

# ĐẶC ĐIỂM ĐỊA HÓA - KHOÁNG VẬT QUẶNG MANGAN VÙNG MỎ TỐC TÁT

ĐÀO DUY ANH

## I. MỞ ĐẦU

Nghiên cứu đặc điểm địa hóa - khoáng vật các thành tạo khoáng sản nói chung và thành tạo quặng mangan vùng mỏ Tốc Tát nói riêng là đóng góp cơ bản rất quan trọng làm tiền đề cho các nghiên cứu ứng dụng tiếp theo như lựa chọn phương pháp tuyển khoáng thích hợp để có thể thu được tinh quặng mangan đủ tiêu chuẩn chất lượng nguyên liệu cho các ngành công nghiệp luyện kim, hóa chất, sản xuất pin...

Quặng mangan Việt Nam phân bố chủ yếu ở các tỉnh Cao Bằng, Tuyên Quang, Nghệ An và Hà Tĩnh thuộc ba dạng nguồn gốc : trầm tích, nhiệt dịch và phong hóa [20]. Tổng trữ lượng đã khảo sát quặng mangan trên 10 triệu tấn, phân bố ở 34 mỏ và điểm quặng, trong đó mỏ mangan lớn nhất là mỏ Tốc Tát thuộc bồn mangan Hạ Lang, tỉnh Cao Bằng (hình 1). Trữ lượng của mỏ mangan Tốc Tát ước tính chiếm khoảng 30 % tổng trữ lượng quặng mangan của Việt Nam [15]. Mỏ này cũng thể hiện rõ nét nhất cấu trúc địa chất cũng như đặc điểm quặng hóa [19]. Theo số liệu của Bộ Công thương Việt Nam, năm 2007, có khoảng 25 ngàn tấn quặng mangan được khai thác ở mỏ Tốc Tát, chiếm hơn 40 % tổng sản lượng quặng mangan khai thác trong cả nước.

Mặc dù đặc điểm địa hóa - khoáng vật của thành tạo quặng mangan vùng mỏ Tốc Tát cũng đã được đề cập đến trong nhiều tài liệu nghiên cứu trước đây [2, 14, 16-18], nhưng thành phần hóa học đơn khoáng chưa được xác định chi tiết. Nghiên cứu này sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại để đưa ra công thức thực nghiệm của các khoáng vật trong vùng mỏ cũng như kiến trúc, cấu tạo quặng. Các kết quả của nghiên cứu này là cơ sở giúp cho việc lựa chọn phương pháp tuyển tách Mn ra khỏi các tạp chất đi kèm.

## II. KHÁI QUÁT VỀ ĐẶC ĐIỂM ĐỊA CHẤT

Mỏ mangan Tốc Tát thuộc địa phận hai xã Quang Trung và Tri Phương, huyện Trà Lĩnh, tỉnh Cao Bằng ; cách trung tâm thị xã Cao Bằng 55 km về phía đông bắc.

Tọa độ địa lý mỏ : vĩ độ bắc 22°48'56"-22°51'16", kinh độ đông : 106°23'30"-106°26'26".

Vùng mỏ Tốc Tát thuộc phần tây bắc của một nếp uốn lớn, kéo dài từ biên giới Việt - Trung tới tỉnh Cao Bằng. Có hai nếp uốn thứ sinh dạng bậc thang nổi bật trong vùng (một nếp lồi và một nếp lõm) từ tây bắc sang đông nam, hội tụ theo hướng tây bắc và mở rộng ra hướng đông nam. Mỏ mangan Tốc Tát thuộc vào phần cuối tây bắc của nếp lồi Tốc Tát - Bằng Ca, thuộc bồn trầm tích mangan Hạ Lang (hình 1). Khu vực Tốc Tát bị một đứt gãy kiến tạo lớn cắt dọc theo trục cấu trúc, phân chia vùng thành hai phần bắc và nam [2].

Trầm tích Hạ Lang bao gồm phần dưới là các trầm tích tuổi Devon và phần trên là các trầm tích carbonat [5]. Theo phân chia của I. Varensov [16-18], các thành tạo chứa mangan bồn Hạ Lang là thành tạo dolomit - đá vôi.

Vùng Tốc Tát được lấp đầy chủ yếu bởi các đá vôi thuộc hệ tầng Tốc Tát ( $D_3-C_1 tt$ ), bao gồm hai phụ hệ tầng, được mô tả chi tiết trong các văn liệu [6, 8, 13]. Phụ hệ tầng dưới ( $D_3-C_1 tt_1$ ) bao gồm đá vôi phân lớp dày, xám sáng ; đá vôi sọc dải sặc sỡ, xám đen, xám xanh ; đá vôi sọc dải phân lớp mỏng đến trung bình ; chứa các lớp mỏng mangan không có giá trị công nghiệp ; chứa hóa thạch răng nón (conodonts) ; dày 30-320 m. Phụ hệ tầng trên ( $D_3-C_1 tt_2$ ) bao gồm các đá vôi, đá vôi silic màu xám, xám sáng, xám đen, đá vôi phân dải, phân lớp mỏng đến dày ; chứa các lớp quặng mangan dày 0,15-3,0 m ; chứa hóa thạch tay cuộn (brachiopods), trùng lỗ (foraminifera) và răng nón ; dày 50-110 m. Tổng chiều

dây hệ tầng khoảng 80-330 m. Dựa vào các nghiên cứu về quan hệ địa tầng và hóa thạch, hệ tầng Tốc Tát được xác định tuổi Famen thuộc Devon muộn và Tournais thuộc Carbon sớm [13].

