

Đặc điểm của các nodule sắt-mangan chứa niken, coban trong sa khoáng cromit khu vực Cổ Định, Thanh Hóa

Lê Tiến Dũng¹, Trần Văn Đức^{2*}, Nguyễn Hữu Trọng³, Nguyễn Khắc Giảng¹, Tô Xuân Bản³, Nguyễn Thị Ly Ly⁴

¹Trung tâm Triển khai Công nghệ Khoáng chất, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 phố Viên, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Hỗ trợ Chuyển giao Công nghệ, Cục Ứng dụng và Phát triển Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ, 24-26 Lý Thường Kiệt, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 phố Viên, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

⁴Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản, Bộ Tài nguyên và Môi trường, 67 Chiểu Thắng, phường Văn Quán, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 21/9/2023; ngày chuyển phản biện 24/9/2023; ngày nhận phản biện 16/10/2023; ngày chấp nhận đăng 19/10/2023

Tóm tắt:

Đi cùng với các thân quặng cromit, từ rất sớm, các nhà địa chất đã ghi nhận sự có mặt của coban (Co) và niken (Ni), với dự báo đến trên 3 triệu tấn Ni và trên 260 nghìn tấn Co kim loại. Tuy nhiên cho đến nay, vẫn chưa xác định được sự phân bố, dạng tồn tại của Ni và Co trong các thân quặng cromit. Bằng các phương pháp nghiên cứu có tính hệ thống với đối tượng là bùn thải trong các khu mỏ cromit, đối sánh với các nodule mangan (Mn) đáy đại dương, các tác giả đã phát hiện sự có mặt của các hạt nodule sắt-mangan (nodule Fe-Mn) trong bùn thải dạng hạt và thân quặng cromit nguyên khai. Các khoáng vật hydroxit Mn và Fe, trong đó có todorokit, là môi trường hấp phụ Ni, Co trong quá trình thành tạo và là môi trường chứa Ni, Co của vùng mỏ cromit sa khoáng Cổ Định. Việc xác định được dạng tồn tại và phân bố của Ni, Co trong các mỏ sa khoáng cromit có ý nghĩa khoa học và thực tiễn giúp định hướng công tác lấy mẫu thăm dò địa chất, gia công mẫu, tính toán tài nguyên trữ lượng, công nghệ tuyển và thu hồi kim loại Co, Ni.

Từ khóa: coban, Cổ Định, goethit, niken, nodule Fe-Mn, todorokit.

Chỉ số phân loại: 1.5

1. Đặt vấn đề

Các mỏ sa khoáng thuộc vùng mỏ cromit Cổ Định (Thanh Hóa) phân bố xung quanh khối siêu mafic Núi Nưa đã được biết đến từ những năm 1920-1930. Từ năm 1930-1945, người Pháp và Nhật Bản đã khai thác hàng chục nghìn tấn tinh quặng cromit. Trong các công trình thăm dò sa khoáng cromit từ những năm 1960, các nhà địa chất đã ghi nhận sự có mặt của kim loại Co và Ni trong các thân quặng cromit. Nhiều kết quả phân tích mẫu quặng cromit sa khoáng nguyên khai đã ghi nhận hàm lượng Ni đến 0,7%, Co đến 0,05%. Theo các số liệu đã được công bố, tài nguyên Ni kim loại vào khoảng 3,1 triệu tấn và 260 nghìn tấn Co kim loại [1]. Hiện nay, Chính phủ khuyến khích việc khai thác tận thu Ni đồng thời với việc khai thác cromit trong khu vực Cổ Định.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu khối siêu mafic Núi Nưa, dạng tồn tại của Ni trong đá siêu mafic và vỏ phong hóa khối Núi Nưa, cũng như các công trình nghiên cứu tuyển làm giàu, thu hồi Ni trong mỏ cromit Cổ Định [2-11]. Tuy nhiên cho đến nay, chưa xác định được dạng tồn tại của Ni và Co trong các mỏ sa khoáng cromit. Việc xác định dạng tồn tại và phân bố Ni, Co trong các mỏ sa khoáng cromit có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc định hướng công tác lấy mẫu, gia công mẫu, tính toán tài nguyên trữ lượng, công nghệ tuyển và thu hồi kim loại Co, Ni.

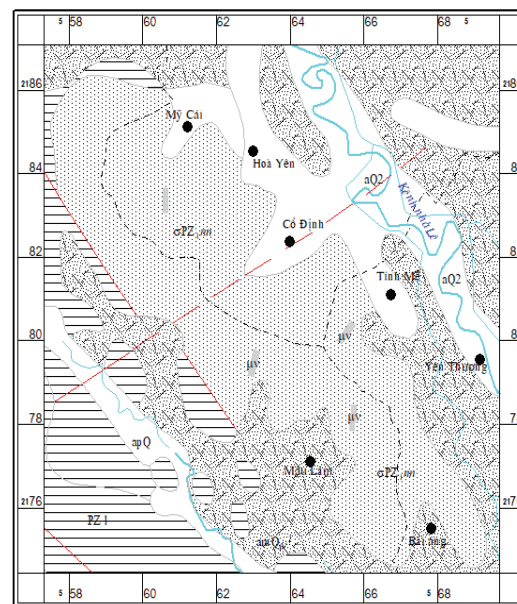
Trong quá trình thực hiện đề tài “Nghiên cứu công nghệ thu hồi coban và niken kim loại từ bùn thải của quá trình tuyển quặng cromit Cổ Định, Thanh Hóa (2021-2023)”, các tác giả đã ghi nhận và mô tả chi tiết các nodule Fe-Mn trong các bãi bùn thải. Đây là đối tượng chứa Ni và Co chủ yếu trong các bãi bùn thải cũng như trong các mỏ sa khoáng cromit Cổ Định.

*Tác giả liên hệ: Email: tvduc@most.gov.vn

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp khảo sát thực địa

Khảo sát, nghiên cứu các đá gốc và vỏ phong hóa khối siêu mafic Núi Nưa, các trầm tích Đệ tứ; nghiên cứu và lấy mẫu có hệ thống các bãi thải của các mỏ cromit khu vực Cổ Định. Một số vị trí lấy và phân tích mẫu tiêu biểu được thể hiện ở hình 1.



Chỉ dẫn:

Q₂: Holocen (a, am): cuội, tảng, sét, bột, cát, cuội sỏi.

PZ1: đá phiến lục, trầm tích silic, đá phiến sét.

σPZ, nn: serpentinit.

●: các vị trí lấy mẫu và phân tích.

Hình 1. Sơ đồ vị trí các mỏ cromit sa khoáng ở khu vực Núi Nưa trên bản đồ địa chất (trích dẫn từ bản đồ địa chất Thanh Hóa tỷ lệ 1:200.000, có bổ sung).

Characteristics of iron-manganese nodules containing nickel and cobalt in chromite deposits in Co Dinh, Thanh Hoa province

Tien Dung Le¹, Van Duc Tran^{2*}, Huu Trong Nguyen³,
Khac Giang Nguyen¹, Xuan Ban To³, Thi Ly Ly Nguyen⁴

¹Centre of Research and Development of Mineral Technology, Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien Street, Duc Thang Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

²Center of Technology Transfer Support, State Agency for Technology Innovation (SATI), Ministry of Science and Technology, 24-26 Ly Thuong Kiet Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

³Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien Street, Duc Thang Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

⁴Vietnam Institute of Geosciences and Mineral Resources (VIGMR), 67 Chien Thang, Van Quan Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

Received 21 September 2023; revised 16 October 2023; accepted 19 October 2023

Abstract:

Along with the chromite ore bodies, very early on, geologists recorded the presence of cobalt (Co) and nickel (Ni) metal. The resource of cobalt and nickel is forecasted with over 3 million tons of Ni and over 260 thousand tons of Co metals. Until now, however, knowledge about the existence form and distribution of Ni and Co in chromite ore bodies is very limited. Researching the sludge in the chromite mines and in comparison with manganese nodules found in the ocean floor helps to detect the presence of particles of iron and manganese (Fe-Mn nodules) in granular sewage sludges and in primary chromite ore bodies. Fe-Mn hydroxides, including todorokite mineral, are believed to be the adsorption medium and forming of Ni and Co in the Co Dinh placer chromite. Determining the existence form and distribution of Ni and Co in chromite placer deposits has scientific and practical significance in sampling orientation, sample processing, geological exploration, and reserve and resource estimations, sorting and recovering technology of Co and Ni metals.

