

# MỘT SỐ NÉT VỀ ĐẶC ĐIỂM PHONG HÓA ĐÁ SIÊU MAFIC KHỐI HÀ TRÌ (CAO BẰNG) VÀ SỰ TẬP TRUNG NIKEN

PHẠM THANH ĐĂNG<sup>\*1,2</sup>, NGUYỄN VĂN PHỒ<sup>1</sup>, PHẠM TÍCH XUÂN<sup>1</sup>,  
ĐOÀN THỊ THU TRÀ<sup>1</sup>, NGUYỄN THỊ LIÊN<sup>1</sup>, NGUYỄN XUÂN QUẢ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Viện Địa chất, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

<sup>2</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Địa chỉ liên hệ: [thanhdangdd@gmail.com](mailto:thanhdangdd@gmail.com)

**Tóm tắt:** Khối xâm nhập siêu mafic Hà Trì là một phần của phức hệ Cao Bằng nằm trong miền kiến tạo Sông Hiến, khu vực Đông Bắc Việt Nam. Quá trình phong hóa nhiệt đới ẩm các đá siêu mafic khối Hà Trì đã hình thành mặt cắt laterit điển hình gồm 2 đới chính: saprolit ở dưới và limonit phía trên, trong đó tại mỗi độ sâu khác nhau có tổ hợp khoáng vật cũng như thành phần nguyên tố đặc trưng. Đới limonit đặc trưng bởi sự rửa lũa mạnh của các nguyên tố (Si, Mg, Ca, Na, K) chỉ có sự tập trung của (Al, Co, Mn) và đặc biệt là Fe với hệ số làm giàu lên đến 224,52% tại phần trên cùng, nơi các khoáng vật giàu sắt (goethit, hematit) chiếm ưu thế. Xuống đới saprolit, Ni cho thấy sự tập trung đáng kể với hệ số làm giàu cực đại lên đến 784.30% tại khu vực xuất hiện các khoáng vật nickel biểu sinh quan trọng nhóm garnierit; các nguyên tố khác như Co, Mn, Fe có xu hướng làm giàu tuy nhiên không đáng kể so với đá gốc. Cơ chế làm giàu niken trong saprolit là do chúng bị rửa lũa khỏi goethit trong limonit, nơi chúng được tập trung đầu tiên cùng với coban và mangan và sau đó di chuyển xuống phần dưới của mặt cắt, tại đây Ni<sup>2+</sup> thay thế cho Mg<sup>2+</sup> trong cấu trúc của serpentinit do bán kính ion tương đồng sau đó kết tủa dưới dạng các silicat lớp Ni-Mg ngâm nước (garnierit). Sử dụng các chỉ số địa hóa (S/SAF = 0,25-0,71 và UMIA = 17-80) cùng biểu đồ S-A-F (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) chỉ ra rằng mặt cắt phong hóa khu vực khối Hà Trì đã trải qua một quá trình laterit hóa chỉ ở mức độ yếu đến trung bình

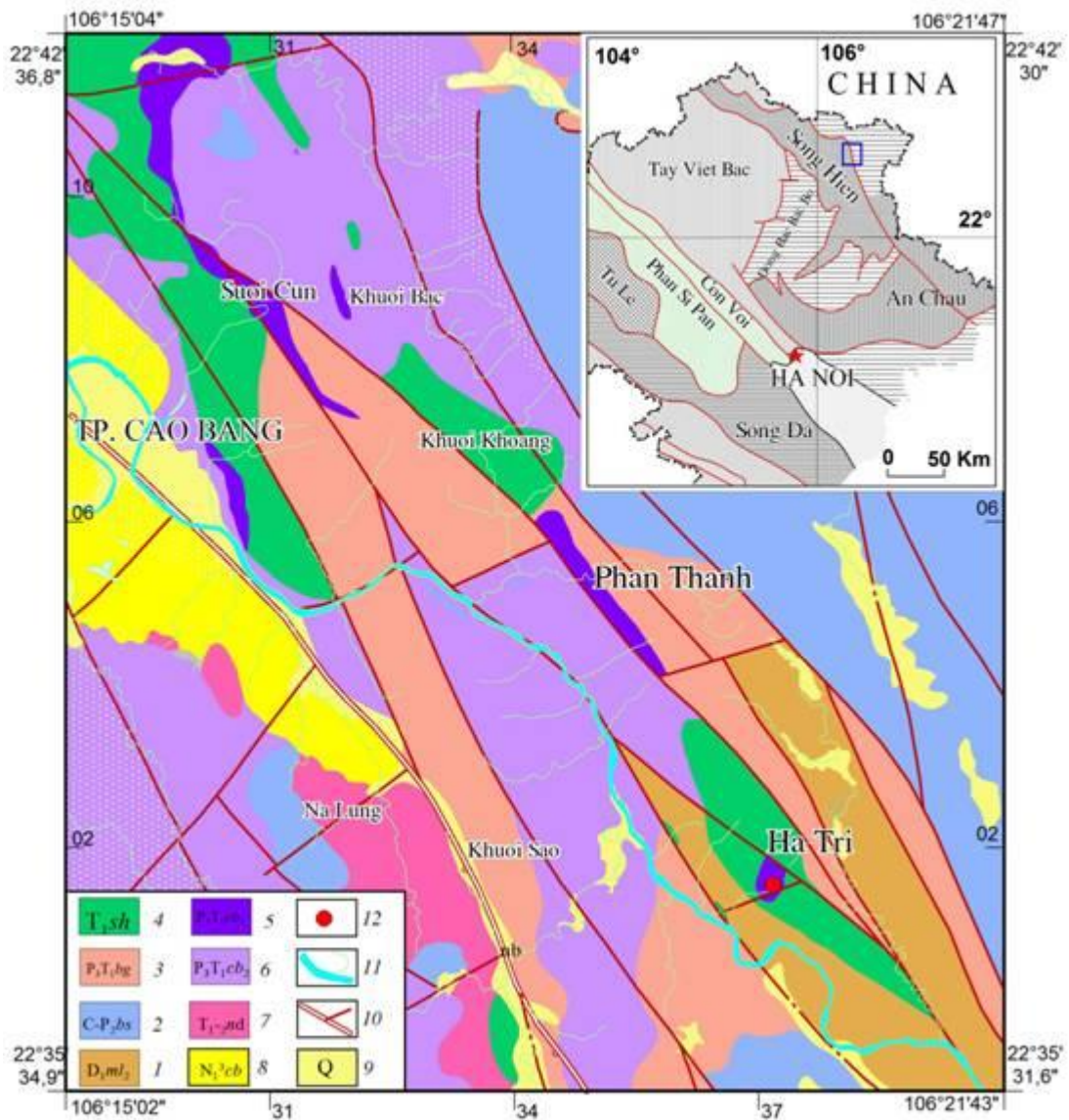
**Từ khóa:** phong hóa đá siêu mafic, niken biểu sinh, garnierit, Hà Trì (Cao Bằng)

## 1. Giới thiệu

Quá trình phong hóa hóa học của đá siêu mafic đã tạo ra nhiều mặt cắt laterit và các tích tụ nickel nổi tiếng trên thế giới như tại New Caledonia, Cuba, Philippines, Indonesia, Colombia, Úc và Brazil (Dalvi et al, 2004; Berger et al, 2011). Các tích tụ này thường được gọi là nickel biểu sinh hay niken laterit; chúng chiếm đến 70 % trữ lượng Ni toàn cầu (Butt C.R.M et al, 2013), được hình thành từ quá trình phong hóa các đá siêu mafic trong điều kiện nhiệt đới ẩm (Trescases J.J, 1975; Golightly, 1981; Brand et al, 1998). Các mỏ niken biểu sinh chủ yếu phân bố ở khu vực xích đạo với khí hậu nhiệt đới và cận nhiệt đới ở thời điểm hiện tại hoặc trong các thời kỳ trước đây. Trong hơn hai thập kỷ gần đây, các tích tụ Ni biểu sinh nhận được sự quan tâm ngày càng lớn của các nhà địa chất kinh tế cũng như địa chất thăm dò trên thế giới do sự phát triển của công nghệ luyện kim cùng với sự suy kiệt của nguồn tài nguyên sulfua Ni (Gleeson S.A, 2004; Mudd G.M, 2010).

