TẠP CHÍ DẦU KHÍ
Số 8 - 2020, trang 34 - 44
ISSN 2615-9902

NGHIÊN CỨU TIỀM NĂNG KHOÁNG SẢN RẮN ĐÁY BIỂN HIỆN DIỆN TRONG CÁC MẪU OXIDE SẮT MANGAN Ở PHÍA TÂY NAM BIỂN ĐÔNG

Nguyễn Thị Thắm[1], Phạm Bá Trung[2], Hoàng Nhật Hưng[1], Nguyễn Hoài Chung[1], Lê Chi Mai[1]
Nguyễn Thanh Tuyến[1], Tạ Thị Hòa[1], Nguyễn Văn Hiếu[1], Nguyễn Quang Tuấn[1]
[1]Viện Dầu khí Việt Nam
[2]Viện Hải dương học, Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam
Email: thamnt@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Khu vực các bể trầm tích Nam Côn Sơn và Tư Chính - Vũng Mây được dự báo còn có tiềm năng lớn về khoáng sản rắn đáy biển liên quan đến kết hạch sắt mangan (Fe-Mn) hay vỏ Fe-Mn. Kết quả phân tích mẫu oxide Fe-Mn ở phía Tây Nam Biển Đông cho thấy các mẫu được nghiên cứu có hàm lượng Fe-Mn trung bình từ 15 - 21%, đi kèm là các nguyên tố kim loại có giá trị khác như Ni (1.932 ppm), Co (485 ppm), Cu (286 ppm), Ba (3.836 ppm), Ti (11.092 ppm), Mo (240 ppm), V (516 ppm), Pb (1.455 ppm), Zn (573 ppm)... Ngoài ra, các nguyên tố hiếm cũng chiếm tỷ lệ khá cao (trung bình 370 ppm/mẫu), trong đó hàm lượng La (52 ppm), Ce (168 ppm), Nd (43 ppm) có tỷ lệ lớn hơn các nguyên tố khác. Các mẫu này được hình thành chủ yếu trong quá trình hydro hóa (hydrogenetic) và quá trình hỗn hợp giữa hydro hóa và thủy nhiệt (hydrothermal). Nguồn gốc hình thành các mẫu oxide Fe-Mn này liên quan chặt chẽ tới quá trình tích tụ các nguyên tố đất hiếm như La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu...

Từ khóa: Khoáng sản rắn, quá trình hydro hóa, thủy nhiệt, Pliocene - Đệ tứ, oxide Fe-Mn, bể Nam Côn Sơn, bể Tư Chính - Vũng Mây, Tây Nam Biển Đông.

1. Giới thiệu

Khu vực nghiên cứu được giới hạn trong một phần diện tích phía Tây Nam Biển Đông (109 - 112° N và 9 - 11° E) (Hình 1). Khu vực này có địa hình phức tạp, nước biển thay đổi từ vài chục mét tại các bãi ngầm đến 2.800 m ở khu vực trũng sâu. Địa hình đáy biển phân dị mạnh theo phương Đông Bắc - Tây Nam, có xu hướng trũng sâu ở khu vực trung tâm khi đi từ Tây Nam lên Đông Bắc. Đáy biển thay đổi rất nhanh, bề mặt gồ ghề, nâng hạ không đều theo móng granite của sườn lục địa, tạo ra những cấu trúc phân dị phức tạp như các khối nhô, các bán địa hào do hoạt động của các núi lửa cổ cũng như núi lửa hiện đại cùng với các đới thành tạo carbonate và ám tiêu san hô. Địa hình đáy biển trong giai đoạn Pliocene - Đệ tứ tới hiện tại cho thấy hoạt động kiến tạo tương đối bình ổn, với cơ chế lún chìm nhiệt chiếm ưu thế. Các hoạt động núi lửa trong khu vực được xếp vào giai đoạn phun trào magma basalt Cenozoic muộn (Neogene - Đệ tứ).

Trầm tích Pliocene - Đệ tứ ở khu vực Thái Bình Dương chứa hàm lượng lớn kết hạch Fe-Mn hay vỏ Fe-Mn [1]. Các trầm tích Fe-Mn được hình thành dưới 3 cơ chế: quá trình hydro hóa, thủy nhiệt và quá trình thành đá (diagenetic) trong các bối cảnh địa chất và đại dương khác nhau. Quá trình hydro hóa (hydrogenesis) là quá trình trong đó các khoáng vật được kết tủa trực tiếp từ nước biển nhiệt độ thấp. Quá trình thủy nhiệt là quá trình các ion kim loại kết tủa từ nguồn nước nóng liên quan đến các vùng dị thường nhiệt dưới đáy đại dương hoặc núi lửa. Quá trình thành đá là quá trình các ion kim loại được làm giàu, được kết tủa từ nước lỗ rỗng trầm tích - là nước biển bị thay đổi bởi các phản ứng hóa học ở bên trong trầm tích. Các kết hạch Fe-Mn hay vỏ Fe-Mn hình thành theo quá trình hydro hóa có tốc độ phát triển rất chậm, khoảng 1 - 15 mm/triệu năm, trong khi các kết hạch hay vỏ Fe-Mn hình thành theo quá trình thành đá thì tốc độ vài trăm mm/triệu năm [2] và các kết hạch Fe-Mn hay vỏ Fe-Mn thành tạo trong quá trình hydro hóa (1 - 15 mm/triệu năm) chậm hơn quá trình thủy nhiệt (15 - 20 mm/triệu năm) [3].

Để nghiên cứu thành phần vật chất, nguồn gốc thành tạo các mẫu này, nhóm tác giả đã thực hiện các phương pháp nghiên cứu chuyên sâu cho khoáng sản rắn đáy biển như: phương pháp cổ sinh địa tầng, thạch học lát mỏng, nhiễu xạ tia X (XRD), khoáng tướng, quang phổ huỳnh quang tia X (XRF), quang phổ plasma cặp

Ngày nhận bài: 4/3/2020. Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 5/3 - 11/5/2020.
Ngày bài báo được duyệt đăng: 20/7/2020.

cảm ứng (ICP-MS)... Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu mới nhất dựa trên các kết quả phân tích vi cổ sinh, tảo vôi, XRF, ICP-MS và tính chất vật lý của mẫu thu được trong quá trình triển khai nhiệm vụ "Xây dựng quy trình phân tích một số chỉ tiêu mới cho trầm tích Pliocene - Đệ tứ ở bể Nam Côn Sơn và Tư Chính - Vũng Mây".

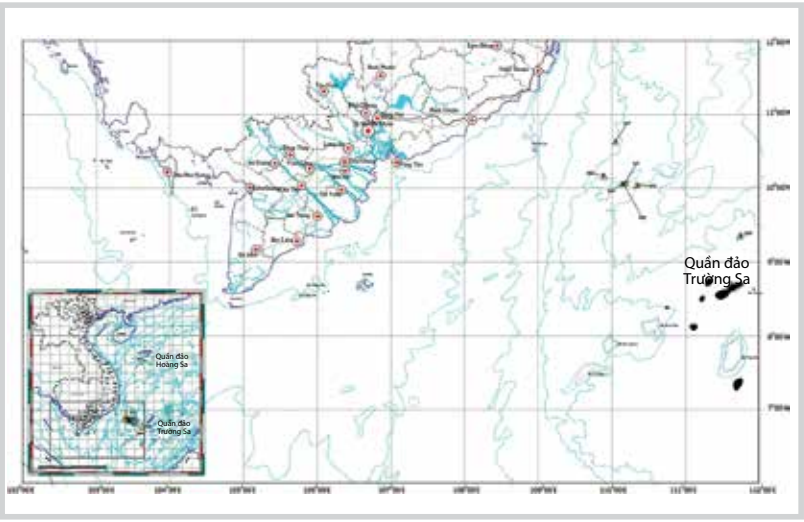
2. Cơ sở dữ liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Cơ sở dữ liệu