Keywords: cobalt, Co Dinh, Fe-Mn nodules, goethite, nickel, todorokite.

Classification number: 1.5

2.2. Thu thập tổng hợp tài liệu

Gồm các tài liệu của các công trình thăm dò cromit, đối sánh liên hệ địa tầng, làm sáng tỏ những đặc điểm địa chất của các trầm tích chứa sa khoáng cromit, đặc điểm phân bố của các hạt Fe-Mn trong mối liên quan với các thân quặng cromit sa khoáng.

2.3. Các phương pháp phân tích khoáng vật, thạch học

Phân tích lát mỏng thạch học, khoáng tương, nhiệt, ronghen, kính hiển vi điện tử quét kèm EDX làm sáng tỏ các đặc điểm kiến trúc, cấu tạo, thành phần khoáng vật của nodule Fe-Mn.

2.4. Các phương pháp phân tích thành phần hóa học

Xác định hàm lượng Co, Ni và các kim loại đi cùng trong các mẫu bùn thải, trong các loại hạt vụn và trong các nodule Fe-Mn bằng các phương pháp AAS, quang phổ plasma; nghiên cứu hình thái và sự phân bố của Ni, Co bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

3. Kết quả và bàn luận

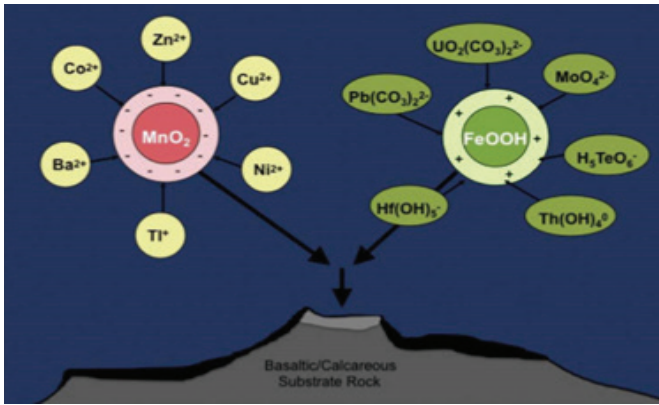
3.1. Một số đặc điểm nodule Mn dưới đáy đại dương và các nodule trên vùng đất liền

3.1.1. Nodule Mn dưới đáy đại dương

Các nodule Mn (manganese nodules) hoặc nodule đa kim (polymetallic nodules) phân bố dưới đáy các đại dương, đôi khi có trong các vùng biển nông, chúng có chứa nhiều kim loại như đa kim, Ni, Co, Cu, đất hiếm. Lần đầu tiên nodule Mn được phát hiện vào năm 1868 ở biển Kara thuộc Bắc Băng Dương. Các nodule đa kim được tìm thấy ở các vùng nước nông như vùng biển Baltic, vùng nước sâu như trung tâm Thái Bình Dương và ngay cả trong các hồ [12, 13]. Nodule Mn thường bị chôn vùi một phần hoặc hoàn toàn; mức độ phong phú rất khác nhau [14]. Đa số các hạt có hình cầu, bầu dục, bề mặt xù xì nổi các u nhỏ, kích thước từ rất bé (chỉ được nhìn thấy bằng kính hiển vi) đến các hạt to (đường kính 9-10 cm). Các hạt thường có kiến trúc vòng tầng trường đồng tâm [15].

Các nghiên cứu đã cho thấy tốc độ phát triển của các nodule xảy ra rất chậm, khoảng 1 cm trong vài triệu năm [16]. Quá trình phát triển của các nodule Mn bao gồm nhiều giai đoạn: kết tủa kim loại từ nước biển, tái phân bố Mn (diagenes), di chuyển kim loại từ các nguồn nước nóng do các hoạt động núi lửa (thủy nhiệt), sự phân hủy của các mảnh vụn basalt bởi nước biển (halmyrolitic), sự kết tủa của hydroxit kim loại thông qua hoạt động của vi sinh vật [17].

Thành phần khoáng vật chính trong các nodule là buserit và todorokit. Buserit là một khoáng vật Mn oxit cấu trúc tinh thể phân lớp ngậm nước, công thức hóa học chung là $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}21\text{H}_2\text{O}$ [18]. Các nghiên cứu tinh thể học gần đây hơn đã chỉ ra rằng, buserit không phải là một loại khoáng vật riêng biệt. Buserit gồm 2 lớp birnessit phyllo-manganat với khoảng cách theo phương vuông góc với các lớp MnO_2 là 7 Å [19]. Khi lấy ra khỏi nước, buserit có thể mất một lớp nước và biến thành birnessit. Buserit trong tự nhiên thường có kiến trúc hạt mịn và kết tinh kém, phản ứng mạnh với các cation kim loại hòa tan do sự có mặt của các lỗ trống Mn^{4+} bất diện trong các lớp MnO_2 [20]. Mô hình cấu trúc lỗ hổng của phyllo-manganat trong nhóm buserit-birnessit giải thích bản chất đặc tính hấp phụ các ion kim loại, trong đó có Co và Ni [21]. Hình 2 là mô hình đơn giản mô phỏng quá trình thành tạo các nodule Mn trong đại dương có chứa các kim loại [22].



Hình 2. Mô hình đơn giản mô phỏng quá trình hấp thụ các cation kim loại hòa tan trong môi trường nước biển trên bề mặt các hạt keo oxit Mn và Fe [22].

Todorokit tinh khiết thường xuất hiện trong các khu vực có hoạt động nhiệt dịch (hydrothermal) dưới biển [23] hoặc trong quá trình biến đổi của các nodule Mn nguyên sinh [24]. Todorokit đã được tổng hợp từ birnessit trong phòng thí nghiệm [25].

3.1.2. Nodule Fe-Mn vùng đất liền

Trong vùng đất liền, hiếm gặp các nodule Mn. Cát kết thạch anh tuổi Permi thành phố Park gần Dillon, gặp các nodule có cấu tạo vòng đồng tâm, tương tự với các nodule trên đại dương và đáy biển hiện đại, có chứa 2,5% Zn, 1,3% Ni và 0,22% Co. Thành phần khoáng vật có mặt chalcophanit và todorokit. Chúng được thành tạo trong trong bồn trầm tích Permi, môi trường biển nông có tính oxy hóa [26].

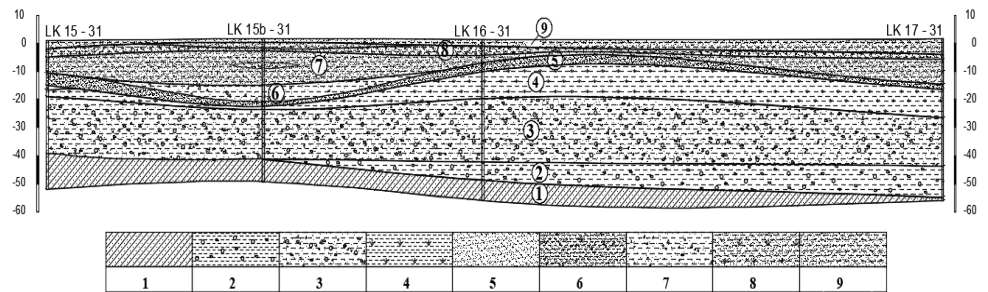
3.2. Các nodule Fe-Mn trong mỏ cromit sa khoáng khu vực Cổ Định

Trong các khu mỏ cromit sa khoáng Cổ Định, các công trình lỗ khoan, giếng đào, các bản đồ, các mặt cắt địa chất đã cho thấy sự có mặt của các hạt Fe [27]. Chúng được lấy lên trong quá trình khai thác sa khoáng cromit nằm trong các bãi bùn thải. Đặc điểm hình thái của chúng có nhiều nét tương đồng với các nodule Mn có chứa các kim loại Ni, Co đã được mô tả trong các công bố trước đây [26, 28-32]. Trong bài báo này, chúng được mô tả dưới tên gọi nodule Fe-Mn.

