

Hexaniobater og lignende sjeldne mineraler

Henrik Friis

Naturhistorisk Museum, Universitetet i Oslo, Postboks 1172 Blindern, 0318 Oslo
(henrik.friis@nhm.uio.no)

Introduksjon

Hexaniobater tilhører en gruppe av kjemiske forbindelser som samlet kalles for polyoxometallater (POMs). Byggesteinen i slike forbindelser er store sammensatte ioner som består av små kationer med en stor ladning, som for eksempel Mo, V, W, Nb og Ta. I den kjemiske verden har POMs tiltrukket sig stor interesse de siste tiårene på grunn av deres mange mulige anvendelsesområder. I mineralverdenen er det bare tre polyoxoniobater (PONb), men det finnes titalls mineraler hvor vanadium er den grunnleggende byggestein. Et karakteristikum ved POMs er at de inneholder store mengder vann, som betyr at strukturene ofte er bundet sammen med hydrogenbindinger. Disse svake bindingene gjør at POMs ofte er ustabile og dehydrerer lett, både i vakuum og noen allerede ved temperaturer under 100°C.

Polyoxometalater

Polyoxoniobater

Menezesitt, $\text{Ba}_2\text{MgZr}_4(\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, fra Jacupiranga-karbonatitten i Brasil er det første polyoxoniobat som er beskrevet (Atencio *et al.* 2008). Kort etter kom nummer to, nemlig aspedamitt, $\square_{12}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Nb}_4[\text{Th}(\text{Nb}, \text{Fe}^{3+})_{12}\text{O}_{42}]\{(\text{H}_2\text{O}), (\text{OH})\}_{12}$, fra Herrebøkasa, Halden (Cooper *et al.* 2012), og kort tid etter også fra Virikkollen, Sandefjord (Larsen & Kolitsch 2012). Menezesitt har en struktur hvor 12 kationer (Nb) danner et bur rundt et sentralt Ba-kation, som kalles for en Keggin-ion (Fig. 1).

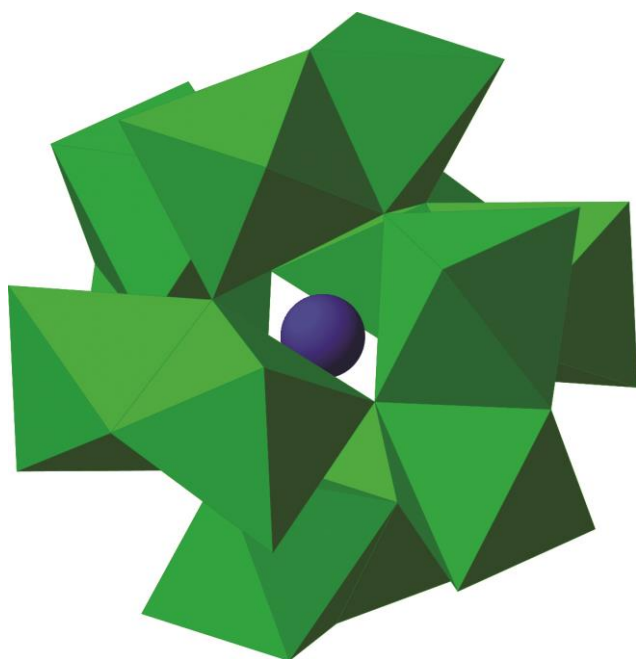


Fig. 1. Keggin-ionet $[\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42}]^{22-}$ i menezesitt, hvor Nb er grønn og Ba blå.

Det sentrale Keggin-ion i menezesitt har formen $[\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42}]^{22-}$, og denne type PONb kalles for heteropolyniobat fordi Keggin-ionet består av to ulike kationer. Den store negative ladning av ionene i POMs er grunnen til at de kan danne komplekse forbindelser, gjerne med mange atomer eller hele molekyler. De største POMs-ioner kan inneholde over hundre kationer. Til sammenligning inneholder de fleste mineraler bare mellom 10-20 kationer i deres strukturformel. Selvom menezesitt og aspedamitt har svært ulik kjemi er deres struktur den samme og de er derfor isostrukturelle.