Trong quá trình phong hóa các đá siêu mafic, niken và một số nguyên tố được giải phóng và phân bố lại so với đá siêu mafic ban đầu, quá trình này mang đi hầu hết các nguyên tố dễ hòa tan như: Mg, Si, Ca,... chỉ có Ni, Mn, Co,... được làm giàu biểu sinh (Phô, 2013). Trong đó các nguyên tố (Mn, Co...) được tập trung trong các oxit, chỉ có Ni được tích lũy trong các pha silicat biểu sinh và trong các điều kiện thuận lợi quá trình làm giàu biểu sinh tạo thành các mỏ niken với trữ lượng lớn như tại New Caledonia, Cuba, Philippines, Indonesia, Colombia, Australia,...

Ở nước ta, các biểu hiện khoáng hóa niken biểu sinh gần đây đã được phát hiện ở khối siêu mafic Hà Trì (Cao Bằng) (Pho et al, 2018) và đang được quan tâm nghiên cứu. Trong bài viết này tác giả trình bày những kết quả nghiên cứu về đặc điểm thạch học, khoáng vật học và địa hóa học của vỏ phong hóa laterit phát triển trên khối siêu mafic Hà Trì (Cao Bằng) nhằm góp phần làm sáng tỏ cơ chế tập trung của niken, tạo cơ sở cho việc đánh giá chi tiết loại hình quặng hóa niken biểu sinh tại khối Hà Trì nói riêng và ở Việt Nam nói chung.



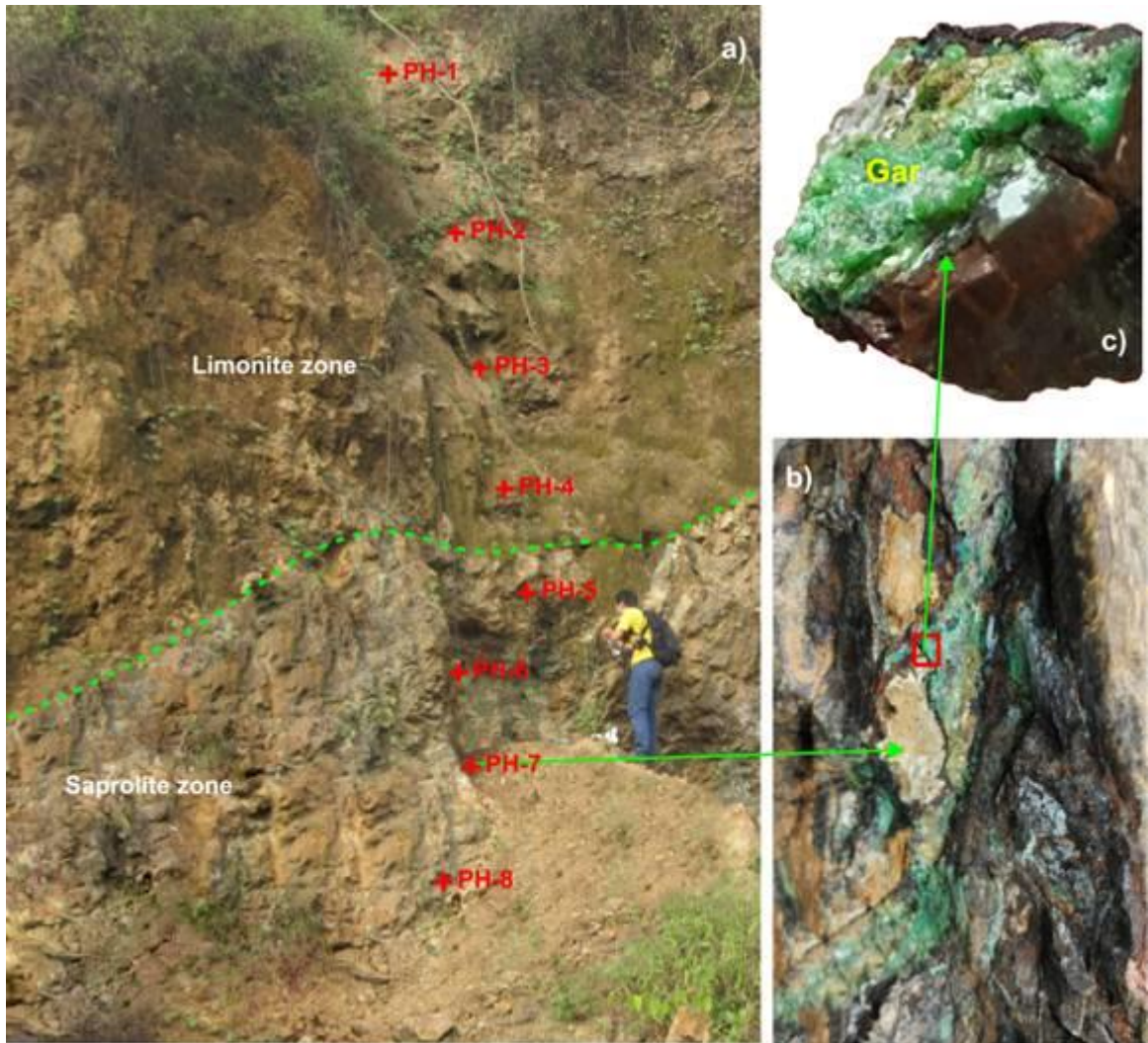
Hình 1. Sơ đồ địa chất khu vực nghiên cứu. 1. Hệ tầng Mia Lé ( $D_1ml$ ); 2. Hệ tầng Bắc Sơn ( $C-P_2bs$ ); 3. Hệ tầng Bằng Giang ( $P_3-T_1bg$ ); 4. Hệ tầng Sông Hiến; 5-6. Phức hệ Mafic-Siêu mafic Cao Bằng: 5. Pha 1 ( $vP_3T_1cb_1$ ), 6. Pha 2 ( $P_3T_1cb_2$ ); 7. Granite Núi Điện ( $T_1nd$ ); 8. Hệ tầng Cao Bằng; 9. Trầm tích đệ tứ; 10. Đứt gãy; 11. Sông suối; 12. Khu vực nghiên cứu. (Theo Nguyễn Thế Cường và nnk 2000, có chỉnh sửa)

## 2. Địa chất khu vực, mẫu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Địa chất khu vực và vị trí mẫu thu thập

Khối xâm nhập siêu mafic Hà Trì là một phần của Phức hệ Cao Bằng có tuổi Permian – Triassic (Halpin et al., 2016; Tran et al., 2008) nằm trong miền kiến tạo Sông Hiến, khu vực Đông Bắc Việt Nam (Hình 1). Khối Hà Trì có chiều dài khoảng 4,6 km và rộng từ 0,3-1,0 km, nằm về phía Đông Nam của khối xâm nhập Suối Cùn, chúng bao gồm một thể nhỏ các đá olivin melanogabbro chứa sulfid và lherzolit chứa plagioclase (dài 0,46 km và rộng 0,32 km) được bao quanh bởi các thể gabbro không chứa sulfid (Svetlitskaya et al., 2017).

