

TUỔI THÀNH TẠO CỦA KHOÁNG HOÁ MOLIPDEN Ô QUY HỒ, TÂY BẮC VIỆT NAM VÀ Ý NGHĨA ĐỊA CHẤT

PHẠM TRUNG HIẾU

I. MỞ ĐẦU

Trong diện phân bố khoáng hoá molipden Ô Quy Hồ phát triển rộng rãi các khoáng vật quặng pyrit và là tổ hợp khoáng vật quặng được sinh thành cùng giai đoạn tạo khoáng với molipdenit. Trong quá trình tạo khoáng, pyrit kết tinh ở nhiệt độ cao (227-320 °C) [22], năng lượng mạnh, trong điều kiện nhiệt dịch nhiệt độ trung bình, tinh thể nhanh chóng kết tinh và có độ tự hình cao, từ đó có thể bảo tồn được hệ của đồng vị ban đầu và không dễ bị ảnh hưởng bởi quá trình nhiệt dịch tạo quặng [3, 22]. Việc định tuổi cho các pyrit này có thể xác định được thời gian thành tạo của giai đoạn tạo khoáng. Phương pháp xác định đường đẳng thời Rb-Sr từ những năm 90 của thế kỷ XX được sử dụng định tuổi đồng vị cho khoáng vật quặng pyrit với mục đích xác định thời gian tạo quặng. Mặc dù phương pháp định tuổi này đã thu được những thành công nhất định [22, 23], song vẫn còn những hạn chế, nên hiệu suất thành công của mỗi lần phân tích không cao. Thông thường, trước khi phân tích hệ đồng vị Rb - Sr người ta thực hiện phân tích vi lượng Rb, Sr cho pyrit. Nếu hàm lượng của các nguyên tố này cao hoàn toàn có thể hy vọng vào một kết quả thành công; ngược lại nếu hàm lượng Rb và Sr quá thấp (< 0,01 ppm) không nên thực hiện việc xác định tuổi đồng vị hệ Rb-Sr cho pyrit để tránh lãng phí về thời gian và vật chất. Trong nghiên cứu này chúng tôi áp dụng phương pháp Rb-Sr thực hiện trên khoáng vật quặng pyrit để xác định tuổi thành tạo cho khoáng hoá molipden Ô Quy Hồ, đồng thời bàn luận về ý nghĩa địa chất khu vực của chúng.

II. VỊ TRÍ LẤY MẪU VÀ ĐẶC ĐIỂM KHOÁNG HOÁ MOLIPDEN TRONG VÙNG NGHIÊN CỨU

Mẫu V0869 trong nghiên cứu này được lấy ở vị trí có tọa độ 22°22'30" độ vỹ bắc và 103°48'16" độ

kinh đông, xã Ô Quy Hồ, huyện Sa Pa, tỉnh Lào Cai, thuộc diện phân bố các đá granit hạt nhỏ và granit sáng màu dạng porphyr phức hệ Yê Yên Sun. Molipdenit có kích thước từ 0,2 đến 3,5 mm phân bố tập trung và rải rác ở phần rìa tiếp xúc giữa granit Yê Yên Sun và các đá vây quanh thuộc hệ tầng Suối Chiềng, hệ tầng Sin Quyền hoặc các thành tạo lục nguyên carbonat bị sừng hoá hệ tầng Bản Nguồn [10]. Molipden thường đi kèm với hai kiểu thành hệ khác nhau, đó là molipden - thạch anh và molipden - sulfur, gồm các đối khoáng hoá nhỏ dạng mạch, khoáng vật quặng gồm : molipdenit, chalcopyrit, pyrit, magnetit, pyrotin, sphalerit, limonit... Pyrit trong mẫu có kích thước từ 0,3 đến 5,0 mm gồm hai loại chính : một loại tương đối tự hình, bề mặt sạch, hầu như không xuất hiện các vết rạn nứt và loại khác có hình dạng kém tự hình hơn, bề mặt thường xuất hiện các vết rạn nứt.

III. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

Từ mẫu V0869 (*hình 1c*) chúng tôi lựa chọn các đơn tinh thể pyrit có kích thước 4 mm × 4 mm × 3-4 mm, có độ tự hình cao để phân tích. Trong quá trình lựa chọn mẫu thu thập ngoài thực địa, mẫu nghiên cứu bao gồm nhiều loại tinh thể pyrit có kích thước khác nhau. Chúng tôi sử dụng kính soi nối để lựa chọn những hạt tinh thể có bề mặt hoàn chỉnh, hầu như không xuất hiện các vết rạn nứt ở bề mặt và loại bỏ các tạp chất, với mục đích lựa chọn được hơn 99 % các hạt tinh thể hoàn chỉnh để kết quả phân tích đạt được hiệu suất thành công cao hơn. Quá trình phá mẫu, phân tích hàm lượng Rb, Sr và đo bằng thiết bị khối phổ kế được thực hiện tại phòng thí nghiệm đồng vị phóng xạ viện Vật lý Địa cầu và Địa chất thuộc viện Hàn lâm Khoa học Trung Quốc. Quy trình hoá học tách chiết Rb, Sr được thực hiện tại phòng thí nghiệm siêu sạch. Trong quá trình thực hiện thí nghiệm, HF, HNO₃ đều được thông qua hai lần chưng cất

hơi thuần khiết để giảm tối thiểu các tạp chất lân trong dung dịch acid. Nước thông qua hệ thống thiết bị Millipore-E được sử dụng trong quá trình tách chiết hoá học, Sr Blank < 0,2 pg/ml. Các tinh thể pyrit được đưa qua thiết bị sóng siêu âm rung chứa HCl nồng độ thấp với thời gian 4-5 phút với mục đích làm sạch những tạp chất lân ở bề mặt tinh thể, sau đó lấy một lượng mẫu từ 1 đến 2 mg (tương đương khoảng 4-5 hạt đơn khoáng pyrit) đưa vào cốc nhựa Teflon, tiếp theo cho thêm một lượng hỗn hợp Spike ^{87}Rb - ^{84}Sr và 0,3 ml 3,5 mol/l HNO₃, sau đó đưa vào tủ sấy ở nhiệt độ 120 °C trong thời gian 24h để làm tan hoàn toàn mẫu. Sau

khi mẫu được hoà tan hoàn toàn, sử dụng phương pháp tương tác anion với keo Spec-Sr và 3 mol/l HNO₃, tiến hành tách chiết thuần khiết hàm lượng Rb và Sr trong pyrit. Toàn bộ quy trình phân tích hoá Rb và Sr Blank là 5~6 pg [4] (Blank là môi trường trong phòng thí nghiệm chứa Rb, Sr và hàm lượng Rb, Sr có trong nước tinh khiết). Sr và Rb trong mẫu phân tích được đưa lên dây tóc W và Ta thông qua dụng cụ thí nghiệm pipet, tỷ số đồng vị được đo trên máy phổ kế độ chính xác cao IsoProbe-T do Đức sản xuất, các tham số của thiết bị có thể tham khảo trong [4, 16]. Cuối cùng là sử dụng phần mềm tính toán đồng vị Isoplot 2.06 để tính tuổi và xác định đường đẳng thời.



← Hình 1. Quan hệ giữa khoáng vật quặng molipdenit và đá vây quanh

- a) Molipdenit (Mo) phân bố xâm tán trong pegmatit,
- b) Molipdenit xuất hiện nhiều nơi tiếp xúc giữa các mạch thạch anh xuyên cắt granit biotit hạt nhỏ,
- c) Molipdenit và pyrite (Py) phân bố trong granit hạt nhỏ,
- d) Molipdenit xâm tán trong các đá sáng màu (leucosome) thành phần chủ yếu là feldspar và thạch anh (Q)

IV. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Thời gian tạo quặng và mối quan hệ với đá vây quanh

