

ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP HIỂN VI ĐIỆN TỬ QUÉT (SEM) VÀ PHÂN TÍCH HIỂN VI ĐẦU DÒ ĐIỆN TỬ (EPMA) ĐỂ XÁC ĐỊNH CÁC GIAI ĐOẠN NHIỆT DỊCH VÀ SỰ DI CHUYỂN CỦA NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM GHI NHẬN TRONG KHOÁNG VẬT ALLANITE MỎ SIN QUYỀN, LÀO CAI

Ngô Xuân Đắc¹, Quách Đức Tín², Khương Thế Hùng¹, Phạm Đức Sinh²

¹Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 Phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

Email: ngoxuandac@humg.edu.vn

²Viện Khoa học Địa chất Khoáng sản, 67 Chiến Thắng, Văn Quán, Hà Đông, Hà Nội

TÓM TẮT

Một số khoáng vật phụ thường chứa hàm lượng nguyên tố đất hiếm tương đối cao (La, Ce, Na, Ta, Nb,...), các công trình nghiên cứu chỉ ra rằng những khoáng vật này rất dễ bị biến đổi trong quá trình nhiệt dịch đồng thời hình thành nên một tổ hợp khoáng vật mới chứa nguyên tố hiếm. Do vậy, các khoáng vật chứa nguyên tố hiếm là đối tượng thích hợp trong việc nghiên cứu các quá trình biến đổi nhiệt dịch qua đó ta có thể phân chia ra các giai đoạn tạo khoáng. Allanite là khoáng vật phụ chứa nguyên tố hiếm trong đới phổ biến trong mỏ Sin Quyền, đồng thời dưới tác dụng của dung dịch nhiệt dịch giai đoạn sau khoáng vật này cũng rất dễ bị biến đổi. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng tổ hợp phương pháp nghiên cứu thạch học lát mỏng kết hợp với phương pháp phân tích hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích X-ray theo đường, theo diện, nguyên tố chính, nguyên tố vết bằng phương pháp phân tích hiển vi đầu dò điện tử (EPMA) áp dụng cho khoáng vật allanite. Kết quả nghiên cứu đã chứng minh rằng nguyên tố đất hiếm có thể bị biến đổi thông qua cơ chế hòa tan và di chuyển trong hai giai đoạn của quá trình nhiệt dịch.

Từ khóa: SEM, EPMA, Allanite, Sin Quyền.

1. MỞ ĐẦU

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là một trong những công cụ hữu ích nhất hiện nay để nghiên cứu và phân tích đặc điểm cấu trúc vi mô của khoáng vật với kích thước nhỏ đến nanomet [2]. Trong nghiên cứu chuyên sâu về địa chất khoáng sản, đặc biệt là địa hóa khoáng vật sử dụng phương pháp SEM là một trong những phương pháp không thể thiếu. Một số phương pháp xác định khoáng vật truyền thống như phương pháp nghiên cứu thạch học lát mỏng sử dụng ánh sáng xuyên qua rất khó để quan sát cấu trúc khoáng vật và phân biệt được rõ tính phân đới của chúng. Trong nghiên cứu nguồn gốc, điều kiện thành tạo của mỏ khoáng thì nghiên cứu tính phân đới của khoáng vật và các quá trình biến đổi nhiệt dịch có ý nghĩa rất quan trọng trong việc phân chia các giai đoạn tạo quặng [5]. Trong quá trình biến đổi nhiệt dịch các nguyên tố thường có sự thay đổi về hàm lượng, nghiên cứu sự biến thiên của các nguyên tố trong mỗi đới của khoáng vật có thể tìm ra quy luật thay thế biến đổi giữa chúng, từ đó suy ra được cơ chế thành tạo, môi trường thành tạo của quá trình nhiệt dịch, giúp cho việc luận giải nguồn gốc mỏ khoáng. Ngoài ra, sử dụng phân tích SEM còn có thể xác định định tính hàm lượng các nguyên tố qua đó hỗ trợ cho việc xác định công thức khoáng vật và nhận biết khoáng vật. Phương pháp phân tích SEM cùng với phân tích thạch học là hai phương pháp nghiên cứu bổ sung cho nhau rất hữu hiệu, bởi mỗi phương pháp có những

ưu và nhược điểm khác nhau. Trong nghiên cứu thạch học lát mỏng đôi khi gặp những khoáng vật quá nhỏ hoặc mang những đặc điểm rất khó để xác định chính xác tên khoáng vật, trong trường hợp như vậy thì phân tích SEM là phương pháp rất hữu ích, bởi vì thông qua xác định định tính hàm lượng các nguyên tố có thể kiểm tra và xác định được khoáng vật đó. Ngoài ra, phương pháp phân tích SEM còn hỗ trợ trong việc sử dụng các phương pháp phân tích khác như định tuổi khoáng vật bằng phương pháp LA-ICPMS (Laser ablation inductively coupled plasma mass). Dựa vào cấu trúc khoáng vật quan sát được bằng hình ảnh của phân tích SEM có thể chọn được các vị trí bắn điểm thích hợp đảm bảo không bị nứt vỡ, không có bao thể và không có các tạp chất ngoại lai gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích tuổi.