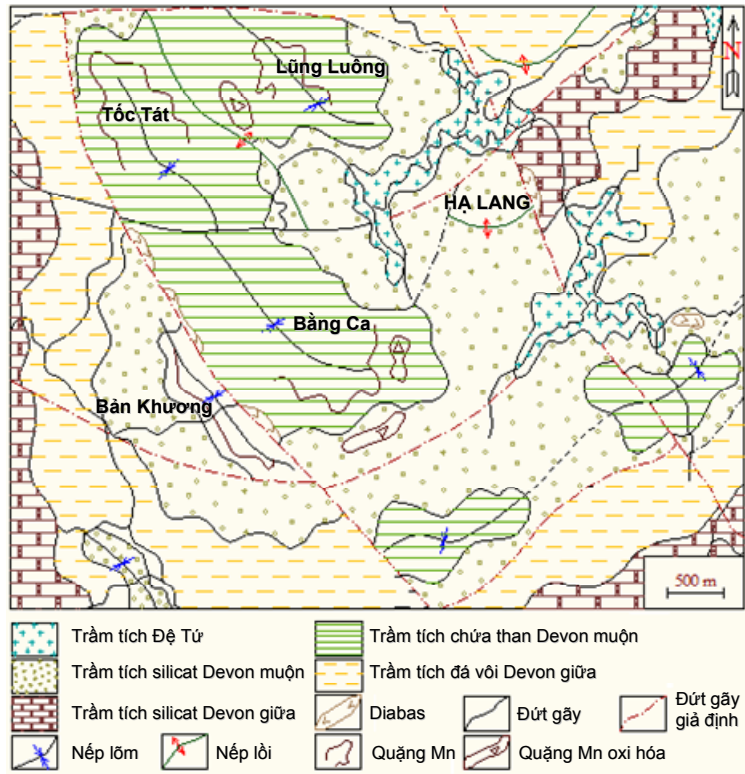
Như vậy, quặng hóa man-gan nguyên sinh của mỏ Tốc Tát có nguồn gốc trầm tích hóa học biển nông, thuộc hệ tầng Tốc Tát và có tuổi D<sub>3</sub>fm- C<sub>1</sub>t. Các lớp quặng mangan chủ yếu tập trung ở vùng rìa các nếp lồi hoặc các điểm nối giữa chúng (hình 1).

### III. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

Các mẫu nghiên cứu thu thập từ các vỉa quặng chứa mangan và quặng đã được khai thác tại mỏ Tốc Tát. Các mẫu quặng nguyên khai (mẫu chung) được nghiên cứu nhỏ để phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), vi dò điện tử (EMP), quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), cảm ứng quang phổ plasma (ICP-MS); các mẫu quặng chọn riêng được mài mẫu lát mỏng để phân tích bằng kính hiển vi điện tử (EMS), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và EMP tại Trường Đại học Tổng hợp Freiburg, CHLB Đức. Mẫu nguyên khai cũng được phân tích thành phần hóa học tại Đại học Tổng hợp British Columbia, Vancouver, Canada.

Phân tích XRD tiến hành trên máy Bruker AXS D8 Advance sử dụng bức xạ CuK $\alpha$ . Các thông số cài đặt cho phân tích bao gồm hiệu điện thế 40 kV, dòng điện 35 mA, bước nhảy 0,02 $^{\circ}$ 2 $\theta$ , thời gian ngưng 3 giây, phạm vi quét 5-60 $^{\circ}$ 2 $\theta$ . Nhằm định lượng thành phần khoáng vật, các biểu đồ nhiễu xạ tia X được phân tích bằng phần mềm GSAS của A.C. Larson & R.B. von Dreele [7].

Phân tích EMP sử dụng máy CAMECA SX100 bằng phương pháp phân tán sóng, từ kết quả này có thể tính công thức khoáng vật, trong đó apatit, bixbyit, hausmannit, hematit, hollandit, jacobsit, manganit, magnetit, pyrolusit và thạch anh được tính toán với số oxy hóa tương ứng là 26+, 6+, 8+, 6+, 32+, 8+, 3+, 8+, 4+ và 4+. Đối với phương pháp tính H<sub>2</sub>O cho hollandit, số OH được tính tương ứng với [Na



Hình 1. Sơ đồ địa chất bồn Mn Hạ Lang [20]

+ K + 2 × (Ca + Ba)], sau đó chuyển sang dạng H<sub>2</sub>O và chia cho nguyên tử khối để được số phần trăm H<sub>2</sub>O. Đối với H<sub>2</sub>O, số OH được tính bằng [3 × (Si + Al + Fe + Ba + Ca + Na + K)], sau đó tính tương tự như trên [12]. Một số công thức khoáng vật điển hình hoặc trung bình được thể hiện trong bảng 1.

Các nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) tiến hành trên hệ thống Zeiss LEO 1525 với thế gia tốc 5 kV.

Thành phần hóa học của quặng mangan Tốc Tát phân tích bằng hệ thống máy AAS Analytik Jena, Vario 6 bằng phương pháp Luft-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Flamme/50 mm/IS5 và bằng ICP 90A - Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nung chảy đối với mẫu rắn và ICP 80T - hydrogeochem multielement ICP-OSE đối với mẫu dung dịch.

### IV. ĐẶC ĐIỂM ĐỊA HÓA - KHOÁNG VẬT QUẶNG MANGAN

#### 1. Thành phần hóa học quặng nguyên khai

Trong nghiên cứu của Lê Thạc Xinh, thành phần hóa học trung bình của toàn mỏ như sau : Mn = 30 %,

Fe = 6,38 %, SiO<sub>2</sub> = 22,79 %, P = 0,22 % [19]. Nghiên cứu này đã phân tích thành phần hóa học của quặng nguyên khai như trong *bảng 2*. Nguyên tố Mn chiếm tới hơn 41 %, là nguyên tố phổ biến nhất; tiếp sau là Fe từ cả các khoáng vật của Fe, các khoáng vật chứa Mn và Fe và dạng thay thế đồng hình trong các khoáng vật của Mn. Ca, Ba, và K là

các nguyên tố kiềm chiếm hàm lượng cao trong thành phần quặng nguyên khai và cần loại bỏ trong quá trình chế biến Mn tinh khiết. Ca tồn tại trong khoáng vật calcit - là một khoáng vật mạch phổ biến trong quặng Tốc Tát, trong khi đó K và Ba tồn tại chủ yếu trong các khoáng vật hollandit - một khoáng vật quặng mangan phổ biến và feldspar.

*Bảng 1. Kết quả phân tích EMP điển hình và công thức khoáng vật mỏ mangan Tốc Tát*