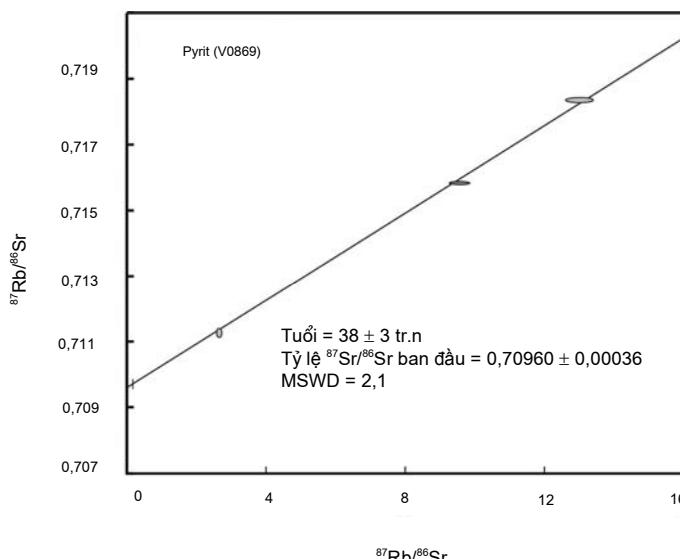
Tổng cộng bốn điểm phân tích theo kết quả ở bảng 1 và sử dụng phần mềm Isoplot 2.06 để tính toán và xử lý, kết quả cho thấy bốn điểm phân tích tạo thành một đường đẳng thời (hình 2). Từ kết quả trên có thể thấy tuổi thành tạo của khoáng hoá molipden Ô Quy Hồ khoảng 38 tr.n. Tuổi thành tạo này gần gũi với tuổi thành tạo granit hạt nhỏ và granit sáng màu dạng porphyr phức hệ Yê Yên Sun và các đá kiềm cao của đới Jinshajiang và granit Jinping phía tây nam Trung Quốc.

Cho tới thời điểm này có thể thấy các đá phức hệ Yê Yên Sun được phân chia thành hai loại chính: granit hạt nhỏ dạng aplit, granit sáng màu

(leucogranit) đôi chỗ có dạng porphyry. Các đá này có đặc điểm cao kiềm, kiềm kali-natri, giàu Rb, Sr, Ba, nghèo Nb, Ta, Hf, Zr [1] có tuổi thành tạo khoảng 38 tr.n được xác định bằng phương pháp LA-ICPMS U-Pb zircon [9] và một loại đá cao kiềm, giàu Rb, Zr, Nb, Ta và có tỷ lệ Ga/Al tương đối cao dao động từ 3,05 đến 5,70, gần gũi với granit kiểu A và có tuổi thành tạo 252-253 tr.n trên đới Phan Si Pang [10], rất gần gũi với granit kiểu A khu vực Emeishan Trung Quốc. Do đới Phan Si Pang rộng lớn, địa hình hiểm trở và lớp phủ dày cho nên tới thời điểm này vẫn chưa vạch được ranh giới chính xác giữa hai loại đá có tuổi và đặc điểm thạch địa khác nhau. Về cơ bản nên tách hai loại đá này thành hai phức hệ magma khác nhau do chúng không cùng nguồn gốc cũng như khác biệt rất lớn về thời gian thành tạo.

Bảng 1. Kết quả phân tích Rb-Sr đơn khoáng pyrit mẫu V0869

Số hiệu mẫu	Đối tượng phân tích	Điểm phân tích	Rb [ppm]	Sr [ppm]	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sai số (2σ)
V0869	Pyrit	1	0,037	0,041	2,58	0,71127	0,00011
	Pyrit	2	0,040	1,266	0,09	0,70972	0,00012
	Pyrit	3	1,437	0,437	9,52	0,71583	0,00004
	Pyrit	4	1,652	0,369	12,98	0,71835	0,00006



← Hình 1. Đường đẳng thời Rb-Sr khoáng vật pyrit trong mẫu V0869
(MSWD là giá trị trung bình trọng lượng)

Điều cần chú ý ở đây là khoáng hoá molipden tập trung chủ yếu ở các đá granit hạt nhỏ và granit sáng mầu đôi chỗ có dạng porphy trong diện phân bố của phức hệ Yê Yên Sun cấu thành nên dãy Phan Si Pang hùng vỹ ở Tây Bắc Việt Nam. Trần Tuấn Anh et al, (2002) gọi là các đá Tây Ô Quy Hồ. Các đá có tuổi 35 tr.n được xác định bằng phương pháp U-Pb titanit [24] và khoáng 38 tr.n xác định bằng phương pháp U-Pb zircon [9]. Như vậy trong sai số cho phép, có thể thấy tuổi thành tạo của khoáng hoá molipden Ô Quy Hồ rất gần gũi với tuổi thành tạo của các loại đá này.