Vỏ phong hóa trên khối Hà Trì có bề dày không đồng nhất, thay đổi tùy thuộc vào đặc điểm địa hình nhưng nhìn chung dao động trong khoảng 5 đến 10m. Mặt cắt được chọn để nghiên cứu nằm ở phía Tây Nam khối, có độ dày khoảng 10m. Dựa theo thay đổi về màu sắc và cấu trúc của đá, mặt cắt phong hóa có thể chia thành hai đới chính gồm: đới limonit ở phía trên và đới saprolit nằm ngay phía dưới (Hình 2-a). Đáng chú ý là, trong đới saprolit có thể quan sát được các mạch chứa khoáng vật “garnierite” màu xanh lục đặc trưng phát triển theo các đứt gãy, khe nứt cắt qua đá siêu mafic bị phong hóa dờ dang (Hình 2-b,c).



Hình 2. Mặt cắt phong hóa đá siêu mafic khối Hà Tri

Các mẫu phong hóa được thu thập theo các độ sâu khác nhau trong mặt cắt, có ký hiệu từ PH-01 đến PH-08 với tổng số 08 mẫu, 03 mẫu đá gốc được thu thập tại điểm lộ cách mặt cắt vài mét do phần dưới cùng của mặt cắt đá gốc bị vùi lấp bởi quá trình khai thác trước đây. Các mẫu được lấy và bảo quản trong túi nhựa PE với khối lượng trung bình khoảng 1kg để đảm bảo tính đại diện.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong phòng thí nghiệm, các mẫu bột được phơi khô tự nhiên, nghiền nhỏ và được rây qua hệ thống rây ( $\phi$  0,28 mm). Phần qua rây ( $\phi$  0,28 mm) sẽ được tiếp tục nghiền mịn bằng cối sứ và cối mã nã, dùng cho các phân tích. Các phần đá cứng được cắt mỏng sau đó mài theo tiêu chuẩn để chuẩn bị cho phân tích bằng kính hiển vi quang học.

Thành phần khoáng vật của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), sử dụng máy PANalytical – Empryean hoạt động trên target Cu ở chế độ điện thế 45 kV, phạm vi quét  $2\theta$  từ  $5^\circ$  đến  $65^\circ$ .

Các nguyên tố chính được phân tích bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) trên thiết bị S4 Pioneer (Bruker) với giới hạn phát hiện từ ppm ( $10^{-6}$ ) đến 100%.

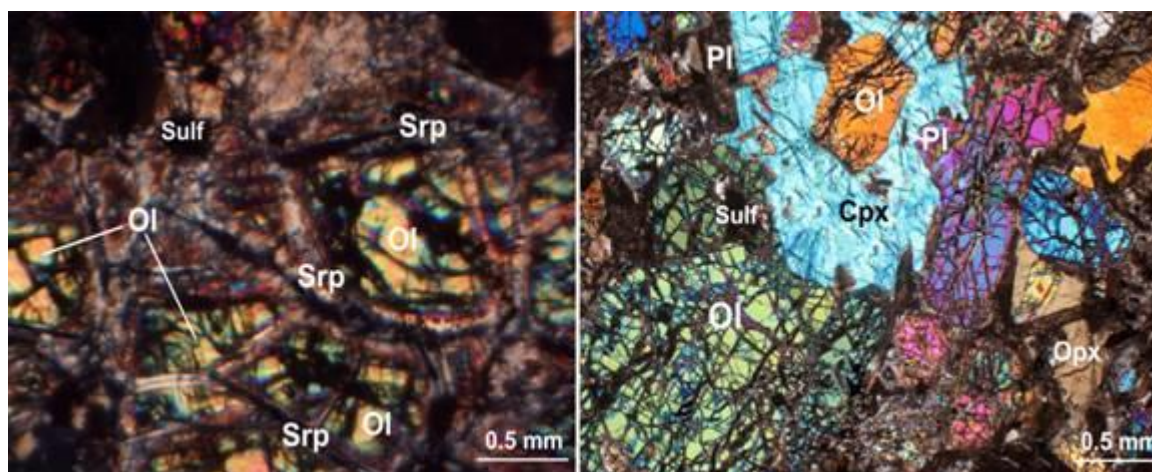
Tất cả các phương pháp phân tích đều được thực hiện trên các thiết bị hiện đại, có độ chính xác cao tại Viện Địa chất, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## 3. Kết quả nghiên cứu

### 3.1. Thành phần khoáng vật

Quan sát bằng mắt thường cho thấy đá siêu mafic khối Hà Trì chủ yếu có màu xám đến xanh đen, màu sắc đặc trưng này có lẽ do hàm lượng cao của olivin và các khoáng vật tối màu đặc biệt là sự gia tăng của serpentin trong các mẫu.

Dưới kính hiển vi quang học, đá siêu mafic khối Hà Trì là lherzolit chứa plagioclase với thành phần chủ yếu gồm olivin dao động từ 55 đến 70%, clinopyroxen (15-20%), orthopyroxen (~10%), plagioclase (vài phần trăm). Khoáng vật phụ gồm Cr-spinel, các khoáng vật quặng gồm magnetit, ilmenit và sulfid (pyrrhotit, violarit, chalcopyrit và pyrit). Khoáng vật thứ sinh gồm hornblend, chlorit và serpentin. Olivin thường bị serpentin hóa mạnh, nhiều tinh thể olivin bị serpentin hóa gần như hoàn toàn (Hình 3). Các kết quả này hoàn toàn tương đồng với nghiên cứu trước đây của Svetlitskaya, et al, 2017.



Hình 3. Ảnh thạch học của đá siêu mafic khối Hà Trì. Ol- olivin, Cpx-clinopyroxen, Opx-orthopyroxen, Srp-serpentin, Sulf-sulfid.

Kết quả phân tích XRD cho thấy có sự khác biệt rõ rệt về thành phần khoáng vật của vỏ phong hóa theo chiều sâu. Tại đới saprolit ở độ sâu 10m thành phần khoáng vật khá tương đồng với đá gốc, vẫn phát hiện các khoáng vật serpentin, chlorit, talc cùng tỉ lệ ít hơn của olivin, pyroxen, tuy nhiên các khoáng vật này ít nhiều đều bị biến đổi thứ sinh. Lên độ sâu 8m, olivin và pyroxen gặp với lượng không đáng kể, chủ yếu là serpentin, chlorit, talc, tuy nhiên lại khá phong phú các khoáng vật niken silicat nhóm garnierit như willemsit  $[(Ni,Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ , nepouit  $[(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4]$ . Lên đến độ sâu 6,5 m, olivin và pyroxen hoàn toàn biến mất, xuất hiện thêm montrolit, montmorillonit và nhóm khoáng vật garnierite (willemsit, nepouit) nhưng với tỷ lệ ít hơn. Olivin và pyroxen là những khoáng vật tương đối kém bền vững trong điều kiện biểu sinh do đó chúng dễ dàng bị phong hóa và bị biến đổi ngay trong các giai đoạn phong hóa đầu tiên. Ở đới limonit, chủ yếu là các khoáng vật giàu sắt như goethit, hematit; serpentin, chlorit, kaolinit chỉ xuất hiện ở phần dưới của đới limonit (gần ranh giới với đới saprolit). Càng gần bề mặt nhóm khoáng vật giàu sắt càng chiếm ưu thế. Thành phần khoáng vật đới phong hóa đá siêu mafic Khối Hà Trì được tổng hợp trong Bảng 1 và Hình 4.