3.2.1. Nodule Fe-Mn khu vực Mỹ Cối - Cổ Định, đông bắc Núi Nưa

Trùng trầm tích Đệ tứ chứa sa khoáng cromit và Ni, Co có chiều rộng từ chân Núi Nưa đến khu vực sông Nhà Lê (hình 1), dao động từ 1,3 đến gần 3 km, chiều dài khoảng 13 km theo phương tây bắc - đông nam từ khu Mỹ Cối (Triệu Sơn) đến khu An Thượng (Nông Cống). Đây là phần rìa phía tây của đồng bằng Thanh Hóa.

Chiều dày tầng trầm tích Đệ tứ chứa cromit sa khoáng dao động 15-20 m đến 60-70 m, cục bộ đến 80 m. Sắt chân Núi Nưa, nền đá cứng là các đá siêu mafic bị serpentin hóa, ra xa theo phương đông bắc, gặp các đá sét kết màu tím và đá vôi phân lớp [33]. Thành phần gồm các lớp cuội tầng, cuội lẫn sét chứa cromit và các nodule Fe-Mn, sét cát, sét chứa cây mục, cấu tạo nằm ngang, chiều dày không ổn định, dạng thấu kính, biến động mạnh theo chiều sâu và chiều ngang trên các mặt cắt. Theo các kết quả nghiên cứu địa tầng khu vực đồng bằng Thanh Hóa [34, 35], các nghiên cứu về tướng đá cổ địa lý [36] cho thấy, các thành tạo trầm tích Đệ tứ khu vực Cổ Định gồm 3 tập từ dưới lên (hình 3). Trong vùng có 2 tầng quặng cromit sa khoáng. Tầng quặng dưới phân bố khá ổn định trong toàn khu mỏ, ở độ sâu 20-40 m, chiều dày 7-8 đến 30-40 m. Thành phần gồm cuội sỏi, sét, đi cùng với các hạt cromit và nodule Fe-Mn; hàm lượng Cr₂O₃ trung bình 3,36%; nodule Fe-Mn 10-15 đến 20-30%. Tầng quặng trên có thấu kính, ô, phát triển chủ yếu ở khu Mỹ Cối, nằm ở độ sâu 2-3 m, cục bộ đến 15-20 m, chiều dày 1-10 m, trung bình 4-7 m. Thành phần gồm cuội sỏi, sét, đi cùng với các hạt cromit và nodule Fe-Mn. Hàm lượng Cr₂O₃ biến đổi không có quy luật, trung bình 3,2%; nodule Fe-Mn có hàm lượng thấp hơn so với tầng quặng dưới.



Hình 3. Mặt cắt địa chất tuyến 31, khu mỏ sa khoáng cromit Tinh Mẽ - An Thượng [37]. Chỉ dẫn: 1: tầng đá gốc (serpentinit, sét kết, đá vôi); 2-4: tập dưới (amQ₁³) dày 10-20 m (2: sét chứa cuội sạn, ít hạt Fe-Mn; 3: tầng quặng dưới: cuội, sỏi lẫn sét, các hạt cromit, nodule Fe-Mn; 4: sét chứa cây mục); 5: tập giữa (amQ₁₂) dày 5-10 m (5: cát thạch anh, sét cát); 6-9: tập trên (amQ₂) dày 9-10 m (6: tầng quặng trên: sét chứa sạn sỏi, các hạt cromit, nodule Fe-Mn; 7: sét chứa sạn sỏi, sét, sét cát; 8: sét chứa cây mục, sét cát; 9: sét cát, sét bùn, sạn sỏi chứa sét); LK15-31: các lỗ khoan thăm dò cromit.

3.2.2. Khu vực Mậu Lâm, Bãi Áng tây nam khối Núi Nưa

Trầm tích Đệ tứ chứa cromit và nodule Fe-Mn phân bố dọc theo dải thung lũng giữa núi phương tây bắc - đông nam, chiều dài 5-6 km, chiều rộng 1-2 km. Theo tài liệu thăm dò khu Mậu Lâm, Bãi Áng, tổng diện tích các khu mỏ cromit vào khoảng 5 km², chiều dày từ 2-3 đến 9-10 m [1], thành phần gồm các mảnh vụn serpentinit, sét, sạn, sỏi, các hạt cromit, nodule Fe-Mn. Thân quặng cromit có chiều dày biến đổi từ 1,1 đến 5,6 m, trung bình 2,6 m, có xu hướng tăng dần từ chân núi đến trung tâm thung lũng.

3.3. Đặc điểm các bãi bùn thải chứa nodule Fe-Mn khu vực Cổ Định

3.3.1. Sự hình thành và phân bố các bãi bùn thải

Quá trình khai thác sa khoáng cromit từ 1930 đến nay đã tạo nên các bãi thải quy mô lớn. Công nghệ khai thác cromit gồm các công đoạn: quặng nguyên khai có hàm lượng cromit ≥20 kg/m³, được máy xúc thủy lực làm toại ngay tại gương tầng khai thác và chất thành đồng. Súng phun nước làm phá vỡ liên kết của tầng đất chứa quặng, tạo nên các khối vữa quặng. Vữa

quặng được dẫn về sàng để loại cục tảng +16 mm, cỡ hạt <16 mm chảy xuống hố bơm. Từ các hố bơm, máy bơm hút cát đưa lên khu vực tuyển. Tại khu vực tuyển, vữa quặng được tiếp tục làm to bằng súng nước trên sàng nghiêng. Vữa quặng cỡ hạt <2 mm qua sàng nghiêng chảy xuống máng cạn. Cát nặng và quặng lắng xuống đáy máng, tiếp tục được đưa ngược lên máng đãi để thu hồi tinh quặng cromit. Sau khi tuyển thủ công, tinh quặng đạt hàm lượng 30-35%.

Quy trình công nghệ nêu trên đã tạo nên 2 nhóm bùn thải khác nhau về cấp hạt. Đó là bùn thải sét mịn và bùn thải hạt vụn. Nhóm bùn thải hạt vụn, kích thước hạt -16 đến +0,074 mm được tích tụ thành các khối kích thước và quy mô khác nhau. Các khối bùn thải hạt vụn kích thước lớn, có thể đến hàng chục nghìn tấn phân bố xung quanh các hồ đào quặng. Nhóm bùn thải sét mịn gồm các khoáng vật sét, trôi theo dòng nước từ máng đãi, lắng đọng và lấp đầy các hố trũng địa hình thấp tạo nên các tích tụ sét bentonit màu nâu hoặc xám xanh, dẻo, khi mất nước trở nên khô cứng, chiều dày 1-2 đến 3-4 m.

3.3.2. Đặc điểm nhóm bùn thải hạt vụn chứa nodule Fe-Mn

Thành phần cấp hạt: Bùn thải nhóm hạt vụn thuộc loại vật liệu hỗn hợp bao gồm sỏi lẫn ít hạt mịn, cấp phối tốt đến xấu, màu xám nâu, nâu đen, trạng thái rời rạc nếu khô nước (bảng 1). Hàm lượng sét (<0,005-0,05 mm) trung bình 10%, cát (0,05-2 mm) trung bình 45%, sạn sỏi (2-20 mm) trung bình 46%, dăm cuội (>20 mm) dưới 1%.

Bảng 1. Thành phần cấp hạt của loại bùn thải hạt vụn khu vực Cổ Định.