Các mẫu oxide Fe-Mn đã được cung cấp bởi Viện Hải dương học. Các mẫu này đã được thu thập trong khảo sát nghiên cứu biển và thềm lục địa Việt Nam và vùng biển sâu. Trong giai đoạn 1981 - 2019, 35 chuyến khảo sát biển và thềm lục địa Việt Nam đã được thực hiện trên các tàu nghiên cứu khoa học thuộc hạm đội tàu vùng Viễn Đông và đặc biệt hợp tác Việt - Pháp về địa chất - địa vật lý biển bằng tàu L'Atalante (5/1993). Tổng cộng có 7 mẫu vỏ Fe-Mn được nghiên cứu, các mẫu này được lấy ở khu vực phía Tây Nam Biển Đông, có màu từ đen đến nâu đen, nằm trong khoảng tọa độ từ 109 - 112° N và 9 - 11° E, có độ sâu cột nước trong khoảng 346 - 1.300 m (Hình 1, Bảng 1).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp cổ sinh - địa tầng: Áp dụng 2 phương pháp là phân tích vi cổ sinh và phân tích tảo vôi. Các mẫu được gia công theo quy trình phân tích của Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) và được phân tích dưới kính hiển vi soi nổi và kính hiển vi phân cực. Tiêu chuẩn phân chia đới foram trôi nổi được sử dụng theo các bảng phân đới của W.H.Blow [4], Bridget S.Wade và cộng sự [5] và các tiêu chuẩn phân đới của tảo vôi theo tiêu chuẩn phân đới của E.Martinii [6], Jan Backman và cộng sự [7].



Hình 1. *Sơ đồ khu vực nghiên cứu và vị trí lấy mẫu*

- Phương pháp quang phổ huỳnh quang tia X (XRF) phân tích định tính và bán định lượng, xác định chính xác sự xuất hiện của các nguyên tố kim loại và đất hiếm trong mẫu phân tích dựa trên các pic đặc trưng khi thực hiện quét phổ trong khoảng góc đo xác định. Hàm lượng xác định trong khoảng 0,0001 - 100% tùy thuộc vào từng nguyên tố và thiết bị sử dụng. Thiết bị chính được sử dụng là hệ thiết bị huỳnh quang tia X (S8 Tiger) với hệ thống tán sắc bước sóng hoặc tán sắc năng lượng cùng với buồng chân không.

- Phương pháp quang phổ plasma cặp cảm ứng kết hợp đầu dò khối phổ (ICP-MS) được sử dụng để định lượng thành phần các nguyên tố trong mẫu (nguyên tố kim loại và đất hiếm) với độ chính xác đến phần triệu (ppm). Đây là phương pháp để xác định hàm lượng 36 nguyên tố trong mẫu đất đá và hàm lượng 16 nguyên tố đất hiếm trong mẫu quặng trên hệ thống thiết bị ICP-MS.

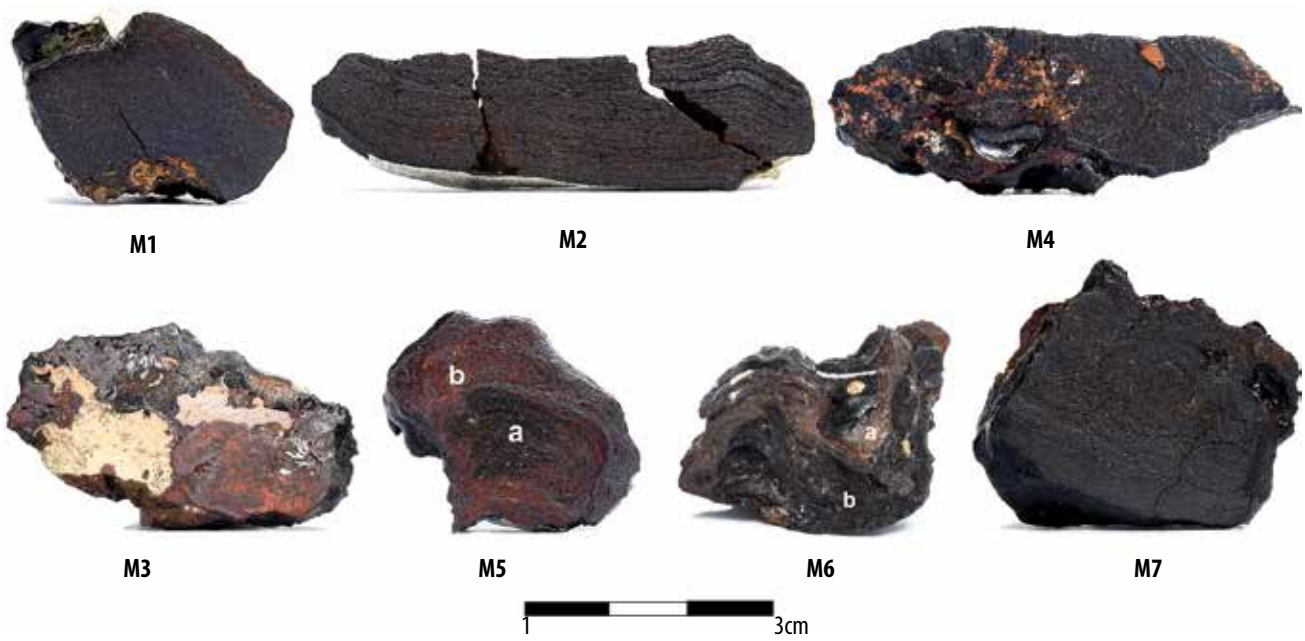
3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Cổ sinh - địa tầng

Kết quả phân tích cổ sinh - địa tầng cho thấy hóa thạch vi cổ sinh và tảo vôi trong các mẫu được nghiên cứu. Ngoài ra, cũng quan sát được tảo đỏ, mảnh san hô, mảnh vôi, đá quặng trong mẫu.

Bảng 1. *Vị trí các mẫu được thu thập và thông tin cơ bản*

TT	Tên mẫu	Độ sâu cột nước (m)	Khối lượng đo (g)	Màu sắc
1	M1	900 – 1.300	22,3761	Nâu đen
2	M2	420 – 1.048	17,1514	Đen
3	M3	427 – 530	53,1795	Đen ánh graphic
4	M4	434 – 545	75,4104	Đen ánh graphic
5	M5	434 – 545	32,9159	Đen, nâu đen ánh graphic
6	M6	346 – 375	51,4397	Nâu đen
7	M7	470 – 580	113,0707	Đen ánh graphic



Hình 2. *Các mẫu oxide Fe-Mn được nghiên cứu*

Tổ hợp trùng lỗ trôi nổi được phát hiện trong các mẫu M1, M3, M5 chiếm tỷ lệ khá cao từ 71 - 95% bao gồm các giống *Globigerina, Globigerinoides, Globoquadrina, Globorotalia, Orbulina, Pulleniatina* và *Sphaeroidinella* trong khi các mẫu M2, M4, M6, M7 chỉ chiếm từ 23 - 48%, cũng bao gồm các giống trên ngoại trừ *Orbulina*; trùng lỗ bám đáy gồm các giống *Cassidulina, Cibicides, Cibicidoides, Cristellanria, Eponides, Amphistegina, Heterolepa, Sphaeroidina, Operculina, Pyro, Sigmoidella*... Tảo vôi bắt gặp tổ hợp hóa đá Pleistocene thuộc các giống như *Braarudosphaera, Calcidiscus, Calciosolenia, Gephyrocapsa, Helicosphaera, Pseudoemilinia, Pontostphaera, Rhadosphaera, Reticulofenestra, Umbilicosphaera*. Ngoài ra, còn gặp các hóa thạch ở phần đáy Pliocene muộn như tảo vôi *Sphenolithus abies*, foram trôi nổi *Dentoglobigerina altispira* (Hình 3).