Đới Ailaoshan - Sông Hồng (ASRR) được coi là ranh giới giữa hai mảng Ân Độ và Âu Á trong Kainozoi [8, 21]. Trong diện phân bố dọc theo đới này (phía tây nam Trung Quốc), tài liệu đã công bố cho thấy thời gian thành tạo của các đá kiềm cao chứa quặng tương đối rộng từ 55 đến 17 tr.n và có thể phân thành ba giai đoạn chính với mức tuổi bình quân : $52 \pm 2,8$ tr.n, $40 \pm 2,3$ tr.n và $33 \pm 3,3$ tr.n [13, 14]. Phía tây nam Trung Quốc xuất

hiện các mỏ Cu-Mo-Au porphyry lớn như Yulong, Xipanping, Machangqing. Thời gian tạo quặng của molipden Ô Quy Hồ trong phạm vi sai số cho phép tương ứng với thời gian thành tạo quặng của molipden Yulong $40,7 \pm 1,8$ tr.n được xác định bằng phương pháp Re-Os [13, 14]. Mặc dù bối cảnh địa động lực thành tạo các đá chứa quặng Cu-Mo-Au dọc đới Ailaoshan - Sông Hồng còn tồn tại nhiều quan điểm khác nhau : chúng được thành tạo sau va chạm của hai mảng, hay được thành tạo do kết quả vỏ đại dương Neo-Tethys hút chìm xuống dưới vỏ lục địa Âu Á trong Paleogene,... việc thành tạo những mỏ quặng có trữ lượng lớn như Yulong, Xipanping, Machangqing,... và quặng hoá Cu-Au-Mo Kainozoi Tây Bắc Việt Nam cho thấy quá trình ghép nối giữa hai mảng Ân Độ và Âu Á đóng vai trò quan trọng trong quá trình tạo khoáng thời kỳ Kainozoi. Như vậy tiềm năng các loại khoáng sản Cu-Au-Mo được thành tạo vào giai đoạn Kainozoi Tây Bắc Việt Nam có thể lớn hơn nhiều so với những dự báo trước đây.

Từ những nghiên cứu trên và kết hợp với các công trình nghiên cứu trước đây cho thấy móng kết tinh và các giai đoạn hoạt động magma Tây Bắc Việt Nam rất gần gũi với móng kết tinh và các giai đoạn hoạt động magma của craton Dương Tử, Trung Quốc [11, 12, 19]. Trong khuôn khổ của công trình nghiên cứu này chúng tôi không thảo luận cụ thể về nguồn gốc thành tạo của các đá đi cùng với quặng hoá molipdenit, kết quả nghiên cứu về chúng sẽ được trình bày ở một công trình khác.

2. Đặc trưng của Rb, Sr và tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong dung dịch tạo quặng

Kết quả phân tích hàm lượng Rb, Sr trong pyrit (*bảng 1*) cho thấy hàm lượng Rb (0,037 - 1,65 ppm) thấp hơn nhiều so với Rb trong đá vây quanh (Rb trung bình = 153,9 ppm) và hàm lượng Sr (0,041 - 1,267 ppm) rõ ràng thấp hơn rất nhiều so với Sr trong đá (Sr trung bình = 910,2 ppm), đồng thời tỷ lệ Rb/Sr cao hơn nhiều so với đá vây quanh (Rb và Sr là giá trị trung bình được tính từ bốn mẫu đá Tây Ô Quy Hồ trong nghiên cứu của Trần Tuấn Anh et al, 2002) và năm mẫu P.T.H 2009 (tài liệu chưa công bố). Kết quả thí nghiệm của Medford et al, (1983) cho thấy nồng độ Rb nhỏ hơn nhiều Sr trong thể rắn dung dịch cứng của các đá silicat [17]. Đồng thời, Nabelek (1987) sử dụng các nguyên tố vi lượng tính toán phương trình trao đổi vật chất giữa nước và đá cho thấy dung dịch từ đá vây quanh thoát ra mang theo hàm lượng Sr từ 0,12 % đến 1,65 % (trung bình 0,65 %) [12]. Ngoài ra, theo nghiên cứu của [2, 6, 7, 17] cho thấy tỷ số đồng vị ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), có ý nghĩa quan trọng trong việc xác định nguồn vật chất dung dịch tạo quặng từ đâu tới. Từ bảng 1 và hình 2, tỷ lệ ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) = 0,70960 trong pyrit rất khác biệt so với ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) của đá vây quanh (0,7288 - 0,7347) [5]. Điều đó cho thấy có thể một bộ phận của dung dịch tạo quặng được cung cấp từ đá vây quanh và nguồn vật chất tương đối phức tạp. Rất tiếc trong nghiên cứu này chúng tôi chưa có đủ số liệu đồng vị S, O và H để hiểu sâu hơn nữa về nguồn gốc của dung dịch tạo quặng.