Ưu điểm chính của phương pháp SEM là xác định cấu trúc khoáng vật, tính phân đới của khoáng vật để phân chia các giai đoạn biến đổi nhiệt dịch. Trong khi đó, phương pháp phân tích hiển vi đầu dò điện tử (Electron probe X-ray microanalysis: EPMA) có thể hỗ trợ cho phương pháp SEM trong việc xác định chính xác định lượng hàm lượng các nguyên tố. Ngoài ra, sử dụng phương pháp EPMA có thể xác định được sự biến đổi về hàm lượng của các nguyên tố theo từng đường và từng vùng trên bề mặt khoáng vật. Đây là phương pháp phân tích rất hữu hiệu trong nghiên cứu địa hóa khoáng vật nhằm luận giải các quá trình biến đổi nhiệt dịch liên quan đến quặng hóa. Sự biến thiên về hàm lượng các nguyên tố là yếu tố quan trọng cho việc luận giải môi trường thành tạo và bản chất của nguồn dung dịch nhiệt dịch tạo quặng. Mỗi giai đoạn tạo quặng được đặc trưng bởi một tổ hợp các nguyên tố trong mỗi khoáng vật, do vậy việc xác định chính xác sự biến thiên về hàm lượng các nguyên tố trong mỗi đới của khoáng vật giúp cho việc phân chia các giai đoạn tạo quặng. Trong mỏ Sin Quyền allanite là khoáng vật chứa nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ rất phổ biến và phát triển rộng khắp trong các giai đoạn tạo quặng. Ngoài ra, khoáng vật allanite trong khu mỏ thường có kích thước hạt rất lớn, dưới kính hiển vi phân tích thạch học và SEM thể hiện rất rõ cấu trúc phân đới trong khoáng vật này. Do vậy, allanite là khoáng vật lý tưởng để áp dụng phương pháp SEM và EPMA để nghiên cứu các giai đoạn tạo quặng nhiệt dịch cũng như quá trình biến đổi hàm lượng các nguyên tố được thể hiện trong các đới khác nhau của khoáng vật allanite.

2. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đất hiếm là một loại khoáng sản đặc biệt, có vai trò quan trọng và là vật liệu chiến lược đối với sự phát triển của các ngành kỹ thuật mũi nhọn, công nghệ cao ở mỗi quốc gia như: Điện, điện tử, quang học, laser, vật liệu siêu dẫn, chất phát quang. Chính vì vậy hiện nay nhiều nước coi đất hiếm là nguyên tố của tương lai. Trong nghiên cứu địa chất các mỏ khoáng việc nghiên cứu các giai đoạn tạo quặng đất hiếm có ý nghĩa đặc biệt quan trọng phục vụ cho công tác tìm kiếm thăm dò quặng đạt hiệu quả cao. Mỏ Sin Quyền thuộc tỉnh Lào Cai, Việt nam được biết đến là một trong những mỏ không chỉ có trữ lượng quặng Fe-Cu-Au tương đối lớn mà còn rất phong phú về tài nguyên đất hiếm nhóm nhẹ La, Ce, Nd (LREE), tuy nhiên ở thời điểm hiện tại vẫn chưa thể khai thác tận thu nguồn tài nguyên này [3, 4, 5]. Mỏ Sin Quyền là mỏ tương đối đặc biệt và có đặc trưng riêng so với những mỏ đất hiếm nhóm nhẹ khác bởi vì hàm lượng nguyên tố đất hiếm chủ yếu tập trung trong khoáng vật allanite. Đối tượng nghiên cứu là khoáng vật chứa nguyên tố đất hiếm, cụ thể trong bài báo tác giả áp dụng phương pháp phân tích SEM và EPMA cho khoáng vật allanite để phân chia các giai đoạn nhiệt dịch liên quan đến quặng hóa. Để đảm bảo tính chất xác của phương pháp nghiên cứu và kết quả phân tích, mẫu chứa khoáng vật quặng đất hiếm allanite sử dụng phân tích SEM và EPMA được lấy từ lỗ khoan thăm dò ở độ sâu 374.5m với kích thước mẫu được thể hiện ở hình 1, do vậy mẫu đảm bảo vẫn còn tươi chưa bị biến đổi phong hóa.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phân tích thạch học

Mẫu được nghiên cứu bằng phương pháp thạch học lát mỏng dưới kính hiển vi thấu quang để xác định đặc điểm khoáng vật, mối quan hệ giữa các khoáng vật, sự phân bố và hình dạng, kích thước của chúng. Chi tiết cách nhận biết và mối quan hệ của khoáng vật allanite được mô tả theo tài liệu [4]. Ngoài ra, phân tích thạch học còn xác định các quá trình biến đổi nhiệt dịch trước tạo quặng, đồng tạo quặng và sau tạo quặng từ đó phân chia các giai đoạn tạo quặng. Phân tích thạch học còn là tiền đề định hướng cho một loạt hệ các phương pháp nghiên cứu về sau như SEM, EPMA, phương pháp định tuổi, địa hóa đồng vị và bao thể.