3.2. Phân tích tính chất vật lý các mẫu oxide Fe-Mn

- Đo phổ gamma: Mẫu được đặt chính xác tại vị trí đầu dò bức xạ trong khoang kín, hệ thống đo ghi đồng thời phổ thành phần và tổng bức xạ gamma phát ra từ mẫu, qua đó xác định hàm lượng của potassium, uranium và thorium trong mẫu.

- Đo tỷ trọng bằng phương pháp bão hòa: Phương pháp này được tiến hành theo 3 bước. Bước 1 là cân khối lượng khô của mẫu. Bước 2 cho mẫu vào bình kín chịu được áp suất cao và hút chân không mẫu; nước muối 30.000 ppm được hút vào bình từ từ đến khi ngập hoàn toàn mẫu, để ít nhất 48 tiếng để mẫu bão hòa nước muối. Bước 3 lấy mẫu ra sau đó cân mẫu trong không khí và cân mẫu khi mẫu ngập hoàn toàn trong nước muối, tỷ trọng được tính từ các số đo này.

Tỷ trọng khô của mẫu được tính từ thể tích mẫu và khối lượng khô của mẫu. Tỷ trọng ướt của mẫu được tính từ thể tích mẫu và khối lượng ướt của mẫu:

$$BV = \frac{W_{sa} - W_{sk}}{\rho_w}$$

$$RD_w = \frac{W_{sa}}{BV}$$

$$RD_d = \frac{W_d}{BV}$$

Trong đó:

BV: Thể tích tổng của mẫu (cm^3);

W_d: Khối lượng khô của mẫu (g);

W_{sa}: Khối lượng ướt của mẫu cân trong không khí (g);

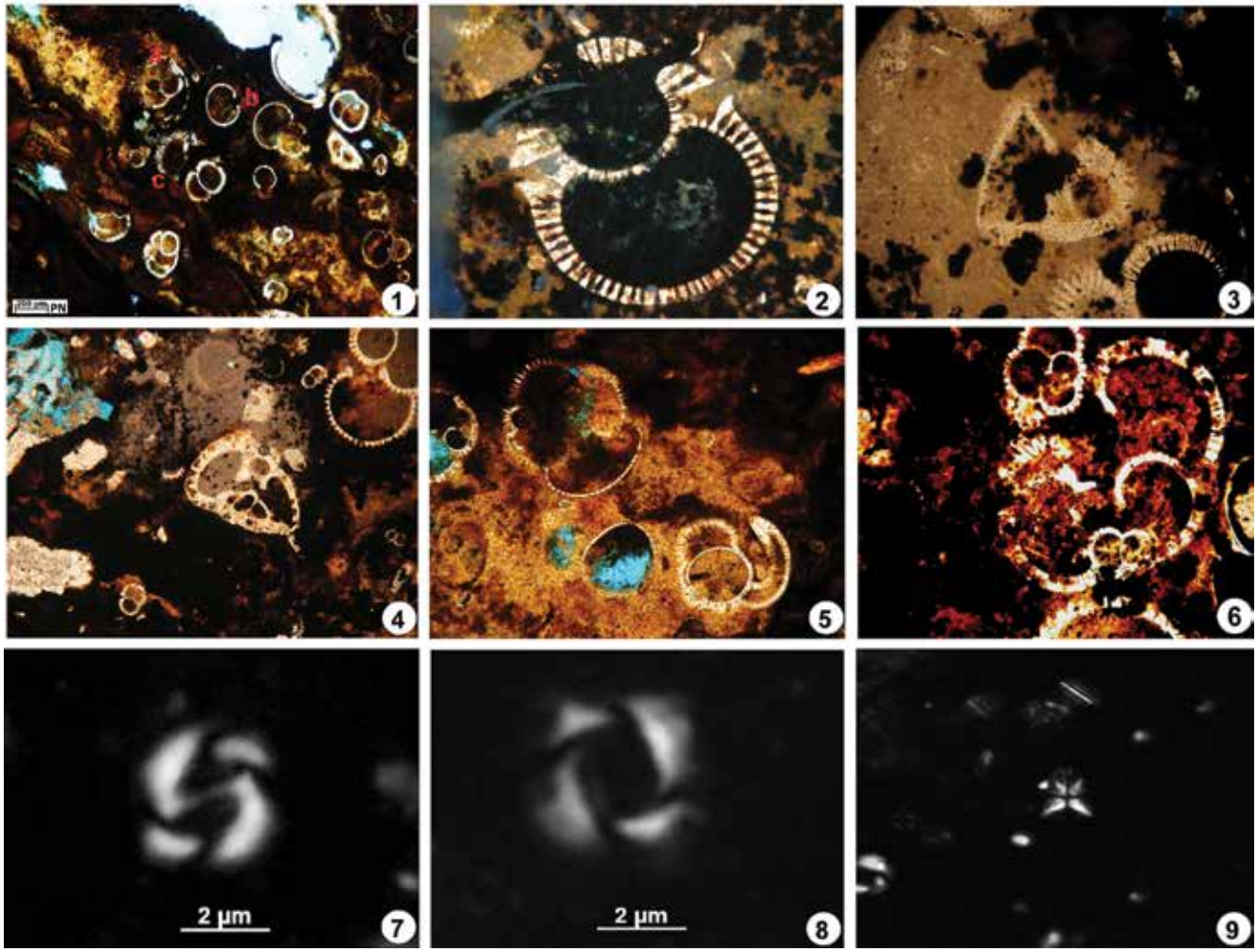
W_{sk}: Khối lượng ướt của mẫu cân khi chìm trong nước muối (g);

ρ_w: Tỷ trọng nước muối (g/cm^3);

RD_d: Tỷ trọng khô của đá (g/cm^3);

RD_w: Tỷ trọng ướt của đá (g/cm^3).

Một số mẫu có sự chênh lệch lớn giữa tỷ trọng ướt và tỷ trọng khô (mẫu M1; M2; M7) chứng tỏ mẫu có độ rỗng/xốp cao hơn so với các mẫu có độ chênh lệch tỷ trọng nhỏ



1a. Globigerinoides. sacculifer, 1b. Globigerinoides. trilobus, 1c. Globigerinoides. immaturus (M4), 2. Sphaeroidinella dehiscens (M5), 3. Globorotalia.truncatulinoides (M4), 4. Globorotalia. tosaensis (M5), 5. Pulleniatina obliquiloculata (M5), 6. Globoquadrina. altispira, 7. Gephyrocapsa. oceanica, 8. Pseudoemiliania. lacunosa, 9. Sphenolithus. abies

***Hình 3.** Một số hình ảnh hóa thạch foram và tảo vôi trong mẫu kết hạch Fe-Mn*

***Bảng 2.** Kết quả phân tích tính chất vật lý các mẫu oxide Fe-Mn*

TT	Số hiệu mẫu	Độ sâu (m)	Khối lượng (g)	Tỷ trọng ướt (g/cm^3)	Tỷ trọng khô (g/cm^3)
1	M1	900 – 1.300	22,3761	1,947	1,620
2	M2	420 – 1.048	17,1514	2,158	1,937
3	M3	427 – 530	53,1795	2,447	2,284
4	M4	434 – 545	75,4104	2,452	2,310
5	M5	434 – 545	32,9159	2,655	2,547
6	M6	346 – 375	51,4397	2,625	2,477
7	M7	470 – 580	113,0707	2,116	1,873

(M3; M4; M5; M6). Các mẫu có tỷ trọng cao thường chứa nhiều hàm lượng khoáng vật nặng.

