

Loại đa kiểu cấu trúc và thông số ô mạng cơ sở của khoáng vật chứa Li trong pegmatit vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi

Phạm Thị Nga¹, Hoàng Thị Minh Thảo^{1,*}
Nguyễn Thị Minh Thuyết¹, Đào Duy Anh²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện Kim, Bộ Công thương, 79 An Trạch, Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 12 tháng 3 năm 2014

Chỉnh sửa ngày 15 tháng 5 năm 2014; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 6 năm 2014

Tóm tắt: Khoáng vật chứa Li trong pegmatit vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi được xác định là lepidolit và muscovit-Li. Kết quả nghiên cứu bằng các phương pháp khác nhau, đặc biệt là các phương pháp hiện đại như nhiễu xạ tia Roentgen kết hợp các phần mềm chuyên dụng và kính hiển vi điện tử truyền qua với chức năng phân tích ảnh nhiễu xạ điện tử chọn vùng, cho thấy cả lepidolit và muscovit-Li đều có đa kiểu cấu trúc là $2M_1$, kết tinh trong hệ một nghiêng, có nhóm đối xứng không gian đặc trưng là $C2/c$. Do sự khác biệt về thành phần Li và Al trong lớp bát diện nên các thông số cấu trúc ô mạng cơ sở của muscovit-Li và lepidolit có sự khác nhau rõ rệt, chi tiết như sau:

Muscovit-Li: $a = 5,22; b = 9,03; c = 20,20; \beta = 92,86^\circ; \alpha = \gamma = 90^\circ$

Lepidolit: $a = 5,11; b = 9,13; c = 19,92; \beta = 99,99^\circ; \alpha = \gamma = 90^\circ$

Từ khóa: Pegmatit La Vi, lepidolit, muscovit-Li, đa kiểu, ô mạng cơ sở

1. Mở đầu

Đa kiểu cấu trúc được biết đến như một loại đa hình đặc biệt. Trong khi đa hình (polymorphic) để chỉ các khoáng vật có các cấu trúc tinh thể khác nhau do ảnh hưởng của các yếu tố bên ngoài (chủ yếu là nhiệt độ, áp suất) trong quá trình kết tinh, thì đa kiểu cấu trúc hay đa kiểu (polytype) hay sự thay thế đa kiểu cấu trúc (polytypism) là khái niệm để mô tả sự khác nhau trong cấu trúc mạng không gian (lattice space) và kiểu xếp chồng các lớp cấu trúc

(stacking order) trong khi sự dịch chuyển hai chiều giữa các lớp cấu trúc cơ bản được bảo toàn [1]. Các đa kiểu thể hiện sự đa dạng trong vi cấu trúc của một khoáng vật khi điều kiện lý - hóa thay đổi. Hiện tượng đa kiểu cấu trúc đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoáng vật học và tinh thể học ngay từ khi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) ra đời, nhưng ở Việt Nam các công bố về nghiên cứu đa kiểu chưa được phổ biến.

Đối với khoa học cơ bản, nghiên cứu về đa kiểu của khoáng vật sẽ là cơ sở để tìm hiểu điều kiện hóa - lý của môi trường kết tinh và biến đổi khoáng vật, từ đó luận giải điều kiện thành

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-932931679
Email: hoangminhthao@vnu.edu.vn

tạo và trường bền vững của chúng. Đối với khoa học ứng dụng, nghiên cứu về đa kiểu sẽ là cơ sở khoa học cho các lĩnh vực khác như khoa học vật liệu, vật lý, hóa học nghiên cứu phát triển ứng dụng, chẳng hạn nghiên cứu tổng hợp các vật liệu mới đòi hỏi độ chính xác cao. Với ý nghĩa đó, nghiên cứu này trình bày các loại đa kiểu cấu trúc và thông số ô mạng cơ sở của các khoáng vật chứa kim loại kiềm hiếm Li, được xác định là muscovit-Li và lepidolit, vùng La Vi - tỉnh Quảng Ngãi dựa trên kết quả của các phương pháp nghiên cứu kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và nhiễu xạ tia X (XRD).

2. Cơ sở lý thuyết

2.1. Khái niệm và đặc điểm mica, muscovit và lepidolit

Mica là một nhóm khoáng vật thuộc lớp silicat lớp. Một đơn vị cấu trúc của mica bao gồm một lớp bát diện (*T*) xen kẹp giữa hai lớp tứ diện (*O*) (cấu trúc 2:1 - *TOT*). Các đơn vị cấu trúc sắp xếp liên tục phân cách bởi các lớp xen giữa bao gồm các ion dương không ngâm nước. Phụ nhóm mica bát diện đôi (dioctahedral) nếu số cation trong lớp bát diện $< 5/[O_{20}(OH)_4]$ và phụ nhóm mica bát diện ba (trioctahedral) nếu số cation này từ 5 đến 6. Mica còn được chia thành mica thực sự nếu 50% các ion dương xen giữa có hóa trị I hoặc mica giòn nếu 50% các ion dương xen giữa có hóa trị II [2].

Muscovit là khoáng vật phổ biến nhất thuộc phụ nhóm mica bát diện đôi, có công thức lý tưởng là $K_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})(OH,F)_4$. Muscovit là mica thực sự, thường sáng màu. Trong lớp bát diện của muscovit, đôi khi các nguyên tố như Li, Fe, Mn thay thế đồng hình cho Al^{3+} [3].