2.2.2. Phân tích SEM

Phân tích SEM nhằm mục đích xác định rõ cấu trúc của khoáng vật với độ phóng đại lớn và quan sát rõ được tính phân đới của khoáng vật. Ngoài ra, phân tích SEM còn cho ta xác định định tính hàm lượng các khoáng vật qua đó có thể hỗ trợ phương pháp phân tích thạch học trong việc xác định một số khoáng vật khó phân biệt bằng mắt thường dưới kính hiển vi thấu quang. Mẫu phân tích SEM được mài bóng thành mẫu lát mỏng nhưng dày hơn mẫu lát mỏng thạch học. Trước khi phân tích SEM mẫu được phủ bởi một lớp cacbon lên trên bề mặt. Các ảnh phân tích điện tử tán xạ ngược (BSE) của khoáng vật thu được bởi kính hiển vi điện tử quét FEI Quanta200 có trang bị hệ thống đo phổ phân tán năng lượng hoạt động ở 20 kV, 20 nA. Các hình ảnh BSE được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc, tính phân đới, hình dạng và quá trình biến đổi của khoáng vật allanite, các mẫu được phân tích tại phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia của trường Đại học Địa chất Trung Quốc, Vũ Hán.

2.2.3. Phân tích EPMA

Các nguyên tố chính của allanite được phân tích bằng phương pháp EPMA, sử dụng máy đầu dò JAX 8230 tại trung tâm nghiên cứu và phân tích vật liệu, trường Đại học Công nghệ Vũ Hán. Máy hoạt động với điện áp 25 kV, sử dụng đầu dò 50 nA, đường kính bán chùm tia là 5 μm và thời gian đếm đối với tất cả các nguyên tố là 20s. Phân tích đầu dò hiển vi điện tử nghiên cứu các nguyên tố đất hiếm (REE) được thực hiện bằng cách sử dụng các chùm tia X với độ nhiễu không đáng kể được mô tả theo Scherrer và nmk (2000) [5]. Các phổ vạch, thời gian của đỉnh, thời gian nền và các khoáng vật chuẩn được sử dụng cho phân tích đo phổ phân tán bước sóng (Wavelength Dispersive Spectrometer: WDS) như sau: Si ($K\alpha$, 30s, 15s, albite), Ti ($K\alpha$, 30s, 15s, rutile), Al ($K\alpha$, 30s, 15s, albite), Fe ($K\alpha$, 30s, 15s, olivin), Mn ($K\alpha$, 30s, 15s, rhodonite), Mg ($K\alpha$, 30s, 15s, olivin), Ca ($K\alpha$, 30s, 15s, rhodonite), P ($K\alpha$, 30s, 15s, LaPO_4), La ($L\alpha$, 60s, 30s, LaPO_4), Ce ($L\alpha$, 60s, 30s, CePO_4), Pr ($L\beta$, 60s, 30s, PrPO_4), Nd ($L\beta$, 60s, 30s, NdPO_4), và Th ($M\alpha$, 60s, 30s, monazite).

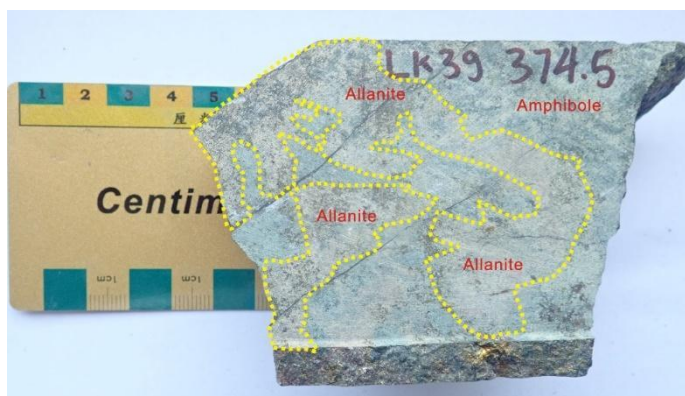
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu

3.1.1. Phân tích thạch học

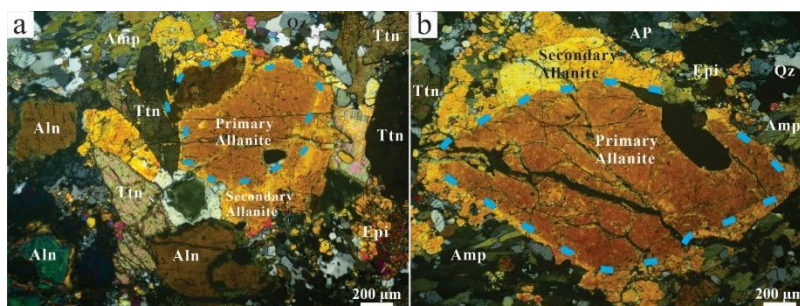
Kết quả phân tích thạch học cho thấy mẫu phân tích bao gồm chủ yếu các khoáng vật sau: amphibole (30%), allanite (25%), titanite (20%), epidote (7%), fluorapatite (5%), biotite (5%), plagioclase (3%). Các khoáng vật chứa nguyên tố đất hiếm trong mỏ Sin Quyền chủ yếu bao gồm: allanite, titanit, monazite, fluorapatite. Tuy nhiên, khoáng vật allanite chiếm hàm lượng cao hơn cả, có những mẫu quặng allanite chiếm đến 30% tổng hàm lượng các khoáng vật trong mẫu (hình 1).