Số thứ tự	Số hiệu mẫu	Dăm, cuội 20-40 (mm)	Sạn sỏi 2-20 (mm)	Cát 0,05-2 (mm)	Sét <0,005-0,05 (mm)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Độ ẩm (%)
1	M1	3,5	29,6	59,8	7,1	3,15	10,9
2	M2	-	40,8	50,3	8,9	3,11	12,3
3	M3	-	52,2	35,7	12,0	3,00	14,6
4	M4	-	60,2	33,9	5,9	3,14	10,5
TB	0,87	45,72	44,93	8,48	3,10	12,10	

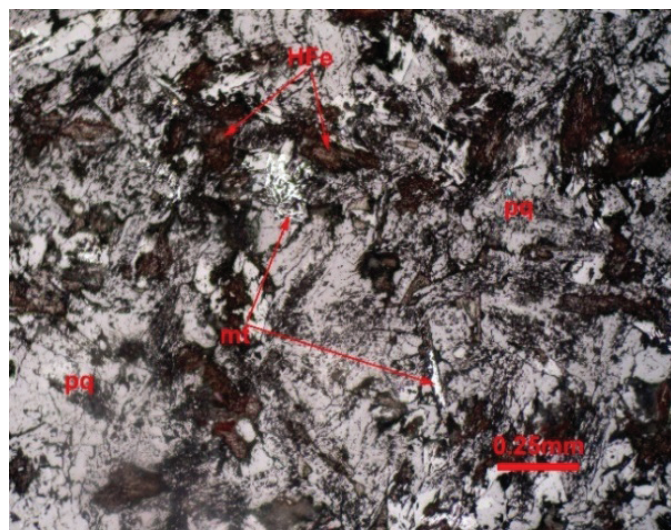
Các hạt vụn gồm các mảnh đá, mảnh khoáng vật, nodule Fe-Mn màu đen. Mảnh đá gồm serpentinit, apodunit, đá siêu mafic bị talc hoá, ít mảnh đá diabas; mảnh khoáng vật gồm cromit, magnetit, pyroxen, plagioclas, thạch anh, chalcidon. Các nodule có thành phần khoáng vật chủ yếu là goethit, todorokit, khoáng vật sét và các khoáng vật keo Mn như psilomelan/asbolan; hàm lượng nodule biến đổi rất mạnh mẽ tùy theo từng khu vực. Nodule Fe-Mn có hàm lượng cao làm cho khối bùn thải hạt vụn trở nên sẫm màu đến màu xám đen; ngược lại, số lượng hạt sáng màu tăng cao, khối bùn thải có màu xám trắng. Các khối bùn thải sẫm màu khu Mậu Lâm chứa nhiều nodule Fe-Mn có hàm lượng Fe, Mn, Ni và Co tăng cao hơn nhiều so với các khối bùn thải sáng màu nghèo nodule Fe-Mn khu Cổ Định, Mỹ Cát. Bảng 2 là các kết quả phân tích thành phần khoáng vật các bãi bùn thải hạt vụn khu vực Cổ Định.

Bảng 2. Thành phần khoáng vật trong một số mẫu bùn thải hạt vụn tiêu biểu theo kết quả phân tích ronghen và phân tích nhiệt.

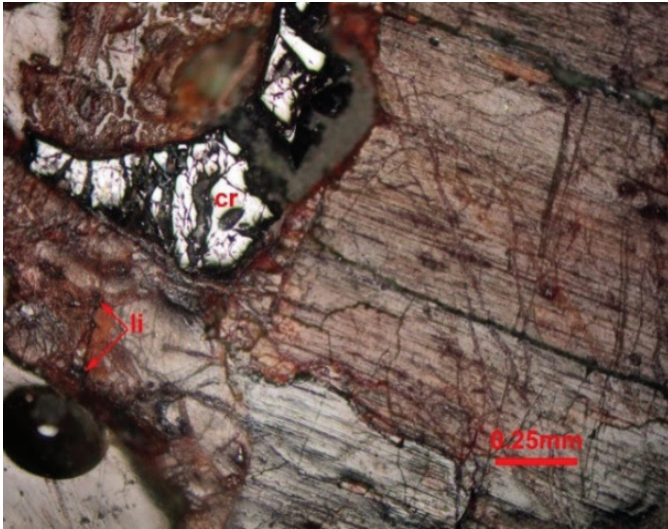
Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật và khoáng hàm lượng (%)									Khoáng vật khác
	Todorokit	Goethit	Hematit	Magnetit	Thạch anh	Chlorit	Antigorit	Amphibol	Nontronit	
G 12a	2-4	28-30	-	2-4	2-4	8-10	33-35	2-4	4-6	Ill, Tal
G 15a	7-9	38-40	2-4	2-4	7-9	4-6	8-10	4-6	4-6	Ill; VDH
G 18a	3-5	46-48	3-5	-	4-6	6-8	16-18	4-6	2-4	Ill
G 23a	2-4	31-33	1-3	1-3	11-13	8-10	28-30	4-6	-	Ill
G 41a	6-8	39-41	2-4	-	7-9	4-6	14-16	3-5	4-6	Ill, Alb
GM 9a	8-10	20-22	-	-	7-9	6-8	18-20	8-10	4-6	Alb
GM 12a	7-9	32-34	1-3	-	6-8	6-8	14-16	5-7	6-8	Ill, Alb
GM 15a	1-3	22-24	1-3	3-5	1-3	12-14	34-36	3-5	4-6	Tal
GM 17a	5-7	37-39	4-6	-	6-8	4-6	14-16	4-6	5-7	Ill, Alb
GM 25a	7-9	34-36	3-5	-	8-10	6-8	14-16	4-6	3-5	Alb, VDH
GM 41a	6-8	31-33	2-4	2-4	1-3	8-10	26-28	4-6	2-4	Tal
GM 42a	16-18	24-26	-	-	12-14	4-6	6-8	4-6	3-5	Alb, VDH
GM 43a	15-17	32-34	1-3	-	9-11	4-6	4-6	3-5	4-6	Alb, VDH

Alb: anbit; Ill: illit; Tal: talc; VDH: vô định hình.

Mảnh đá serpentinit: Có số lượng lớn nhất trong các bãi bùn thải hạt vụn, gồm các hạt sắc cạnh đến tròn cạnh, kích thước 0,1-20 mm (hình 4). Nhiều mảnh vụn đá serpentinit kích thước lớn có lớp vỏ bọc limonit mỏng, màu đen; một số mảnh serpentinit bị nứt nẻ, các keo hydroxit sắt lấp đầy các khe nứt, thành phần khoáng vật gồm antigorit, talc, chlorit, sét nontronit. Các khoáng vật thạch anh, magnetit, cromit: kích thước nhỏ dưới 1 mm. Đôi khi gặp cromit và magnetit trong mảnh đá siêu mafic rất tự hình bao trong đám khoáng vật pyroxen (hình 5).



Hình 4. Một phần của nodule hình cầu gồm các mảnh serpentinit và keo hydroxit Fe-Mn.



Hình 5. Khoáng vật cromit nằm trong các khoảng trống giữa các tấm pyroxen còn khá tươi.

Sự phân bố của Ni, Co trong bùn thải hạt vụn: Các kết quả phân tích thành phần hóa học có hệ thống của các loại bùn thải cho thấy, xu hướng và giới hạn biến đổi hàm lượng các oxit tạo đá của bùn thải sét và bùn thải hạt vụn là giống nhau, phù hợp với xu thế của các đá siêu mafic và serpentinit Núi Nưa. So với các đá gốc siêu mafic, hàm lượng SiO_2 trong bùn thải biến động ít nhất; biến động mạnh nhất là Al_2O_3 , MgO và Fe_2O_3 . Hàm lượng MgO trong bùn thải sét (hạt mịn) là thấp nhất, bằng 26% hàm lượng MgO trong siêu mafic. Hàm lượng Fe_2O_3 trong bùn thải hạt vụn 27,82%, trong sét 21,8%, tăng gấp 6 đến 8 lần so với đá apoharburgit. Theo kết quả phân tích quang phổ Plasma, các kim loại Cu, Pb, Zn và As có hàm lượng rất thấp; một vài kết quả phân tích kiểm tra, hàm lượng Au đến 0,3 g/t. Bảng 3 tổng hợp các kết quả phân tích hàm lượng hấp thụ nguyên tử (AAS) các kim loại Ni, Co, Cr, Fe và Mn trong phần hạt vụn lấy ở các khu vực Cổ Định (đông bắc Núi Nưa), Mậu Lâm (tây nam Núi Nưa).

Bảng 3. Tổng hợp các kết quả phân tích Ni, Co, Cr, Fe, Mn trong bùn thải loại hạt vụn khu vực Cổ Định (đông bắc Núi Nưa) và Mậu Lâm (tây nam Núi Nưa).