Khoáng vật	Pyrolusit	Hollandit	Manganit	Jacobsit	Bixbyit	Hausmanit	Hematit	Magnetit	Goethit	Thạch anh	Calcit	Apatit	Feldspar
<i>Phân trăm khối lượng</i>													
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,30	0,33	<0,01	0,02	0,02	0,1	0,04	0,03	0,01	0,01	0,29	0,12
K <sub>2</sub> O	0,20	1,34	0,53	<0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,00	0,08	16,47
SiO <sub>2</sub>	0,20	0,19	0,16	0,09	0,31	0,56	3,76	2,62	3,18	98,36	0,12	0,31	63,78
TiO <sub>2</sub>	<0,01	0,05	0,00	0,04	0,03	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	0,94	0,41	0,02	0,38	0,02	0,51	0,21	2,32	<0,01	0,03	0,04	18,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	1,02	3,56	68,61	39,78	1,63	96,06	62,12	73,11	0,1	0,09	0,18	0,03
FeO	-	-	-	-	-	-	-	33,80	-	-	-	-	-
MnO <sub>2</sub>	96,92	77,76	-	-	-	-	-	-	-	0,83	0,17	1,82	0,87
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	87,14	-	56,11	67,02	1,04	0,80	7,00	-	-	-	-
MnO	-	5,29	-	31,59	-	31,50	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,05	0,13	0,24	0,29	0,1	0,09	0,13	0,03	0,23	<0,01	0,22	0,14	0,01
CaO	0,60	0,81	2,99	0,05	0,22	0,28	0,72	0,38	0,34	0,02	59,45	55,12	0,05
BaO	0,13	7,44	0,21	<0,01	0,16	0,02	0,01	0,16	<0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
SrO	0,06	0,57	0,35	0,08	-	-	-	0,02	0,12	-	0,01	-	<0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,43	0,14	0,09	<0,01	0,42	<0,01	<0,01	0,02	0,49	<0,01	0,03	42,72	0,05
H <sub>2</sub> O	-	-	4,17	-	-	-	-	0,00	10,12	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39,86	-	-
Tổng	99,9	98,8	100	101	97,6	101	102	100	97,0	99,4	100	101	99,9
<i>Số cation chuẩn theo số oxy hóa</i>													
Na <sup>+</sup>	0,002	0,076	0,010	<0,001	0,001	0,001	0,005	0,002	0,001	<0,001	0,000	0,048	<0,001
K <sup>+</sup>	0,004	0,225	0,011	<0,001	0,001	<0,001	0,001	0,000	<0,001	<0,001	0,000	0,009	0,983
Si <sup>4+</sup>	0,003	0,026	0,003	0,003	0,008	0,021	0,096	0,091	0,047	1,000	0,002	0,026	2,986
Ti <sup>4+</sup>	0,000	0,005	0,000	0,001	0,001	<0,001	<0,001	0,000	<0,001	<0,001	0,000	0,002	<0,001
Al <sup>3+</sup>	0,010	0,146	0,008	0,001	0,012	0,001	0,015	0,009	0,040	<0,001	0,001	0,004	1,02
Fe <sup>3+</sup>	0,007	0,102	0,042	1,964	0,817	0,046	1,838	1,771	0,815	0,001	0,003	0,011	0,001
Fe <sup>2+*</sup>	-	-	-	-	-	-	-	1,069	-	-	-	-	-
Mn <sup>4+</sup>	0,982	7,123	-	-	-	-	-	-	-	0,006	0,002	0,106	0,031
Mn <sup>3+*</sup>	-	-	0,945	-	1,166	1,913	0,02	0,021	0,079	-	-	-	-
Mn <sup>2+</sup>	-	0,597	-	1,018	-	1,001	-	-	-	-	-	-	-
Mg <sup>2+</sup>	0,004	0,026	0,006	0,016	0,004	0,005	0,005	0,002	0,005	<0,001	0,006	0,018	0,001
Ca <sup>2+</sup>	0,007	0,115	0,051	0,002	0,006	0,011	0,02	0,015	0,005	<0,001	1,079	5	0,003

*Bảng 2. Thành phần hóa học quặng Mn nguyên khai mỏ Tốc Tát*

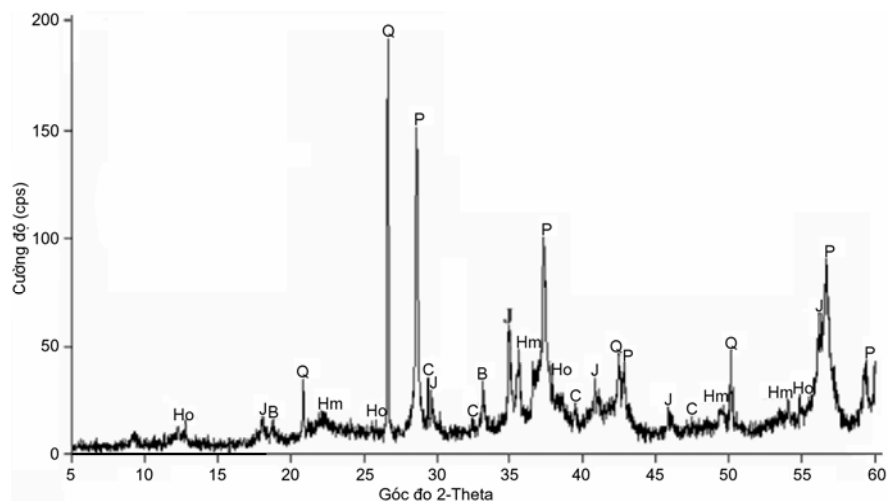
Thành phần	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Sr	Ti	Zn
Khối lượng (%)	0,6	0,9	1,27	0,02	0,01	0,03	10,48	0,44	0,11	41,46	0,1	0,21	0,04	0,03

## 2. Thành phần và đặc điểm khoáng vật

Thành phần khoáng vật mỏ Tốc Tát rất phong phú. Các khoáng vật phổ biến nhất bao gồm pyrolusit, manganit, và hollandit; ít phổ biến hơn là jacobsit, bixbyit, braunit và hausmannit. Bên cạnh đó, hematit và magnetit là các khoáng vật sắt xuất hiện với hàm lượng đáng kể. Các khoáng vật mạch đáng chú ý gồm thạch anh, calcit, feldspar và apatit. Hình 2 thể hiện

biểu đồ nhiễu xạ tia X mẫu quặng nguyên khai, cho thấy rất rõ sự có mặt của các khoáng vật pyrolusit, hollandit, jacobsit, bixbyit, hematit, thạch anh, calcit. Các khoáng vật khác do có sự trùng các đỉnh nhiễu xạ (manganit) hay hàm lượng nhỏ (hausmannit, braunit) nên không thể hiện rõ trên biểu đồ XRD.

Các khoáng vật quặng mangan thể hiện cả kiến trúc kết tinh từ dung dịch keo và từ dung dịch thật



Hình 2. Biểu đồ nhiễu xạ tia X quặng Mn nguyên khai mỏ Tốc Tát

Ghi chú : P - pyrolusit, Ho - hollandit, J - jacobsit, B - bixbyit, Hm - hematit, Q - thạch anh, C - calcit

(ảnh 1 và 2). Quặng kết tinh từ dung dịch keo bao gồm dạng phân tán và dạng hạt đậu, trong khi đó quặng kết tinh từ dung dịch thật có nhiều dạng kiến trúc khác nhau bao gồm các tinh thể tự hình, không tự hình có kích thước từ nhỏ đến lớn, cũng như các tinh thể hình kim.