Allanite phân bố rộng và có mặt trong hầu hết các thân quặng với hàm lượng và kích thước khác nhau. Qua phân tích thạch học lát mỏng thấy rằng allanite thường tồn tại ở dạng các hạt tha hình, nửa tự hình và tự hình với kích thước tương đối lớn từ 0,5 đến 2mm. Chúng thường cùng với amphibol, titanit tạo thành tổ hợp cộng sinh khoáng vật trong giai đoạn đầu của quá trình thành tạo quặng đất hiếm ở mỏ Sin Quyền. Dưới kính hiển vi quan sát thấy các hạt allanite với kích thước lớn bị đập vỡ và bị biến đổi mạnh bởi quá trình nhiệt dịch trong giai đoạn sau tạo nên tính phân đới trên bề mặt khoáng vật (hình 2 a,b). Epidot thường hình thành ở ven rìa hoặc trong các khe nứt của hạt allanite cho thấy chúng được hình thành trong giai đoạn sau của quá trình nhiệt dịch.



Hình 1. Mẫu phân tích SEM và EMPA

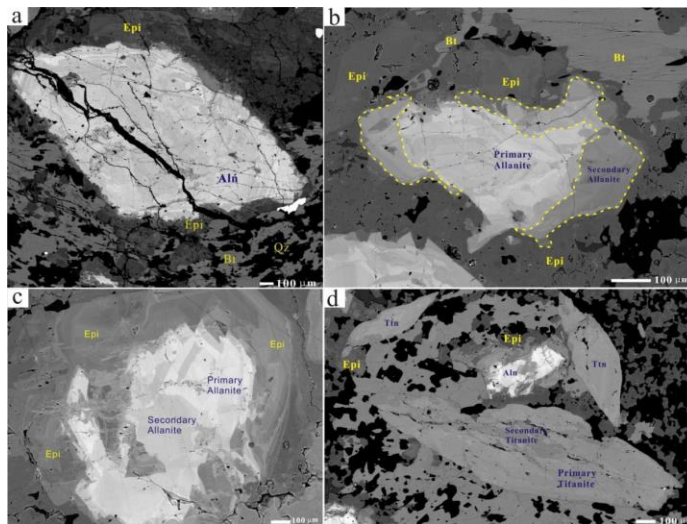
3.1.2. Phân tích SEM



Hình 2. (a) Tổ hợp khoáng vật chính trong tập mẫu bao gồm: allanite, amphibole và titanit. Allanite và titanit cùng với amphibol tạo thành tổ hợp cộng sinh khoáng vật hình thành trong giai đoạn đầu tạo quặng đất hiếm. (b) Hạt allanite kích thước lớn khá tự hình bị biến đổi mạnh bởi quá trình nhiệt dịch giai đoạn sau hình thành allanite thứ sinh thay thế cho allanite nguyên sinh. Đối biến đổi thường phát triển ven rìa khoáng vật hoặc theo các vi khe nứt của hạt allanite nguyên sinh. Ký hiệu khoáng vật: Aln-allanite, Ttn-titanit, Amp-amphibol, Epi-epidot, Bt-biotit, Qz-quartz.

Kết quả phân tích SEM thu được các ảnh điện tử phân tán ngược (BSE) của khoáng vật allanite qua đó quan sát rõ được cấu trúc bên trong tương đối phức tạp chủ yếu do bị ảnh hưởng bởi quá trình biến đổi nhiệt dịch trong giai đoạn sau tác động lên khoáng vật allanite (hình 3). Ảnh BSE của khoáng vật allanite cho thấy chúng thường được chia thành 2 vùng chính đặc trưng bởi mức độ sáng tối khác nhau (hình 3b, c). Vùng sáng thường có tính đồng nhất và chủ yếu phân bố ở phần trung tâm của hạt allanite. Một số vùng sáng thể hiện tính phân đới nhẹ không rõ ràng và ranh rới tương đối phẳng đặc trưng này cho thấy allanite được hình thành kết tinh trong quá trình nhiệt dịch, không phải trong quá trình magma. Trong khi đó ở vùng tối thường phát triển ở ven rìa của hạt

allanite với kích thước hình dạng khác nhau đồng thời quan sát rõ ranh rới với vùng sáng ở phần trung tâm của hạt allanite. Ngoài ra quan sát thấy một vài hạt allanite bị biến đổi mạnh mẽ trên bề mặt khoáng vật không chỉ xuất hiện các vùng tối mà còn xuất hiện các vi mạch màu tối sẫm với hình dạng bất quy tắc và kích thước khác nhau chồng lên thay thế gần như hoàn toàn cho vùng sáng trong nhân khoáng vật allanite. Các vùng tối của khoáng vật allanite thường phân bố ở ven rìa với ranh rới không đều, mức độ sáng tối không theo quy luật nhất định chúng thường có dạng loang lổ cho thấy chúng được hình thành trong giai đoạn sau của quá trình nhiệt dịch (hình 3c).



Hình 3. (a) Ảnh phân tích SEM thể hiện rõ hạt allanite nguyên sinh bị đập vỡ nứt nẻ mạnh đồng thời dọc theo hệ thống vi khe nứt trên bề mặt khoáng vật bị biến đổi mạnh mẽ cho thấy hạt allanite bị các quá trình địa chất giai đoạn sau tác động. Phần phía ngoài thể hiện kiến trúc tái kết tinh của epidot ở trạng thái cân bằng cùng với thạch anh hạt mịn và biotit. (b) Ảnh phân tích SEM hạt khoáng vật allanite lộ rõ cấu trúc phân đới điển hình, phần trung tâm hạt có màu trắng xám đặc trưng bởi quá trình kết tinh của khoáng vật allanite trong giai đoạn đầu của quá trình nhiệt dịch, phần rìa hạt có màu xám đặc trưng bởi sự phát triển của allanite thứ sinh. (c) Hạt allanite thể hiện rõ cấu trúc phân đới bất quy tắc, các đới phát triển xen kẽ nhau tương đối phức tạp, với sự hình thành allanite thứ sinh và epidot phát triển ở phần ven rìa và thay thế dần cho allanite nguyên sinh. (d) Allanite hình thành cộng sinh với titanit và thường tạo thành tập hợp hạt lớn trong giai đoạn tạo quặng đất hiếm. Ký hiệu: Aln-allanite, Ttn-titanit, Epi-epidot, Bt-biotit, Qz-quartz.