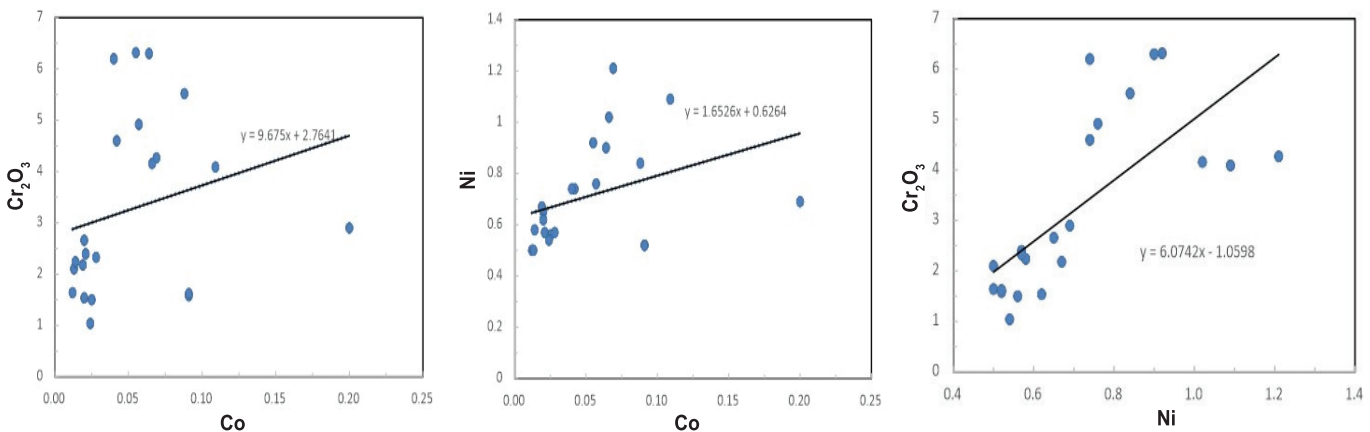
Số thứ tự	Hàm lượng	Cổ Định (40 mẫu)			Mậu Lâm (41 mẫu)			Toàn vùng (81 mẫu)		
		Max	Min	Trung bình	Max	Min	Trung bình	Max	Min	Trung bình
1	Co (%)	0,38	0,033	0,106	0,751	0,154	0,366	0,751	0,033	0,233
2	Ni (%)	1,49	0,45	0,78	2,43	1,02	1,723	2,43	0,45	1,239
3	Cr (%)	0,481	0,076	0,218	1,14	0,209	0,494	1,14	0,076	0,334
4	TFe (%)	35,827	10,401	20,107	32,029	16,015	25,194	35,827	10,401	22,585
5	Mn (%)	3,99	0,328	1,281	11	1,99	4,994	11	0,328	3,094

Đối với các thân quặng cromit nguyên khai trong các khu mỏ, các tài liệu phân tích đồng bộ Cr, Ni và Co là không nhiều. Bảng 4 tập hợp các kết quả phân tích hàm lượng Cr_2O_3 , Ni, Co trong các thân quặng cromit khu vực Mậu Lâm và Bãi Áng [1].

Bảng 4. Hàm lượng Cr_2O_3 , Ni và Co (%) trong một số mẫu tiêu biểu khu mỏ cromit Mậu Lâm, Bãi Áng [1].

Số thứ tự	Cr_2O_3	Co	Ni	Số thứ tự	Cr_2O_3	Co	Ni
1	1,64	0,01	0,50	12	1,04	0,02	0,54
2	2,10	0,01	0,50	13	2,18	0,02	0,67
3	1,58	0,09	0,52	14	2,90	0,20	0,69
4	2,66	0,02	0,65	15	4,16	0,07	1,02
5	1,50	0,03	0,56	16	6,30	0,06	0,90
6	4,27	0,07	1,21	17	5,52	0,09	0,84
7	1,62	0,09	0,52	18	6,32	0,06	0,92
8	2,40	0,02	0,57	19	4,92	0,06	0,76
9	1,54	0,02	0,62	20	4,60	0,04	0,74
10	2,24	0,01	0,58	21	6,20	0,04	0,74
11	2,33	0,03	0,57	22	4,09	0,11	1,09

Kết quả hình 6 cho thấy, giữa Cr_2O_3 và Ni, Co cũng như giữa Ni và Co trong các thân quặng cromit có quan hệ thuận, hệ số tương quan cũng tương đối cao. Điều đó cho thấy, Ni và Co là các khoáng sản kim loại đi cùng trong các thân quặng với cromit.



Hình 6. Biểu đồ quan hệ tương quan hàm lượng Cr_2O_3 -Ni, Co và Ni-Co theo các kết quả phân tích quặng cromit khu vực Mậu Lâm, Bãi Áng (số liệu từ bảng 5).

3.4. Đặc điểm thạch học và sự phân bố Ni, Co trong các nodule Fe-Mn và nguồn gốc của sa khoáng cromit Cổ Định chứa Co, Ni

3.4.1. Đặc điểm thạch học và khoáng vật

Có thể nhận biết các nodule Fe-Mn bằng mắt thường ngay tại các khối bùn thải. Đó là các hạt hình cầu hoặc hình bầu dục, bề mặt nhẵn bóng, kích thước từ 1-2 đến 7-8 mm, đôi khi đến 10-11 mm (hình 7). Chúng đi cùng với các mảnh vụn đá và khoáng vật trong các khối bùn thải với tỷ lệ rất khác nhau, từ 5-6 đến 25-30%. Dưới kính hiển vi phân cực, các nodule Fe-Mn có kiến trúc như là một loại đá trầm tích hóa học gồm các keo Fe, Mn và các mảnh vụn cơ học (gồm các mảnh thạch anh, chacedon, serpentinit kích thước dưới 1 mm, hình thù đa dạng). Xi măng là các khoáng vật tự sinh màu đen nhóm hydroxit Fe, Mn gắn kết các mảnh vụn tha sinh. Sự kết hợp giữa 2 bộ phận hạt vụn và xi măng tạo nên các hình thái kiến trúc đa dạng, nhiều nodule Fe-Mn hình cầu có tính phân đới đồng tâm (hình 8-10). Kết quả soi kính hiển vi phân quang và phân tích ronghen cho thấy nhóm khoáng vật tự sinh gồm geothit và todorokit. Khoáng vật todorokit lần đầu tiên được mô tả ở khu vực Cổ Định có hàm lượng đáng kể trong nhiều mẫu hạt vụn (bảng 2). Ngoài ra còn các khoáng vật hydroxid

Fe-Mn ẩn tinh hoặc vô định hình như psilomelan và đặc biệt là asbolan (khoáng vật có các peak nhiễu xạ ronghen chính rất gần gũi với todorokit). Chúng là những khoáng vật tự sinh tiêu biểu chứa Ni, Co phân bố trong các nodule Fe-Mn.

3.4.2. Phân bố Ni và Co trong các nodule Fe-Mn

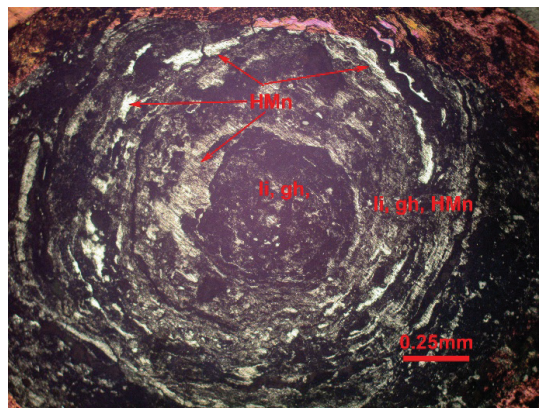
Để làm sáng tỏ sự phân bố của Ni, Co từ mẫu bùn thải hạt vụn ML.51/3 lấy ở khu Mậu Lâm, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn phân loại hạt khác nhau theo màu sắc. Kết quả phân tích mẫu tổng và các loại hạt vụn thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5. Tổng hợp kết quả phân tích các loại hạt vụn từ mẫu ML.51/3 lấy ở khu vực Mậu Lâm.