3.3. Quang phổ XRF

Dựa vào kết quả phân tích XRF cho thấy sự xuất hiện của 38 nguyên tố trong mẫu được nghiên cứu. Mẫu M5 được chia thành M5a và M5b và M6 thành M6a và M6b để xác định thành phần nguyên tố ở các vòng tăng trưởng khác nhau của mẫu oxide Fe-Mn (Bảng 3). Các mẫu oxide Fe-Mn có hàm lượng Fe-Mn trung bình từ 15 - 21%, đi kèm là các nguyên tố kim loại có giá trị khác như Ni (1.932 ppm), Co (485 ppm), Cu (286 ppm), Ba (3.836 ppm), Ti (11.092 ppm), Mo (240 ppm), V (516 ppm), Pb (1.455 ppm), Zn (573 ppm)…

3.4. ICP-MS cho các nguyên tố đất hiếm

Tỷ lệ trung bình hàm lượng các nguyên tố đất hiếm trong các mẫu trong khu vực nghiên cứu là 370 ppm/mẫu. Các nguyên tố chiếm tỷ lệ lớn gồm: La, Ce, Nd và Y, vượt trội là mẫu M2 và M7 Ce có hàm lượng tương ứng là 304,36 và 395,57 ppm.

4. Thảo luận

Các mẫu oxide Fe-Mn có tuổi từ Pliocene muộn tới Pleistocene sớm, đặc trưng như sau:

- Mẫu M1 được xác định không trẻ hơn Pliocene muộn do sự hiện diện của tảo vôi *Sphenolithus* abies và

Bảng 3. *Kết quả phân tích XRF*

%	M1	M2	M3	M4	M5a	M5b	M6a	M6b	M7
Fe (wt%)	14,8	24,4	13	12,8	21,5	20,2	21	21	7,63
Mn	7,08	20,5	2,87	10,5	1,5	1,34	19,3	20,9	6,21
Al	5,34	1,36	1,98	1,49	1	1,53	1	0,764	1,15
Si	13,9	9,82	5,63	3,31	3,9	4,34	1,96	1,63	3,77
Mg	1,23	1,06	1,73	1,82	2	1,89	2,53	2,3	0,99
Ca	7,75	6,19	24,5	24,6	25	26,1	20,7	19,9	15,9
Co (ppm)	685	1820	23		20	-	10	830	
Ni	1360	4800	814	1850	70	572	50	2290	1690
Cu	334	523	103	235	100	124	50	300	163
Ba	17800	1670		1530	20	948	200	3300	1390
Ti	15100	4400	1890	1230	2000	1240	19500	27300	2990
V	512	960	392	441	150		200		799
Cr	233		95		100		100	206	
Mo	130	571	36	167	5		5	272	489
Sn	-				20		3		
As	-			473		328		539	
Bi	-								2990
Ag	-				0,2		0,2		
Pb	1350	5350	298	479	50	245	100		2260
Zn	511	1050	382	807	30	366	70	766	
Ga	-				2		2		
Tl	-	184							
Nb	72	45							
Zr	264	499	21		100	9	70	906	
Th	-	222							
P	9190	11000	30900	34000	54000	61300	15000	16600	17500
Na	16000	11100	4100	4900	5000	6160	1000	5020	4800
Ce	918	3710							1500
La	-	499							
Y	149	244			20		20		
Yb					2		2		
Sc							3		
K	19400	4910	11200	7340		6000		3850	5450
Cl	8460	12800	2730	3280		3240		4450	1500
S	598	2330	1840	2240		3180		1640	6410
Sr	1240	1940	1220	1720		1820		1940	874
Rb			51						

Bảng 4. *Kết quả phân tích ICP-MS cho các nguyên tố đất hiếm (REE) cho các mẫu được nghiên cứu*

Chỉ tiêu phân tích	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
M1	77,40	197,57	13,65	61,98	14,18	4,09	16,09	1,93	12,46	2,24	7,19	0,86	5,95	0,81	71,40	16,27
M2	72,94	304,36	14,02	65,52	15,30	3,57	17,67	1,95	12,15	1,97	6,51	0,75	5,51	0,69	51,88	6,26
M3	24,38	55,41	4,92	22,57	4,91	1,24	5,74	0,69	4,72	0,86	2,83	0,33	2,47	0,32	32,60	5,25
M4	27,60	83,73	5,80	26,74	6,21	1,59	7,27	0,83	6,00	1,04	3,44	0,42	3,03	0,39	36,99	5,17
M5	43,97	68,31	5,11	19,13	3,38	1,23	3,90	0,43	2,86	0,52	1,76	0,21	1,58	0,21	16,21	3,32
M6	24,26	77,22	4,95	20,00	3,94	1,05	3,68	0,44	3,61	0,48	1,84	0,24	1,86	0,16	18,64	1,53
M7	96,43	395,57	18,80	86,96	21,00	4,93	24,19	2,75	18,56	3,04	9,93	1,17	8,62	1,11	88,56	8,08

***Bảng 5.** Kết quả phân tích REE (các nguyên tố đất hiếm) khu vực Đông Bắc và Tây Bắc Biển Đông [8]*

Khu vực	Đông Bắc Biển Đông						Tây Bắc Biển Đông					
REE	05E204-1	05E204-2	10E204B-1	10E204B-3	05E105-2-18	05E105-2-19	ZX31-1	05E107-1	05E107-3	05E107-5	05E107-6	05E107-7	09KJ22-3-1	09KJ22-3-2
La	39	25,1	62,4	20,6	6,5	15,8	18,5	155,2	155,5	113,8	109,5	124,7	90,5	105,6
Ce	110,2	74	252,7	45,2	11	41,3	31,6	796,8	882,2	640,3	546,3	561,6	810	1188
Pr	8,38	5,05	14,24	4,07	1,28	2,48	3,46	37,82	38,44	29,42	24,38	25,84	23,41	22,58
Nd	33,8	20,1	57,8	16,4	5,1	10,5	13,9	158,8	160,8	125,5	103,7	108,8	92,7	87,2
Sm	7,33	4,57	13,16	3,47	1,04	2,21	2,86	36,2	36,13	28,71	24,03	25,48	20,93	19,75
Eu	1,7	1,07	3,16	0,85	0,25	0,55	0,65	8,88	8,5	6,97	6,04	6,18	4,65	4,27
Gd	7,35	4,4	12,44	3,38	1,1	2,42	2,66	35,46	35,02	27,48	22,56	24,17	23,46	22,15
Tb	1,06	0,73	1,96	0,54	0,19	0,42	0,44	5,51	5,18	4,23	3,43	3,7	2,97	2,82
Dy	5,25	3,88	9,89	3,13	1,14	2,57	2,47	26,97	25,19	20,73	16,61	18,73	14,03	12,94
Y	24,1	19,4	41	17,8	10,5	20,9	12,9	85	81,6	62	51,1	60,4	51,1	60,4
Ho	1,07	0,83	2,02	0,65	0,28	0,62	0,51	5,32 4,	90	3,88	3,12	3,54	2,79	2,77
Er	2,84	2,27	5,24	1,82	0,81	1,75	1,43	13,38	11,94	9,43	7,84	9,15	7,39	7,11
Tm	0,43	0,37	0,78	0,29	0,13	0,27	0,22	2,01	1,78	1,4	1,13	1,33	1,12	1,09
Yb	2,69	2,45	4,79	1,89	0,8	1,65	1,42	11,92	10,7	8,19	6,83	7,97	6,8	6,6
Lu	0,42	0,38	0,74	0,3	0,14	0,26	0,22	1,89	1,7	1,26	1,03	1,18	1,07	1,07

foram trôi nổi *Dentoglobigerina altispira*. Sự hiện diện của 2 hóa thạch này cho phép xác định không trẻ hơn phần dưới đới NN16 hay CNLP4 và N21 hay PL4 (không trẻ hơn 2,8 Ma).

- Mẫu M2: Sự hiện diện của tảo vôi *Gephyrocapsa oceanica, Helicosphaera sellii* và foram trôi nổi *Dentoglobigerina altispira* cho thấy mẫu M2 nằm trong đới NN19/CNP8 (1,25 – 1,71 Ma).

- Mẫu M3: Sự hiện diện của hóa thạch tảo vôi *Gephyrocapsa nhỏ*, foram trôi nổi *Globorotalia truncatulinoides* và *Globorotalia tosaensis* xác định tuổi Pleistocene sớm, đới N22 hay PT1a (không trẻ hơn 0,61 Ma) cho mẫu này.

