

# Nghiên cứu khả năng hình thành tinh thể hình ống halloysit trong đất giàu khoáng vật sét kaolinit

Đàm Thị Ngọc Thân, Nguyễn Ngọc Minh\*

*Bộ môn Thổ nhưỡng và Môi trường đất, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 04 tháng 12 năm 2012

Chỉnh sửa ngày 18 tháng 12 năm 2012; chấp nhận đăng ngày 12 tháng 3 năm 2013

**Tóm tắt.** Trong một số trường hợp, sự chuyển hóa kaolinit có tinh thể dạng phiến thành halloysit có dạng ống có thể làm suy giảm độ bền vững của cấu trúc đất. Nghiên cứu này xác định khả năng chuyển hóa nhân tạo khoáng vật kaolinit có mặt trong đất đồi núi thành halloysit. Kali axetat bão hòa là dung dịch được sử dụng để thúc đẩy quá trình chuyển hóa kaolinit, và các sản phẩm sau khi xử lý được phân tích nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả thí nghiệm sau xấp xỉ 40 ngày cho thấy một số tinh thể hình ống điển hình của halloysit xuất hiện trên ảnh chụp TEM. Trong phân tích nhiễu xạ tia X, hiệu ứng đặc trưng của halloysit ( $d = 10\text{Å}$ ) cũng đã được xác định. Sự hòa tan mất cân đối trên hai bề mặt siloxan và hydroxyl của các tinh thể khoáng sét có thể là cơ chế điều tiết sự hình thành các tinh thể hình ống halloysit từ kaolinit.

**Từ khóa:** Chuyển hóa, kaolinit, halloysit, cấu trúc đất.

## 1. Mở đầu

Việt Nam với  $\frac{3}{4}$  diện tích đồi núi là nơi tiềm ẩn nhiều nguy cơ về trượt lở đất. Bên cạnh những yếu tố từ bên ngoài như mưa, độ dốc, thảm phủ thực vật thì thành phần khoáng sét trong đất cũng có thể đóng vai trò nhất định về độ ổn định của cấu trúc đất [1]. Trong điều kiện nóng ẩm, mưa nhiều, rửa trôi mạnh, kaolinit thường được biết đến như một sản phẩm cuối cùng của quá trình phong hóa thành tạo sét. Tuy nhiên, kaolinit cũng có thể bị chuyển hóa thành các khoáng vật khác ví dụ như halloysit [2,3]. Sự chuyển hóa này kéo theo sự thay đổi về hình thái khoáng sét từ dạng phiến sang dạng ống.

Đây có thể là một trong những nguyên nhân làm giảm bề mặt tiếp xúc giữa các tinh thể khoáng, và làm suy yếu độ bền vững của cấu trúc đất [4]. Nghiên cứu về sự chuyển hóa, biến đổi hình thái của khoáng sét trong điều kiện phòng thí nghiệm là cần thiết và là cơ sở cho các biện pháp cải thiện kết cấu, hạn chế mất sét khỏi đất.

Trong tự nhiên, halloysit được biết đến như là những sản phẩm của quá trình phong hóa các khoáng vật nguyên sinh feldspar hay olivin [5], hoặc từ quá trình biến đổi của các khoáng vật thứ sinh như mica, clorit hay kaolinit [6]. Mặt khác, halloysit cũng có thể có mặt trong đất theo con đường “hình thành mới” (neof ormation) thông qua sự kết tủa trực tiếp từ các dung dịch giàu Si và Al [7]. Dù được hình thành theo con đường nào thì cũng đều đòi hỏi một quãng thời

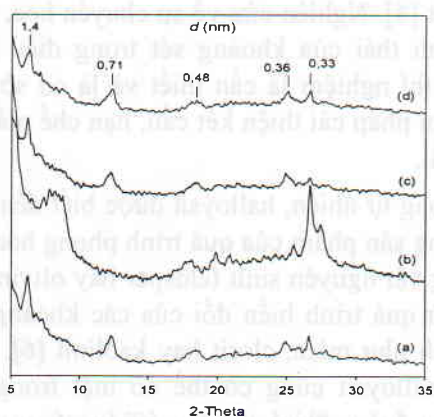
\* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-979965353.  
E-mail: minhnn@hus.edu.vn

gian khá dài. Singh và Mackinnon (1996) [3] đã rút ngắn thời gian chuyển hóa kaolinit thành halloysit trong môi trường nhân tạo khi cho khoáng sét này tương tác với dung dịch kali axetat. Trong nghiên cứu này, mẫu khoáng sét với thành phần chủ yếu là kaolinit cũng sẽ được xử lý trong dung dịch kali axetat nhằm xác định khả năng chuyển hóa thành halloysit. Sự thay đổi về cấu trúc và hình thái của khoáng sét trong quá trình chuyển hóa được xác định thông qua phân tích nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

