

ĐẶC ĐIỂM KHOÁNG VẬT VÀ ĐẶC TÍNH LÝ HÓA CỦA KHOÁNG VẬT HALOYSIT CÓ CẤU TRÚC DẠNG ỐNG TẠI MỎ HANG DƠI, THẠCH KHOÁN, PHÚ THỌ

BÙI HOÀNG BẮC, NGUYỄN TIẾN DŨNG, KHƯƠNG THẾ HÙNG,
 NGUYỄN VĂN LÂM, ĐỖ MẠNH AN, TRẦN THỊ VÂN ANH,
 TẠ THỊ TOÁN - Trường Đại học Mở-Địa chất
 NGUYỄN CAO KHƯƠNG - Công ty Cổ phần Khoáng sản 3
 Email: buihoangbac@humg.edu.vn

Tổ hợp các phương pháp phân tích bao gồm nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDS), kính hiển vi truyền qua (TEM), phân tích khối lượng nhiệt (TG và DTG) và phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử N_2 được sử dụng nhằm xác định sự tồn tại và bước đầu đánh giá được các đặc tính cơ lý cơ bản của khoáng vật halloysit khu mỏ Hang Dơi, Thạch Khoán, Phú Thọ. Kết quả phân tích XRD và FT-IR cho thấy rằng khoáng vật halloysit và kaolinit cùng tồn tại trong cỡ hạt có kích thước $<2 \mu\text{m}$. Hình ảnh SEM và TEM chỉ ra rằng halloysit khu mỏ nghiên cứu có cấu trúc dạng ống với kích thước chiều dài ống từ 200-300 nm đến trên 1000 nm, đường kính ngoài của ống trung bình 100-150 nm. Diện tích bề mặt (S_{SET}) của halloysit được xác định là $21,08 \text{ m}^2/\text{g}$ và kích thước đường kính trong của các ống chủ yếu là 4,5 nm. Halloysit khu mỏ nghiên cứu có đặc điểm khoáng vật và đặc tính cơ lý cơ bản tương đồng với halloysit đã nghiên cứu trên thế giới và kết quả nghiên cứu này góp phần mở ra những ứng dụng khác cho nguồn nguyên liệu khoáng này trong thời gian tới.

1. Tổng quan

Halloysit được phát hiện như một khoáng vật sét có cấu trúc 2 lớp loại hình 1:1 thuộc nhóm kaolin lần đầu tiên bởi nhà khoa học Berthier (1982) [1]. Công thức hóa học của halloysit khi ngâm nước là $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (với khoảng cách $d=10 \text{ \AA}$) và khi ở dạng khử nước là $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (khoảng cách $d=7 \text{ \AA}$). Halloysit tồn tại dưới nhiều dạng hình thái khác nhau như dạng ống, dạng cầu và dạng lớp. Tuy nhiên, halloysit dạng ống được cho là phổ biến nhất. Kích thước của khoáng vật halloysit dạng

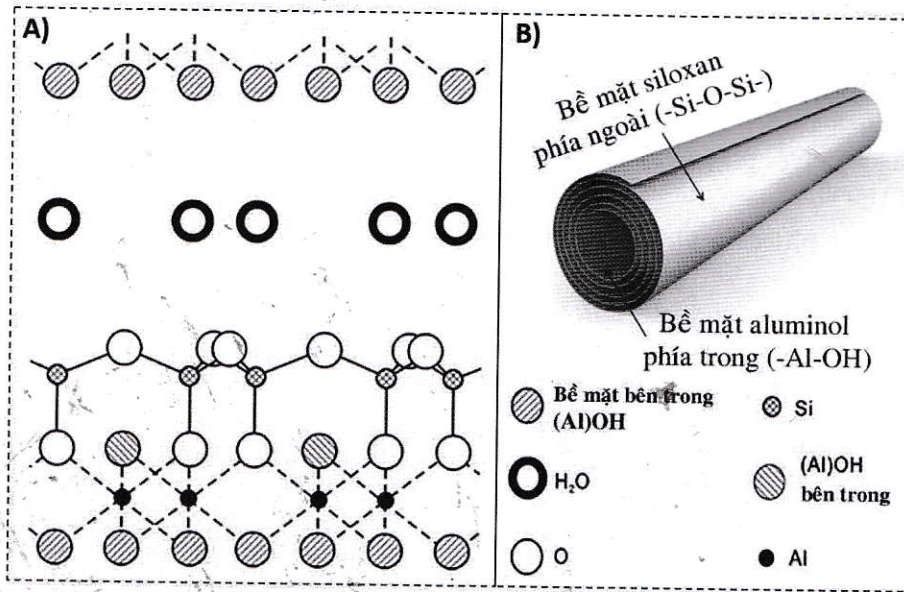
ống điển hình được xác định có đường kính ngoài 30-50 nanomet (nm), đường kính trong 1-30 nm và chiều dài trung bình từ 100-2000 nm [5] (H.1).