Peterandresenitt, $\text{Mn}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, var det tredje polyoxoniobat som ble funnet, og allerede fra formelen kan man se at peterandresenitt avviker fra menezesitt og aspedamitt (Friis *et al.* 2014). I peterandresenitt danner Nb-kationene ikke et bur, men 6 Nb-oktaeder som er bundet sammen og lager et superoktaeder $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (Fig. 2), herav navnet hexaniobat. Ionet i peterandresenitt kalles for et Lindqvist-ion, etter den svenske kjemiker Ingvar Lindqvist (1921-1991) som var den første som utkrystalliserte et slikt ion i faststoff tilbake i 1953 (Lindqvist 1953). Peterandresenitt er det første mineral som inneholder et hexaniobat-ion. Der hvor Keggin-ionet består av minst to ulike kationer består Lindqvist-ioner av bare et kation, og kalles da for et iso-POM. Med andre ord; hvor menezesitt er verdens første heteropolyniobat, så er peterandresenite det første isopolyniobat. Peterandresenitt ble funnet i larvikittbruddet AS Granit, Tvedalen i 2010 av Peter Andresen i den sentrale delen av en tynn pegmatittgang, krystallisert på enten gonnarditt eller chiavennitt. Ved normale geologiske prosesser betraktes Nb som et immobilt grunnstoff, det vil si at det er vanskelig mobilt uten at man har høye temperaturer eller trykk. Det at peterandresenitt er dannet senere enn zeolitter viser til en situasjon hvor Nb-ioner faktisk er mobilt ved lave temperaturer og trykk.

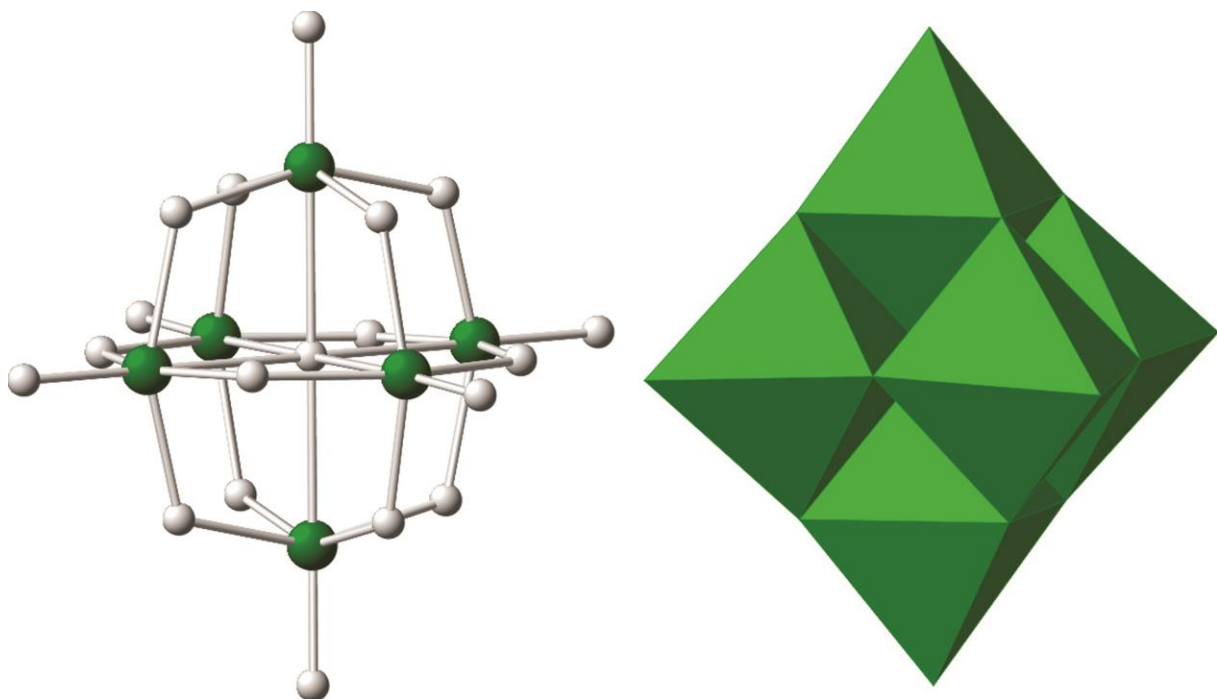


Fig. 2. Lindqvist-ionet $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ i peterandresenitt, hvor Nb er grønt. Til venstre sees ionet som en "ball and stick" og til høyre som det karakteristiske superoktaeder.