Lepidolit là khoáng vật mica thực sự chứa Li, thuộc phụ nhóm mica bát diện ba cùng với

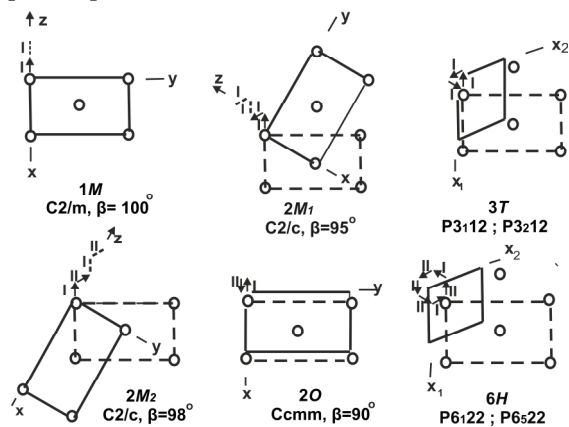
biotit, nhưng lepidolit lại có màu sắc giống với muscovit hơn, như thường có màu trắng, màu tím nhạt đến tím đậm. Lepidolit có công thức lý tưởng là $K_2(LiAl)_{5-6}(Si_{6-7}Al_{1-2}O_{20})(OH,F)_4$. Lepidolit phân bố tập trung là nguồn quặng Li có giá trị, thường tìm thấy trong đá pegmatit granit, thường cộng sinh với spodumen, columbit, topaz, beryl... Bên cạnh đó, do có màu tím đẹp, pegmatit chứa lepidolit còn được dùng làm đá trang trí [2, 3].

Theo nghiên cứu của Garrett, hàm lượng Li_2O trong lepidolit có thể biến đổi trong khoảng 3,0%-7,7% (tương đương với 1,39-3,58% Li) [4]. Muscovit chứa Li_2O với hàm lượng dưới 3,0% được coi là muscovit chứa liti (muscovit-Li).

2.2. Đa kiểu cấu trúc và hiện tượng đa kiểu cấu trúc của mica

Nghiên cứu về đa kiểu đã được thực hiện khá phổ biến đối với các khoáng vật thuộc nhóm mica như muscovit, illit, phlogopit, lepidolit... [5, 6]. Trong cấu trúc tinh thể mica, lớp tứ diện phía trên phải được dịch chuyển đi một khoảng cách $a/3$ so với lớp tứ diện phía dưới để tạo lập các liên kết hóa học. Tất cả 6 đa kiểu cấu trúc của mica ký hiệu là $1M, 2M_1, 2M_2, 2O, 3T, 6H$ (hình 1) được xác định tùy vào góc xoay dịch chuyển của các lớp tứ diện này ($0^\circ, \pm 60^\circ, \pm 120^\circ$ và 180°) theo các góc của hình lục giác tạo thành bởi 6 đỉnh là 6 cation trung tâm (được chia thành nhóm I và II xen kẽ nhau) của ô bát diện với tâm là nhóm (OH) [7- 10]. Các số 1, 2, 3, 6 trong ký hiệu cho biết số lớp trên một đơn vị cấu trúc trong kiểu sắp xếp tương ứng, các chữ cái thể hiện hệ tinh thể của đa kiểu. Cụ thể, đa kiểu cấu trúc $1M$ kết tinh trong hệ tinh thể đơn nghiêng (M – monoclinic) do sự lặp lại một lớp đơn vị độc lập nhưng dịch chuyển một khoảng cách là $a/3$ theo cùng một phương. Đa kiểu $2O$ có hệ tinh thể trực thoi (O –

orthorhombic) lặp lại đơn vị cấu trúc bao gồm 2 lớp cấu trúc dịch chuyển ngược phương nhau và không xoay. Đa kiểu $2M_1$, $2M_2$ có hệ tinh thể đơn nghiêng lặp lại đơn vị cấu trúc gồm 2 lớp cấu trúc xoay các góc $\pm 60^\circ$ và $\pm 120^\circ$ ngược chiều kim đồng hồ. Đa kiểu $3T$ tạo thành từ các đơn vị cấu trúc gồm 3 lớp tạo với nhau góc xoay 120° , hệ tinh thể ba nghiêng (T – trigonal). Sáu lớp đơn vị cấu trúc tạo lần lượt với nhau các góc xoay bằng 60° , kết tinh hệ sáu phương (H – hexagonal) hình thành đa kiểu $6H$. Các đa kiểu $1M$, $2M_1$ và $3T$ có các nhóm cation ở cùng vị trí nhau trong các lớp, trong khi đó các đa kiểu $2O$, $2M_2$ và $6T$ có sự thay đổi luân phiên các vị trí cation nhóm I và II (hình 1). Theo nghiên cứu của Guggenheim và Brigatti, phần lớn các mica thực sự có cấu trúc đa kiểu $1M$, $2M_1$, $3T$, $2M_2$, $2O$; đa kiểu $6H$ hiếm gặp trong tự nhiên [7, 11]. Sự hình thành các loại đa kiểu cấu trúc khác nhau phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nhiệt độ, tốc độ kết tinh, độ tinh khiết, sai hỏng và sự dao động do nhiệt trong cấu trúc... [12, 13].



Hình 1. Sáu loại đa kiểu phổ biến của mica [9].