Các mỏ halloysit được phát hiện và khai thác nhiều ở các nước như Úc, Mỹ, Trung Quốc, New Zealand, Brazil và Mexico [11]. Trên thực tế, halloysit thường tồn tại cùng khoáng vật kaolinit và việc phân biệt chúng gặp những khó khăn nhất định. Trước đây, halloysit cùng với các khoáng vật khác của nhóm kaolin chủ yếu được khai thác với mục đích làm gốm sứ. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, do có những đặc tính ưu việt như cấu trúc dạng ống, không độc, độ bền cơ học cao, ... và có giá thành rẻ hơn so với nano carbon dạng ống, nên halloysit được các nhà khoa học quan tâm và áp dụng nhiều trong các lĩnh vực ứng dụng khác nhau. Các lĩnh vực sử dụng halloysit dạng ống bao gồm như trong dược phẩm, y học, thực phẩm, vật liệu cao cấp, nông nghiệp, môi trường [12], ... Với những mặt hữu ích mà halloysit đem lại thì việc tìm kiếm những khu vực có halloysit dạng ống và việc đánh giá đặc tính của chúng có ý nghĩa quan trọng.

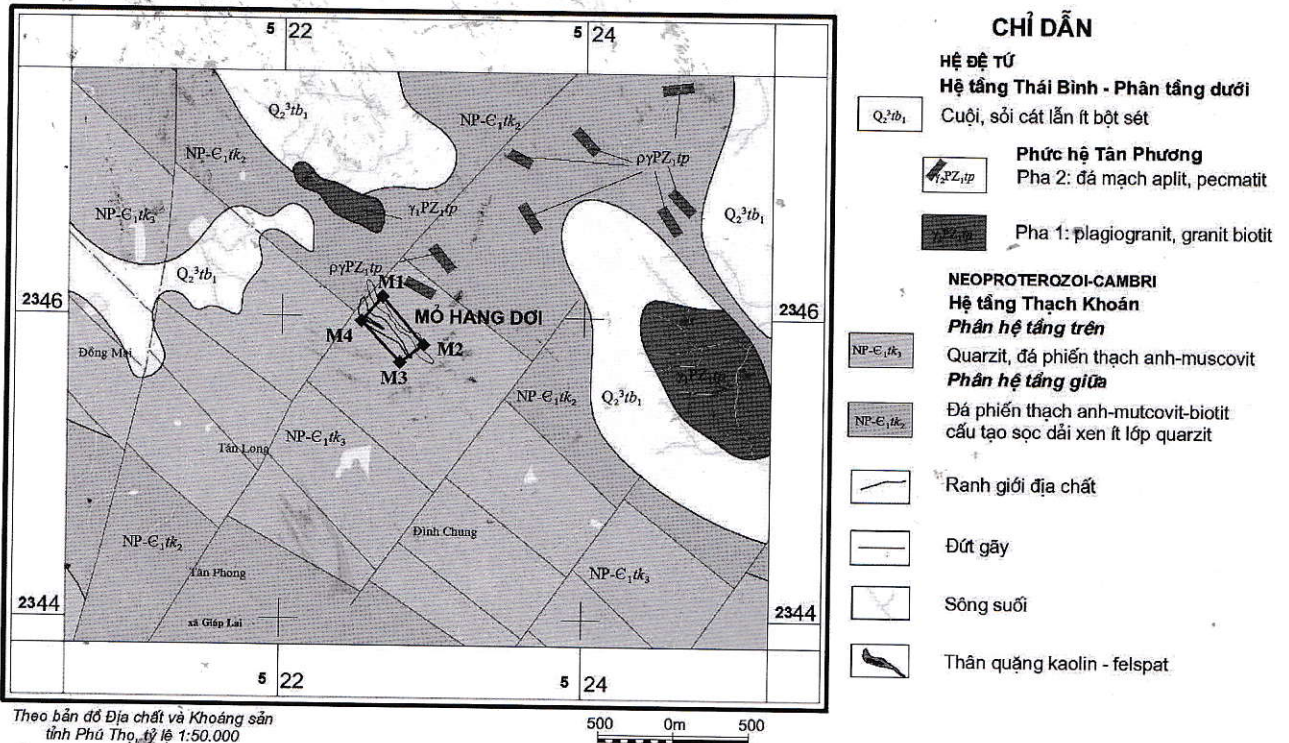
Trong bài báo này, tổ hợp các phương pháp phân tích được sử dụng nhằm xác định sự tồn tại và bước đầu đánh giá được các đặc tính cơ lý cơ bản của khoáng vật halloysit dạng ống khu mỏ Hang Dơi, Thạch Khoán, Phú Thọ. Kết quả đạt được góp phần làm sáng tỏ đặc điểm khoáng vật trong khu mỏ và mở ra những định hướng ứng dụng mới cho loại nguyên liệu khoáng này.