Bảng 1. Thành phần khoáng vật đới phong hóa đá siêu mafic Khối Hà Trì, phân tích bằng XRD

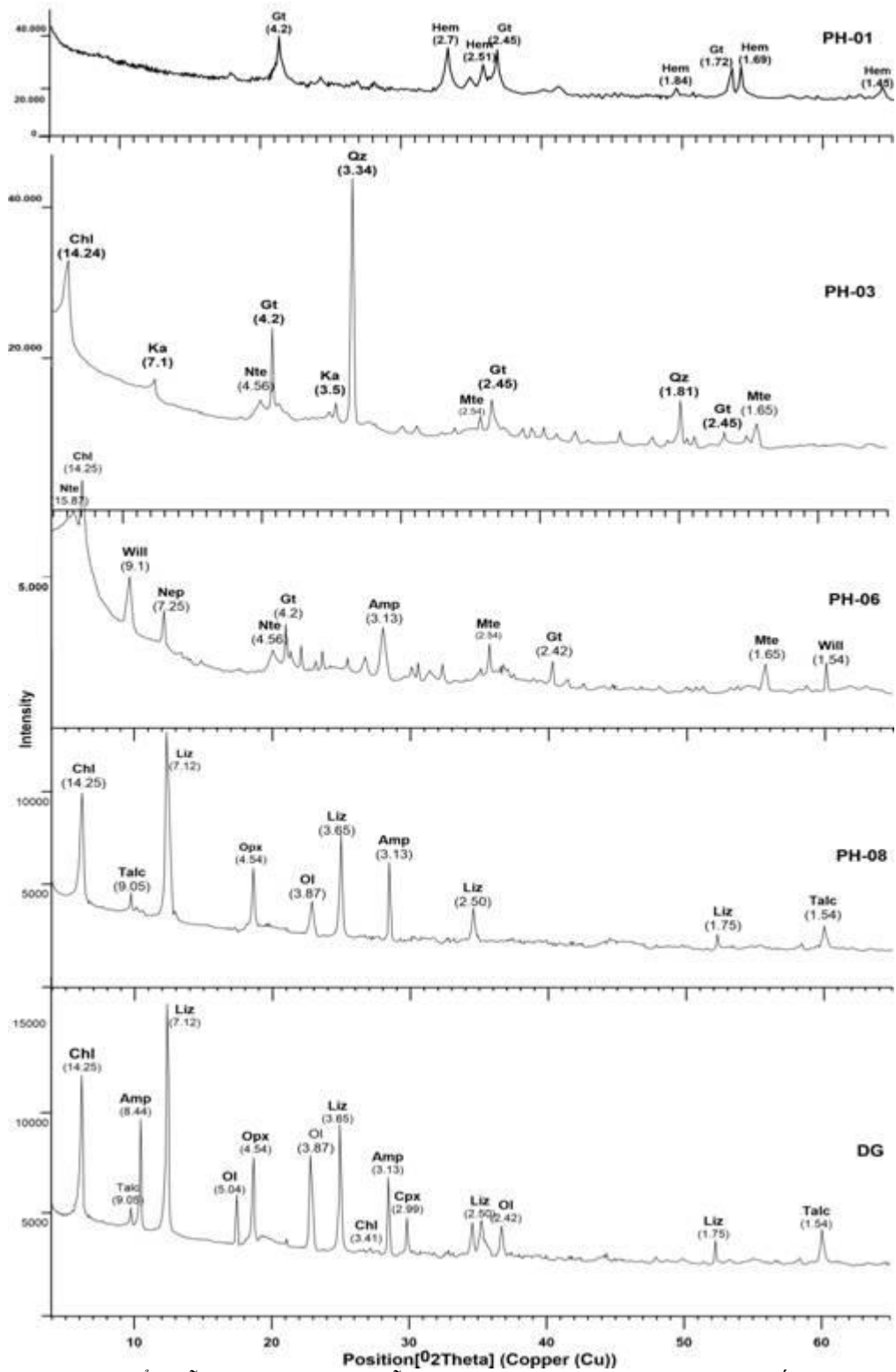
Khoáng vật	Vật liệu phong hóa tại Hà Trì								
	Đá gốc	Đới Saprolit			Đới limonit				
Ký hiệu mẫu	DG-1	PH-08	PH-07	PH-06	PH-05	PH-04	PH-03	PH-02	PH-01
Độ sâu		10m	8m	6.5m	5.5m	4.5m	2.5m	1.5m	0.3m
Olivin	++++	+++	+	-	-	-	-	-	-
Orthopyroxen	++	++	+	-	-	-	-	-	-

Clinopyroxen	++	+	-	-	-	-	-	-	-
Amphibol	+	+	+	+	-	-	-	-	-
Hematit	-	-	-	-	-	+	++	++	+++
Goethit	-	-	-	+	+	++	++	+++	++++
Kaolinit	-	-	-	-	-	+	++	+	-
Lizardit	+++	++	+	+	+	+	-	-	-
Chlorit	++	++	+	+	+	+	+	-	-
Willemsit	-	-	+++	++	-	-	-	-	-
Nepoit	-	-	+++	++	-	-	-	-	-
Talc	++	++	+	+	+	+	-	-	-
Nontronit	-	-	-	+	++	++	-	-	-
Montmorillonit	-	-	-	+	++	++	-	-	-

Ký hiệu: ++++: rất phong phú; +++: phong phú; ++: có biểu hiện; +: ít biểu hiện; - không xác định