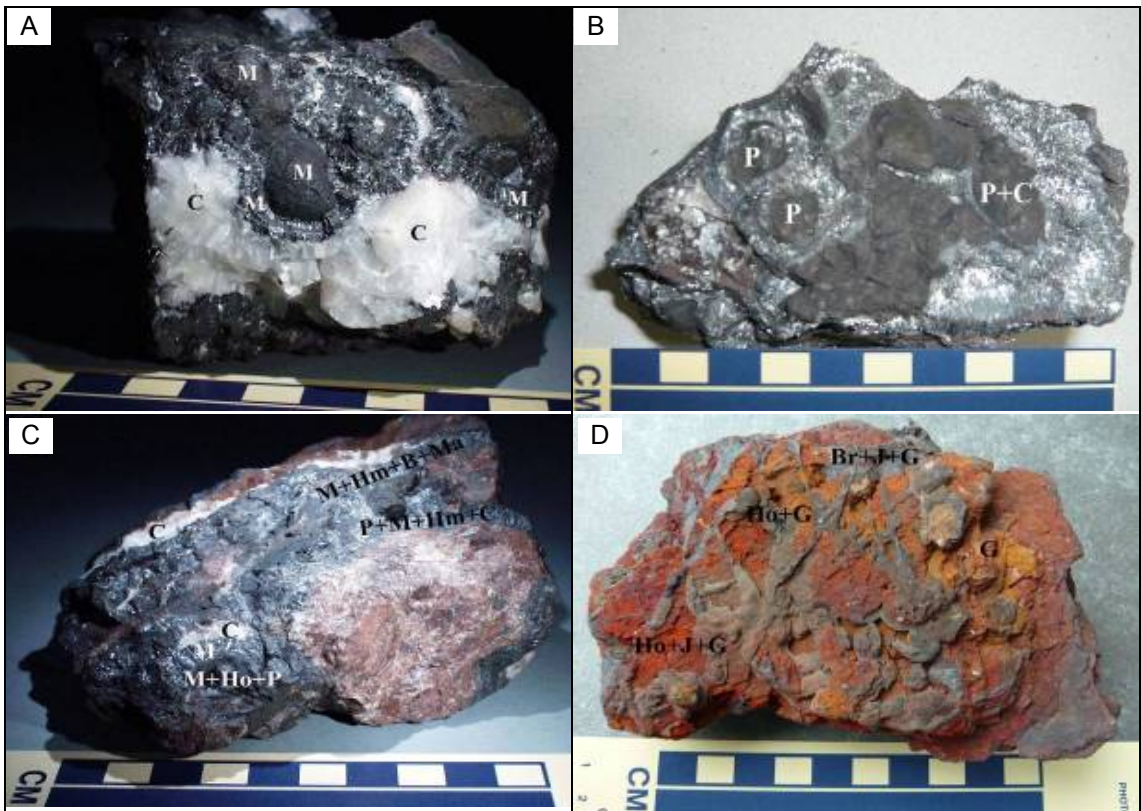
Các kết quả nghiên cứu khoáng vật học, đặc biệt là các số liệu phân tích EMP và các hình ảnh thu được chỉ ra các hoạt động kiến tạo xảy ra sau giai đoạn thành tạo quặng làm phức tạp cấu trúc quặng và đá gốc trong mỏ mangan Tốc Tát. Các cấu trúc cà nát, tập hợp, phân tán, biến đổi và mọc xen giữa các khoáng vật quặng cũng như giữa các khoáng vật quặng và khoáng vật mạch có thể quan sát được trong hầu hết các mẫu quặng. Cả ở quy mô lớn và rất nhỏ đều xuất hiện kiến trúc mọc xen giữa các khoáng vật mangan và khoáng vật mạch nên đây là một yếu tố rất quan trọng liên quan đến công nghệ tuyển khoáng đối với quặng mangan Tốc Tát.

### a) Pyrolusit [MnO<sub>2</sub>]

Pyrolusit là khoáng vật quặng mangan phổ biến trong mỏ Tốc Tát và thể hiện rất rõ trong các kết quả

phân tích (hình 2, bảng 1). Quan sát các mẫu quặng thô và các hình ảnh EMP, pyrolusit thể hiện cả kiến trúc keo và kiến trúc tinh thể (ảnh 1 và 2). Phân bố khoáng vật pyrolusit cũng đa dạng trong các mẫu khác nhau bao gồm các hạt "độc lập" kích thước lớn trong quặng cấu tạo đặc sít (ảnh 1B), hoặc trong các mạch nhỏ và hạt nhỏ, phân tán cùng các khoáng vật manganit, braunit, bixbyit, hematit, thạch anh, calcit và apatit trong các quặng mangan dạng mạch (ảnh 1C, ảnh 2A, B).

Pyrolusit mỏ Tốc Tát phổ biến dạng bó sợi, tinh thể hình kim, phân bố chằng chịt với calcit (ảnh 1B, ảnh 2D, F) và các tinh thể tương đối tự hình, thể hiện rất rõ cát khai đặc trưng, đi cùng hollandit (ảnh 2C, E). Các tập hợp hạt lớn của pyrolusit thường đi kèm với vi tinh thể dạng sợi của hollandit phân tán trong pyrolusit hoặc các khoáng vật mạch (ảnh 4D). Hình ảnh phân bố nguyên tố (ảnh 3) cũng chứng tỏ mối quan hệ này và chứng tỏ pyrolusit chứa không đáng kể Fe. Tuy nhiên, trong thành phần quặng mangan Tốc Tát, pyrolusit thường đi kèm hoặc chứa các hạt nhỏ các khoáng vật giàu sắt như bixbyit, jacobsit và hematit (ảnh 2A, B, E, F).



Ảnh 1. Quặng nguyên khai Mn mỏ Tốc Tát

GHI CHÚ : A - mẫu TocTat 2, B - mẫu TocTat 7, C - mẫu TocTat 4, D - mẫu TocTat 8. KÝ HIỆU : M - manganit, P - pyrolusit, C - calcit, Ho - hollandit, J - jacobisit, Br - braunit, Hm - hematit, G - goethit

Trong các oxit mangan, pyrolusit là dạng tồn tại với số oxy hóa của mangan cao nhất (4+). Dưới tác động của các quá trình địa chất, pyrolusit có thể bị biến đổi thành các khoáng vật mangan khác và ngược lại, các khoáng vật khác cũng có thể bị biến đổi tạo thành pyrolusit. J.H. Rask & P.R. Buseck [11] đã chỉ ra mối quan hệ hình thành giữa pyrolusit và manganit như sau : manganit (nguyên sinh) → pyrolusit (thứ sinh) → manganit (thứ sinh). Sự hình thành pyrolusit và làm giàu thứ sinh là một yếu tố thuận lợi cho việc thu được quặng với hàm lượng mangan cao.