Polyoxovanadater

Pascoitt, $\text{Ca}_3(\text{V}_{10}\text{O}_{28}) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, ble først beskrevet fra Ragra vanadiumgruve, Pasco provinsen, Peru, hvor det dannes som effloresens i gruvegangene (Hillebrand *et al.* 1914). I Ragra-gruven er det ulike mineraldannelser og gruven er tydelokalt for 9 mineraler hvorav 7 er vanadiummineraler. Pascoitt er også et POM med ionet $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{8-}$, som kalles for et decavanadat og ligner en sammensmeltning av to Lindqvist-ioner (Fig. 3). Faktisk finnes der en del ulike POMs med vanadium, ikke bare i form av decavanadater. Særlig de siste årene er det blitt beskrevet en del nye POMs fra uran-vanadiumforekomstene i Slick Rock District, Colorado, USA.

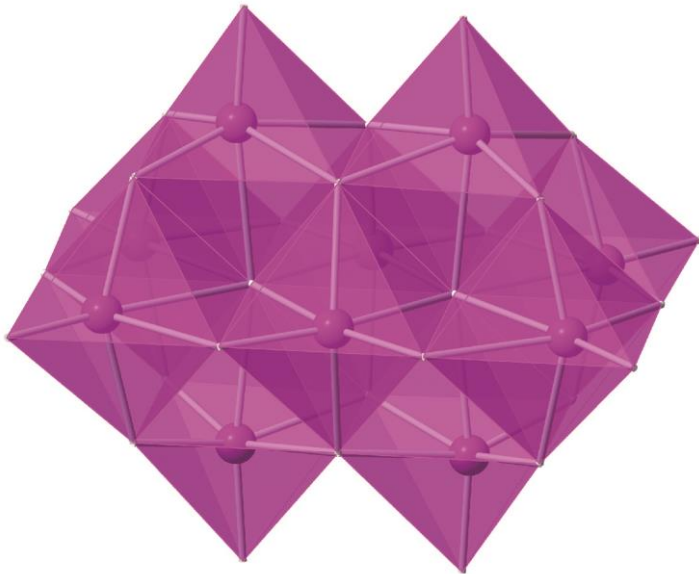


Fig. 3. Decavanadat-ionet $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{8-}$, hvor V er rosa.

Konklusjoner

Så hvorfor er det så mange decavanadater og lignende mineraler, men bare få PONbs? Dette skyldes flere faktorer. I de senere år har mineralsamlere fokusert mye på noen av uran-vanadiumforekomstene i Slick Rock District, Colorado, USA. En annen og kanskje viktigere grunn har med det kjemiske miljø å gjøre. Det kjemiske miljøet i mange forekomster, inklusivt uran-vanadiumforekomstene i USA, er kjennetegnet ved at pH er lav (<7), som også kalles et surt miljø. Faktisk dannes langt de fleste polyoxymetallater i et surt miljø, både i naturen og i laboratoriene. Det som gjør hexaniobatene spesielle er at de ikke er stabile ved lav pH, men utelukkende kan eksistere ved $\text{pH} > 8$ (Black *et al.* 2006). Figur 4 viser at ved høy pH er ulike Lindqvist-ioner stabile i vandig oppløsning og dette gjør det mulig å transportere Nb ved lav temperatur. Den type geologisk miljø hvor pH er høy, er alkaline komplekser som Ilímaussaq i Sørgrønland, Langesundsfjorden og på Kolahalvøya. Siden alkaline komplekser er forholdsvis sjeldne på jorden kan det også forklare hvorfor det finnes flere vanadium-enn niob-POMs, det er ganske enkelt ikke mange steder hvor pH er høy nok til å danne polyoxoniobater. For eksempel finnes det mange granittiske pegmatitter i Norge, Evje-Iveland, som er rike på Nb-mineraler, men da disse er "sure" miljøer vil ikke Lindqvist-ionet dannes. Kanskje noen andre PONb-mineraler kan finnes i slike miljøer i fremtiden.