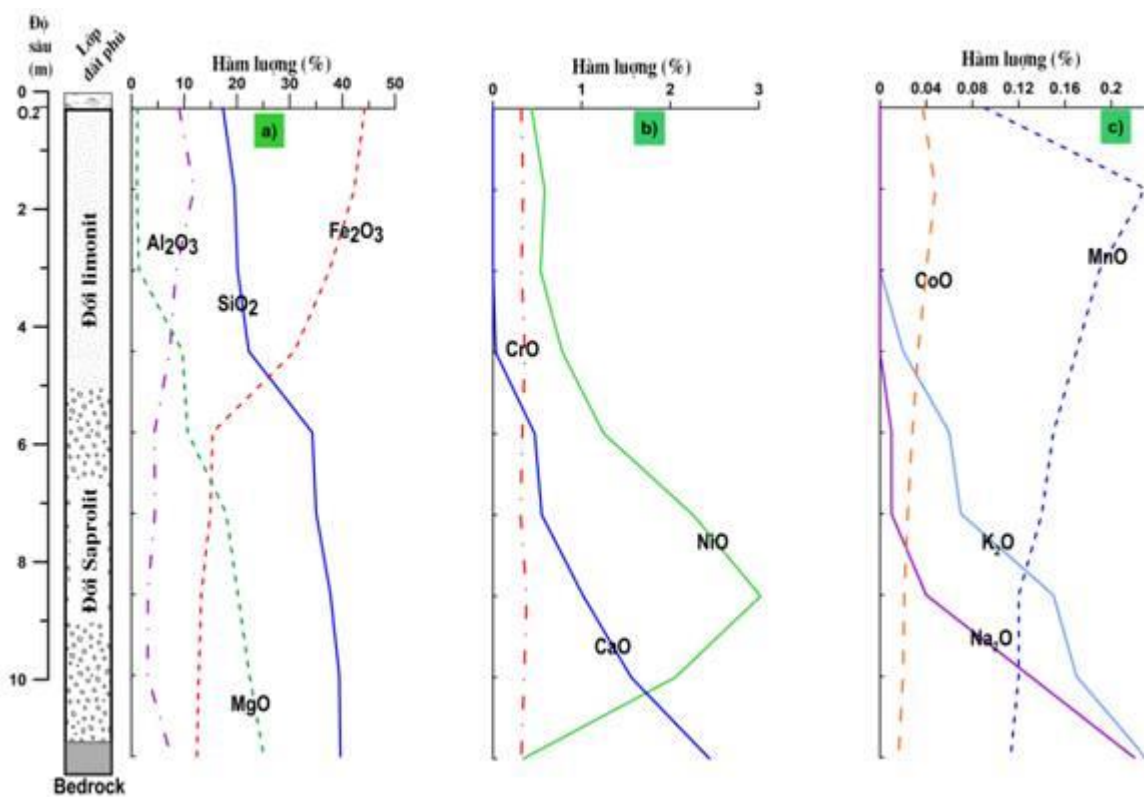
### 3.2. Thành phần hóa học

Kết quả phân tích XRF các sản phẩm phong hóa đá siêu mafic khối Hà Trì được tổng hợp trong Bảng 2, trong đó thành phần mẫu ĐG-1 được trung bình hóa từ kết quả của 03 mẫu đá gốc được thu thập. Các kết quả cho thấy, đá peridotit chưa bị phong hóa đặc trưng bởi hàm lượng tương đối cao của Si (39,6 wt% SiO<sub>2</sub>) và Mg (25,9 wt% MgO); hàm lượng thấp của Co (0,016%); hàm lượng Ni là 0,34%. Các mẫu saprolite có hàm lượng Mg thấp hơn so với đá gốc (dao động từ 10,65% đến 22,37%) nhưng cao hơn các mẫu trong đới limonit (1,13 - 9,65%). Hàm lượng của Ni nằm trong khoảng từ 1,25% đến 3,018%, hàm lượng Ni cao nhất được phát hiện trong mẫu có chứa các khoáng vật garnierite màu xanh lục. Các mẫu trong đới limonit thể hiện sự giảm thêm hàm lượng của Mg và Si so với các mẫu saprolit, trong khi đó gia tăng đáng kể hàm lượng của Fe (trong khoảng từ 30,92 đến 44,21%) và Al (trong khoảng từ 7,29 đến 11,85 %). Hàm lượng Ni của các mẫu limonit dao động từ 0,435% đến 0,782%.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ XRD của các mẫu trong đới phong hóa đá siêu mafic Khối Hà Trì.  
 (Ol-Olivin; Opx-Orthopyroxen; Cpx-Clinopyroxen; Amp-Amphibol; Liz-Lizardit; Chl-Chlorit, Talc-Talc; Will  
 Willemseit; Nep-Nepouit; Nte-Nontronit; Mte-Montmorillonit; Gt-Goethit; Hem-Hematit; Ka-Kaolinit).  
 Bảng 2. Thành phần các mẫu trong đới phong hóa đá siêu mafic khối Hà Trì, phân tích bằng XRF (%)

Thành phần	Vật liệu phong hóa tại Hà Trì								
	Đá gốc	Đới Saprolit				Đới limonit			
Ký hiệu mẫu	DG-1	PH-08	PH-07	PH-06	PH-05	PH-04	PH-03	PH-02	PH-01
Độ sâu		10m	8m	6.5m	5.5m	4.5m	2.5m	1.5m	0.3m
SiO <sub>2</sub>	39,60	39,4	37,74	35,02	34,28	22,24	20,13	19,54	17,36
Fe	12,41	12,76	13,24	14,95	15,37	30,92	37,54	42,27	44,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,54	3,05	3,12	4,43	4,35	7,29	8,43	11,85	9,02
MgO	25,09	22,37	20,18	17,95	10,65	9,65	1,42	1,02	1,13
NiO	0,34	2,056	3,018	2,258	1,25	0,782	0,537	0,582	0,435
MnO	0,18	0,092	0,068	0,043	0,037	0,03	0,026	0,019	0,01
CoO	0,016	0,02	0,021	0,024	0,028	0,033	0,04	0,048	0,037
CaO	2,44	1,56	1,02	0,55	0,47	0,03	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,13	0,04	0,01	0,01	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0,23	0,17	0,15	0,07	0,06	0,02	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	0,34	0,32	0,36	0,33	0,31	0,38	0,35	0,35
LOI	9,90	13,54	14,35	14,62	15,36	15,39	14,83	12,73	13,52
Tổng	98,22	95,52	93,32	90,38	82,31	86,84	83,50	88,62	86,15



Hình 5. Biến đổi hàm lượng các nguyên tố theo độ sâu

## 4. Thảo luận

### 4.1. Biến đổi thành phần hóa học theo chiều sâu đới phong hóa

Trên biểu đồ biến thiên hàm lượng các nguyên tố chính theo độ sâu (Hình 5) có thể thấy hàm lượng các nguyên tố có sự biến đổi rõ rệt, đặc biệt khi qua ranh giới của hai đới limonit và saprolit. Tại đới limonit có sự tập trung cao của sắt (hàm lượng từ 30,92 đến 44,21%), càng xuống sâu hàm lượng sắt càng giảm, khi xuống phần dưới cùng của đới saprolit hàm lượng sắt chỉ còn khoảng 12.76%. Ngược lại, SiO<sub>2</sub> có xu hướng gia tăng hàm lượng theo độ sâu, đạt cực đại tại phần dưới cùng của mặt cắt. Niken và magie biến đổi hàm lượng không nhiều ở nửa trên của đới limonit nhưng tăng cao dần ở phần dưới và trong đới saprolit. Hàm lượng niken trong đới limonit dao động từ 0,435% đến 0,782%, tuy nhiên khi xuống đới saprolit hàm lượng niken tăng dần theo độ sâu, từ 1,250% lên 3,018% tại phần dưới của đới saprolit, nơi xuất hiện các mạch khoáng vật niken silicat màu xanh lục.