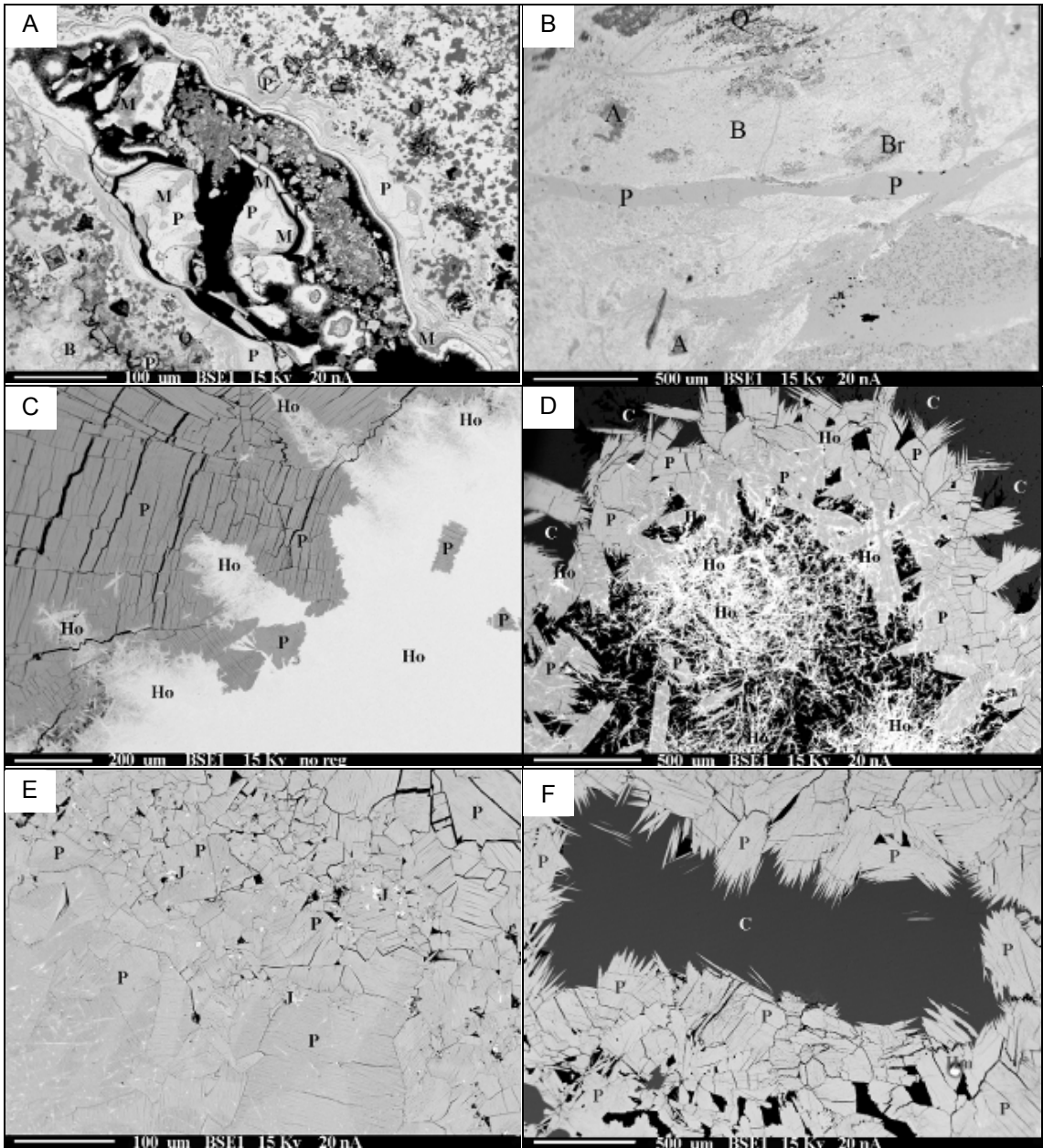
#### b) Hollandit $[BaMn_8O_{16} \cdot H_2O]$

Hollandit thuộc nhóm cryptomelan với công thức chung là  $A_xMn_8O_{16} \cdot H_2O$  ( $x < 2$ ) trong đó A là các ion thường là Ba, Cs, Rb và K ở vị trí khoang dạng ống trong cấu trúc tinh thể [10, 3]. Trong thành phần quặng mangan Tốc Tát, vị trí A bao gồm chủ yếu Ba và K. Trong nhiều tài liệu trước đây, quặng mangan Tốc Tát thường được mô tả chứa khoáng vật psilomelan [2, 4, 14], nhưng từ các kết quả

phân tích chi tiết dạng điểm trong nghiên cứu này, không tìm thấy khoáng vật có công thức của psilomelan  $[(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}]$ .

Hollandit Tốc Tát thường đi kèm với pyrolusit và manganit cũng như các khoáng vật mạch khác (ảnh 1C và ảnh 2C, D). Khoáng vật này thường có cấu tạo tập hợp tinh thể dạng tóc, thành tạo muện hơn so với pyrolusit và là khoáng vật biến đổi thứ sinh từ quá trình phong hóa, không chỉ lấp đầy các khe nứt của pyrolusit mà còn mọc xen bên trong các tinh thể pyrolusit, hoặc bao quanh các tinh thể pyrolusit tự hình (ảnh 2C, D). Hình ảnh phân bố nguyên tố (ảnh 3) cho thấy một ví dụ điển hình về quá trình biến đổi thứ sinh, trong đó pyrolusit bị phong hóa thành hollandit.

Kết quả phân tích EMP và hình ảnh phân bố nguyên tố chứng tỏ hollandit thường chứa một lượng nhỏ Fe, thay thế cho  $Mn^{2+}$  cũng như các nguyên tố kiềm như Ba và K (bảng 1, ảnh 3 và xem thêm [1]).