KẾT LUẬN

Tuổi thành tạo của khoáng hoá molipden Ô Quy Hồ được xác định bằng phương pháp Rb-Sr trên khoáng vật quặng pyrit là khoáng 38 tr.n. Khoáng hoá molipden Ô Quy Hồ có quan hệ về không gian và thời gian với các thành tạo granit hạt nhỏ và granit sáng màu (leucogranit) dạng porphy. Nguồn cung cấp của dung dịch tạo quặng trong quá

trình thành tạo đới khoáng hoá Cu-Mo có thể được cung cấp một phần từ đá vây quanh. Đới khoáng hoá Cu-Mo Tây Bắc Việt Nam trong giai đoạn Kainozoi được thành tạo có thể liên quan tới kết quả va chạm của hai mảng lục địa Án Độ và Âu Á.

Lời cảm ơn : trong quá trình thực hiện thí nghiệm tác giả được sự giúp đỡ và chỉ bảo tận tình của Ts Li Xianghui, Phòng thí nghiệm đồng vị phóng xạ Viện Hàn lâm Khoa học Trung Quốc; công tác thực địa được sự giúp đỡ, hướng dẫn của GS Liu JunLai Đại học Địa chất Trung Quốc (Bắc Kinh) và cuộc thảo luận với GS Zhang Qi (Viện Hàn lâm Khoa học Trung Quốc). Trong quá trình hoàn thiện bài báo, nhận được những góp ý quý báu của PGS TSKH Trần Trọng Hoà. Tác giả xin chân thành cảm ơn những hợp tác và giúp đỡ quý báu đó. Công trình hoàn thành trên cơ sở đề tài mã số 40525007 của Hiệp hội Khoa học Trung Quốc và một phần dự án hợp tác với Viện Khoa học Địa chất Bắc Kinh Trung Quốc đề tài mã số 1212010611803.

TÀI LIỆU DẪN

[1] TRAN TUAN ANH, TRAN TRONG HOA, PHAM THI DUNG, 2002 : Granit of the Ye Yen Sun complex and their significance in tectonic interpretation of the early Cenozoic stage in west Bac Bo. Jour. of Geology, Series B, **19-20**, 43-53.

[2] K. BELL, C. D. ANGLIN and J. M. FRANKLIN, 1989 : Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematics of scheelites : Possible implications for the age and genesis of vein-hosted gold deposits. Geology, **17**, 500-504.

[3] F. J. CARRILLO ROSUA, S. MORALES RUANO and P. FENOLL HACH-ALI, 2003 : Iron sulphides at the epithermal gold-copper deposit of Palai-Islica (Almerisa, SE Spain). Mineral Mag, **67**, 5, 1059-1080.

[4] F. K. CHEN, Q. L. LI, C. F. LI et al, 2005 : Prospect of High Precision Mass Spectrometer in Isotope Geochemistry. Earth Sci-J China Univ Geosci, **30**, 1-7.

[5] NGUYỄN TRUNG CHÍ (chủ biên), 2004 : Báo cáo nghiên cứu thạch luận và sinh khoáng các thành tạo magma kiêm miền bắc Việt Nam. Lưu trữ Viện Khoa học Địa chất và khoáng sản Việt Nam.

[6] D. P. F. DARHYSHIRE, P. E. J. PITFIELD and S. D. G. CAMPBELL, 1996 : Late Archean and early Proterozoic gold-tungsten mineralization in the Zimbabwe Archean craton: Rb-Sr and Sm-Nd isotope constraints. Geology, **24**, 19-22.