- Mẫu M4, M5, M6: Hóa thạch tảo vôi *Gephyrocapsa oceanica, Gephyrocapsa nhỏ*, xác định tuổi Pleistocene muộn (0 - 0,43 Ma) cho các mẫu này. Ngoài ra sự hiện diện của foram trôi nổi *Globorotalia tumida, Sphaeroidinella dehiscens, Pulleniatina obliquiloculata* cũng nằm trong khoảng tuổi này.

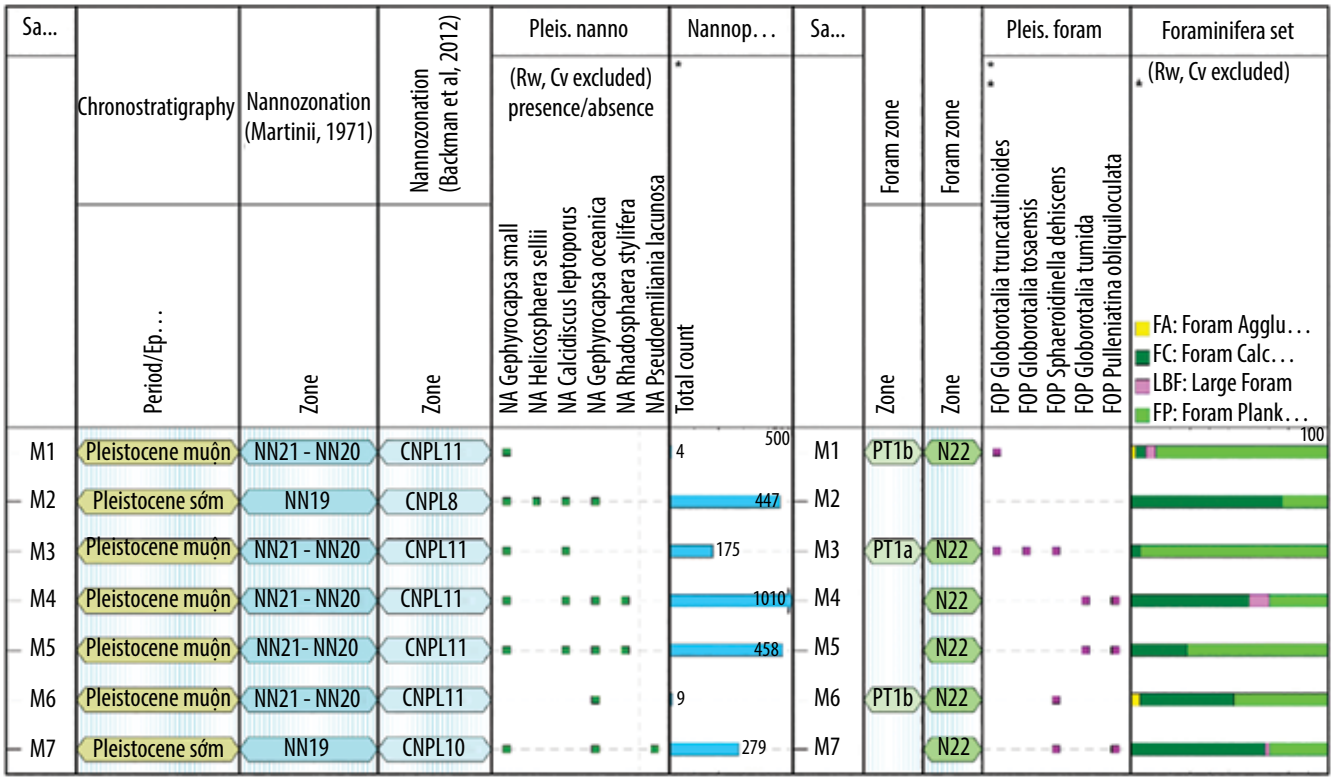
- Mẫu M7 ngoài sự hiện diện của *Gephyrocapsa oceanica, Gephyrocapsa nhỏ*, còn có *Pseudoemiliania lacunosa* xác định tuổi Pleistocene sớm, đới NN19 và CNPL10 (0,43 - 1,06 Ma) cho mẫu M7.

Môi trường lắng đọng chủ yếu trong môi trường biển nông thềm giữa do sự hiện diện của trùng lỗ bám đáy *Operculina complanata, Eponides spp., Quinqueloculina spp., Pyrro spp...* ngoại trừ mẫu M3 có môi trường sâu hơn (thềm giữa đến thềm ngoài) vì có sự hiện của *Sphaeroidina bulloides* và tổng lượng hóa thạch foram trôi nổi lên đến 95% (Hình 4).

Các kết quả phân tích vật lý của các mẫu cho thấy tỷ trọng ướt thay đổi từ 1,947 - 2,655 g/cm^3 với giá trị trung bình (mean) ~ 2,329 g/cm^3. Tỷ trọng khô (dry density) thay đổi từ 1,620 – 2,547 g/cm^3 với giá trị trung bình ~ 2,13 g/cm^3. Các kết quả này tương đồng các mẫu oxide Fe-Mn đặc trưng tìm thấy trong trầm tích đá bazan [9].

Kết quả phân tích XRF cho thấy hàm lượng nguyên tố chiếm ưu thế là sắt và mangan, tiếp đến là các nguyên tố kim loại khác như: nhôm, đồng, nickel, kẽm... Tỷ lệ các nguyên tố tìm thấy trong các mẫu M2 và M6a và M6b có hàm lượng Fe-Mn khá cao (trên 20%), mẫu M5a và M5b, hàm lượng Fe cũng trên 20%. Tỷ lệ này được đánh giá là cao so với tỷ lệ hàm lượng trung bình Fe và Mn trên thế giới là 15,60 - 16,17% (Cronan, 1976). Các mẫu còn lại có hàm lượng Fe trung bình từ 7 - 14%, Mn từ 3 - 7%. Đi kèm với Fe-Mn có các kim loại có giá trị khác như Cu, Co, Ni, Ba, Ti, Mo, V, Pb, Zn… Trong đó, hàm lượng Ni, (1.932 ppm), Co (485 ppm), Cu (286 ppm), Ba (3.836 ppm), Ti (11.092 ppm), Mo (240 ppm), V (516 ppm), Pb (1.455 ppm), Zn (573 ppm)…

Ở khu vực nghiên cứu hàm lượng trung bình Co, Ni, Cu



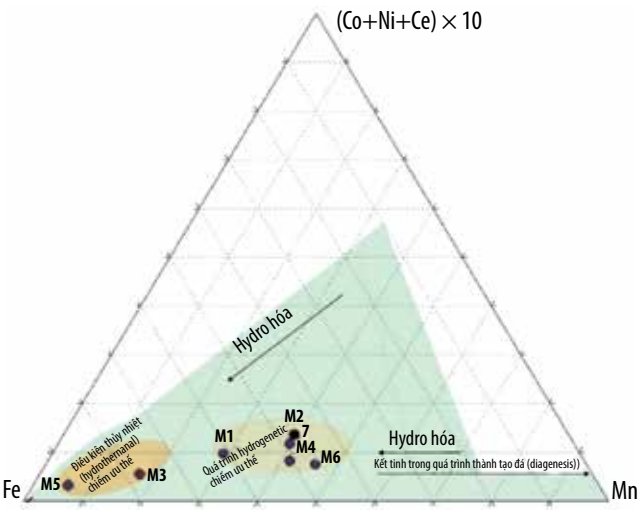
Hình 4. *Kết quả nghiên cứu cổ sinh địa tầng ở các mẫu nghiên cứu*

cao hơn gấp đôi khu vực Đông Bắc Biển Đông và thấp hơn nhiều so với khu vực Tây Bắc Biển Đông. Hàm lượng trung bình của Ba, V, Pb, Zn khá tương đồng với 2 khu vực được so sánh của Biển Đông và Mo chiếm tỷ lệ trung bình khá cao so với khu vực trên.