Ghi chú: I, II: các nhóm cation tâm bát diện có vị trí xen kẽ nhau; đường đứt nét: ô cơ sở ban đầu; đường liền nét: ô cơ sở kế tiếp được xác định cho mỗi đa kiểu tương ứng; ô cơ sở kế tiếp được xác định gần nhất với trung tâm (vòng tròn góc trên bên trái) của vòng lục giác trong ô cơ sở ban đầu.

3. Mẫu và phương pháp nghiên cứu

3.1. Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu được lấy đại diện từ 10 tấn mẫu thu thập từ các thành tạo pegmatit chứa liti vùng La Vi, huyện Ba Tơ, tỉnh Quảng Ngãi, nằm trong khối Ba Nam - Ba Trang, phân bố chủ yếu trong các thành tạo phức hệ Kan Nack (A-PP *kn*). Mẫu nguyên khai này được sử dụng trong phân tích dưới kính hiển vi thạch học và TEM. Nghiên cứu làm giàu bằng phương pháp tuyển nổi tại Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim thu được lepidolit và muscovit tương đối tinh khiết với khối lượng khoảng 21% mẫu quặng cấp đầu vào. Mẫu quặng tinh thu được được sử dụng phân tích TEM, XRD, và ICP-OES để xác định loại đa kiểu cấu trúc của muscovit và lepidolit.

3.2. Phương pháp kính hiển vi thạch học

Các mẫu được lựa chọn đại diện và gia công thành lát mỏng thạch học có độ dày tiêu chuẩn là 0,03 mm. Nghiên cứu sử dụng kính hiển vi phân cực Leica DM750P [Phòng thí nghiệm thuộc Khoa Địa chất – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội (ĐHKHTN – ĐHQGHN)] để xác định đặc điểm thạch học của mẫu đá và thành phần khoáng vật bằng các thông số quang học.

3.3. Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng (ICP-OES)

Phương pháp ICP-OES cho phép xác định thành phần hóa học các nguyên tố nhẹ và nguyên tố hiếm, vết. Mẫu quặng nguyên khai sau khi sử dụng phương pháp tuyển nổi để làm giàu lepidolit và muscovit được nghiền và chuyển thành dung dịch đồng nhất. Nghiên cứu sử dụng hệ ICP-OES Ultima 2 / Horiba (Phòng

thí nghiệm thuộc Khoa Địa chất – ĐHKHTN – ĐHQGHN). Các thông số của hệ thống bao gồm dải phổ từ ≤ 160 đến ≥ 800 nm, độ phân giải quang học ≤ 5 pm, độ nhạy ppm.

3.4. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Nghiên cứu XRD tiến hành với mẫu bột không định hướng trên máy D5005 Siemens, sử dụng bức xạ Cu(K α 1,2) (Phòng thí nghiệm thuộc Khoa Vật lý – ĐHKHTN – ĐHQGHN). Các thông số trong quá trình đo bao gồm hiệu điện thế 40 kV, dòng điện 30 mA bước nhảy 0,02 $^{\circ}2\theta$, thời gian ngưng 0,3 giây, và phạm vi quét 4-68 $^{\circ}2\theta$. Mẫu làm giàu sau tuyển nổi đã đạt độ mịn < 40 μm cho phân tích này. Giản đồ XRD thu được được phân tách các đỉnh nhiễu xạ và phân tích đường đơn bằng phần mềm Winfit. Các giá trị d thu được là cơ sở để xác định khoáng vật có mặt trong mẫu bằng cách so sánh với hệ thống dữ liệu ICDD/JCPDS [14]. Các pha khoáng vật trong mẫu được định lượng bằng phần mềm BGMN dựa trên lý thuyết Rietveld [15]. Các đa kiểu cấu trúc của khoáng vật phân biệt với nhau dựa vào giản đồ nhiễu xạ tia X, đặc biệt là các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng [16].

3.5. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

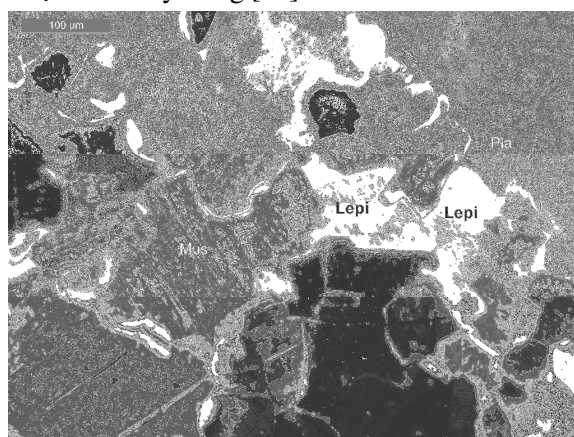
TEM tích hợp với hệ thống phân tích nhiễu xạ điện tử chọn vùng (SAED/ED) cho phép nghiên cứu chi tiết cấu trúc của từng hạt khoáng vật riêng rẽ trong mẫu thu thập được. Đối với quặng nguyên khai, mẫu được nghiền nhỏ, sau đó dùng bể lắng siêu âm để tách riêng các hạt muscovit và lepidolit. Các hạt muscovit và lepidolit được phân tán trong nước cất và được nhỏ lên mặt lưới đồng chuyên dụng phủ carbon, để lắng và làm khô tự nhiên trong không khí. Phân tích được tiến hành trên hệ TEM Tecnai

G² 20, hiệu điện thế 200 kV, sợi đối LaB₆, vật kính S-TWIN, tích hợp hệ thống phân tích nguyên tố bằng năng lượng tán xạ tia X (EDX) và camera FEI Eagle™ 2k CCD (Phòng thí nghiệm Địa chất, Địa kỹ thuật, Địa môi trường và Thích ứng Biến đổi Khí hậu – Khoa Địa chất – ĐHKHTN – ĐHQGHN).