- [7] G. FAURE, 1986 : Principles of isotope geology (2nd edition). John Wiley & Sons, New York.
- [8] T. M. HARRISON, P. COPLAND, W. S. F. KIDD and A. YIN, 1992 : Raising Tibet : Science, V.255, 1663-1670.
- [9] PHAM TRUNG HIEU et al, 2009 : Zircon U-Pb ages and Hf isotopic and geochemical characteristics of alkali granites in northwestern Vietnam. IAGR Annual Convention & 6th International Symposium on Gondwana to Asia, Hanoi Vietnam.
- [10] PHẠM TRUNG HIẾU và nnk, 2009 : Tuổi đồng vị U-Pb zircon trong granit phức hệ Yên Sun Tây bắc Việt Nam và ý nghĩa của nó. TcCKH về TD, T. 31, 1, 23-29.
- [11] PHAM TRUNG HIEU et al, 2009 : Zircon U-Pb ages and Hf isotopic composition of the Posen granite in northwestern Vietnam. Acta Petrologica Sinica, 25, 12, 3141-3142 (in Chinese with English abstract).
- [12] TRẦN TRỌNG HOÀ và nnk, 1999 : Các đá magma kiềm kali Tây Bắc Việt Nam : biểu hiện tách giãn nội mảng Paleogen muộn. Tạp chí Địa chất, A, 250, 7-14.
- [13] Z. Q. HOU, H W. MA, K. ZAW et al, 2003 : The Himalayan Yulong porphyry copper belt : product of large-scale strike-slip faulting in Eastern Tibet. Econ. Geol, 98, 125-145.
- [14] Z. Q. HOU et al, 2006 : Himalayan Cu-Mo-Au mineralization in the eastern Indo-Asian collision zone : constraints from Re-Os dating of molybdenite. Mineralium Deposita, 33-45.
- [15] LUU HỮU HÙNG (chủ biên), 1994 : Báo cáo tìm kiếm đánh giá molipdenit vùng Sa Pa-Sìn Cháy. Lưu trữ cục Địa chất. Hà Nội.
- [16] Q. L. LI et al, 2005 : Ultra-low procedural blank and the single-grain mica Rb-Sr isochron dating. Chin Sci Bull, 50, 24, 2861-2865.
- [17] G. A. MEDFORD, R. J. MAXWELL and R. L. ARMSTRONG, 1983 : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio measurements on sulfides, carbonates, and fluid inclusion from Pine Point, Northwest Territories, Canada : An $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio increase accompanying the mineralizing process. Economic Geology, 78, 1375-1378.
- [18] P. I. NABELEK, 1987 : General equations for modelling fluid/rock interaction using trace elements and isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1765-1769.
- [19] TRẦN NGỌC NAM, 2003 : Tuổi U-Pb zircon 750 triệu năm của phức hệ Posen và ý nghĩa kiến tạo. Tạp chí Địa chất, A, 274, 11-16.
- [20] D. RICKARD, 1997 : Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125. The rate equation. Geochim Cosmochim Acta, 61, 1, 115-134.
- [21] P. TAPPONNIER, G. PELTZER, G. ARMIJO and R. ARMIJO, 1986 : On the mechanics of the collision between India and Asia, in Coward, M.P., and Ries A. C eds., Collision tectonics: Geological Society [London] Special Publication, 19, 115-157.
- [22] J. H. YANG, X. H. ZHOU, 2000 : The Rb-Sr isochron of ore and pyrite sub-samples from Linglong gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China and their geological significance. Chin Sci Bull, 45, 2272-2277.
- [23] J. H. YANG, X. H. ZHOU, 2001 : Rb-Sr, Sm-Nd, and Pb isotope systematics of pyrite : Implications for the age and genesis of lode gold deposits. Geology, 29, 8, 711-714.
- [24] L. S. ZHANG, U. SCHÄRER, 1999 : Age and origin of magmatism along the Cenozoic Red river shear belt, China. Contrib. Mineral. Petrol, 134, 67-85.

SUMMARY

Age of molybdenite mineralization from the O Quy Ho deposit of Northwestern Vietnam and its geological significance

The pyrite Rb-Sr technique has been used to determine the timing of mineralization, the results showed that O Quy Hồ molybdenite mineralization of northwestern Vietnam was formed in Paleogene (~c.a 38 Ma). The molybdenite mineralization is contemporaneous to the formation of fine-grained porphyric granite and leucogranite of Ye Yen Sun complex. Combined with relevant isotope studies ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), the data indicate the source of the mineralization are complex and can be supplied from surrounded rock and the Mo deposits in the northwestern Vietnam were related to the India-Asia collision during the Eocene.

Ngày nhận bài : 15 - 12 - 2009

Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Hà Nội