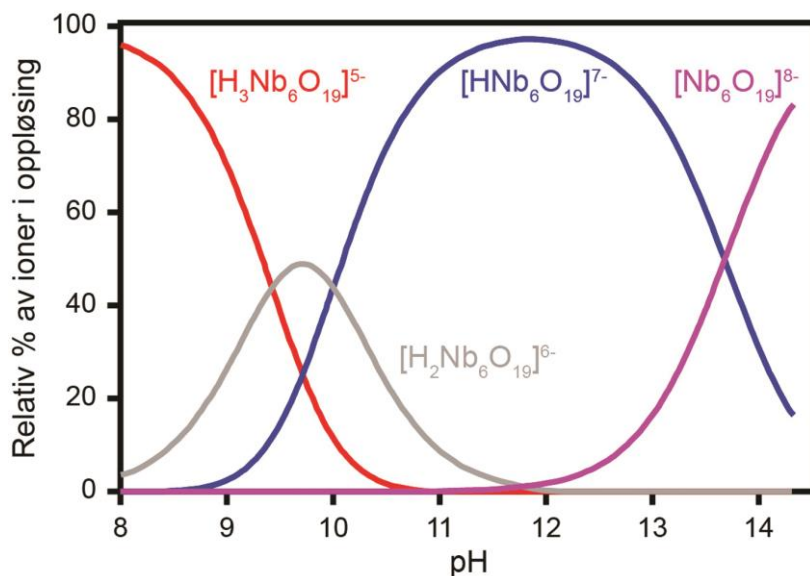


Fig. 4. Stabiliteten av ulike Nb-Lindqvist-ioner i vandig oppløsning som en funksjon av pH. Ved høy pH eksisterer $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ionet og når pH faller påbygges ekstra H^+ og ved $\text{pH} < 8$ oppløses Lindqvist-ionet. Modifisert etter Black *et al.* (2006).

Referanser

- Atencio, D., Coutinho, J.M.V., Doriguetto, A.C., Mascarenhas, Y.P., Ellena, J. & Ferrari, V. (2008): Menezesite, the first natural heteropolyniobate, from Cajati, São Paulo, Brazil: Description and crystal structure. *American Mineralogist* **93**, 81–87.
- Black, J.R., Nyman, M. & Casey, W.H. (2006): Rates of oxygen exchange between the $[\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-x}_{(\text{aq})}$ Lindqvist ion and aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 14712-14720.
- Cooper, M.A., Abdu, Y.A., Ball, N.A., Černý, P., Hawthorne, F. & Kristiansen, R. (2012): Aspedamite, ideally $\square_{12}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Nb}_4[\text{Th}(\text{Nb}, \text{Fe}^{3+})_{12}\text{O}_{42}]\{(\text{H}_2\text{O}), (\text{OH})\}_{12}$, a new heteropolyniobate mineral species from the Herrebøkasa quarry, Aspedammen, Østfold, Southern Norway: Description and crystal structure. *The Canadian Mineralogist* **50**, 793-894.
- Friis, H., Larsen, A.O., Kampf, A.R., Evans, R.J., Selbekk, R.S., Sanchez, A.A. & Kihle, J. (2014): Peterandresenite, $\text{Mn}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, a new mineral containing the Lindqvist ion from a syenite pegmatite of the Larvik Plutonic Complex, southern Norway. *European Journal of Mineralogy* **26**, 567-576.
- Hillebrand, W.F., Merwin, H.E. & Wright, F.E. (1914): Hewettite, metahewettite and pascoite, hydrous calcium vanadates. *Proceedings of the American Philosophical Society* **53**, 31-54.
- Larsen, K.E. & Kolitsch, U. (2012): An unique mineral suite in a syenite pegmatite at Virikkollen, Sandefjord, Larvik Plutonic Complex, Norway. *Norsk Bergverksmuseum Skrift* **49**, 35-44.
- Lindqvist, I. (1953): The structure of the hexaniobate ion in $7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *Arkiv för Kemi* **5**, 247-250.