4. Kết quả và thảo luận

4.1. Loại đa kiểu cấu trúc muscovit-Li và lepidolit vùng La Vi

Dưới kính hiển vi thạch học, lepidolit và muscovit có các đặc điểm rất giống nhau (kiến trúc, góc 2V, màu giao thoa bậc hai...). Tuy nhiên, muscovit có thể quan sát thấy màu giao thoa cao hơn so với lepidolit (hình 2). Cùng với kết quả phân tích ICP-OES, khoáng vật chứa Li trong pegmatit vùng La Vi, Quảng Ngãi được xác định là lepidolit (và muscovit chứa Li – muscovit-Li) mà không phải spodumen hay các khoáng vật chứa Li khác. Chi tiết thành phần khoáng vật quặng pegmatit chứa Li vùng La Vi được trình bày trong [17].



Hình 2. Muscovit và lepidolit dưới kính hiển vi thạch học.

Ghi chú: Lepi – lepidolit, Mus – muscovit, Pla – plagioclase

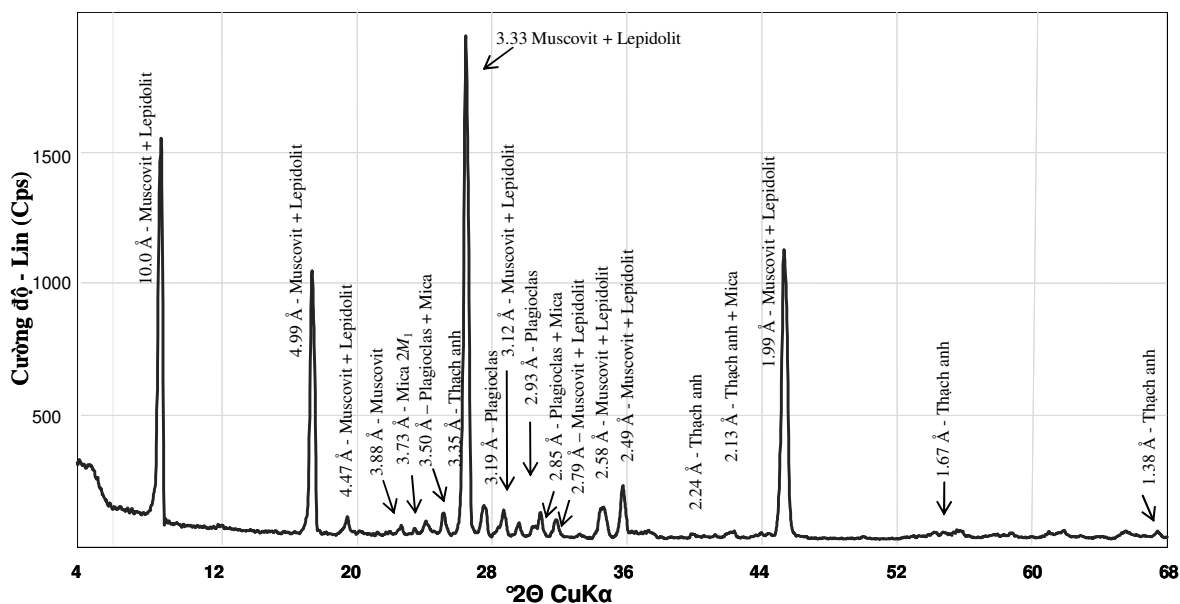
Bảng 1. Một số đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc $2M_1$ của lepidolit (phiếu số 2549) và muscovit (phiếu số 5696) [14, 16, 18, 19]

h	k	l	d_{hkl}
			Lepidolit Muscovit
0	0	2	9,86 10,01
0	0	4	4,98 5,00
1	1	0	4,47 4,48
0	2	3	3,74 3,73
0	0	6	3,32 3,34
1	1	-6	2,85 2,86
1	1	5	2,79 2,79
2	0	0	2,57 2,58
0	0	8	2,49 2,50
0	0	10	1,99 2,00

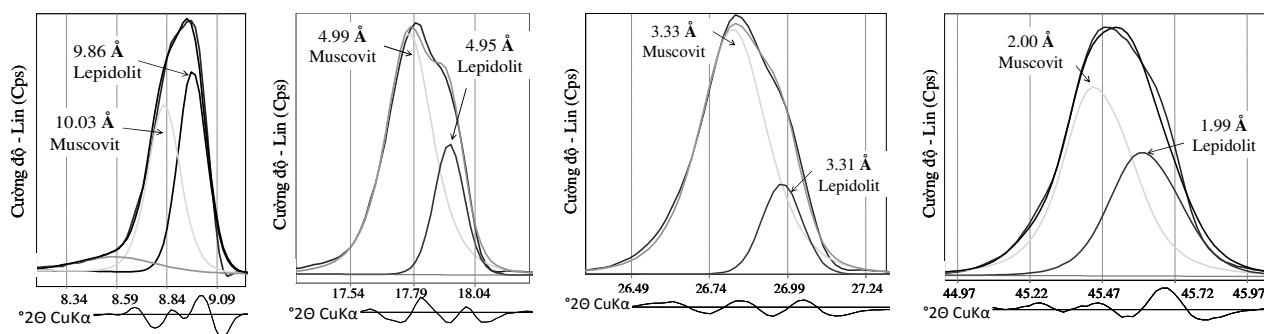
Nghiên cứu bằng phương pháp XRD đối với mẫu quặng tinh cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của lepidolit và muscovit chiếm ưu thế, trong khi các đỉnh nhiễu xạ của các khoáng vật đi cùng như thạch anh và plagioclas chỉ xuất hiện với cường độ rất thấp và chỉ có mặt vài đỉnh nhiễu xạ đơn lẻ (hình 3). Phân tích định lượng