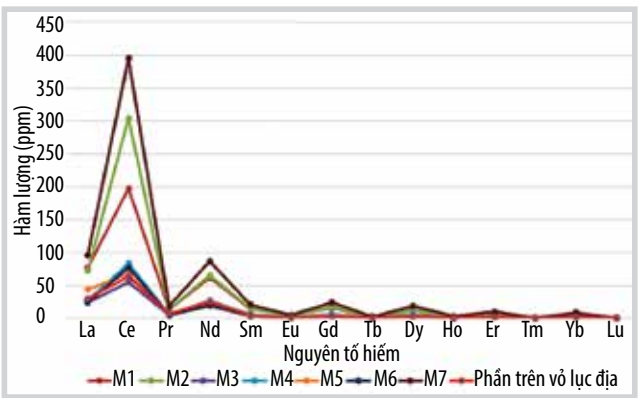
Tỷ lệ hàm lượng Mn/Fe, Fe/Mn và mối tương quan giữa Fe-Mn-Cu-Ni-Co (FMC) được áp dụng để đánh giá nguồn gốc thành tạo các oxide Fe-Mn. Ngoài ra, biểu đồ FMC được biểu diễn nhằm đánh giá các nguồn gốc thành tạo của các oxide này theo những nghiên cứu của [3, 11 - 13], Trong biểu đồ FMC này, các mẫu được xác định hình thành chủ yếu trong điều kiện hydro hóa như Hình 5. Theo đó, các mẫu M3 và M5 được hình thành trong điều kiện thủy nhiệt với tốc độ phát triển các lớp kết hạch oxide này nhanh hơn là các mẫu M1, M2, M7, M4, M6 được hình thành trong điều kiện lắng tụ chậm hơn [14]. Quá trình kết tinh nhanh (giai đoạn thủy nhiệt) có thể thành tạo các lớp oxide Fe-Mn có bề dày 15 - 20 mm/triệu năm, trong khi đó quá trình kết tinh chậm hơn (giai đoạn hydro hóa) tạo ra các lớp vỏ Fe-Mn có chiều dày mỗi lớp từ 1 - 15 mm/triệu năm [3].

Các kết hạch oxide Fe-Mn thường được cho là nơi chứa nhiều các nguyên tố đất hiếm do khả năng hấp thụ phù hợp với điều kiện thành tạo [8]. Vì vậy, các kết hạch oxide Fe-Mn này có thể được xem là nguồn khai thác đất hiếm hiệu quả [2], đặc biệt là cerium (Ce). Cerium là nguyên tố đất hiếm được áp dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp ô tô, sản xuất thép, chống ăn mòn… [15]. Kết quả phân tích ICP-MS cho thấy có sự tương đồng hàm lượng nguyên tố hiếm (REE) phân bố trong mẫu oxide Fe-Mn được nghiên cứu có giá trị từ 143 - 693 ppm (> 100 ppm). Theo đó, ghi nhận hàm lượng dị thường nguyên tố hiếm cerium (Hình 6). Sự phân bố hàm lượng dị thường này cho phép đánh giá nguồn gốc các mẫu oxide Fe-Mn cũng như mối quan hệ hàm lượng dị thường cerium và kết hạch oxide Fe-Mn. Tỷ lệ hàm lượng dị thường Ce trong mẫu phân tích so với hàm lượng Ce trung bình trong sét (Ce/Ce*) cũng như mối quan hệ giữa Ce/Ce* và Pr/Pr*, Ce/Ce* và Nd [16] dựa trên các nghiên cứu [17, 18] cho thấy các mẫu thuộc trường dị thường dương (Hình 7a) chủ yếu liên quan đến quá trình hydro hóa trong điều kiện thiếu oxy (Hình 7b) [19]. Bên cạnh đó, các kết hạch này được hình thành trong quá trình kết tinh chậm là chủ yếu [20]).

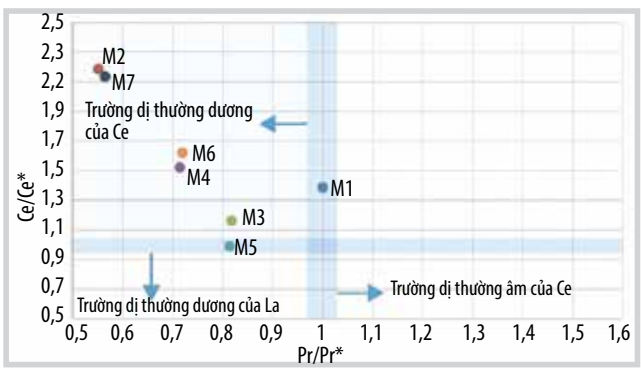
Các dấu hiệu về hoạt động núi lửa trong khu vực giai đoạn Miocene - Đệ tứ cho thấy sự liên quan đến nguồn gốc các mẫu oxide Fe-Mn được hình thành trong khu vực. Các hoạt động núi lửa này xếp vào giai đoạn phun trào magma basalt Cenozoic muộn (Neogene - Đệ tứ). Các đá basalt thành tạo trong giai đoạn này phân bố ở các đảo ven biển như đảo Phú Quý, Lý Sơn, Cồn Cỏ. Đây cũng là bằng chứng giải thích cơ chế hình thành một số mẫu trong nghiên cứu có nguồn gốc hỗn hợp thủy nhiệt và hydro hóa.



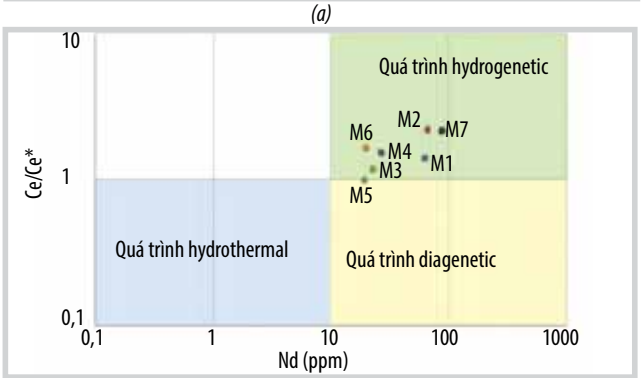
Hình 5. *Biểu đồ FMC*



Hình 6. *Hàm lượng nguyên tố hiếm phân bố trong mẫu và đối sánh với hàm lượng nguyên tố phần trên vỏ lục địa*



(a)

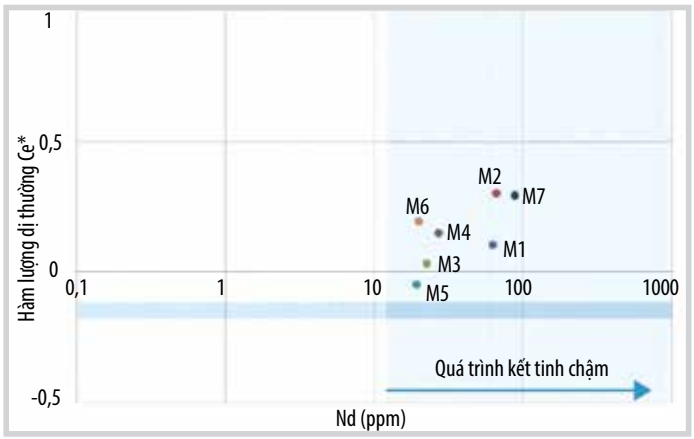


(b)