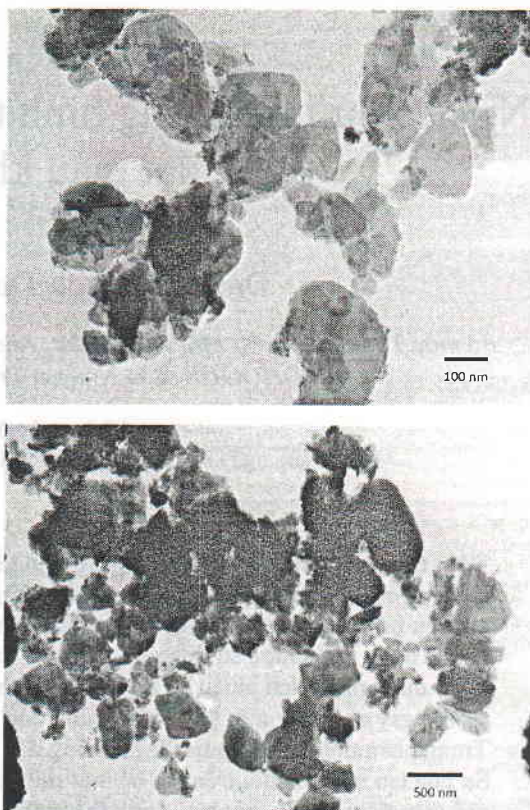
## 2. Nguyên liệu và phương pháp

### 2.1. Nguyên liệu

Mẫu sét nghiên cứu ( $< 2 \mu\text{m}$ ) được tách ra từ đất lấy tại khu vực đồi núi xã Phù Linh, Sóc Sơn, Hà Nội theo phương pháp gạn lắng trọng lực trong dung dịch. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy thành phần khoáng sét gồm có kaolinit (hiệu ứng  $0,71 \text{ nm}$  mất đi khi nung ở  $550^\circ\text{C}$ ) và clorit (hiệu ứng  $1,4 \text{ nm}$  giảm và cường độ nhiễu xạ trong khoảng  $1,0 - 1,4 \text{ nm}$  tăng lên khi nung ở  $550^\circ\text{C}$ ). Qua cả phân tích nhiễu xạ tia X và TEM có thể xác định được trong thành phần sét ban đầu không có các tinh thể hình ống halloysit (Hình 1, 2).



Hình 1. Nhiễu xạ đồ tia X của mẫu sét trong đất Sóc Sơn: (a) bão hòa với KCl; (b) bão hòa với KCl và nung  $550^\circ\text{C}$ ; (c) bão hòa với  $\text{MgCl}_2$ ; (d) bão hòa với Etylen glycol.



Hình 2. Ảnh chụp TEM mẫu sét trong đất Sóc Sơn.

### 2.1. Phương pháp nghiên cứu

Trộn  $1,5 \text{ g}$  mẫu sét với  $12,5 \text{ mL}$  dung dịch KAc bão hòa trong ống plastic dung tích  $50 \text{ mL}$ . Đặt ống chứa mẫu trong bình hấp cách thủy và duy trì nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$  trong  $24 \text{ h}$ , sau đó ly tâm và gạn bỏ phần dung dịch và rửa lại mẫu 2-3 lần với nước cất 2 lần. Quy trình xử lý trên được tiến hành lặp lại 35 lần [3]. Phần rắn cuối cùng được đem đi phân tích nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