các pha khoáng vật trong mẫu quặng tinh bằng phần mềm BGMN dựa trên lý thuyết Rietveld [15] từ kết quả XRD cho thấy thành phần khoáng vật bao gồm chủ yếu là muscovit (67%) và lepidolit (23%). Các khoáng vật đi cùng là thạch anh (7%) và plagioclas (3%).

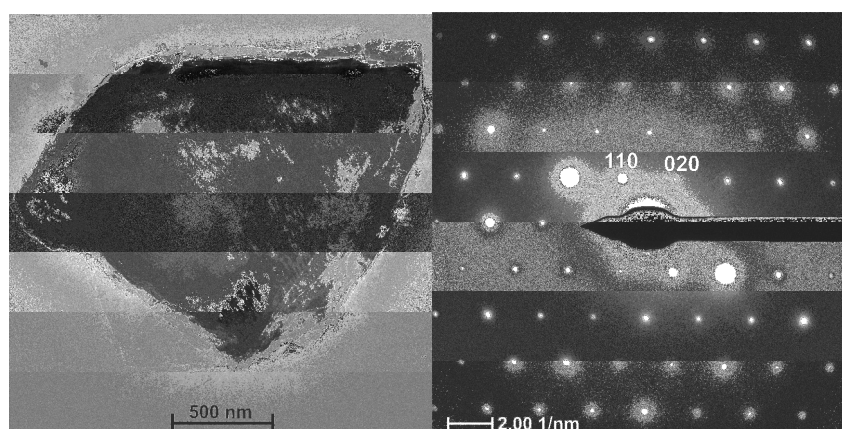
Khi mẫu có chứa cả 2 khoáng vật muscovit và lepidolit thì việc phân tách (decomposition) đỉnh nhiễu xạ tổng hợp rất cần thiết để nhận diện riêng rẽ các pha. Các đỉnh nhiễu xạ sẽ được so sánh chi tiết với hệ thống dữ liệu tinh thể học và hóa tinh thể của các khoáng vật (WWW-MINCRYST) để xác định các mặt phản xạ. Sử dụng phần mềm Winfit để tách các đỉnh nhiễu xạ và phân tích đường đơn chi tiết cho một số đỉnh nhiễu xạ chọn lọc của phổ XRD mẫu quặng tinh La Vi, hai bộ đỉnh nhiễu xạ riêng rẽ đặc trưng cho hai khoáng vật muscovit-Li và lepidolit đã được nhận diện (hình 4).



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu quặng tinh chứa Li làm giàu từ quặng pegmatit vùng La Vi - Quảng Ngãi.



Hình 4. Các đỉnh nhiễu xạ điển hình của muscovit-Li và lepidolit được phân tách bằng phần mềm Winfit.



Hình 5. Một hạt tinh thể dạng tấm (ảnh trái) điển hình cho các khoáng vật muscovit-Li, lepidolit vùng La Vi và ảnh nhiễu xạ điện tử của nó thể hiện đa kiểu $2M_1$ (ảnh phải).

Sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng (bảng 1) của muscovit-Li và lepidolit trong quặng La Vi cho thấy các khoáng vật này đều có cấu trúc $2M_1$. Cấu trúc $2M_1$ của muscovit nói chung được phân biệt với các đa kiểu cấu trúc khác bởi sự xuất hiện và vị trí của các mặt phản xạ (11l) và (02l). Sự xuất hiện của mặt phản xạ (023) ở vị trí $d_{hkl} = 3,73 \text{ \AA}$ (hình 3) đặc trưng cho cấu trúc $2M_1$ [16]. Sự xuất hiện với cường độ cao của các đỉnh nhiễu xạ từ mặt (023), (024), (114), (115), (116) đối với muscovit và các đỉnh nhiễu xạ từ mặt (023), (024), (025), (114), (-116) đối với lepidolit, sự vắng mặt của các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí khoảng cách (d) đạt 4,3 Å, 3,6 Å, 3,0 Å... cho phép khẳng định

phân biệt đa kiểu $2M_1$ của các khoáng vật trong mẫu nghiên cứu với các loại đa kiểu khác [8, 10, 16].