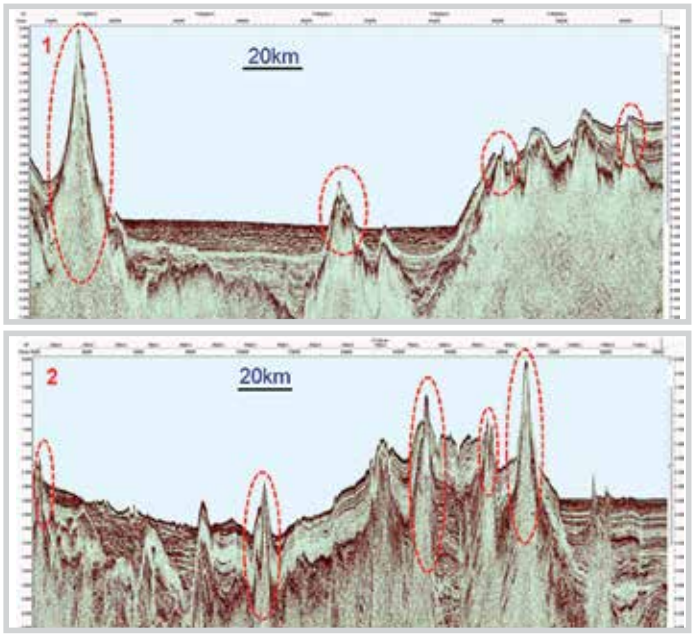
Hình 7. *Mối tương quan tỷ lệ hàm lượng dị thường cerium và praseodymi (a) và neodymium (b)*

Bảng 6. *So sánh một số kim loại có giá trị ở khu vực nghiên cứu với khu vực Đông Bắc và Tây Bắc Biển Đông [10]*

NT	Khu vực nghiên cứu							Đông Bắc Biển Đông							Tây Bắc Biển Đông						
ppm	M1	M2	M3	M4	M5a	M5b	M6a	M6b	M7	05E204-1	10E204-2	10E204-B-1	05E204-B-3	05E105-2-18	05E105-2-19	ZX31-1	05E107-1	05E107-3	05E107-5	05E107-6	05E107-7	09KJ22-3-1	09KJ22-3-2
Co	685	1820	10	23	20	-	10	830		226,7	186,7	611,3	197,8	101,1	19,8	35,4	1648	1505	1329	1533	1106	1358	992,2
Ni	1360	4800	30	814	70	572	50	2290	1690	501,1	356,9	1051	575,7	260,5	19,8	35,4	2767	3206	6581	7582	8555	3887	3883
Cu	334	523	70	103	100	124	50	300	163	83,6	65,3	216,3	38,6	6	4,8	24,9	523,1	462,5	733	961	955,6	782,5	810,5
Ba	17800	1670			20	948	200	3300	1390	6901	114,4	348,8	107,1	53,1	65,1	170,5	1005	1035	1213	1328	1136	10391	11140
V	512	960	150	392	150		200		799	400,6	1100	1137	445,4	271,4	258,8	293,1	371,9	369,5	372,6	365	376,3	679,8	475,5
Cr	233		20	95	100		100	206		447	357,2	157,3	256,9	153,5	65,9	152,3	23,9	25,5	26,7	29,6	26,3	11,5	11,1
Mo	130	571	2	36	5		5	272	489	35,3	18,4	43,8	35,7	21,2	25,6	20,7	67,6	51,3	57,8	71,1	107,7	55,2	115,2
Pb	1350	5350	50	298	50	245	100		2260	485,7	224,3	960,7	162,9	63,5	68,2	97,8	2218	2255	1626	1280	1407	2263	1954
Zn	511	1050	30	382	30	366	70	766		351,3	574,6	604,3	371,7	137,3	111,2	146,7	479,6	508,5	640,8	711,7	838,1	653,5	663,3



Hình 8. *Mối tương quan tỷ lệ hàm lượng dị thường cerium và neodymium*



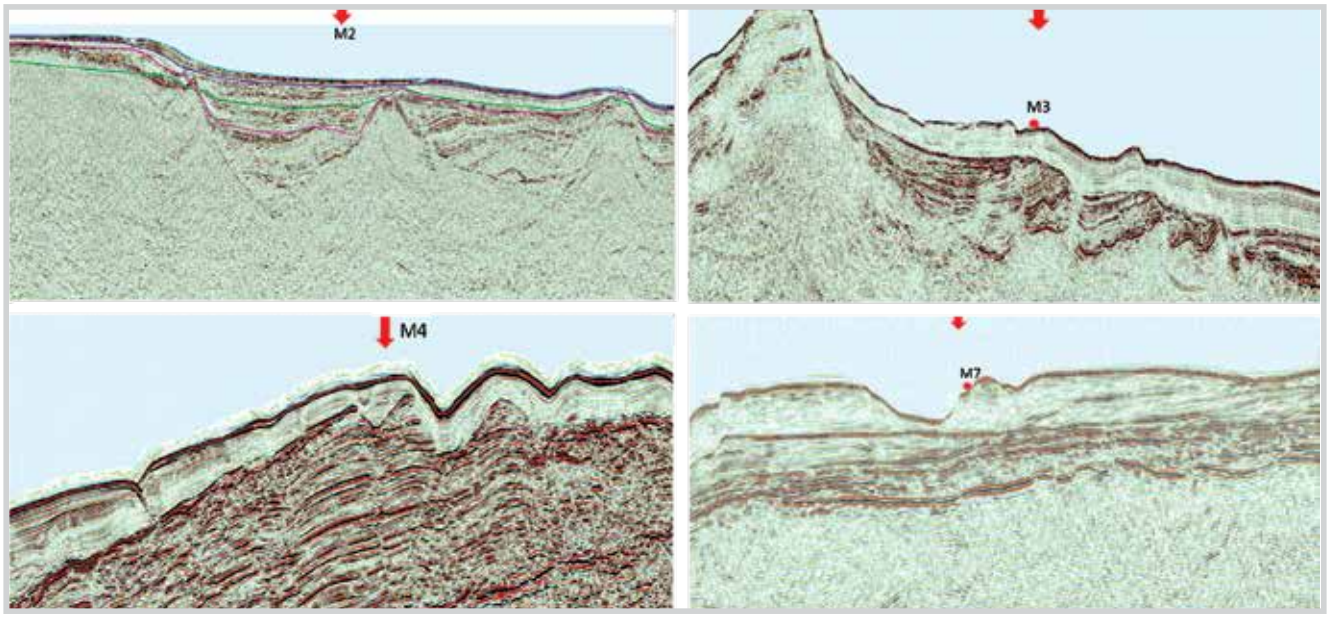
Hình 9. *Mặt cắt địa chấn minh họa cho sự phân bố núi lửa trẻ trong giai đoạn Pliocene trong khu vực nghiên cứu*

Các thành tạo Fe-Mn liên quan đến điều kiện thủy nhiệt thường xảy ra gần các miệng núi lửa, những cung núi lửa dưới biển và ít khi ở vùng trung tâm núi lửa [21].

5. Kết luận

Những kết quả phân tích trên cho thấy, các mẫu oxide Fe-Mn thu thập được thành tạo chủ yếu trong môi trường biển nông thềm giữa trong giai đoạn Pleistocene - Holocene. Trên cơ sở luận giải kết quả phân tích XRF và ICP-MS, các mẫu này có hàm lượng Fe-Mn trung bình từ 15 - 21%, đi kèm là các nguyên tố kim loại khác Cu, Co, Ni, Ba, Ti, Pb, Zn… Ngoài ra, các nguyên tố hiếm cũng chiếm tỷ lệ khá cao (trung bình 370 ppm/mẫu), được hình thành chủ yếu trong quá trình hydro hóa và một số ít trong quá trình nhiệt dịch với tốc độ lắng tụ khác nhau, từ nhanh (thủy nhiệt) đến chậm (hydro hóa). Các mẫu liên quan đến quá trình thủy nhiệt có được cho là có liên quan đến hoạt động núi lửa trong khu vực [14, 22]. Theo đó, các mẫu M3-M5 được lắng tụ nhanh, trong vùng có ảnh hưởng của hoạt động của núi lửa, trong khi đó, các mẫu M1, M4, M2, M7, M6 có tốc độ tích tụ chậm hơn trong trầm tích basalt.