2. Đặc điểm địa chất khu mỏ Hang Dơi, Thạch Khoán [9]

Phân bố rộng khắp trong khu mỏ là các đá của hệ tầng Thạch Khoán, phân hệ tầng trên ($\text{NP}-\epsilon_1 \text{ tk}_3$).



H.1. Cấu trúc tinh thể (A) và Mô hình cấu trúc (B) của khoáng vật halosit dạng ống [4]



H.2. Sơ đồ địa chất vùng và vị trí khu mỏ nghiên cứu

Thành phần thạch học chủ yếu của phân hệ tầng bao gồm thạch anh, plagioclas, biotit, muscovit, sphe. Xuyên cắt lên hệ tầng Thạch Khoán trong khu mỏ là các thân pegmatit thuộc pha 2 phức hệ Tân Phương. Các thân pegmatit này kéo dài theo phương Tây Bắc-Đông Nam, cắm về Tây Nam với góc dốc 50-70° và có thành phần khoáng vật chính gồm thạch anh, felspat, mica, ít turmalin màu đen. Kết quả thăm dò và tài liệu khai thác chỉ ra rằng mặt cắt vỏ phong

hóa các thân pegmatit khu mỏ từ trên xuống gồm ba lớp như sau: Trên cùng là lớp đất phủ màu nâu vàng, vàng nhạt lẫn nhiều mảnh vụn thạch anh, mica và mùn thực vật, có chiều dày trung bình 2,85 m. Tiếp đến là lớp kaolin màu trắng, trắng phớt vàng là sản phẩm phong hóa hoàn toàn của pegmatit, có chiều dày trung bình 13 m. Dưới cùng là lớp pegmatit còn tươi chưa bị phong hóa, rắn chắc màu trắng hồng, quan sát rõ tinh thể thạch anh, felspat, mica, turmalin.