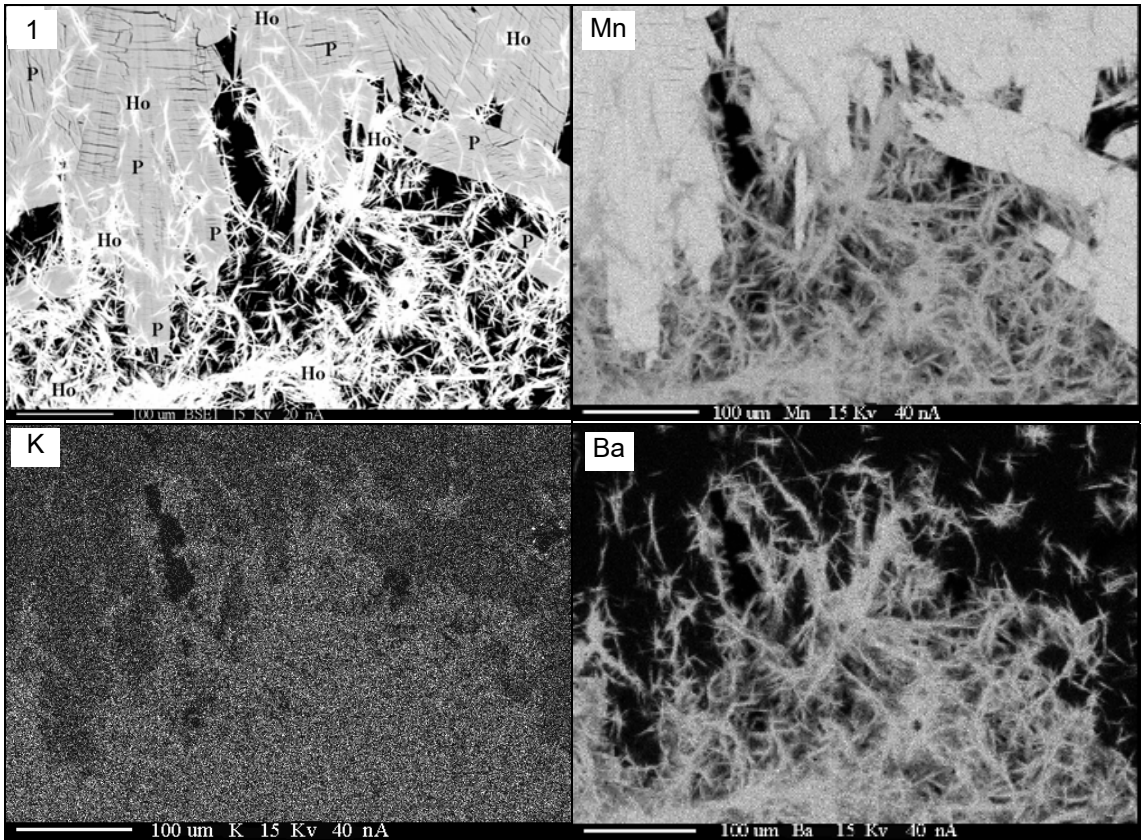


Ảnh 2. Quặng Mn Tốc Tắt dưới kính vi dò điện tử (EMP)

GHI CHÚ : A - mẫu P.1, B - mẫu N7.2, C - mẫu TocTat 5.3, D - mẫu TocTat 1.1, E - mẫu TocTat 3.B, F - mẫu TocTat 1.D. KÝ HIỆU : P - pyrolusit, M - manganit, B - bixbyit, Ho - hollandit, Hm - hematit, Br - braunit, J - jacobsit, A - apatit, C - calcit, Q - thạch anh

Trong quặng mangan phong hóa của mỏ Tốc Tắt, các khoáng vật thể hiện quá trình phong hóa không hoàn toàn, chẳng hạn hollandit đi cùng với goethit và birnessit - sản phẩm của quá trình phong hóa - cũng như khoáng vật nguyên sinh giàu sắt là jacobsit (ảnh 1D).

Dựa vào thành phần khối lượng sắt và  $H_2O$ , Nanbu & Tanida đã phân ra hai loại hollandit - loại chứa nước và loại khan (xem thêm [9]). Từ kết quả phân tích đối với quặng mangan mỏ Tốc Tắt, có thể thấy hollandit thuộc loại hollandit chứa nước với khoảng hơn 1 %  $H_2O$  và dưới 1 % sắt.



Ảnh 3. Phân bố nguyên tố trong quặng Mn bằng phân tích vi dò điện tử (EMP)

GHI CHÚ : 1 - mẫu TốcTát 1, **Mn** - ảnh phân bố mangan, **K** - ảnh phân bố kali, **Ba** - ảnh phân bố bari  
 KÝ HIỆU : **P** - pyrolusit, **Ho** - hollandit

### c) Manganit [MnOOH]

Kết quả phân tích EMP cho thấy manganit chiếm hàm lượng đáng kể trong thành phần quặng mangan Tốc Tát ; tuy nhiên các đỉnh nhiễu xạ X-ray của manganit không quan sát rõ vì hầu hết chúng đều trùng với các đỉnh nhiễu xạ của pyrolusit và hollandit. Manganit mỏ Tốc Tát thường tồn tại dưới dạng tập hợp hạt đặc sít, cấu tạo vỏ cùi (ảnh 1A). Bằng các nghiên cứu EMP và EMS, có thể quan sát rất rõ kiến trúc của manganit dưới dạng các tinh thể với thiết diện hình lăng trụ hoàn hảo (kích thước khoảng 0,01 - 1 mm) và dạng khung xương với kích thước nhỏ bên trong các khoáng vật khác [1].

Manganit thường đi kèm chặt chẽ với pyrolusit, lấp đầy các khe hở giữa pyrolusit hoặc pyrolusit với các khoáng vật khác (ảnh 2A) ; đi kèm với pyrolusit, bixbyit, jacobsit, hematit và calcit (ảnh 1A, C và 2A). Với số oxy hóa 3+, manganit có thể được hình thành bởi quá trình phong hóa, do đó trong các mẫu quặng phong hóa có thể xác định

được manganit hình thành ở không gian giữa các khoáng vật braunit và jacobsit và trong tập hợp với các khoáng vật pyrolusit và hollandit (ảnh 1C).

Theo kết quả phân tích EMP, thành phần hóa học của manganit được xác định và trình bày trong bảng 1. Một số điểm phân tích cho thấy sự có mặt của Fe, là nguyên tố thay thế đồng hình cho Mn, trong khi đó một số điểm phân tích khác cho thấy manganit có thành phần tương đối tinh khiết [1].

### d) Jacobsit [(Mn<sup>2+</sup>,Fe<sup>2+</sup>, Mg)(Mn<sup>3+</sup>,Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]

Cùng với các khoáng vật mangan nghèo sắt, quặng mangan Tốc Tát cũng chứa các khoáng vật mangan giàu sắt, trong đó có jacobsit. Thành phần hóa học jacobsit Tốc Tát được thể hiện trong bảng 1. Theo công thức lý thuyết, thay thế đồng hình cho Fe<sup>3+</sup> có thể là Mn<sup>3+</sup>, tuy nhiên trong jacobsit Tốc Tát, thành phần này không đáng kể. Ngược lại, các kết quả phân tích đối với mẫu quặng vùng mỏ Tốc Tát cho thấy Mg<sup>2+</sup> thường thay thế đồng hình cho

Mn<sup>2+</sup> (bảng 1 và [1]). Trong biểu đồ XRD (hình 2), sự có mặt của jacobisit cũng được thể hiện rất rõ.