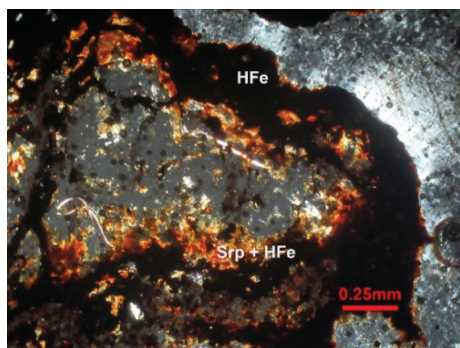
Số thứ tự	SHM	Mô tả mẫu	Co (%)	Ni (%)	TFe (%)	Mn (%)	Cr (%)
1	ML.51/3	Mẫu tổng (gồm các loại vụn hạt khác nhau và hạt Fe-Mn)	0,440	1,600	20,07	7,52	0,43
2	ML.51/3-4	Mảnh dăm serpentinit xám trắng, có lớp vỏ bọc màu đen ở rìa rất mỏng và không đều	0,150	0,760	16,24	3,19	0,14
3	ML.51/3-2	Mảnh dăm serpentinit, lớp vỏ bọc limonit mỏng nhưng khá đều	0,260	1,170	22,14	4,43	0,27
4	ML.51/3-3	Nodule Fe-Mn hình cầu, màu đen	0,850	2,950	22,88	14,37	0,32



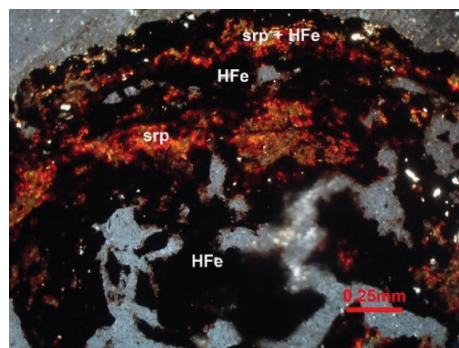
Hình 7. Các nodule Fe-Mn hình cầu chứa Ni, Co.



Hình 8. Lát cắt nodule Fe-Mn hình cầu, phân đới, các mảnh serpentinit và keo Fe-Mn.



Hình 9. Lát cắt mảnh đá serpentinit có vỏ bọc limonit, hydroxit Fe-Mn.

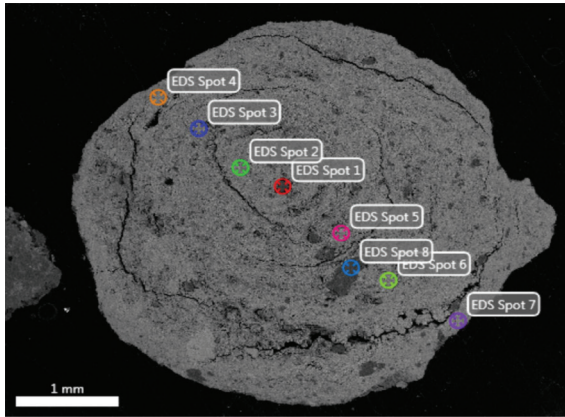


Hình 10. Lát cắt nodule Fe-Mn hình cầu gồm keo Fe-Mn và mảnh vụn serpentinit.

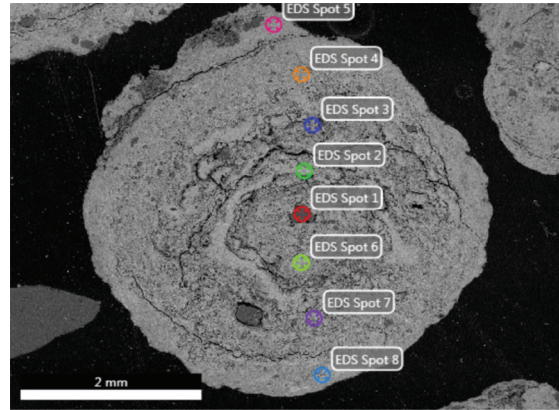
Có thể thấy rằng, các nodule Fe-Mn màu đen giàu khoáng vật todorokit có hàm lượng Fe, Mn, Ni và Co cao hơn nhiều so với các loại mảnh đá serpentinit màu trắng xám cũng như các mảnh đá có vỏ bọc limonit mỏng. Đặc biệt, mẫu ML.51/3-3 có tổng hàm lượng Mn + Fe tăng cao đến 37%, hàm lượng Ni đến 2,95%, Co đến 0,85%. Các nodule Fe-Mn có todorokit là môi trường chứa Ni và Co.

3.4.3. Đặc điểm kiến trúc và phân bố Ni, Co trong hạt Fe-Mn dưới SEM

Hình 11 và 12 là ảnh chụp một số lát cắt nodule Fe-Mn điển hình dưới kính hiển vi điện tử quét do Nguyễn Khắc Giảng, Nguyễn Hữu Trọng và Trần Văn Đức gia công và phân tích tại Trung tâm Phân tích thí nghiệm Công nghệ cao (Trường Đại học Mỏ - Địa chất). Các nodule Fe-Mn hình cầu, có các u bướu, đường kính 7-8 mm, thành phần không đồng nhất, có tính phân đới với các vành tầng trường đồng tâm giống với nodule đã được mô tả trong các văn liệu địa chất.



Hình 11. Hạt 5-TN1. Nodule Fe-Mn mẫu CN1 khu Mậu Lâm.



Hình 12. Hạt 1- TN2. Nodule Fe-Mn mẫu CN2 khu Mậu Lâm.

Trên hình 11 và bảng 6, hạt 5-TN1 gồm các mảnh vụn thạch anh, chancedon (điểm 1 và 8), xung quanh chúng là khoáng vật todorokit và hydroxit Fe-Mn (các điểm 4, 3, 2 ở bên trái và 5, 6, 7 ở bên phải) với hàm lượng Ni và Co biến đổi mạnh, tổng Ni + Co thay đổi từ 3,46 đến 9,75%, có 1 mẫu chứa Ca và K, còn tất cả đều không chứa Na. Công thức hóa học chung của todorokit trong mẫu: $(Mg, Ca, K, Mn)(Fe, Mn, Ni, Co, Mg, Al, Ti)_6O_{12} \cdot 3H_2O$.

Bảng 6. Kết quả phân tích SEM hạt 5-TN1 mẫu CN1 (% trọng lượng).

Điểm phân tích SEM	4	3	2	1	5	8	6	7
Si	13,50	6,62	11,10	46,54	2,47	46,28	5,31	5,67
Ti			0,35		0,71			
Al	1,00	1,52	2,91		1,71	0,52	2,64	0,21
Mg	1,81	4,82	5,16	0,27	4,27		6,17	3,07
Fe	42,10	17,20	13,67		7,12		12,50	26,30
Mn	0,81	32,07	27,20		44,59		33,65	25,42
Ca					1,04			
K					0,59			
Cr	0,41	0,49	0,33		0,62		0,52	1,27
Co	2,92	1,98	1,63		2,81		2,78	3,01
Ni	0,54	4,56	3,43		6,94		6,10	4,92
O	36,92	30,79	34,19	53,20	27,14	53,20	30,30	30,12
Tổng	100,01	100,05	99,97	100,01	100,01	100,00	99,97	99,99
Ni + Co	3,46	6,54	5,06	0,00	9,75	0,00	8,88	7,93
Mn + Fe	42,91	49,27	40,87	0,00	51,71	0,00	46,15	51,72

Hạt 1-TN2 (hình 12 và bảng 7) phần trung tâm là mảnh vụn thạch anh (điểm 1), xung quanh là các khoáng vật todorokit, hydroxit Fe-Mn thành phần không ổn định, tổng Ni + Co từ 3,65 đến 11,12%. Các hạt todorokit đều chứa Na và K với tổng hàm lượng đến 1%. Sự có mặt của K, Na trong todorokit là một trong các dấu hiệu cho thấy, các thân quặng cromit chứa Ni, Co trong khu vực Cỗ Định thành tạo trong môi trường biển.

Bảng 7. Kết quả phân tích SEM hạt 1-TN2, mẫu CN2 (% trọng lượng).