Hàm lượng trung bình các thành phần hóa học cơ bản của kaolin qua rây 0,21 mm bao gồm $Al_2O_3=31,55\%$; $Fe_2O_3=0,74\%$; $SiO_2=53,49\%$; $Na_2O=1,69\%$; $K_2O=2,60\%$; $MKN=8,95\%$. Chất lượng kaolin khu mỏ nghiên cứu khá tốt, đáp ứng yêu cầu làm gốm, sứ theo tiêu chuẩn hiện hành.

3. Xử lý mẫu và các phương pháp phân tích

3.1. Xử lý mẫu

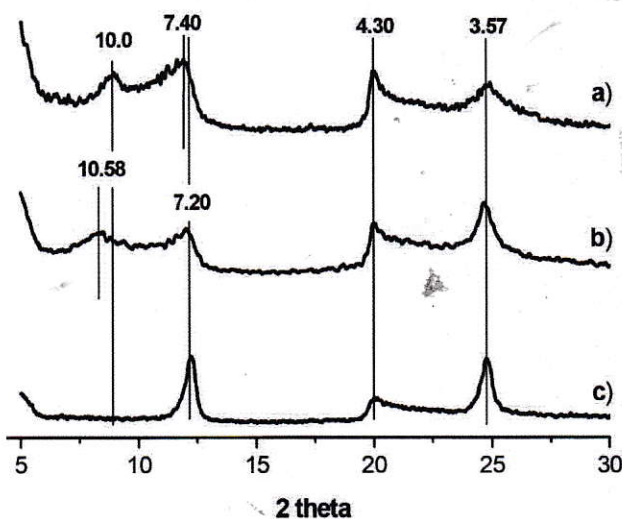
Mẫu kaolin được lấy tại một số vết lộ trong khu vực mỏ Hang Dơi, Thạch Khoán, Phú Thọ. Mẫu kaolin sau đó được trộn đều và được sử dụng để tách lọc ở các cỡ hạt <2 μm theo phương pháp sàng ướt và lắng của Cục Khảo sát Địa chất Mỹ [3]. Mẫu sau khi tách, một phần được sấy khô ở nhiệt độ 60 °C và dùng để phân tích các phương pháp khác nhau.

3.2. Phương pháp phân tích

Tổ hợp các phương pháp phân tích được sử dụng nhằm xác định sự tồn tại, đặc điểm hình thái, cấu trúc, cũng như để xác định một số các đặc tính hóa lý của khoáng vật halloysit trong khu mỏ nghiên cứu bao gồm: phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDS), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiệt khối lượng (TG-DTG) và phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử N_2 (BET). Các phương pháp phân tích được thực hiện tại Trường Đại học Mỏ-Địa chất và các phòng thí nghiệm chức năng khác.

4. Kết quả nghiên cứu

4.1. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)



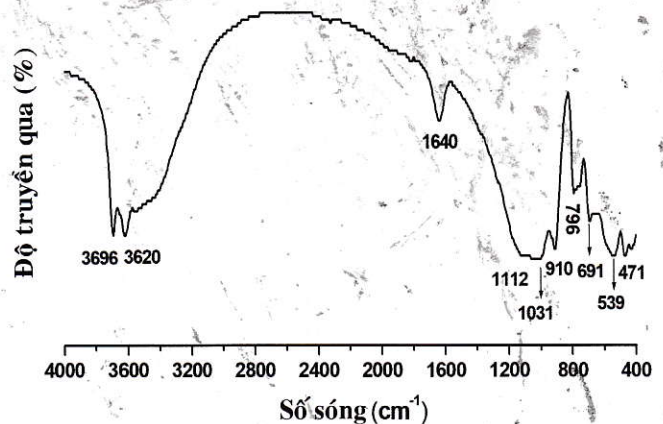
H.3. Giản đồ XRD của mẫu có độ hạt <2 μm ở điều kiện khác nhau: a - Mẫu định hướng; b - Mẫu tẩm ethylen-glycol; c - Mẫu nung tại 350 °C/30 phút