Các hạt jacobisit thường có kích cỡ khá nhỏ. Trong quặng nguyên sinh, jacobisit thường tổ hợp với pyrolusit, magnetit và hematit và có cấu tạo dải. Đặc biệt, các hạt jacobisit dạng sao bất gặp phân tán trong các tinh thể pyrolusit tự hình (ảnh 2E). Hơn nữa, dựa vào kết quả phân tích EMP có thể thấy jacobisit mọc xen chặt chẽ với manganit khung xương, trong đó các hạt jacobisit phân bố xung quanh hạt manganit và giữa các khoáng vật này hoặc giữa các khoáng vật mạch [1]. Trong mẫu quặng phong hóa, khoáng vật này đi kèm với hollandit, birnessit và goethit (ảnh 1D).

#### *đ) Bixbyit [(Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]*

Bixbyit là một khoáng vật đặc trưng cho quá trình phong hóa giữa các khoáng vật mangan và khoáng vật sắt. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho bixbyit cũng quan sát thấy rất rõ trong biểu đồ XRD quặng Tốc Tát (hình 2). Bixbyit Tốc Tát chứa một lượng đáng kể Fe<sup>3+</sup> trong thành phần hóa học của chúng, trong một số trường hợp Fe<sup>3+</sup> có thể thay thế hơn 50 % Mn [1]. Các thành phần nguyên tố khác như K, Ba, Ca, Mg, Al cũng có mặt và có khi đạt tới vài phần trăm khối lượng trong các hạt nhỏ bixbyit (bảng 1 và [1]). Bixbyit thường kết tinh ở dạng hạt nhỏ, tổ hợp hoặc phân tán trong các khoáng vật mangan khác cũng như các khoáng vật mạch và không thể phân biệt với các khoáng vật mangan khác bằng mắt thường (ảnh 2A, B).

#### *e) Hausmannit [Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>]*

Hausmannit chiếm một lượng nhỏ trong thành phần quặng mangan mỏ Tốc Tát và không quan sát rõ sự có mặt trong biểu đồ XRD. Tuy nhiên, nhiều hạt nhỏ hausmannit được thấy bằng phân tích EMP (bảng 1 và [1]). Hausmannit phân bố chủ yếu trong các quặng dạng mạch nhỏ; trong một số trường hợp, có thể gặp kiến trúc tinh thể của hausmannit mọc xen với đá vôi quanh. Hausmannit cũng tồn tại dạng cấu trúc nhũ tương hoặc sao nhỏ trong pyrolusit. Các hạt hausmannit thường nhỏ và rất khó phân biệt ranh giới với các khoáng vật khác.

#### *f) Braunit [Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>3+</sup><sub>6</sub>SiO<sub>12</sub>]*

Khoáng vật braunit cũng không phổ biến trong quặng vùng mỏ Tốc Tát, do vậy mà các đỉnh nhiễu xạ không thể hiện rõ trong biểu đồ XRD của mẫu nguyên khai, nhưng thể hiện rõ trong biểu đồ XRD

của mẫu đã phân chia (ảnh 1D và [1]). Phân tích EMP tìm thấy các hạt nhỏ braunit đi cùng với pyrolusit và bixbyit (ảnh 2B).

Theo [2], braunit là khoáng vật nguyên sinh. Khoáng vật này xuất hiện với nhiều cấu trúc khác nhau ở mỏ Tốc Tát như dạng tập hợp, kiến trúc dải, tinh thể hoặc mạch ngang. Kích thước hạt khoáng vật braunit vào khoảng 0,002 - 0,3 mm. Do ảnh hưởng của các quá trình địa chất, braunit được thay thế bởi các khoáng vật thứ sinh khác, chẳng hạn như psilomelan và pyrolusit.

#### *g) Hematit [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], magnetit [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], goethit [FeOOH]*

Trong số các khoáng vật chứa Fe của mỏ Tốc Tát, hematit là khoáng vật phổ biến nhất. Sự có mặt của khoáng vật này thể hiện rất rõ trong biểu đồ XRD (hình 2) và phân tích EMP (bảng 1). Trong thành phần hóa học của hematit, thành phần oxit Mn thường còn lại khoảng 1 - 3 %. Theo [2], các tinh thể hematit đi cùng các khoáng vật mangan thường có dạng kim và phiến mỏng với kích thước 0,01 - 0,1 mm. Bằng phân tích EMP, nghiên cứu này không những tìm thấy các kiến trúc nói trên của hematit mà còn quan sát thấy kiến trúc dạng hạt của hematit (ảnh 2F).

Mặc dù không phổ biến như hematit, nhưng magnetit và goethit cũng thường tìm thấy trong các mẫu quặng Tốc Tát, đặc biệt trong các mẫu đã phân chia (ảnh 1C, D). Magnetit thường tổ hợp với hematit, jacobisit, bixbyit và pyrolusit và có kiến trúc hạt.

Goethit là khoáng vật thứ sinh, sản phẩm của quá trình phong hóa. Trong quặng Tốc Tát, goethit có kiến trúc keo, lấp đầy khoảng trống và khe nứt giữa các khoáng vật cũng như giữa ranh giới các khoáng vật với nhau.

#### *h) Thạch anh [SiO<sub>2</sub>], calcit [CaCO<sub>3</sub>], apatit [Ca<sub>5</sub>PO<sub>4</sub>], và feldspar [KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]*

Trong các khoáng vật mạch đi kèm trong quặng mangan vùng mỏ Tốc Tát, thạch anh và calcit là hai khoáng vật chiếm thành phần chủ yếu và thể hiện rõ sự có mặt trong biểu đồ XRD (hình 2); thứ yếu là apatit và feldspar. Trong hầu hết các mẫu quặng mangan, thạch anh và calcit thường đi kèm nhau. Các hạt nhỏ thạch anh thể hiện kiến trúc tái kết tinh. Giữa các tập hợp calcit, các hạt khoáng vật thạch anh cũng được tìm thấy. Apatit và feldspar cũng tồn tại ở dạng hạt nhỏ, rải rác trong các khoáng vật mangan cũng như các khoáng vật khác.



## KẾT LUẬN

Đặc điểm địa hóa - khoáng vật quặng mangan vùng mỏ Tốc Tát phản ánh sắc nét nguồn gốc trầm tích hóa học biển nông của mỏ và ảnh hưởng của các hoạt động địa chất xuất hiện sau quá trình hình thành quặng. Quá trình uốn nếp và đứt gãy làm phức tạp hóa cấu tạo các lớp chứa quặng ; quá trình phong hóa ở điều kiện khí hậu cận nhiệt đới ẩm làm giàu mangan cũng như hình thành các khoáng vật thứ sinh khác, do đó thành phần quặng Tốc Tát khá phức tạp.