Điểm phân tích SEM	5	4	3	2	1	6	7	8
Si	10,09	10,65	6,88	3,51	46,5	5,18	8,67	12,45
Ti		0,69	0,76				0,67	0,7
Al	1,43	0,51	1,37	1,27	0,26	2	1,99	2,09
Mg	0,52	0,23	1,93	1,45	0,03	3,42	2,9	1,67
Fe	46,6	43,84	12,83	8,1		9,48	12,22	34,26
Mn	0,61	3,46	36,23	44,62		38,78	33,31	6,83
Ca	0,32	0,38	0,57	0,48		0,37	0,34	0,54
K	0,32	0,5	0,22	0,6		0,27	0,25	0,5
Na	0,30	0,01	0,18	0,14		0,45	0,61	0,64
Cr	0,52	0,65	0,36	0,15		0,17	0,17	0,57
Co	3,75	3,33	2,25	1,33		1,31	2,07	2,62
Ni	0,55	0,76	6,41	5,86		9,81	5,33	1,03
Mo			0,20					
Ba				6,75				
O	35,01	34,8	29,81	25,74	53,2	28,77	31,46	36,11
Tổng	100,02	99,81	100,00	100,00	100,00	100,01	99,99	100,01
Fe+Mn	47,21	47,3	49,06	52,72	0	48,26	45,53	41,09
Ni + Co	4,30	4,09	8,66	7,19	0	11,12	7,40	3,65

Vài nét sơ bộ về nguồn gốc và điều kiện thành tạo mỏ cromit Cỗ Định chứa Ni và Co khu vực Cỗ Định: So sánh với kiểu mỏ laterit niken trên thế giới [37], vỏ phong hóa chứa Ni, Co trên khối Núi Nưa [3, 6] và các kiểu mỏ coban [38], mỏ cromit chứa Ni, Co Cỗ Định có nhiều khác biệt. Kiểu mỏ laterit Ni, quặng niken được thành tạo do quá trình phong hóa nhiệt đới ẩm các đá gốc nhóm siêu mafic giàu olivin như dunit, peridotit. Thân quặng niken nằm ngay trên nền đá gốc, có tính phân đới. Dưới cùng - đới saprolit, gồm silicat magie ngậm nước như monmorilonit, nontrolit, serpentinit trong đó Ni được hấp thụ hoặc thay thế Mg trong cấu trúc silicat, trong các văn liệu gọi

là kiểu quặng silicat niken. Trên cùng - đối limonit, khoáng vật sét nontronit và limonit chiếm ưu thế, Ni hấp thụ hoặc thay thế Fe trong mạng tinh thể goethit. Bên cạnh hai đối, còn có các đối trung gian.

Đối với mỏ cromit Cổ Định, các tài liệu thu được cho thấy, các thân quặng cromit chứa Ni và Co hoàn toàn khác biệt. Chúng có nguồn gốc trầm tích, gồm các tầng (lớp) quặng nằm xen với các lớp trầm tích sét, sét cát, các lớp sét có chứa xác sinh vật, bị biến đổi hậu sinh đang trong giai đoạn thành đá sớm, mức tuổi trong khoảng Pleistocen muộn đến Holocen sớm.

Về nguồn vật liệu: Nguồn vật liệu để tạo nên cromit sa khoáng có chứa Ni, Co liên quan với quá trình phong hóa khối siêu mafic Núi Nưa. Các khoáng vật sét trong vỏ phong hóa gồm hydroserpentin, nontronit, saponit, monmorilonit, goethit, hydroxit sắt, hydroxit mangan; các khoáng vật nguyên sinh bền vững trong điều kiện ngoại sinh gồm cromit, magnetit, thạch anh, chancedon. Niken và coban được giải phóng ra khỏi các khoáng vật olivin, pyroxen, tồn tại dưới dạng hấp phụ trong sét nontronit, hydroserpentin, các khoáng vật hydroxit Fe, Mn. Hàm lượng Ni và Co trong vỏ phong hóa tăng cao so với trong khối đá siêu mafic nguyên sinh.

Về quá trình di chuyển và tích tụ vật liệu: Nguồn vật liệu từ vỏ phong hóa khối Núi Nưa, theo các dòng chảy tạm thời, di chuyển và tích tụ trong hồ trũng và các thung lũng giữa núi phương tây bắc đông nam nằm xung quanh khối Núi Nưa. Các số liệu chiều dày tầng trầm tích Đệ tứ cho thấy, các thung lũng có tính phân bậc, nguồn gốc liên quan với các đứt gãy kiến tạo, phần sâu nhất nằm ở trung tâm, nông dần về hai phía. Những dấu hiệu thành phần vật chất như khoáng vật sét bentonit đi cùng với các tích tụ cromit, các hạt Fe-Mn, todorokit có chứa kali, natri cho thấy các thân quặng cromit chứa Ni, Co thành tạo trong môi trường kiềm biển nông ven bờ. Trong điều kiện môi trường nước bão hòa các cation Fe, Mn cùng với các ion Ni, Co, các khoáng vật buserit và birnessit phyllo-manganat, goethit được hình thành dưới dạng các hạt keo Fe-Mn, hấp thụ các cation Ni, Co và lắng đọng dần xuống đáy hồ trũng dưới dạng các nodule cùng các hạt vụn cơ học cromit và các mảnh đá. Các thân quặng cromit chứa các hạt nodule Fe-Mn bị chôn vùi bởi các tầng trầm tích muộn hơn nhưng có chiều dày không lớn. Quá trình biến đổi diagenesis sớm, các hạt keo Fe, Mn sẽ mất một phần nước hấp phụ, buserit và birnessit chuyển hóa dần thành todorokit.

Lịch sử và điều kiện thành tạo của khu mỏ gắn liền với điều kiện cổ địa lý, vai trò của sinh vật, điều kiện hóa lý môi trường trầm tích, nguồn cung cấp vật liệu, quá trình lắng xuống đáy của các hạt vụn cơ học cromit, các phản ứng hóa học và các quá trình ngưng keo dẫn đến sự hình thành các nodule Fe-Mn chứa Ni, Co... Cùng với việc nghiên cứu làm sáng tỏ các đặc điểm hình thái, thành phần khoáng vật, quy luật phân bố của các

nodule Fe-Mn trong tầng trầm tích và các bồn trũng Kainozoi xung quanh khối siêu mafic Núi Nưa là những vấn đề mang tính lý luận, rất phức tạp cần được tiếp tục nghiên cứu.

4. Kết luận

Trong các thân quặng cromit các mỏ sa khoáng cromit khu vực Cổ Định, tồn tại các nodule Fe-Mn. Chúng phân bố không đồng đều, có hàm lượng cao trong khu vực Mậu Lâm - Bãi Áng và tầng quặng dưới khu vực Mỹ Cái - Cổ Định.

Các nodule Fe-Mn có cấu tạo và kiến trúc như một sản phẩm trầm tích hóa học, bao gồm các keo Fe và Mn gắn kết các loại mảnh vụn đá. Về hình thái, chúng có những đặc điểm có thể so sánh với các nodule Mn trên đáy các đại dương đã được mô tả trong các văn liệu địa chất.

Các khoáng vật hydroxit Fe, hydroxit Mn nằm trong các nodule Fe-Mn, gồm todorokit và goethit, ngoài ra còn có các khoáng vật hydroxit Mn giàu Co và Ni khác như asbolan. Do đặc điểm cấu trúc tinh thể, trong quá trình thành tạo, ngoài một phần nhỏ thay thế cho Mn và Fe trong ô mạng, phần lớn kim loại Ni, Co được hấp phụ trên bề mặt, trong các khoảng trống và các lỗ hổng giữa các lớp của các khoáng vật todorokit, abolan. Các khoáng vật này trở thành các chủ thể chứa Ni, Co và đi cùng với các thân quặng sa khoáng cromit Cổ Định.

Trong quá trình khai thác và tuyển sa khoáng cromit Cổ Định, các hạt nodule Fe-Mn chứa Ni, Co được tích tụ làm giàu trong loại bùn thải hạt vụn. Hàm lượng Co, Ni trong bùn thải hạt vụn cao hơn nhiều so với các thân quặng Co, Ni nguyên sinh nằm trong tầng trầm tích Kainozoi, tạo nên các thân quặng Ni, Co nguồn gốc nhân sinh.

Các thân quặng Ni và Co nhân sinh do khai thác và tuyển cromit có chất lượng không đồng đều, phụ thuộc vào cấu tạo địa chất và hoạt động khai thác. Các mỏ khai thác cromit khu Mậu Lâm có chứa các bãi thải với hàm lượng nodule cao hơn và giàu Ni Co hơn rất nhiều so với bãi thải ở các khu khác.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo là sản phẩm của đề tài “Nghiên cứu công nghệ thu hồi coban và niken kim loại từ bùn thải của quá trình tuyển quặng cromit Cổ Định, Thanh Hóa (2021-2023)” mã số ĐT.QG.CNKK.015/21. Các tác giả xin cảm ơn sự cộng tác nghiên cứu của PGS.TS Nguyễn Duy Kết, PGS.TS Vũ Đức Lợi, PGS.TS Phạm Xuân Núi, TS Trần Trung Tới và các nhóm công nghệ tuyển, công nghệ hóa học và luyện kim.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N.X. Dao (1983), *Report on Search for Chromium - Nickel - Cobalt in Nua Nua Area, Thanh Hoa*, The Vietnam Geological Department, 200pp (in Vietnamese).
- [2] N.V. Chien (1964), “Super basic block Nui Nua”, *Journal of Geology*, **31(3)**, pp.3-6 (in Vietnamese).
- [3] P.V. An, N.T. Huyen (1981), “Existence form of Ni-Co in weathered crust on Nui Nua ultramafic rocks”, *Collection of Scientific Research Projects of Hanoi University of Mining and Geology (1980-1981)* (in Vietnamese).