Giản đồ XRD cho mẫu có kích thước hạt <2 μm

dưới các điều kiện khác nhau (mẫu định hướng, mẫu tẩm dung dịch ethylen-glycol và mẫu nung đến 350° trong 30 phút) được thể hiện trên hình H.3. Kết quả tại hình H.3.a cho thấy khoáng vật nhóm kaolin xuất hiện trong mẫu phân tích với các peak đặc trưng tại 7,40 Å, 4,30 Å và 3,57 Å. Dưới điều kiện tẩm dung dịch ethylen-glycol và nung ở nhiệt độ 350 °C trong 30 phút các peak đặc trưng cho khoáng vật kaolin này gần như không thay đổi (H.2.b,c). Sự xuất hiện của peak tại 10,0 Å ở điều kiện khô tự nhiên được và sự dịch chuyển của peak này đến 10,58 Å trong điều kiện tẩm dung dịch ethylen-glycol được cho là sự thể hiện của khoáng vật halloysite-10 Å [7]. Như vậy, trong mẫu có kích thước độ hạt <2 μm có sự cùng tồn tại của hỗn hợp khoáng vật halloysit và kaolinit.

4.2. Kết quả phân tích tia hồng ngoại (FT-IR)

Hình H.4 thể hiện phổ hồng ngoại (FT-IR) của mẫu có cỡ hạt < 2 μm trong dải phổ 400-4000 cm^{-1} . Các đỉnh phổ ở số sóng tại 3696 và 3620 cm^{-1} đặc trưng cho độ rung kéo dài do bề mặt bên trong của các nhóm O-H. Số sóng xuất hiện tại 1640 cm^{-1} được cho là do các phân tử nước xen kẽ trong cấu trúc của khoáng vật halloysit [6]. Liên kết Si-O được thể hiện qua đỉnh 1112, 1031 và 691 cm^{-1} . Dải tần số sóng tại 910 cm^{-1} được gán cho liên kết Al-OH và tại 796, 754 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Al-O-H. Các số sóng tại 539 và 471 cm^{-1} lần lượt là do sự dao động của các liên kết Al-O-Si và Si-O-Si trong cấu trúc của khoáng vật halloysit. Có thể thấy rằng phổ IR này giống với kết quả nghiên cứu trước và chứng tỏ sự tồn tại khoáng vật halloysit trong mẫu cỡ hạt <2 μm của khu mỏ nghiên cứu [2].