Để đánh giá thêm về hành vi của các nguyên tố trong quá trình phong hóa laterit ở khu vực Hà Trì (Cao Bằng) chúng tôi sử dụng phương pháp tính toán cân bằng khối lượng dựa trên thành phần hóa học của đới phong hóa (Grant, J.A, 1986; Burns, R.G, 1993; Baumgartner, 1995; Amundson, R, 2003; Brown, D.J, 2003; Berger, A, 2014), trong đó lựa chọn nguyên tố kém linh động để chuẩn hóa các sản phẩm của mặt cắt phong hóa laterit (Fu, 2014; Ma, J.L, 2007; Gong, Q.J, 2011). Trong nghiên cứu này, các cấu trúc đá của đá mẹ được bảo tồn khá tốt trong saprolite, điều này cho thấy các quá trình phong hóa đã bảo tồn thể tích ban đầu (Traor D, 2008). Dựa trên giả định rằng thể tích không thay đổi nhiều giữa đá gốc và saprolite có thể áp dụng tính toán cân bằng khối lượng. Sự làm giàu hoặc mất đi về hàm lượng theo tỷ lệ phần trăm của từng nguyên tố trong các mẫu phong hoá được đối sánh với các đá mẹ theo phương trình (1) (Barker, W.W, 1997):

$$K (\% \text{ biến đổi}) = \left[ \frac{X_a / I_a}{X_u / I_u} - 1 \right] \times 100 \quad (1)$$

Trong đó  $X_a$  và  $X_u$  là nồng độ nguyên tố trong mẫu phong hoá và đá mẹ,  $I_a$  và  $I_u$  là nồng độ của nguyên tố kém linh động trong mẫu phong hoá và đá mẹ. Trong số các nguyên tố bền (Cr, Zr, Ti, Al, Th) nhiều nhà nghiên cứu đã tin tưởng chọn Cr làm nguyên tố kém linh động dùng để chuẩn hóa các nguyên tố khác (Wei Fu, 2019), trong nghiên cứu này chúng tôi cũng chọn Cr cho phương trình (1). Kết quả tính toán cân bằng khối lượng được thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4. Kết quả tính toán cân bằng khối lượng của mặt cắt phong hóa khối Hà Trì

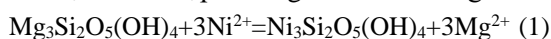
Ký hiệu mẫu	Vật liệu phong hóa tại Hà Trì							
	Đới Saprolit				Đới limonit			
	PH-08	PH-07	PH-06	PH-05	PH-04	PH-03	PH-02	PH-01
Độ sâu	10m	8m	6.5m	5.5m	4.5m	2.5m	1.5m	0.3m
SiO <sub>2</sub> (%)	-6,72	-5,07	-21,70	-16,38	-42,25	-57,36	-55,06	-60,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3,58	6,30	6,69	19,66	156,25	153,81	210,28	224,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-62,08	-58,79	-47,99	-44,29	-0,61	-6,24	43,10	8,93
MgO	-16,39	-19,86	-36,64	-58,99	-60,44	-95,25	-96,30	-95,90
NiO	466,99	784,30	488,10	255,16	136,52	32,50	55,91	16,53
MnO	-0,41	5,82	9,74	28,26	54,74	41,09	85,43	-27,44
CoO	17,20	30,75	32,83	69,06	112,10	109,73	173,25	110,63
CaO	-40,12	-58,40	-80,06	-81,41	-98,74	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	-44,60	-81,89	-95,97	-95,61	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-30,70	-35,03	-73,05	-74,80	-91,06	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0,32	0,34	0,32	0,36	0,33	0,31	0,38	0,35

\* Chrom (Cr) được chọn làm nguyên tố kém linh động giả định và được sử dụng làm phần tử chuẩn hóa.



Như được thể hiện trong Hình 5 và Bảng 4, các nguyên tố nhóm silicat và kiềm (Si, Mg, Ca, Na, K) bị rửa lũa mạnh nhất, các nguyên tố này có xu hướng bị loại bỏ nhiều nhất tại khu vực phía trên của mặt cắt phong hóa (đối limonit). Si rất kém bền trong môi trường phong hóa, chúng bị mất đi phần lớn, với hơn 60% ( $K = -60,07$ ) trong limonit và gần 22% ( $K = -21,70$ ) trong saprolit, hành vi nghèo kiệt của nó là do rửa trôi mạnh trong quá trình hoà tan và laterit hoá. Hơn 95% lượng Mg ( $K = -95,90$ ) bị rửa lũa ở đới saprolit và gần 60% trong số chúng đã bị loại bỏ ( $K = -58,99$ ) ở đới limonit, hành vi nghèo kiệt của Mg là do phản ứng trao đổi ion gần như hoàn toàn với Ni trong dung dịch phong hóa và do quá trình rửa lũa của các silicat nguyên thủy trong phong hóa (Wei Fu, 2019). Na và K có hàm lượng rất thấp, gần như dưới giới hạn phát hiện ở các đới phong hoá, tuy nhiên chúng cũng thể hiện hành vi bị loại bỏ khỏi mặt cắt rất mãnh liệt. Ngoài các nguyên tố bị rửa lũa, Bảng 4 còn cho thấy sự làm giàu của (Ni, Fe, Co, Mn) trong quá trình phong hóa. Fe được làm giàu lên đến hơn 220% ( $K = 224,52$ ) tại phần trên cùng của mặt cắt, hành vi này hoàn toàn phù hợp với tỷ lệ tăng cao của các khoáng vật goethit và hematit được quan sát thấy ở khu vực gần bề mặt của mặt cắt nghiên cứu. Co cũng cho thấy cơ chế làm giàu rõ rệt tại đới limonit, nơi mà hệ số làm giàu cao nhất đạt hơn 170% ( $K = 173,25$ ).

Niken là nguyên tố rất có ý nghĩa trong quá trình phong hóa laterit các đá siêu mafic, tại khu vực Hà Trì chúng được làm giàu ngay trong đới limonit ( $K = 16,53$  đến  $136,52$ ) và làm giàu cực đại tại phần dưới của đới saprolit nơi xuất hiện các mạch khoáng vật nhóm garnierite với hệ số ( $K = 784,30$ ). Quan sát này phù hợp với một số nghiên cứu trước đây (Fu, 2014), và nó được giải thích bằng quan điểm Ni được rửa lũa từ phía trên của mặt cắt và sau đó được hấp phụ ở phần dưới. Niken có nguồn gốc chính từ olivin và một phần nhỏ từ pyroxen trong peridotit nguyên thủy, bằng sự phân hủy của các khoáng vật này Ni bị rửa lũa trong giai đoạn đầu tiên của phong hóa. Sau khi được giải phóng từ đá mẹ vào dung dịch phong hóa, tính linh động của Ni khá cao và được kiểm soát bởi các quá trình hấp phụ, thay thế và hòa tan/kết tủa. Cơ chế làm giàu Ni đầu tiên là chúng được giữ lại trong goethit bằng cách thay thế cho Fe hoặc bị hấp phụ do diện tích bề mặt lớn và cấu trúc đặc biệt của goethite (Carvalho-E-Silva, 2003). Quan điểm này hoàn toàn phù hợp với các kết quả phân tích XRF của các mẫu trong đới limonit có từ 0,435-0,782% Ni, nơi mà phổ biến các khoáng vật giàu sắt goethit và hematit. Đáng chú ý, Ni có thể bị rửa lũa khỏi goethit khi trải qua các chu kỳ hòa tan và tái lắng đọng liên tiếp trong quá trình laterite hóa (Dublet, 2015), điều này tạo điều kiện cho Ni di chuyển xuống phần dưới sâu của mặt cắt phong hóa. Tại đây,  $Ni^{2+}$  trong các dung dịch phong hóa có xu hướng thay thế cho  $Mg^{2+}$  trong cấu trúc của serpentine theo phương trình (1) do bán kính ion tương tự của chúng (Burns, R.G, 1993; Golightly, 1981). Bằng thiết bị Ni K-edge  $\mu$ EXAFS, người ta đã tìm thấy Ni ở các vị trí hỗn hợp Ni-Mg và Ni-Ni trong cấu trúc các serpentin thứ sinh chứa Ni (Roqué-Rosell, 2017).