3.1.3. Kết quả phân tích nguyên tố chính của allanite

Kết quả phân tích bằng phương pháp EPMA trên cùng một hạt allanite được thể hiện ở bảng 1,2. Trong đó mười tám điểm phân tích hàm lượng các oxit chính ở bảng 1 được phân tích trong vùng phân đới nguyên sinh và mười bốn điểm phân tích ở bảng 2 được phân tích trong vùng phân đới biến đổi thứ sinh của khoáng vật allanite. Kết quả cho thấy thành phần của các oxit của allanite nguyên sinh dao động trong phạm vi tương đối lớn: SiO₂: 33,42-37,93 wt.%; FeO: 10,35-15,94 wt.%; CaO: 16,15-23,59 wt.%; Al₂O₃: 16,29-22,89 wt.%; La₂O₃: 0,33-5,73 wt.%; Ce₂O₃: 0,39-7,87 wt.%. So sánh kết quả phân tích hàm lượng các oxit của allanite nguyên sinh và allanite thứ sinh cho thấy sự khác biệt lớn về thành phần hóa học: hàm lượng các oxit chính của allanite nguyên sinh lần lượt như sau: La₂O₃, Ce₂O₃, FeO (4,63-5,73 wt.%, 6,43-7,87 wt.%, 12,68-15,94 wt.%) cao hơn hàm lượng của allanite thứ sinh La₂O₃, Ce₂O₃, FeO (0,33-3,43 wt.%, 0,39-5,24 wt.%, 10,35-14,74 wt.%. Ngược lại hàm lượng của allanite nguyên sinh SiO₂, Al₂O₃ và CaO (33,42–34,66 wt.%, 16,29–17,9 wt.%, 16,15–17,36 wt.%) thấp hơn so với allanite thứ sinh với hàm lượng (34,89–37,93

wt.%, 18,34–22,89 wt.%, 18,56–23,59 wt.%). Hàm lượng của MgO, MnO, TiO₂ và P₂O₅ thường thấp hơn 1.0 wt.% (bảng 1, 2). Tỷ lệ giữa La/Ce trong khoáng vật allanite lớn hơn 1 (1.3–1.6), do vậy allanite thuộc nhóm allanite-(Ce).

Bảng 1. Hàm lượng % oxit các nguyên tố chính allanite nguyên sinh

TT	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	ThO ₂	P ₂ O ₅
1	34,10	0,30	16,73	15,17	0,06	0,09	16,59	5,07	7,25	0,42	1,51	0,08	0,00
2	33,42	0,38	17,08	15,06	0,02	0,06	16,78	4,87	7,25	0,61	1,22	0,05	0,00
3	33,67	0,37	16,32	15,94	0,05	0,10	16,20	5,63	7,87	0,43	1,60	0,00	0,05
4	33,78	0,35	16,77	15,63	0,02	0,12	16,54	5,11	7,06	0,33	1,10	0,01	0,00
5	33,73	0,39	16,38	15,60	0,06	0,10	16,15	5,73	7,50	0,50	1,52	0,00	0,05
6	34,08	0,33	16,63	15,70	0,06	0,09	16,38	4,85	7,38	0,48	1,48	0,00	0,02
7	33,44	0,31	17,09	14,97	0,09	0,07	17,02	4,74	6,43	0,52	1,12	0,06	0,04
8	34,31	0,25	17,28	14,32	0,08	0,09	16,65	5,00	6,81	0,53	1,33	0,00	0,00
9	34,08	0,20	16,92	15,27	0,10	0,17	16,24	5,30	7,46	0,57	1,66	0,02	0,05
10	34,33	0,28	16,69	15,21	0,05	0,10	16,54	4,86	6,92	0,55	1,47	0,00	0,00
11	34,41	0,33	16,43	15,45	0,08	0,15	16,16	5,26	7,47	0,43	1,63	0,02	0,00
12	33,89	0,31	16,67	15,58	0,04	0,13	16,22	5,45	6,98	0,53	1,55	0,07	0,00
13	33,99	0,38	16,29	15,06	0,05	0,14	16,23	5,39	7,66	0,48	1,47	0,00	0,01
14	33,95	0,36	16,68	15,73	0,09	0,13	16,50	5,28	7,40	0,53	1,53	0,04	0,00
15	34,43	0,44	16,87	15,30	0,11	0,10	17,09	4,65	6,67	0,46	1,40	0,03	0,03
16	34,23	0,23	17,90	15,02	0,04	0,12	17,36	4,64	6,66	0,56	1,53	0,05	0,00
17	34,54	0,28	16,89	14,70	0,06	0,14	17,14	4,63	6,66	0,62	1,37	0,02	0,01
18	34,66	0,38	16,59	13,49	0,08	0,12	16,98	4,80	7,19	0,44	1,37	0,00	0,01