Phân tích bằng TEM cũng cho phép nhận dạng các hạt khoáng vật lepidolit và muscovit như là các khoáng vật nhóm mica với hình thái đặc trưng là tinh thể dạng tấm và xám dạng vân mây. Phân tích ảnh nhiễu xạ điện tử chọn vùng (SAED) của nhiều hạt tinh thể 2 khoáng vật này đều thu được nhiễu xạ điện tử đặc trưng cho đa kiểu $2M_1$ (hình 5). Theo đó, Zöller (1993) [20] phân biệt đa kiểu $2M_1$ và $1M$ dựa trên tương quan tương đối về cường độ chùm điện tử hội tụ của hệ mặt mạng (110) và (020) – nếu $|110|/|020| > 1$ thì tinh thể có đa kiểu $2M_1$ trong

khi đa kiểu $1M$ có $|110|/|020| < 1$. Các tinh thể muscovit-Li và lepidolit La Vi luôn quan sát thấy $|110|/|020| > 1$ trong ảnh SAED (hình 5).

Hàm lượng Li_2O trong lepidolit và muscovit-Li vùng La Vi được xác định bằng phương pháp ICP-OES đạt 4,01%. Trong khi muscovit-Li và lepidolit chiếm khoảng 90% khối lượng (kết quả XRD-BGMN). Như vậy, hàm lượng Li_2O trung bình trong muscovit-Li và lepidolit vùng La Vi là khoảng 4,4%. Ngoài ra, trong cấu trúc của muscovit-Li và lepidolit vùng La Vi có chứa hàm lượng nhỏ Rb (cùng vị trí đồng hình với Li) và hàm lượng đáng kể F^- (kết quả phân tích TEM-EDX).

Nghiên cứu của Rinaldi và nk (1972) trên một số mẫu muscovit chứa Li và lepidolit cho thấy các mẫu có hàm lượng Li_2O từ 3,12% đến 3,38% thường có cấu trúc $2M_1$, các mẫu có hàm lượng 3,50-4,52% có thể có hai kiểu cấu trúc $2M_1$ và $1M$ [21]. Nghiên cứu của Levinson (1953) cũng nêu lên mối quan hệ giữa cấu trúc của mica và hàm lượng Li_2O , theo đó, mica cấu trúc $2M_1$ có hàm lượng Li_2O dưới 4,0% [22]. Ngược lại, Swanson & Bailey (1981) chỉ ra một số lepidolit $2M_1$ cũng có hàm lượng Li_2O khá cao như lepidolit Biskupice, Czechoslovakia (5,91% Li_2O) và lepidolit Grosmont, Úc (5,06-6,37% Li_2O) và cho rằng thành phần hóa học không phải là yếu tố quyết định hoàn toàn đa kiểu cấu trúc [23].

4.2. Thông số ô mạng cơ sở muscovit-Li và lepidolit vùng La Vi

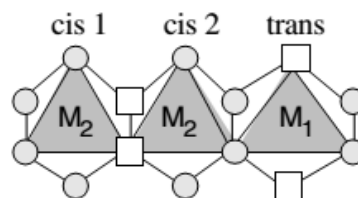
Như đã trình bày ở trên, khoáng vật muscovit-Li và lepidolit trong quặng pegmatit La Vi đều có đa kiểu cấu trúc $2M_1$. Đa kiểu cấu trúc $2M_1$ là loại đa kiểu phổ biến trong tự nhiên của các khoáng vật thuộc nhóm mica. Loại đa kiểu này được mô tả bởi sự sắp xếp lặp lại của

một đơn vị cấu trúc (TOT) quay $+120^\circ$ xếp chồng lên một đơn vị cấu trúc quay -120° . Nhóm đối xứng không gian đặc trưng cho cấu trúc $2M_1$ là $C2/c$, tinh thể kết tinh trong hệ một nghiêng [10, 12, 13]. Các thông số ô mạng của khoáng vật muscovit-Li và lepidolit được tính toán từ các đỉnh nhiễu xạ trong phổ XRD và ảnh TEM-SAED [24, 25] thu được như sau:

Muscovit-Li: $a = 5,22$; $b = 9,03$; $c = 20,20$;
 $\beta = 92,86^\circ$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$

Lepidolit: $a = 5,11$; $b = 9,13$; $c = 19,92$;
 $\beta = 99,99^\circ$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$

Các thông số ô mạng cơ sở của khoáng vật muscovit-Li và lepidolit có sự khác nhau đáng kể, chẳng hạn lepidolit có giá trị a , c nhỏ hơn trong khi các thông số b , β lớn hơn so với muscovit-Li. Sự khác nhau này là do cấu trúc lớp bát diện của hai khoáng vật muscovit-Li và lepidolit. Lớp bát diện của mica bao gồm 3 ô bát diện chia thành 2 loại là đồng phân hình học của nhau, phân biệt với nhau ở vị trí của nhóm (OH): 2 bát diện *cis* và 1 bát diện *trans*. Trong đó bát diện *trans* có kích thước lớn hơn so với bát diện *cis* (hình 6) [6]. Vì thế, các ion dương có bán kính nhỏ hơn sẽ chiếm các vị trí bát diện *cis*, ion dương có bán kính lớn hơn sẽ chiếm vị trí bát diện *trans*. Cụ thể, các ion dương hóa trị một và hai như Li^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+} , hiếm hơn là Mn^{2+} và các ô trống chiếm vị trí bát diện *trans*, còn 2 vị trí bát diện *cis* nhỏ hơn chứa các ion dương hóa trị cao như Al^{3+} , hiếm hơn là Fe^{3+} [8, 26].



Hình 6. Các bát diện *cis* (M_2) và *trans* (M_1) trong cấu trúc của mica.

