3+} , Fe^{2+} không chỉ tham gia thay thế đồng hình mà chúng còn ở dạng tạp chất, dễ dàng bị axit HCl rửa ra khỏi mẫu bột. Các ion sắt ở trong các dạng như $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 . Sự có mặt của Fe^{3+} có thể giải thích như sau : khi ở nhiệt độ cao, Fe^{3+} nằm ở vị trí Al^{3+} trong tứ diện, khi nhiệt độ hạ thấp, chúng tách thành pha độc lập, tạo thành các vi hạt và có thể quan sát được dưới kính hiển vi (ảnh 1).

Sự giảm khối lượng của mẫu sau khi nung chứng tỏ trong mẫu có chứa nước. Vì vậy sự có mặt các ion Fe^{3+} , Fe^{2+} trong khoáng vật có thể giải thích là do sự xâm tăn của các hydroxyt sắt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, FeOOH vào trong các khe nứt của khoáng vật (ảnh 2).

KẾT LUẬN

Nghiên cứu nguyên nhân tạo màu nhóm khoáng vật felspat trong đá granit Vân Canh bước đầu cho ta các kết luận :

- Đá granit với các ban tinh màu hồng luôn có hàm lượng microclin lớn hơn nhiều so với albit. Màu hồng là màu của microclin. Albit có thể có màu vàng hoặc trắng nhưng chiếm tỷ lệ ít nên bằng mắt thường chỉ quan sát được màu của microclin. Đá granit với các ban tinh màu vàng hoặc trắng có hàm lượng albit nhiều hơn microclin, màu của microclin cũng không quan sát được bằng mắt thường.

- Nguyên nhân tạo màu của nhóm khoáng vật felspat là do các ion kim loại họ sắt Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} gây nên. Các ion này vừa ở dạng thay thế đồng hình vừa ở dạng tạp chất.

* Các ion thay thế đồng hình : Fe^{3+} thay thế cho Al^{3+} trong phối trí tứ diện, Fe^{2+} , Mn^{2+} thay thế cho Ca^{2+} , Na^+ trong phối trí bát diện. Nếu chỉ có sự thay thế của Fe^{3+} thì felspat có màu trắng. Nếu có sự thay thế của Fe^{3+} , Fe^{2+} thì felspat có màu hồng. Hàm lượng các ion thay thế đồng hình này nhiều tạo nên màu hồng đậm cho đến đỏ. Còn nếu có cả 3 loại ion thay thế Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} thì felspat có màu vàng. Hàm lượng các ion thay thế đồng hình này nhiều tạo nên màu vàng đậm.

* Các dạng tồn tại của khoáng vật sắt trong felspat : nếu ở dạng oxyt Fe_2O_3 thì chúng là sản

phẩm của sự phân huỷ dung dịch cứng. Khi ở nhiệt độ cao, Fe^{3+} nằm ở vị trí Al^{3+} trong cấu trúc, khi nhiệt độ hạ thấp Fe^{3+} tách thành pha độc lập tạo nên các hạt rất nhỏ và phân bố tương đối đều trong khoáng vật, có thể quan sát được dưới kính hiển vi. Chính hematit cũng tạo nên màu hồng của feldpat. Nếu ở dạng hydroxyt sắt ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $FeOOH$) thường là do được thấm từ môi trường xung quanh vào các khe nứt trong khoáng vật. Do đặc tính ngậm nước, chúng làm cho các khoáng vật thuộc nhóm feldpat trông sẫm màu hơn. Màu trong trường hợp này không bền và bị nhạt màu do tác động của nhiệt độ, ánh sáng.

Bài báo được hoàn thành nhờ sự hỗ trợ kinh phí của chương trình Nghiên cứu Khoa học Cơ bản, nhân đây tập thể tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] NGUYỄN VĂN CHIẾN, 1962 : Giáo trình khoáng vật học (bản dịch từ tiếng Nga). Hà Nội.

[2] JAMES D. DANA, 1993 : Manual of mineralogy. USA.

[3] TRỊNH HÂN, QUAN HÂN KHANG, LÊ NGUYỄN SÓC, NGUYỄN TẮT TRÂM, 1979 : Tinh thể học đại cương. Hà Nội.

[4] D.J. TELFER and G. WALKER, 1997 : Ligand field bands of Mn^{2+} and Fe^{3+} luminescence centres and their site occupancy in feldspar. Britain.

[5] ĐỖ THỊ VÂN THANH, TRỊNH HÂN, 1999 : Giáo trình khoáng vật học. Hà Nội.

[6] R.VISOCEKAS et al, 1994 : Tunnel Afterglow, Fading and Infrared Emission in TL of Feldspars. Radiat. Meas. 23(2/3), 377-385.

[7] Association française de gemmologie, 1992. La microsonde de Raman en gemmologie. Paris.

SUMMARY

Research on the causes of colors of feldspars of granite in Van Canh complex

Feldspars are aluminosilicates of alkaline metals or alkaline earths and very common in the earth's crust. They have abundant colors in which raspberry red is the most common. Less often it is green or blue. In the granite, minerals of this group have red, red-yellow, yellow-brown, yellow-red colors. The red color (from light to dark) is specific colors of microcline. The yellow color is specific color of albite. The causes of colors in feldspar group in granite Van Canh are color centers and impurity. The color centers are Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} in which Fe^{3+} substitutes for Al^{3+} in tetrahedral sites; Fe^{2+} , Mn^{2+} substitute for Ca^{2+} , Na^{+} in octahedral sites.

- Since there is only the substitution of Fe^{3+} , the color is white.

- Since there are substitution of both Fe^{3+} , Fe^{2+} , the color is red.

- Since there are substitution of all Fe^{3+} , Fe^{2+} and Mn^{2+} , the color is yellow.

The impurity of hematite also results in the red color of this mineral group. In the high temperature Fe^{3+} occupies in Al^{3+} position. When temperature decreases, Fe^{3+} is separated to independent phase distributing in the mineral. Moreover, Fe^{3+} , Fe^{2+} are also in iron hydroxytes that make the color in minerals darker.

Ngày nhận bài : 12-8-2002

Đại học Khoa học Tự nhiên
Đại học QGHN