Các khoáng vật mangan mỏ Tốc Tát bao gồm pyrolusit, hollandit, manganit, bixbyit, hausmannit, braunit và các khoáng vật mangan giàu sắt như jacobsonit ; các khoáng vật của sắt như hematit, magnetit, goethit ; các khoáng vật mạch bao gồm calcit, thạch anh và lượng nhỏ các khoáng vật apatit và feldspar. Sự mọc xen giữa các khoáng vật mangan với nhau cũng như giữa các khoáng vật mangan, các khoáng vật chứa sắt và các khoáng vật mạch rất phức tạp và ở cả cấp độ vi cấu trúc.

Dựa vào các đặc điểm nói trên của quặng mangan Tốc Tát, cần lựa chọn phương pháp tuyển khoáng hiệu quả để nâng cao chất lượng quặng. Chẳng hạn, để thu được hiệu suất cao trong quá trình tinh chế, quặng nguyên khai phải được nghiền nhỏ đến cỡ hạt mà các pha khoáng vật mangan có thể tách ra khỏi các khoáng vật mạch. Nghiên cứu này đề xuất phương pháp tốt nhất để sản xuất quặng mangan vùng Đông Bắc Việt Nam nhằm đạt sản phẩm mangan tinh khiết có chất lượng cao là phương pháp hóa học, bởi quặng mangan Tốc Tát chứa các khoáng vật có các tính chất vật lý tương tự nhau và cấu trúc quặng phức tạp.

## TÀI LIỆU DẪN

[1] ĐÀO DUY ANH, 2009 : Research of technology of manganese ore processing to produce high quality emd from Vietnam manganese ore. Dissertation - Albert-Ludwigs-University of Freiburg, Germany.

[2] ĐẶNG CA, 1972 : Thăm dò tỉ mỉ mỏ mangan Tốc Tát, Cao Bằng. Báo cáo lưu trữ Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam, M. 9.

[3] W.H. CHEARY, 1987 : A structural analysis of potassium, Rubidium and Caesium Substitution in Barium Hollandite. Acta Cryst. B43, 28-34.

[4] NGUYỄN QUANG CHÍNH, 2000 : Đánh giá quặng mangan vùng Trùng Khánh và Hạ Lang.

Báo cáo lưu trữ Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam, M. 24.

[5] A.E. DOVJIKOV, BÙI PHÚ MỸ, E.D. VASILEVSKAIA, A.I. JAMOIDA, G.V. IVANOV, E.P. IZOK, LÊ ĐÌNH HỮU, A.M. MAREITREV, NGUYỄN VĂN CHIẾN, NGUYỄN TRƯỜNG TRI, TRẦN ĐỨC LƯƠNG, PHẠM VĂN QUANG, PHẠM ĐÌNH LONG, 1967 : Kiến tạo miền Bắc Việt Nam. Tạp chí Địa chất, 74, 1-5.

[6] NGUYỄN ĐÓA, NGUYỄN ĐÌNH HỒNG, 1977 : Về vị trí và tuổi của tầng đá vôi chứa quặng mangan vùng đông bắc thị xã Cao Bằng. Tạp chí Sinh vật - Địa học, T. XV, 2, 57-61.

[7] A.C. LARSON & R.B. VON DREELE, 2004 : General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748.

[8] PHẠM ĐÌNH LONG (chủ biên), 2001 : Địa chất và khoáng sản tờ Chinh Sĩ - Long Tân, tỷ lệ 1:200,000 (F-48-XI & F-48-XVII). Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam.

[9] H. MIURA, 1986 : The crystal structure of Hollandite. Mineralogical journal, V. 13(3), 119-129.

[10] J. RALPH, I. CHAU, 1993-2009 : Mindat.org -the mineral and locality database. URL:<http://www.mindat.org/index.php> (truy cập ngày 01/5/2009).

[11] J.H. RASK, P.R. BUSECK, 1986 : Topotatic relations among pyrolusite, manganite and  $Mn_3O_8$ : A high resolution transmission electron microscopy investigation. American Mineralogist, V. 71, 805-814.

[12] B. SAINI-EIDUKAT, D. MAROZAS, R. BLAKE, N. ADAMSON, 1993 : Implications of rock mineralogy and texture on the feasibility of in situ leach mining of Mn-bearing iron formations of central Minnesota. USA. Applied Geochemistry, 8, 37-49.

[13] NGUYEN CONG THUAN, DO VAN THANH, NGUYEN VAN TU, NGUYEN VAN THUAT, 2004 : Features of manganese-bearing stratigraphic units in Trung Khanh area (Cao Bang province). Jour. Geology, Series B, 24, 77-85.

[14] NGUYỄN XUÂN TIÊU, 1972 : Tìm kiếm tỷ lệ 1:5000 khu nam mỏ mangan Tốc Tát, Cao Bằng. Báo cáo lưu trữ Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam, M. 7.

[15] TRẦN VĂN TRỊ (chủ biên), 2000 : Tài nguyên khoáng sản Việt Nam. Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam. 214 tr.

[16] I. VARENSOV, 1968 : Về những thành hệ chứa Mn chủ yếu nhất. Tạp chí Địa chất, **81-82**, 62-64.

[17] I. VARENSOV, 1969a : Về những thành hệ chứa Mn chủ yếu nhất (tiếp theo). Tạp chí Địa chất, **83-84**, 59-66.

[18] I. VARENSOV, 1969b : Về những thành hệ chứa Mn chủ yếu nhất (tiếp theo). Tạp chí Địa chất, **85-86**, 61-66.

[19] LÊ THẠCH XINH (chủ biên), 1988 : Địa chất và tài nguyên khoáng sản Việt Nam, tập 1. Tổng cục Mỏ - Địa chất.

[20] United Nations publication, 1990 : Atlas of mineral resources of the escape region. Vol. 6 - Vietnam. ISBN 92-1-119559-4.

## SUMMARY

### **Geochemical-mineralogical characteristics of manganese ores in the Toc Tat area**

Toc Tat manganese deposit is of neritic origin, the manganese ores were formed by sedimentary process and altered by later weathering process. Using many modern methods, this research presents in detail geochemical-mineralogical characteristics of manganese ores in the Toc Tat area. The manganese minerals include pyrolusite, hollandite and mangannite as the main minerals ; and jacobsite, bixbyite, hausmannite and braunite as the minor minerals. Besides, the gangue minerals include hematite, magnetite, goethite, quartz, calcite, apatite and feldspar. They were intergrown at even micro scale and formed complex mineral assemblages.

*Ngày nhận bài : 8-3-2010*

*Viện Khoa học Vật liệu*