Trong mẫu nghiên cứu, lepidolit và muscovit-Li đều có cấu trúc $2M_1$ nhưng các thông số ô mạng lại khác nhau do sự khác nhau giữa thành phần Li^+ ($r = 0,68 \text{ \AA}$) và Al^{3+} ($r = 0,51 \text{ \AA}$) trong cùng một vị trí cấu trúc. Lepidolit chứa nhiều Li^+ hơn so với muscovit-Li, dẫn đến ô mạng cơ sở của lepidolit có kích thước trục b và góc nghiêng β lớn hơn. Những nghiên cứu trên muscovit-Li cũng cho thấy khoảng cách giữa các lớp cấu trúc tỉ lệ nghịch với sự tăng lên của hàm lượng Li trong cấu trúc [26]. Sự thay đổi của khoảng cách lớp có thể liên quan đến sự thay thế một phần nhỏ của Li^+ cho K^+ ở lớp xen giữa. Tuy nhiên, khoảng cách lớp giảm cũng do sự thay thế của F^- cho OH^- làm giảm lực hút tĩnh điện giữa H^+ và ion dương lớp xen giữa, sự bóp méo các vòng tứ diện từ hệ đối xứng sáu phương sang đối xứng ba phương kép làm tăng lực đẩy giữa hai nguyên tử oxy hay sự ghép đôi không cân xứng giữa ô bát diện *cis* và *trans* xô lệch vị trí O^{2-} về phía các ion dương giữa lớp khiến lực hút tĩnh điện giữa chúng tăng. Sự giảm khoảng cách lớp và bóp méo, xô lệch các vòng tứ diện dẫn đến giảm kích thước a và c của ô mạng cơ sở. Những điều này giải thích cho sự khác nhau trong thông số ô mạng cơ sở của lepidolit và muscovit-Li [25].

Cấu trúc lepidolit $2M_1$ đã được mô tả khá chi tiết trong nghiên cứu lepidolit vùng Biskupice, Czechoslovakia [23, 26]; cấu trúc của muscovit $2M_1$ trong pegmatit Georgia, Hoa Kỳ được trình bày trong nghiên cứu của Güven [27]. Các tham số cấu trúc của muscovit La Vi trong nghiên cứu này sai khác không đáng kể so với muscovit Georgia (5,19; 9,01; 20,05. 95,76°), nhưng cấu trúc của lepidolit La Vi và lepidolit vùng Biskupice lại có sự khác nhau khá lớn. Sự khác nhau này có thể là do sự chênh lệch về hàm lượng Li_2O (lepidolit Biskupice có $\text{Li}_2\text{O} = 5,91\%$ [23]). Bên cạnh đó,

mỗi yếu tố trong quá trình kết tinh như nhiệt độ, áp suất, chất bốc, độ bão hòa, tốc độ giảm nhiệt... đều có ảnh hưởng nhất định đến sự hình thành và bền vững các đa kiểu cấu trúc [11, 13, 23].

5. Kết luận

Quặng pegmatit vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi bao gồm các khoáng vật chiếm thành phần chủ yếu là muscovit-Li, lepidolit, thạch anh, plagioclas. Quặng tinh sau khi làm giàu bằng phương pháp tuyển nổi (chiếm 21% khối lượng quặng nguyên khai) bao gồm muscovit chiếm 67%, lepidolit chiếm 23%, và một lượng nhỏ thạch anh (7%) và plagioclas (3%). Muscovit-Li và lepidolit là các khoáng vật chứa Li của pegmatit nói trên và có hàm lượng Li_2O chiếm trung bình 4,4%.

Căn cứ vào sự xuất hiện và sự khác nhau của các đỉnh nhiễu xạ đơn trên phổ nhiễu xạ XRD được xử lý bằng phần mềm Winfit, cùng với các thông số ô mạng cơ sở xác định được, cũng như ảnh nhiễu xạ điện tử chọn vùng thu được bằng TEM, cả hai khoáng vật muscovit-Li và lepidolit từ mẫu pegmatit La Vi - Quảng Ngãi đều được xác định có đa kiểu cấu trúc $2M_1$. Đa kiểu cấu trúc $2M_1$ tạo thành từ sự sắp xếp lặp lại của một đơn vị cấu trúc (*TOT*) quay $+120^\circ$ xếp chồng lên một đơn vị cấu trúc quay -120° . Các khoáng vật có cấu trúc $2M_1$ được kết tinh trong hệ một nghiêng, có nhóm đối xứng không gian đặc trưng là $C2/c$.

Trong quặng pegmatit chứa Li vùng La Vi - tỉnh Quảng Ngãi, các thông số cấu trúc của muscovit-Li và lepidolit có sự sai khác rõ rệt do sự khác biệt về thành phần Li và Al trong lớp bát diện gây nên.