Serpentin                      Garnierit kiểu serpentin

Sau khi Ni-serpentin đạt tới trạng thái bão hòa, Ni dư thừa được kết tủa dưới dạng các silicat lớp Ni-Mg (garnierit kiểu khác) trong các không gian mở (các khe nứt, đứt gãy) (Freyssinet et al. 2005). Quá trình này phụ thuộc vào pH trong dung dịch phong hóa, khi có sự thay đổi pH từ môi trường axit sang môi trường kiềm garnierit sẽ bắt đầu kết tủa (Golightly, 1979).

### 5.2. Mức độ laterit hóa của khu vực nghiên cứu

Thông thường để đánh giá mức độ phong hóa của đá, người ta sử dụng khá rộng rãi chỉ số CIA (Nesbitt, 1982). Chỉ số CIA được tính theo công thức sau:

$$CIA = 100\% \times [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)]$$

Tuy nhiên, chỉ số này không đủ hiệu quả để đánh giá mức độ phong hóa của đá siêu mafic trong nghiên cứu này do loại đá này thường chứa nồng độ CaO, Na<sub>2</sub>O và K<sub>2</sub>O rất thấp. Do đó, để đánh giá mức độ phong hóa của đá mafic hoặc siêu mafic chúng tôi sử dụng chỉ số UMIA (chỉ số biến đổi đá siêu mafic, Aiglsperger, 2016) và S/SAF (Hill, I.G, 2000), chúng được tính theo công thức sau:

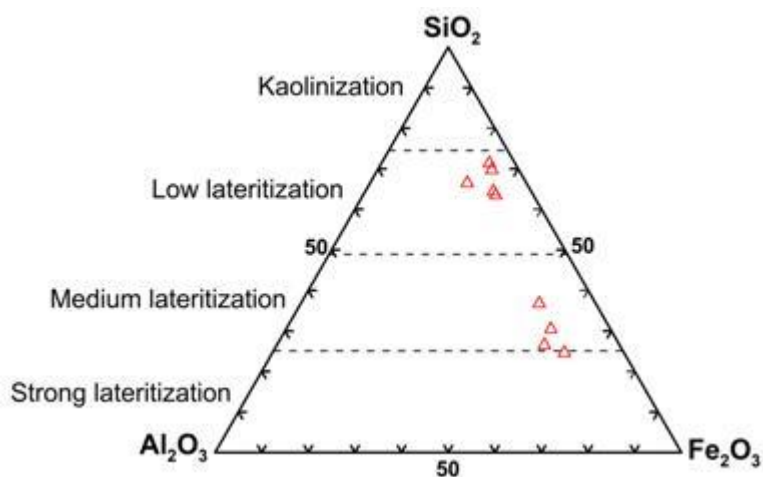
$$UMIA = 100 \times [(Al_2O_3 + Fe_2O_3) / (SiO_2 + MgO + Al_2O_3 + Fe_2O_3)]$$

$$S/SAF = SiO_2 / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

Các chỉ số này được lựa chọn bởi vì trong quá trình phong hóa các đá siêu mafic MgO và SiO<sub>2</sub> có xu hướng bị loại bỏ trong khi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thường được làm giàu và chúng phản ánh tốt mức độ phân dị của mặt cắt phong hóa. Áp dụng chỉ số S/SAF, chúng tôi thấy rằng các mẫu trong mặt cắt phong hóa Hà Trì có giá trị S/SAF dao động trong khoảng 0,25 đến 0,71, chỉ số này cao hơn so với mặt cắt Ni laterit trong điều kiện rừng mưa nhiệt đới ở Kolonodale, Đảo Sulawesi, Indonesia với giá trị S/SAF dao động trong khoảng 0,04-0,66 (Fu, 2014). Các mẫu saprolite trong nghiên cứu này có giá trị UMIA dao động trong khoảng 17 đến 27, trong khi đó các mẫu của đới limonite đạt tới giá trị UMIA từ 60 đến 80. Tuy nhiên, tất

cả các giá trị UMIA này thấp hơn nhiều so với các trường hợp được đánh giá là laterit mạnh có chỉ số UMIA trên 90 như ở Cuba và Cộng hòa Dominican (Aiglsperger, T, 2016).

Sử dụng thêm biểu đồ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  để đánh giá mức độ laterit hóa (Wei Fu, 2019), các kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều nằm trong miền laterit yếu đến trung bình (Hình 6). Từ các kết quả trên có thể thấy rằng quá trình laterit hóa tại mặt cắt phong hóa khối Hà Trì chỉ ở mức độ yếu đến trung bình. Điều này phù hợp với việc các khoáng vật nhóm garnierit “khoáng vật chứa niken đặc trưng có trong các mỏ niken biểu sinh nổi tiếng) chỉ xuất hiện tại một số không gian mở (các khe nứt, đứt gãy) trong mặt cắt phong hóa chứ không xuất hiện dày đặc trong đới saprolit như tại các khu vực được cho là laterit mạnh tại Cộng hòa Dominican, Indonesia...



Hình 6. Biểu đồ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  đánh giá mức độ laterit hóa (Wei Fu, 2019)

## 6. Kết luận

Quá trình phong hóa các đá siêu mafic khối Hà Trì (Cao Bằng) hình thành mặt cắt laterit gồm hai phần rõ rệt với đới limonit ở trên và đới saprolit nằm dưới. Đới limonit đặc trưng bởi các khoáng vật: goethit, hematit, ít hơn có serpentin, chlorit, kaolinit; đới saprolit đặc trưng bởi các khoáng vật serpentin, chlorit, talc, đặc biệt có mặt các khoáng vật niken biểu sinh quan trọng nhóm garnierit (willemsit, nepouit) tại phần saprolit dưới. Các chỉ số S/SAF và UMIA cho thấy quá trình laterit hóa ở khối Hà Trì chỉ ở mức độ yếu đến trung bình.

Trong quá trình phong hóa tại khối Hà Trì, niken được làm giàu trong toàn bộ mặt cắt với cơ chế đầu tiên là chúng bị giữ lại trong goethit bằng cách thay thế cho Fe hoặc bị hấp phụ sau khi giải phóng khỏi các khoáng vật giàu nickel (olivin, pyroxen), sau đó niken bị rửa lũa xuống phần sâu hơn của mặt cắt phong hóa và thay thế cho Mg trong cấu trúc của serpentin tạo thành garnierit kiểu serpentin (nepouit); sau khi garnierit-serpentin đạt tới trạng thái bão hòa, Ni dư thừa được kết tủa dưới dạng các silicat lớp Ni-Mg ngậm nước (garnierit kiểu khác) trong các không gian mở tại phần dưới của đới saprolit.

**Lời cảm ơn:** Công trình này là kết quả đề tài cơ sở năm 2019 của phòng Địa hóa, Viện Địa chất, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ngoài ra tập thể tác giả cũng cảm ơn tới Dự án “Xây dựng bộ sưu tập mẫu khoáng sản (kim loại, phi kim loại, năng lượng...) phần Đất liền, Việt Nam”, mã số: BSTMV.29/15-18 đã hỗ trợ công tác khảo sát, thu thập mẫu tại thực địa và phân tích mẫu.

## Văn liệu

**Aiglsperger, T.; Proenza, J.A.; Lewis, J.F, 2016.** Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.*, 73, 127–147.

**Amundson, R, 2003.** Soil formation. *Treatise Geochem*, 5, 1–35.

**Barker, W.W.; Welch, S.A.; Baneld, J.F., 1997** .Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals. *In Reviews in Mineralogy, 2nded.*; Baneld, J.F., Neelson, K.H., Eds.; *Biogeochemical Weathering of Silicate Minerals*; Mineralogical Society of America: Washington, DC, USA; Volume 35, pp.391–428.