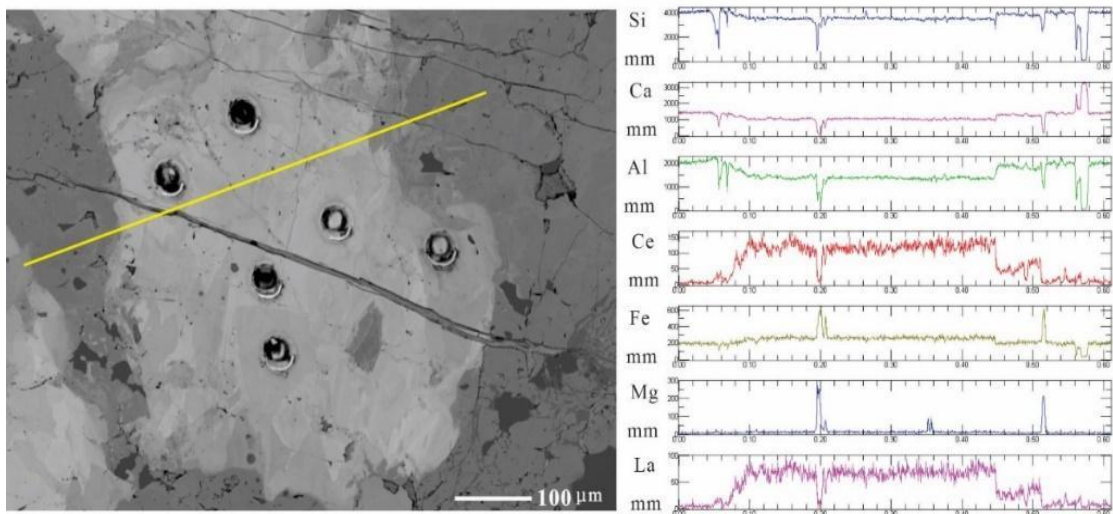
Bảng 2. Hàm lượng % oxit các nguyên tố chính allanite thứ sinh

NO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	ThO ₂	P ₂ O ₅
1	35,36	0,14	18,96	13,35	0,00	0,06	18,91	3,43	4,86	0,34	1,07	0,00	0,02
2	34,89	0,25	18,34	14,20	0,04	0,04	18,56	3,31	5,24	0,28	0,97	0,00	0,02
3	36,05	0,20	19,43	12,95	0,01	0,06	20,07	2,77	4,06	0,04	0,84	0,02	0,04
4	35,62	0,14	19,70	12,68	0,05	0,07	19,67	2,99	4,24	0,34	0,81	0,05	0,00
5	35,36	0,15	19,17	13,48	0,03	0,07	19,58	2,96	4,22	0,33	0,89	0,00	0,00
6	35,41	0,25	19,27	13,72	0,06	0,07	19,57	2,78	4,33	0,39	0,88	0,00	0,00
7	37,61	0,07	21,94	11,84	0,09	0,03	23,13	0,42	0,69	0,03	0,04	0,08	0,00
8	37,06	0,10	21,32	12,37	0,08	0,03	22,29	1,45	1,92	0,18	0,34	0,00	0,05
9	37,10	0,11	21,94	11,60	0,01	0,06	22,29	1,37	1,84	0,23	0,43	0,00	0,04
10	37,53	0,05	22,36	11,20	0,02	0,02	23,12	0,96	1,19	0,13	0,20	0,00	0,00
11	37,69	0,06	22,73	10,35	0,03	0,00	23,14	0,74	1,18	0,10	0,27	0,01	0,00
12	37,93	0,14	22,89	11,10	0,13	0,02	23,59	0,34	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00
13	37,82	0,06	22,27	11,78	0,13	0,02	23,37	0,33	0,39	0,00	0,10	0,03	0,03
14	36,07	0,11	18,71	14,74	0,09	0,04	20,47	2,36	3,29	0,20	0,72	0,06	0,00