Tài liệu tham khảo

- [1] Guinier A. (Chairman), Bokij G. B., Boll-Dornberger K., Cowley J. M., Durovic S., Jagodzinski H., Krishna P., de Wolff P. M., Zvyagin B. B., Cox D. E., Goodman P., Hahn Th., Kuchitsu K., Abrahams S. C., Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta crystallographica*, A40, 399-404, 1984.
- [2] Rieder M., Cavazzini G., D'Yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardt G., Guggenheim S., Koval P.V., Muller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R., Nomenclature of the micas. *The Canadian Mineralogist*, 36, 905-912, 1998.
- [3] Đỗ Thị Vân Thanh, Trịnh Hân, Khoáng vật học. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội. 358tr, 2003.
- [4] Garrett D.E., Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride - Their Deposits, Processing, Uses and Properties, Elsevier. 488p, 2004.
- [5] Smith J. V., Yoder H. S., Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs, 1954.
- [6] Meunier A., Clays. Springer. 472p, 2003.
- [7] Guggenheim S., Cation ordering in lepidolite. *American Mineralogist*, 66, 1221-1232, 1981.
- [8] Bailey S. W., Review of cation ordering in mica. *Clay and clay mineral*, 32 (2), 81-92, 1984.
- [9] Bailey S. W., X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine and chlorite. *Clays and Clay minerals*, 36(3), 193-213, 1988.
- [10] Weiss Z & Wiewióra A., Polytypism of mica: x-ray diffraction identification. *Clays and Clay Minerals*, 34(1), 53-68, 1986.
- [11] Brigatti M. F., Guggenheim S., Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol 46. Mineralogical society of America, Washington, DC, 1-79, 2002.
- [12] Takeda H., Haga N. & Sadanaga R., Structure investigation of polymorphic transition between 2M2-, 1M- lepidolite and 2M1 muscovite. *Mineralogical Journal*, 6(4), 203-215, 1971.
- [13] Takeda H. and Ross M., Mica polytypism: Identification and origin. *American Mineralogist*, 80, 715-724, 1995.
- [14] JCPDS International Center for Diffraction Data, Power diffraction file: alphabetical index inorganic materials, USA, 1979.
- [15] Bergmann J., Friedel P., Kleeberg R., BGMN - a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, it's use in quantitative analysis and structure investigations. *CPD Newsletter*, 20, 5-8, 1998.
- [16] Wiewióra A and Weiss Z., X-ray powder transmission diffractometry determination of mica polytypes: method and application to natural samples. *Clay Minerals*, 20, 231-248, 1985.
- [17] Đào Duy Anh, Hoàng Thị Minh Thảo, Nguyễn Thị Minh Thuyết, Đặc điểm thành phần vật chất pegmatit chứa liti vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi, 35(3), 241-248, 2013.
- [18] WWW-MINCRYST - Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, Russian Academy of Sciences: Muscovite-Li 2M1, card 5697. URL: http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?MUSCOVITE+5697.
- [19] WWW-MINCRYST - Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, Russian Academy of Sciences: Lepidolite 2M1, card 2549. URL: http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?LEPIDOLITE+2549.
- [20] Zöller M. H., Charakterisierung von Illitkristallen durch konvergente Elektronenbeugung. In Graf v. Reichenbach, H. (Hrsg.): Hydratation und Dehydratation von Tonmineralen. Beiträge zur Jahrestagung Hannover, 1992. *Berichte der DTTG e.V*, Band 2, (pp. 211-220). Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe, 1993.
- [21] Rinaldi R., Černý P. and Ferguson R.B., The Tanco pegmatite at Bernic lake, Manitoba. VI. Lithium-Rubidium-Cesium Micas. *Canadian Mineralogist*, 11, 690-707, 1972.
- [22] Levinson A. A., 1953. Studies in the mica group; relationship between polymorphism and composition in muscovite - lepidolite series: *American Mineralogist*, 38, 88-107.
- [23] Swanson T.H. & Bailey S. W., Redetermination of the lepidolite-2M1 structure. *Clays and Clay Minerals*, 29(2), 81-90, 1981.
- [24] Williams D. B. & Carter C. B., Transmission electron microscopy: Diffraction II. Spring, New York, USA, 1996.
- [25] Connolly J. R., Introduction to X-Ray Powder Diffraction. Spring, New York, USA, 2012.
- [26] Brigatti M. F., Kile D. E., Poppi M., Crystal structure and crystal chemistry of lithium-bearing muscovite 2M1. *The Canadian Mineralogist*, 39, 1171-1180, 2001.
- [27] Güven N., The crystal structure of 2M1 phengite and 2M1 muscovite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 134, 196-212, 1971.

Polytype and Cell Parameters of Li-bearing Minerals in Pegmatite in La Vi Area, Quảng Ngãi Province

Phạm Thị Nga¹, Hoàng Thị Minh Thảo¹
Nguyễn Thị Minh Thuyết¹, Đào Duy Anh²

¹VNU University of Science, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hanoi, Vietnam

²National Institute of Mining-Metallurgy Science and Technology, 79 An Trạch, Đống Đa, Hanoi, Vietnam

Abstract: The Li-bearing minerals in pegmatite in La Vi area, Quảng Ngãi Province include lepidolite and Li-muscovite. Based on several methods including modern methods like XRD coupled with Winfit and BGMN softwares, and TEM with SAED analysis, the results yielded shown that both Li-muscovite and lepidolite are $2M_1$ polytype, monoclinic crystal system, $C2/c$ symmetry. Because of difference of Li and Al contents in the octahedral sheet, cell parameters of the Li-muscovite and lepidolite are significantly different, as the following details:

Li-muscovite: $a = 5,22; b = 9,03; c = 20,20; \beta = 92,86^\circ; \alpha = \gamma = 90^\circ$

Lepidolite: $a = 5,11; b = 9,13; c = 19,92; \beta = 99,99^\circ; \alpha = \gamma = 90^\circ$

Keywords: La Vi pegmatite, lepidolite, muscovite, polytype, cell parameters.