**Baumgartner, L.P.; Olsen, S.N., 1995**. A least square approach to mass transport calculations using the isocon method. *Econ. Geol*, 90, 1261–1270.

**Berger, A.; Frei, R., 2014**. The fate of chromium during tropical weathering: A lateritic profile from Central Madagascar. *Geoderma*, 213, 521–532.

**Berger, V.I.; Singer, D.A.; Bliss, J.D.; Moring, B.C., 2011**. Ni-Co Lateritic Deposits of the World—Database and Grade and Tonnage Models; *Open-File Report*; U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA, 2011; Volume 1058, pp. 1–26.

**Brindley, G.W., 1978**. The structure and chemistry of hydrous nickel containing silicate and aluminate minerals. *Bull. BRGM sec. II*, 3 233–245.

**Brown, D.J.; Helmke, P.A.; Clayton, M.K., 2003**. Robust geochemical indices for redox and weathering on a granitic lateritic landscape in Central Uganda. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 2711–2723.

**Burns, R.G., 1993**. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory; *Cambridge University: Cambridge, UK*; p. 551.

**Butt, C.R.M., 2013**; Cluzel, D. Lateritic Nickel ore deposits: Weathered serpentinites. *Elements* 2013, 9, 123–128.

**Carvalho-E-Silva, M.L.; Ramos, A.Y.; Tolentino, H.C.N.; Enzweiler, J.; Netto, S.M.; Alves, M.D.C.M., 2003**. Incorporation of Ni into natural goethite: an investigation by X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral*, 88, 876–882.

**Dalvi, A.D.; Bacon, W.G.; Osborne, R.C., 2004**. Past and future of nickel lateritic projects. *International laterite Nickel Symposium, Perth, Australia, 28 September–1 October 2004*; Charlotte, N.C., Imrie, W.P., Lane, D.M., Eds.; TMS: Warrendale, PA, USA; pp. 23–50.

**Dublet, G.; Juillot, F.; Morin, G., 2015**. Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2015, 160, 1–15.

**Freyssinet, Ph., Butt, C.R.M., Morris, R.C., 2005**: Ore-forming processes related to lateritic weathering. *Econ. Geol. 100th Anniversary Volume*, 681–722.

**Fu, W.; Yang, J.W.; Yang, M.L.; Pang, B.C.; Liu, X.J.; Niu, H.J.; Huang, X.R., 2014**. Mineralogical and geochemical characteristic of a serpentinite-derived laterite profile from East Sulawesi, Indonesia: Implications for the lateritization process and Ni supergene enrichment in the tropical rainforest. *J. Asian Earth Sci*, 93, 74–88.

**Fu, W.; Yang, J.W.; Yang, M.L.; Pang, B.C.; Liu, X.J.; Niu, H.J.; Huang, X.R., 2014**. Mineralogical and geochemical characteristic of a serpentinite – derived laterite profile from East Sulawesi, Indonesia: Implications for the lateritization process and Ni supergene enrichment in the tropical rain forest. *J.Asian Earth Sci*. 93, 74–88.

**Gleeson, S.A.; Herrington, R.J.; Durango, J.; Velázquez, C.A., 2004**. The mineralogy and geochemistry of the Cerro Matoso S.A. Ni lateritic deposit, Montelíbano, Colombia. *Econ. Geol*, 99, 1197–1213.

**Golightly, J.P., 1981**. Nickeliferous Laterite Deposits. *Economic Geology, 75<sup>th</sup> Anniversary Volume*, 710–735.

**Golightly, J.P., 1979**. Geology of Soroako nickeliferous lateritic deposits. *In: Evans, D.J.I., Shoemaker, R.S., Veltman, H.(Eds.), International Lateritic Symposium: New York. Artificial Intelligence in Medicine*, pp.38–56.

**Gong, Q.J.; Deng, J.; Yang, L.Q.; Zhang, J.; Wang, Q.F.; Zhang, G.X., 2011**. Behavior of major and trace elements during weathering of sericite – quartz schist. *J.Asian Earth Sci*, 42, 1–13.

**Grant, J.A., 1986**. The isocon-diagram—A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol*, 81, 1976–1982.

**Halpin, J.A., Tran, H.T., Lai, C.-K., Meffre, S., Crawford, A.J., Zaw, K., 2016**. U-Pb zircon geochronology and geochemistry from NE Vietnam: a 'tectonically disputed' territory between the Indochina and South China blocks. *Gondwana Res.* 34, 254–273.

- Hill, I.G.; Worden, R.H.; Meighan, I.G., 2000.** Yttrium: The immobility-mobility transition during basaltic weathering. *Geology* 28, 923–926.
- Ma, J.L.; Wei, G.J.; Xu, Y.G.; Long, W.G.; Sun, W.D., 2007.** Mobilization and redistribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, SouthChina. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71,3223–3237.
- Mudd, G.M., 2010.** Global trends and environmental issues in nickelmining: Sulfides versus laterities. *Ore Geol. Rev.* 38, 9–26.
- Nesbitt, H.W.; Young, G.M., 1982.** Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element geochemistry of lutites. *Nature*, 299, 715–717.
- Nguyen Van Pho, Pham Tich Xuan, Pham Thanh Dang, 2018.** Occurrence of supergene nickel ores in the Ha Tri Massive, Hoa An District, Cao Bang Province. *Vietnam Journal of Earth Sciences*, 40(2), 153-164.
- Nguyễn Văn Phổ, 2013.** Phong hóa nhiệt đới ẩm Việt Nam. *Nhà xuất bản khoa học tự nhiên và Công nghệ*, 364tr.
- Roqué-Rosell, J.; Villanova-De-Benavent, C.; Proenza, J.A., 2017.** The accumulation of Ni in serpentines and garnierites from the Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic) elucidated by means of  $\mu$ XAS. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 198, 48–69.
- Tatyana V. Svetlitskaya, Peter A. Nevolko, Thi Phuong Ngo, Trong Hoa Tran, Andrey E. Izokh, Roman A. Shelepaev, An Nien Bui, Hoang Ly Vu, 2017.** Small-intrusion-hosted Ni-Cu-PGE sulfide deposits in northeastern Vietnam: Perspectives for regional mineral potential. *Ore Geology Reviews* 86, 615–623.
- Tran, T.H., Izokh, A.E., Polyakov, G.V., Borisenko, A.S., Tran, T.A., Balykin, P.A., Ngo, T. P., Rudnev, S.N., Van, V.V., Nien, B.A., 2008.** Permo-Triassic magmatism and metallogeny of Northern Vietnam in relation to the Emeishan plume. *Russ. Geol. Geophys.* 49, 480–491.
- Traor, D.; Beauvais, A.; Chabaux, F.; Chantal, P., 2008.** Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part I. Supergene dissolution of Pt-bearing chromite. *Am. Miner.* 93,22–30.
- Treescases, J.J., 1975.** L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale: Formations des gisements nickelifères de Nouvelle Calédonie. *Editions ORSTOM, Paris*, 259 pp.
- Wei Fu, Yangyang Feng, Peng Luo, Yimeng Zhang, Xiaorong Huang, Xiangwei Zeng, Qian Cai and Yongzhang Zhou, 2019.** Weathering of Ophiolite Remnant and Formation of Ni Laterite in a Strong Uplifted Tectonic Region (Yuanjiang, Southwest China). *Minerals* ,9,51.