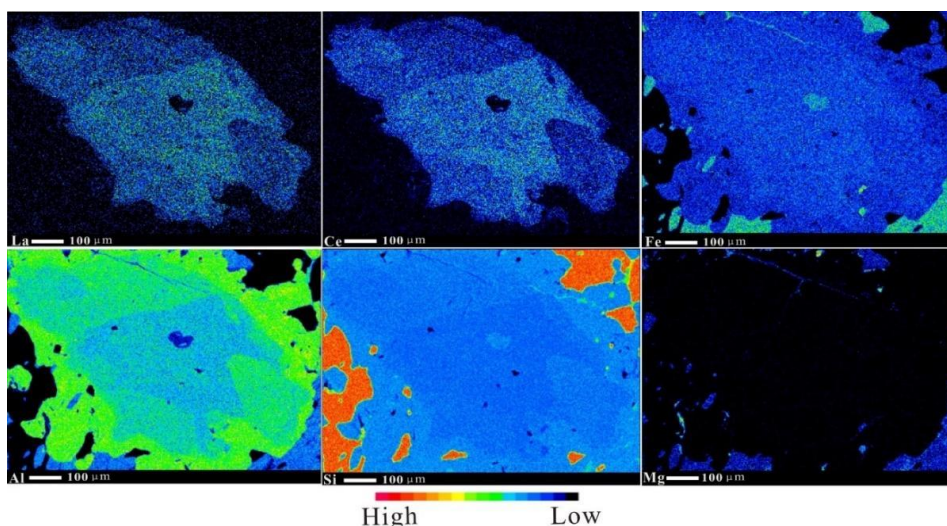
3.2. Thảo luận

Mỏ Sin Quyền thuộc tỉnh Lào Cai, Việt nam được biết đến là một trong những mỏ không chỉ có trữ lượng quặng Fe-Cu-Au tương đối lớn mà còn rất phong phú về tài nguyên đất hiếm nhóm nhẹ La, Ce, Nd (LREE), tuy nhiên ở thời điểm hiện tại vẫn chưa thể khai thác tận thu nguồn tài nguyên này (Mc Clean 2000, Li 2018, Ngô Xuân Đắc 2020) [2, 3, 4]. Mỏ Sin Quyền là mỏ tương

đôi đặc biệt và có đặc trưng riêng so với những mỏ đất hiếm nhóm nhẹ khác bởi vì hàm lượng nguyên tố đất hiếm chủ yếu tập trung trong khoáng vật allanite. Nhiều kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng khoáng vật allanite trong quá trình biến đổi nhiệt dịch thường hay bị tác động làm cho hàm lượng các nguyên tố đất hiếm bị hòa tan, di chuyển và tái lắng đọng trong môi trường mới. Do vậy nghiên cứu cấu trúc và địa hóa khoáng vật có thể chứng minh được bản chất của các quá trình biến đổi nhiệt dịch và phân chia các giai đoạn tạo quặng trong mỏ khoáng. Để kiểm tra sự tồn tại, phân bố và nghiên cứu hành vi địa hóa của các nguyên tố đất hiếm trong khoáng vật allanite chúng tôi sử dụng tổ hợp phương pháp phân tích SEM và EPMA. Bước đầu dùng phương pháp SEM để xác định tính phân đới nguyên sinh và thứ sinh của khoáng vật allanite, sau đó dùng phương pháp EPMA xác định chính xác hàm lượng các nguyên tố chính trong các vùng đó để kiểm tra và so sánh sự khác biệt giữa các đới, qua đó tìm ra quy luật biến đổi và đưa ra những luận giải cho quá trình biến đổi đó, Phương pháp xác định cấu trúc và các đới nguyên sinh, thứ sinh trong khoáng vật allanite bằng phương pháp phân tích SEM và phân tích hàm lượng các nguyên tố chính bằng phương pháp EPMA đã được mô tả cụ thể ở phần trên. Dựa theo kết quả phân tích EPMA theo đường và theo diện trên bề mặt khoáng vật allanite thấy rằng allanite nguyên sinh giàu hàm lượng nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ và giàu Fe, Mg nhưng lại nghèo hàm lượng nguyên tố Si, Ca và Al, kết quả này hoàn toàn ngược lại với hàm lượng của allanite thứ sinh, Sự biến thiên về hàm lượng giữa các nguyên tố, cho thấy sự thay đổi hàm lượng các nguyên tố có liên quan đến sự trao đổi hóa học giữa allanite nguyên sinh và dung dịch nhiệt dịch giai đoạn sau theo cơ chế biến đổi sau: $LREE^{3+}+Fe^{2+} \rightarrow Ca^{2+}+Al^{3+}$ (Chen 2014) [1]. Kết quả phân tích SEM và EPMA chỉ ra rằng đất hiếm được hình thành trong giai đoạn đầu của quá trình nhiệt dịch hình thành nên allanite nguyên sinh sau đó bị tác động bởi dung dịch nhiệt dịch giai đoạn sau làm cho hàm lượng các nguyên tố đất hiếm bị hòa tan và di chuyển ra ngoài hình thành allanite thứ sinh. Dựa theo cấu trúc, tính phân đới của khoáng vật allanite và biến thiên hàm lượng nguyên tố LREE có thể thấy rằng quá trình rửa trôi nguyên tố LREE xảy ra chủ yếu ở phần rìa hạt khoáng vật, nơi mà phần tiếp xúc với dung dịch nhiệt dịch gần nhất và dễ xảy ra các phản ứng hóa học đồng thời gây nên quá trình trao đổi thành phần các nguyên tố.



Hình 4. Kết quả phân tích địa hóa nguyên tố quét theo đường qua vùng trung tâm đến vùng ngoài bị biến đổi của hạt khoáng vật allanite bằng phương pháp EPMA cho thấy sự tăng hàm lượng nguyên tố Al và Si và giảm hàm lượng nguyên tố đất hiếm La, Ce theo chiều hướng từ trong ra ngoài hạt allanite



Hình 5. Kết quả phân tích quét theo diện trên hạt allanite bằng phương pháp EPMA áp dụng đối với một số nguyên tố được chọn để nghiên cứu, qua đó thể hiện rõ sự thay đổi biến thiên có quy luật của các nguyên tố. Allanite nguyên sinh giàu Fe, nguyên tố đất hiếm (La, Ce) và nghèo Si, Al, sự biến thiên này tương phản với allanite thứ sinh phát triển ở phần rìa allanite nguyên sinh