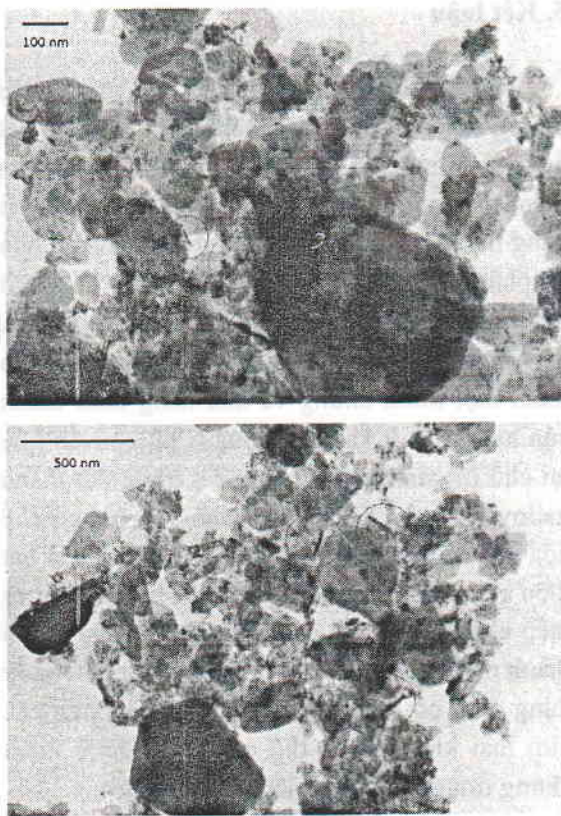
## 3. Kết quả

### 3.1. Phân tích TEM

Hình thái của các tinh thể khoáng sét sau khi xử lý 35 chu kỳ với KAc được ghi lại trên



kính hiển vi điện tử truyền qua (Hình 3). So với mẫu trước khi xử lý (Hình 2), nhìn chung không có sự khác biệt rõ ràng về hình thái của các tinh thể khoáng; chủ yếu vẫn là sự hiện diện của những tinh thể hình đĩa, hình khối hạt có kích thước khoảng 30 - 300 nm. Tuy nhiên, trong mẫu sau khi xử lý có xuất hiện thêm một số tinh thể hình ống có kích thước nhỏ, có đường kính từ 5 - 10 nm và dài từ 30 - 100 nm (Hình 3). Những tinh thể hình ống này là đặc điểm nhận dạng đặc trưng của halloysit trong hỗn hợp khoáng.

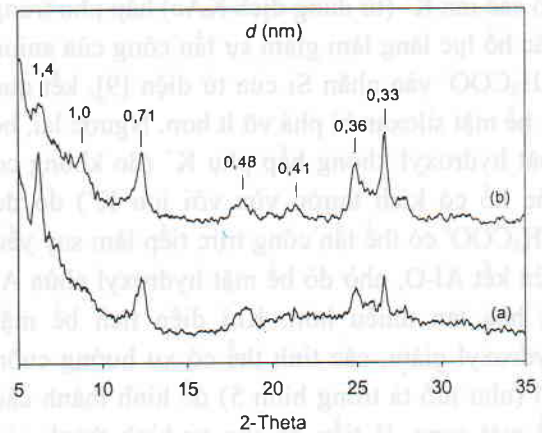


Hình 3. Ảnh chụp TEM của mẫu sét sau 35 chu kỳ xử lý với sự xuất hiện của một số tinh thể hình ống halloysit (được khoanh tròn).

### 3.2. Phân tích nhiễu xạ tia X

Những thay đổi về cấu trúc và thành phần khoáng sét sau quá trình xử lý với KAc được thể hiện trong biểu đồ phân tích nhiễu xạ tia X

(Hình 4). Trong cả mẫu sét ban đầu và mẫu sau xử lý đều có sự hiện diện của các khoáng sét kaolinit ( $d = 7,17\text{\AA}$ ) và clorit ( $d = \sim 14\text{\AA}$ ). Tuy nhiên, trong mẫu sau khi xử lý với KAc có sự xuất hiện của hiệu ứng tương ứng với khoảng cách lớp  $d = 10\text{\AA}$ . Do trong thành phần mẫu ban đầu không có vermiculit hay illit nên có thể khẳng định hiệu ứng  $d = 10\text{\AA}$  là của halloysit được hình thành mới. Sự suy giảm cường độ của hiệu ứng [001] và [002] của kaolinit (tương ứng với  $d = 7,16$  và  $3,57\text{\AA}$ ) có thể là dấu hiệu của sự chuyển hóa một phần các tinh thể kaolinit thành halloysit.