Hàm lượng các nguyên tố và nguồn gốc hình thành có quan hệ chặt chẽ đến quá trình tích tụ các nguyên tố đất hiếm như La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.



Hình 10. *Vị trí một số mẫu nghiên cứu trên mặt cắt địa chấn*

Tài liệu tham khảo

[1] P.E.Mikhailik, E.V.Mikhailik, N.V.Zarubina, N.N.Barinov, V.T.S'edin, and E.P.Lelikov, "Composition and distribution of REE in ferromanganese crusts of the Belyaevsky and Medvedev seamounts in the Sea of Japan", *Russian Journal of Pacific Geology*, Vol. 8, No. 5, pp. 315 - 329, 2014. Doi: 10.1134/S1819714014050029.

[2] James R.Hein, "The geology of cobalt-rich ferromanganese crusts", 2013, pp. 7 - 14.

[3] James R.Hein, Francesca Spinardi, Nobuyuki Okamoto, Kira Mizell, Darryl Thorburn, and Akuila Tawake, "Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions", *Ore Geology Reviews,* Vol. 68, pp. 97 - 116, 2015. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2014.12.011.

[4] W.H.Blow, "Late Middle Eocene to recent planktonic foraminiferal biostratigraphy", *The First International Conference on Planktonic Microfossils, Geneva*, 1969, pp. 199 - 421.

[5] Bridget S.Wade, Paul N.Pearson, William A.Berggren, and Heiko Pälike, "Review and revision of Cenozoic tropical planktonic foraminiferal biostratigraphy and calibration to the geomagnetic polarity and astronomical time scale", *Earth-Science Reviews,* Vol. 104, No. 1, pp. 111 - 142, 2011. Doi: 10.1016/j.earscirev.2010.09.003.

[6] E.Martinii, "Standard Tertiary and Quaternary calcareous nannoplankton zonation", *Poceedings of the SecondPlanktonic Conference, Roma*, 1971, Vol. 2: EdizioniTechnoscienza, pp. 739 - 785.

[7] Jan Backman, Isabella Raffi, Domenico Rio, Eliana Fornaciari, and Heiko Pälike, "Biozonation and biochronology of Miocene through Pleistocene calcareous nannofossils from low and middle latitudes", *Newsletters on Stratigraphy*, Vol. 45, No. 3, pp. 221 - 244, 2012. Doi: 10.1127/0078-0421/2012/0022.

[8] Yi Zhong, Zhong Chen, Francisco Javier González, James R.Hein, Xufeng Zheng, Gang Li, Yun Luo, Aibin Mo, Yuhang Tian, and Shuhong Wang, "Composition and genesis of ferromanganese deposits from the northern South China Sea", *Journal of Asian Earth Sciences*, Vol. 138, pp. 110 - 128, 2017. Doi: 10.1016/j.jseaes.2017.02.015

[9] James R.Hein, Andrea Koschinsky, Michael Bau, Frank T.Manheim, Jung-Keuk Kang, and Leanne Robert, "Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific", *Handbook of Marine Mineral Deposits*, 2000.

[10] M.Bau, K.Schmidt, A.Koschinsky, J.Hein, T.Kuhn, and A.Usui, "Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium", *Chemical Geology*, Vol. 381, pp. 1 - 9, 2014. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.05.004.

[11] E.Bonatti, T.Kraemer, and H.Rydell, "Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits", *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, pp. 149 - 165, 1972.

[12] James R.Hein, and Andrea Koschinsky, "Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules", *Treatise on Geochemistry*, Vol. 13, 2014.

[13] James R.Hein, Natalia Konstantinova, Mariah Mikesell, Kira Mizell, Jessica Fitzsimmons, Phoebe J. Lam, Laramie Jensen, Yang Xiang, Amy Gartman, Georgy Cherkashov, Deborah R.Hutchinson, and Claire P.Till, "Arctic Deep Water Ferromanganese-Oxide Deposits Reflect the Unique Characteristics of the Arctic Ocean", *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, Vol. 18, No. 11, pp. 3771 - 3800, 2017. Doi: 10.1002/2017GC007186.

[14] Claude Lalou, "Genesis of Ferromanganese Deposit: Hydrothermal origin", *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*, pp. 503 - 504, 1983.

[15] Tanushree Dutta, Ki-Hyun Kim, Minori Uchimiya, Eilhann E.Kwon, Byong-Hun Jeon, Akash Deep, and Seong-Taek Yun, "Global demand for rare earth resources and strategies for green mining", *Environmental Research*, Vol. 150, pp. 182 - 190, 2016. Doi: 10.1016/j.envres.2016.05.052.

[16] Scott M.Mclennan, "Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes", *Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements: reviews in Mineralogy*, 1989.

[17] Christopher R.German, B renda P.Holliday, and Henry Elderfield, "Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, pp. 3553 - 3558, 1991. Doi: 10.1016/0016-7037(91)90055-A.

[18] S.Morad and S.Felitsyn, "Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis", *Sedimentary Geology*, Vol. 143, No. 3 - 4, pp. 259 - 264, 2001. Doi: 10.1016/S0037-0738(01)00093-8.

[19] Zunli Lu, Hugh C.Jenkyns, and Rosalind E.M.Rickaby, "Iodine to calcium ratios in marine carbonate as a paleo-redox proxy during oceanic anoxic events", *Geology*, Vol. 38, No. 12, pp. 1107 - 1110, 2010. Doi: 10.1130/G31145.1.

[20] Judith Wright, Hans Schrader, and William T.Holser, "Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 51, No. 3, pp. 631 - 644, 1987. Doi: 10.1016/0016-7037(87)90075-5.

[21] James R.Hein, Yeh Hsueh-Wen, Susan H.Gunn, Ann E.Gibbs, and Wang Chung-ho, "Composition and origin of hydrothermal ironstones from central Pacific seamounts", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, No. 1, pp. 179 - 189, 1994. Doi: 10.1016/0016-7037(94)90455-3.

[22] D.S.Cronan, "Chapter 2 Deep-Sea Nodules: Distribution and Geochemistry", *Elsevier Oceanography Series*, Vol. 15, pp. 11 - 44, 1977.

SOME PRELIMINARY RESULTS FROM STUDY OF THE POTENTIAL OF FERROMANGANESE CRUSTS IN PLIOCENE - QUATERNARY SEDIMENTS, OFFSHORE SOUTHWESTERN VIETNAM

Nguyen Thi Tham[1], Pham Ba Trung[2], Hoang Nhat Hung[1], Nguyen Hoai Chung[1], Le Chi Mai[1]
Nguyen Thanh Tuyen[1], Ta Thi Hoa[1], Nguyen Van Hieu[1], Nguyen Quang Tuan[1]
[1]Vietnam Petroleum Institute
[2]Institute of Oceanography, Vietnam Academy of Science and Technology
Email: thamnt@vpi.pvn.vn

Summary

Nam Con Son and Tu Chinh - Vung May basins are considered to have big potential of seabed hard minerals such as ferromanganese (Fe-Mn) crusts or aggregates. Analysis of samples collected from the southwestern area of the East Sea shows that the Fe-Mn content varies from 15 - 21% along with the presence of other valuable metal elements such as Ti (11.092 ppm), Ba (3.836 ppm), and Ni (1.932 ppm), etc. Moreover, some rare earth elements are also encountered with fairly high fraction (roughly 370 ppm/sample in average), of which Ce (168 ppm), La (52 ppm), and Nd (43 ppm) are predominant. These samples were formed mainly by hydrogenetic and hydrothermal processes. The formation of the Fe-Mn oxide samples is closely relating to accumulation of rare earth elements such as La, Ce, Pr, Sm, Eu, etc.

Key words: Hard minerals, hydrogenetic process, hydrothermal, Pliocene - Quaternary, Fe-Mn oxide, Nam Con Son basin, Tu Chinh - Vung May basin, southwestern area of the East Sea.