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy tầm quan trọng của việc sử dụng các phương pháp phân tích SEM và EPMA trong việc xác định các giai đoạn biến đổi nhiệt dịch cũng như phân chia các giai đoạn tạo khoáng trong nghiên cứu địa chất các mỏ khoáng, đặc biệt đối với những mỏ thành tạo đa kỳ. Nghiên cứu cấu trúc khoáng vật allanite nguyên sinh bằng phương pháp SEM và EPMA chứng minh rằng mỏ Sin Quyền nguyên tố đất hiếm trong allanite nguyên sinh thành tạo trong giai đoạn đầu của quá trình nhiệt dịch đã bị tác động biến đổi bởi quá trình nhiệt dịch trong giai đoạn sau hình thành nên allanite thứ sinh. Sự biến thiên về hàm lượng các nguyên tố đất hiếm trong allanite nguyên sinh và thứ sinh cho thấy dung dịch nhiệt dịch trong giai đoạn sau đi lên tiếp xúc với tổ hợp khoáng vật có trước cụ thể là khoáng vật allanite nguyên sinh và tại phần ven rìa của khoáng vật này nơi mà xảy ra phản ứng hóa học mạnh mẽ nhất, quá trình trao đổi các nguyên tố diễn ra và kết quả là nguyên tố đất hiếm bị hòa tan và rửa trôi ra ngoài khỏi khoáng vật allanite nguyên sinh hình thành allanite thứ sinh ở phần ven rìa với hàm lượng nghèo nguyên tố đất hiếm. Kết quả nghiên cứu góp phần làm rõ cơ chế thành tạo quặng và quá trình biến đổi quặng hóa trong các giai đoạn tạo khoáng khác nhau, Có thể thấy rằng phương pháp nghiên cứu SEM và EPMA là một trong các phương pháp không thể thiếu trong nghiên cứu địa chất khoáng sản và địa hóa khoáng vật để xác định và phân chia các giai đoạn tạo khoáng cũng như xác định bản chất của quá trình tạo quặng. Ngoài ra hai phương pháp này còn kết hợp, hỗ trợ cho các phương pháp nghiên cứu phân tích thạch học, khoáng tương và là tiền đề để tiến hành các phương pháp phân tích tuổi quặng hóa, phân tích đồng vị và bao thể.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ từ kinh phí đề tài cấp bộ mã số: B2022-MDA-15. Tập thể tác giả trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi của Ban tổ chức Hội nghị EME2022.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chen, W.T., Zhou, M.F., 2014. “Ages and compositions of primary and secondary allanite from the Lala Fe–Cu deposit, SW China: implications for multiple episodes of hydrothermal events”. *Contrib, Miner, Petrol*, 168 (2).
2. Li, X.C., Zhou, M.F., 2018. “The Nature and Origin of Hydrothermal REE Mineralization in the Sin Quyen Deposit, Northwestern Vietnam”. *Econ, Geol*, 113 (3), 645-673.
3. McLean, R.N., Porter, T., 2001. “The Sin Quyen iron oxide-copper-gold-rare earth oxide mineralization of North Vietnam”. *Hydrothermal iron oxide copper-gold & related deposits: A global perspective*, 2, 293-301.
4. Ngo Xuan Dac, Xin-Fu Zhao, Thanh Hai Tran, Xiao-Dong Deng, Jian-Wei Li., 2020. “Two episodes of REEs mineralization at the Sin Quyen IOCG deposit, NW Vietnam”. *Ore Geology Reviews*, 125, 103676,
5. Scherrer, N.C., Engi, M., Gnos, E., Jakob, V., Liechti, A., 2000. “Monazite analysis, from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification”. *Schweiz, Mineral, Petrogr. Mitt*, 80 (1), 93-105.

APPLICATION OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPE IMAGE (SEM) AND ELECTRON PROBE MICROANALYSIS (EPMA) METHODS TO DETERMINE MULTIPLE STAGES OF HYDROTHERMAL RARE EARTH ELEMENTS REMOBILIZATION RECORDED IN ALLANITE AT SIN QUYEN DEPOSIT, LAO CAI PROVINCE

Ngô Xuân Đắc^{1*}, Quách Đức Tín², Khương Thế Hùng¹, Phạm Đắc Sinh²

¹*Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien street, Duc Thang, Bac Tu Liem, Hanoi*

Email: ngoxuandac@humg.edu.vn

²*Institute of Geosciences and Mineral Resources, 67 Chien Thang, Van Quan, Ha Dong, Hanoi*

ABSTRACT

Accessory minerals are significant carriers of rare earth elements (REE) (La, Ce, Nd, Ta, Nd,...). It has been widely documented that these minerals may experience hydrothermal alteration, during which new mineral assemblages can be formed and also carriers of REE. Therefore, the altered REE-bearing minerals can be employed to examine the REE behaviors in the hydrothermal system and the division of mineralization stages. The allanite is a common accessory mineral in the Sin Quyen deposits and can accommodate large amounts of REE, and may have undergone multiple late stages of alteration. In this study, we present petrographic observations made using transmitted light, back-scattered electron imaging (BSE), X-ray line mapping, major and trace elements of REE-bearing minerals obtained by electron microprobe analyses (EMPA) for allanite. This study demonstrates that REE can be altered through a coupled dissolution–remobilization mechanism during two episodes of hydrothermal activity.

Keywords: SEM, EMPA, Allanite, Sin Quyen.