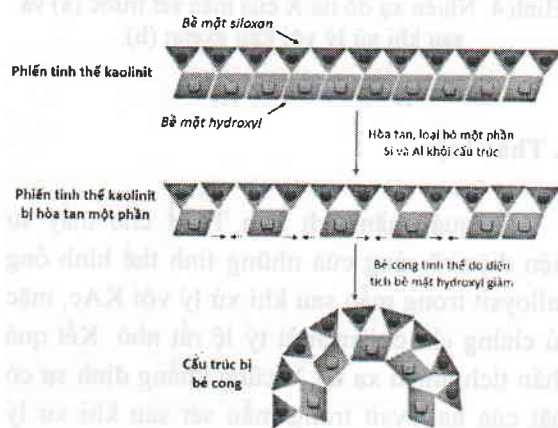


Hình 4. Nhiễu xạ đồ tia X của mẫu sét trước (a) và sau khi xử lý với kali axetat (b).

## 4. Thảo luận

Kết quả phân tích trên TEM cho thấy sự hiện diện rõ ràng của những tinh thể hình ống halloysit trong mẫu sau khi xử lý với KAc, mặc dù chúng chỉ chiếm một tỷ lệ rất nhỏ. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cũng khẳng định sự có mặt của halloysit trong mẫu sét sau khi xử lý với hiệu ứng đặc trưng của khoáng sét này ở  $d = 10\text{\AA}$ . Kích thước của những tinh thể hình ống này khá nhỏ so với các tinh thể hình đĩa phổ

biến trong mẫu ủng hộ cho giả thiết đây là những tinh thể halloysit được hình thành mới [2]. Tuy nhiên, quá trình chiết và gạn bỏ dung dịch trong 35 chu kỳ liên tiếp không cho phép duy trì môi trường có nồng độ silic và nhôm đủ lớn để quá trình tái kết tinh hình thành halloysit diễn ra. Như vậy, những tinh thể hình ống nhỏ này có thể là sản phẩm bề cong của những tinh thể kaolinit có kích thước tương tự như mô tả của Singh và Gilkes (1992) [8]. Nguyên nhân của sự bề cong tinh thể dạng phiến của kaolinit có thể là do quá trình hòa tan không đồng đều của Si và Al trên hai bề mặt tương ứng là siloxan và hydroxyl. Trong đó, bề mặt siloxan có các ion  $K^+$  (từ dung dịch KAc) hấp phụ trong các hố lục lăng làm giảm sự tấn công của anion  $CH_3COO^-$  vào nhân Si của tứ diện [9], kết quả là bề mặt siloxan bị phá vỡ ít hơn. Ngược lại, bề mặt hydroxyl không hấp phụ  $K^+$  (do không có các hố có kích thước vừa với ion  $K^+$ ) do đó  $CH_3COO^-$  có thể tấn công trực tiếp làm suy yếu liên kết Al-O, nhờ đó bề mặt hydroxyl chứa Al bị hòa tan nhiều hơn. Khi diện tích bề mặt hydroxyl giảm, các tinh thể có xu hướng cuộn lại (như mô tả trong hình 5) để hình thành các bề mặt cong, là tiền đề cho sự hình thành các tinh thể dạng ống.



Hình 5. Giả thiết về sự bề cong tinh thể kaolinit dạng phiến phẳng để thành tạo tinh thể hình ống halloysit.

Bên cạnh đó, sự có mặt của clorit trong mẫu sét ban đầu cũng có thể ủng hộ cho giả thiết hình thành kế thừa của khoáng halloysit. Cho và Mermut (1992) [6] đã khẳng định halloysit có thể được hình thành do điều kiện phong hóa mạnh các vật liệu chứa clorit. Tuy nhiên, để có thêm minh chứng xác thực cho nguồn gốc và cơ chế thành tạo các tinh thể hình ống, những thí nghiệm phân tích thành phần hóa học trong dung dịch và pha rắn là rất cần thiết.