- [4] N.K. Giang, P.V. An (1998), "Mechanism of nickel enrichment during weathering of SMF rocks under humid tropical conditions in Vietnam", *Journal of Geology and Mineral Materials*, **1**, pp.18-23 (in Vietnamese).
- [5] N.K. Giang (2009), "Formation conditions and prospects of Nickel ore in regolith over ultramafic rocks in north of Vietnam", *Collection of Scientific Projects, Hanoi University of Mining and Geology*, **31**, pp.37-47 (in Vietnamese).
- [6] N.K. Giang (2005), "Some initial research results on weathering crust on SMF rocks in the Central region", *The Journal of Mining and Earth Sciences*, **9**, pp.14-21 (in Vietnamese).
- [7] N.K. Giang, L.T. Dung, T.X. Ban, et al. (2020), "Distribution characteristics and potential of nickel and cobalt in Nui Nua area, Thanh Hoa province", *National Conference on Earth Resources and Sustainable Development (ERSD 2020)*.
- [8] V.T. Co, T.T. Hien (2007), "Research on the ability to recover Nickel in chromite ore from Co Dinh mine, Thanh Hoa", *The 19th National Conference of Mining Science and Technology*, pp.279-282.
- [9] H.V. Khanh, N.C. Nha, P.B. Kiem, et al. (2010), "Results of research on improving the technological process of ore enrichment and reasonable use of chromite ore in Co Dinh, Thanh Hoa", *Journal of Science and Technology*, **10**, pp.45-47 (in Vietnamese).
- [10] P.T. Hieu, L.M. Son, L.T. Dung, et al. (2014), "470 million years gabbro - diabase in the Nua mountain area, Ma river structure and tectonic significance", *Journal of Geology*, **340**, pp.1-10 (in Vietnamese).
- [11] N.X. Thanh, P.T. Hieu, P.N. Dung (2015), "Partial melting of mantle source of the peridotite from Nui Nua area, Thanh Hoa province and its implications for tectonic setting", *Journal of Geology*, **350**, pp.1-10 (in Vietnamese).
- [12] J.L. Mero (1965), *The Mineral Resources of The Sea*, Elsevier, 312pp (in German).
- [13] K.B. Shedd (2018), *Cobalt Statistics and Information*, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/>, accessed 17 June 2023.
- [14] A. Tsune (2021), "Quantitative expression of the burial phenomenon of deep seafloor manganese nodule", *Minerals*, **11**(2), DOI: 10.3390/min11020227.
- [15] A. Manceau, M. Lanson, N. Geoffroy (2007), "Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(1), pp.95-128, DOI: 10.1016/j.gca.2006.08.036.
- [16] T. Kobayashi, H. Nagai, K. Kobayashi (2000), "Concentration profiles of ¹⁰Be in large manganese crusts", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **172**(1-4), pp.579-582, DOI: 10.1016/S0168-583X(00)00206-8.
- [17] M. Blöthe, A. Węgorzewski, C. Müller, et al. (2015), "Manganese-cycling microbial communities inside deep-sea manganese nodules", *Environ. Sci. Technol.*, **49**(13), pp.7692-7700, DOI: 10.1021/es504930v.
- [18] Mindat (2023), <https://www.mindat.org/min-9779.html>, accessed 17 June 2023.
- [19] K. Kuma, A. Usui, W. Paplawsky, et al. (1994), "Crystal structures of synthetic 7 Å and 10 Å manganates substituted by mono- and divalent cations", *Mineralogical Magazine*, **58**(392), pp.425-447, DOI: 10.1180/minmag.1994.058.392.08.
- [20] V.A. Drits, E. Silvester, A.I. Gorshkov, et al. (1997), "Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite; I, Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction", *American Mineralogist*, **82**(9-10), pp.946-961, DOI: 10.2138/am-1997-9-1012.
- [21] A.G. Newton, K.D. Kwon (2018), "Molecular simulations of hydrated phyllosulfates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **235**, pp.208-223, DOI: 10.1016/j.gca.2018.05.021.
- [22] J.R. Hein, K. Mizell, A. Koschinsky, et al. (2013), "Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources", *Ore Geology Reviews*, **51**, pp.1-14, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2012.12.001.
- [23] A. Usui (1995), "Geochemistry and mineralogy of a modern busenite deposit from a hot spring in Hokkaido, Japan", *Clays and Clay Minerals*, **43**(1), pp.116-127, DOI: 10.1346/CCMN.1995.0430114.
- [24] A. Martin-Barajas, E. Lallier-Verges, L. Leclaire (1991), "Characteristics of manganese nodules from the Central Indian basin: Relationship with the sedimentary environment", *Marine Geology*, **101**(1-4), pp.249-265, DOI: 10.1016/0025-3227(91)90074-E.
- [25] D.C. Golden, C.C. Chen, J.B. Dixon (1986), "Synthesis of todorokite", *Science*, **231**(4739), pp.717-719, DOI: 10.1126/science.231.4739.717.
- [26] R.A. Gulbrandsen, D.W. Reeser (1969), "An occurrence of Permian manganese nodules near Dillon, Montana", *Geological Survey Research*, pp.C49-C57.
- [27] Chinese Expert Delegation (1963), *Report on Calculating Reserves of Phase 3 in My Cai - Hoa Yen Region, Co Dinh Chromite Mine, Thanh Hoa Province*, Center for Information, Archives and Geological Museum.
- [28] R. Mukhopadhyay, A.K. Ghosh, S.D. Iyer (2008), *The Indian Ocean nodule Field Geology and Resource Potential*, Elsevier, DOI: 10.1016/C2015-0-04327-1.
- [29] A. Newton, K.D. Kwon (2018), "Molecular simulations of hydrated phyllosulfates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **235**, pp.208-223, DOI: 10.1016/j.gca.2018.05.021.
- [30] A. Manceau, M. Lanson, Y. Takahashi (2014), "Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a deep-sea Pacific polymetallic nodule", *American Mineralogist*, **99**, pp.2068-2083, DOI: 10.2138/am-2014-4742.
- [31] N. Toro, R.I. Jeldres, J.A. Órdenes, et al. (2020), "Manganese nodule in Chile, an alternative for the production of Co and Mn in the future - A review", *Minerals*, **10**(8), DOI: 10.3390/min10080674.
- [32] International Seabed Authority (2010), *A Geological Model of Polymetallic Nodule Deposits in The Clarion-Clipperton Fracture Zone, Technical Study: No. 6*, 211pp.
- [33] N.T. Tan (1956), "Some details about the geological conditions of Mau Lam area, Co Dinh chromite mine, Thanh Hoa province", *Journal of Geology*, **12** (in Vietnamese).
- [34] V.V. Ha (2019), *Research on The Holocene Sedimentary Environment of The Coastal Strip of Thanh Hoa Delta as a Basis for Predicting Natural Disasters*, Summary Report of Science and Technology Project.
- [35] D.T. Quan, N.T. Chu (1980), *Report on Establishing Geological and Mineral Map of Thanh Hoa Newspaper, Scale 1:200,000*, Geological Archive Information Centre.
- [36] H.T. Lam (1983), *Preliminary Exploration Report on Chromite Placer in Tinh Me - An Thuong, Co Dinh, Thanh Hoa Areas. Geological Group 401*, Geological Archive Information Centre.
- [37] A.M. Evans (1993), *Ore Geology and Industrial Minerals: An Introduction*, Blackwell Publishing, 400pp.
- [38] M.W. Hitzman, A.A. Bookstrom, J.F. Slack, et al. (2017), *Cobalt-Styles of Deposits and The Search for Primary Deposits*, Open-File Report 2017-1155, United States Geological Survey, 53pp.