## 5. Kết luận

Mặc dù halloysit được biết đến từ khá lâu nhưng con đường hình thành loại khoáng sét này lại tương đối "bí ẩn", và đã từng là tâm điểm của những tranh luận khoa học kéo dài hàng thế kỷ [10]. Trong thí nghiệm chuyển hóa đã phát hiện những tinh thể hình ống halloysit dài từ 30–100 nm với hiệu ứng đặc trưng  $\sim 10\text{\AA}$  trên nhiễu xạ đồ tia X. Kết quả này cung cấp thêm một minh chứng về khả năng hình thành của halloysit từ kaolinit. Quá trình chuyển hóa tại chỗ (*in-situ*) của khoáng sét trong đất thành halloysit có thể bị chi phối chủ yếu bởi cơ chế hòa tan khoáng vật, trong đó có thể các lớp bát diện chứa nhôm bị hòa tan nhiều hơn so với tứ diện chứa silic. Bên cạnh đó, con đường "hình thành mới" của halloysit thông qua sự kết tủa từ dung dịch có nồng độ Si cao và vắng mặt các kim loại kiềm, kiềm thổ cũng cần được kiểm chứng trong những nghiên cứu tiếp theo.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (Nafosted) thông qua đề tài mã số 105.09 – 2010.03.

## Tài liệu tham khảo

- [1] Nguyễn Ngọc Minh, Vũ Thị Mộng Mến, Thành phần khoáng sét và đặc tính keo của cấp hạt sét trong đất đồi khu vực Sóc Sơn – Hà Nội. *Tạp chí Khoa học đất*, 38 (2011) 19-23.
- [2] I.D.M Robertson, R.A. Eggleton, Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and of plagioclase-derived kaolinite to halloysite. *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 113-126.
- [3] B. Singh, I.D.R Mackington, Experimental transformation of kaolinite to halloysite. *Clays Clay Miner.* 44 (1996), 825-834.
- [4] G.N.White, J.B. Dixon, Kaolin-Serpentine Minerals. *Soil Mineralogy with Environmental Applications* (Ed. Dixon and Schulze). SSSA Book Series 7, 2002.
- [5] M.J. Wilson, Factors of soil formation: Parent materials. As exemplified by a comparison of granitic and basaltic soils, 113-129. (Ed. G. Certini and R. Scalenghe). *Soils: Basic concepts and future challenges*. Cambridge University Press, 2006.
- [6] H.D Cho, A.R. Mermut, Evidence for halloysite formation from weathering of ferruginous chlorite, *Clays Clay Miner.* 40 (1992) 608-619.
- [7] J. Etame, M. Gerard, C.E. Suh, P. Bilong, Halloysite neoformation during the weathering of nephelinitic rocks under humid tropical conditions at Mt Etinde, Cameroon, *Geoderma* 154 (2009) 59-68.
- [8] B. Singh, R.J. Gilkes, The electron-optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite. *Clays Clay Miner.* 40 (1992) 212-229.
- [9] N.M. Nguyen, S. Dultz, G. Gugenberger, Effects of pretreatment and solution chemistry on solubility of rice straw phytoliths. *J. Plant Nutri. Soil Sci.* (Accepted to publish in 2013).
- [10] J.W. Stucki, "Soil mineralogy". *Handbook of Soil Science* (Ed. Malcolm E. Sumner), 2011.

## Investigation of the formation of halloysite in a kaolinitic soil

Đàm Thị Ngọc Thân, Nguyễn Ngọc Minh

*Department of Pedology and Soil Environment,*

*Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science,*

*334 Nguyễn Trãi Str., Thanh Xuân Dist., Hanoi, Vietnam*

Composition of soil clay has been known as an important factor for soil stability. A transformation of kaolinite (plate crystal) into halloysite (tube) may increase vulnerability of soils. This study is to examine a possible conversion of a kaolinitic soil clay to halloysite by thermochemical reactions with saturated solution of potassium acetate. Solid phase obtained was examined with X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). In 40 days experiments, some tube crystals can be seen in the TEM images. The presence of halloysite is indicated from a specific 10Å spacing in the XRD pattern. Differences in dissolution rate between siloxane and hydroxyl surfaces of the clay crystals might be a key factor controlling the formation of halloysite.

**Keywords:** Transformation, kaolinite, halloysite, soil structure.