H.4. Giản đồ FT-IR cho mẫu có độ hạt <2 μm

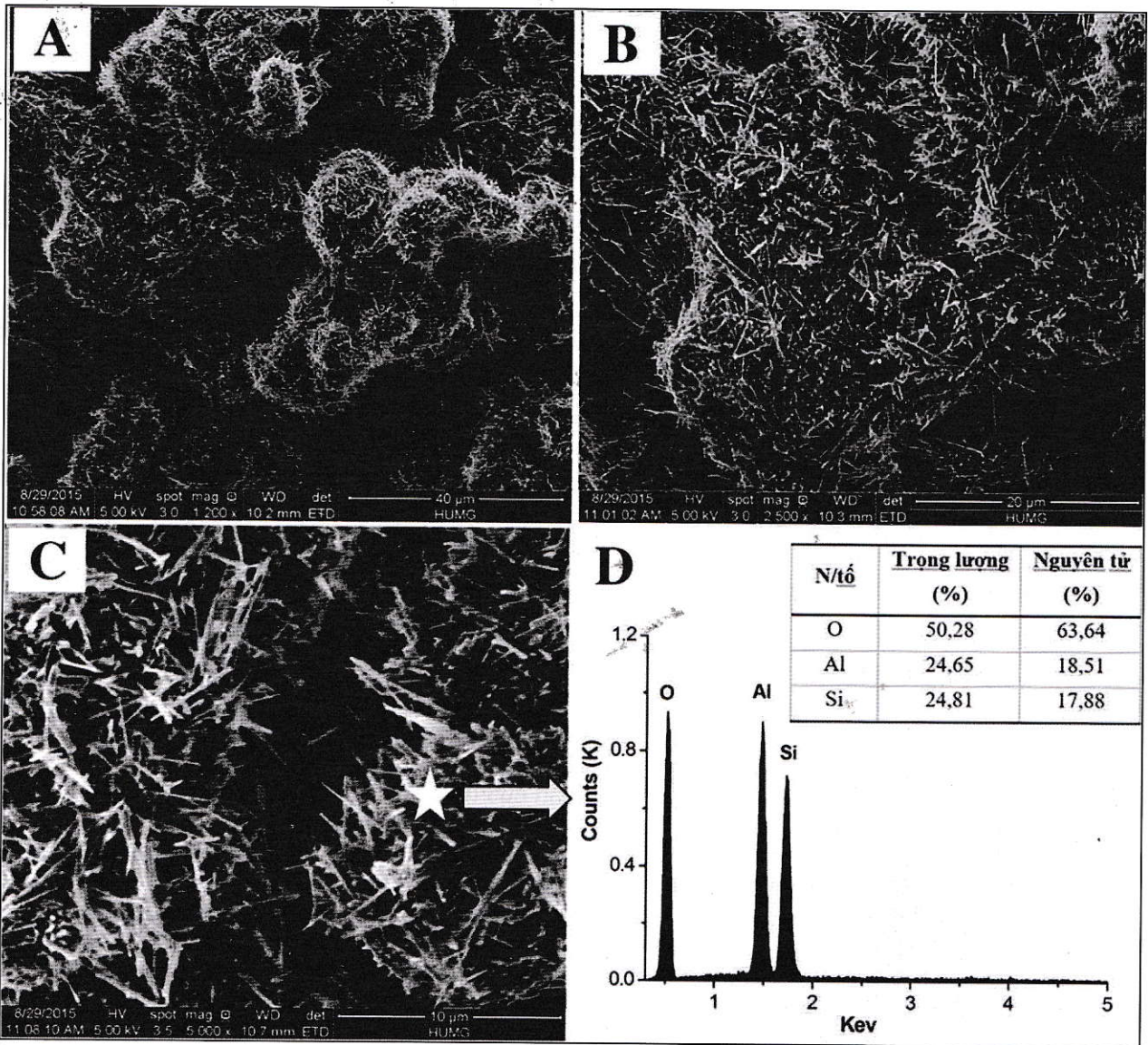
4.3. Kết quả phân tích điện tử quét (SEM-EDS)

Mẫu kaolin tự nhiên của khu mỏ nghiên cứu được làm khô và đem phân tích SEM-EDS. Hình ảnh phân tích SEM được chụp dưới các độ phóng đại khác nhau và được thể hiện ở hình H.5.A, B, C. Từ những hình ảnh SEM này cho thấy trong mẫu

phân tích đều có các khoáng vật dạng hình que nằm chồng lẫn lên nhau tạo thành những lớp bông. Các khoáng vật hình que càng được thể hiện rõ nét hơn khi chụp ảnh SEM với độ phóng đại lớn hơn. Ngoài ra, kết quả phân tích thành phần bán định lượng sử dụng đầu dò EDS trong máy SEM (H.5.D) ghi nhận sự có mặt các nguyên tố chính trong khoáng vật này gồm Al, Si và O, tương ứng với công thức hóa học của khoáng vật nhóm kaolin ($Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$). Các kết quả nghiên cứu

này là những yếu tố rõ nét chỉ ra rằng sự tồn tại của khoáng vật halloysit hình que trong khu mỏ nghiên cứu.

Mẫu halloysit khu mỏ nghiên cứu sau khi được tách đến kích thước hạt <2 μm cũng được tiến hành phân tích SEM. Kết quả cho thấy rằng mức độ tập trung và độ tinh khiết của các khoáng vật halloysit tăng lên rõ nét (H.6). Điều này chứng tỏ halloysit tồn tại là những khoáng vật có kích thước nhỏ trong khu mỏ nghiên cứu.

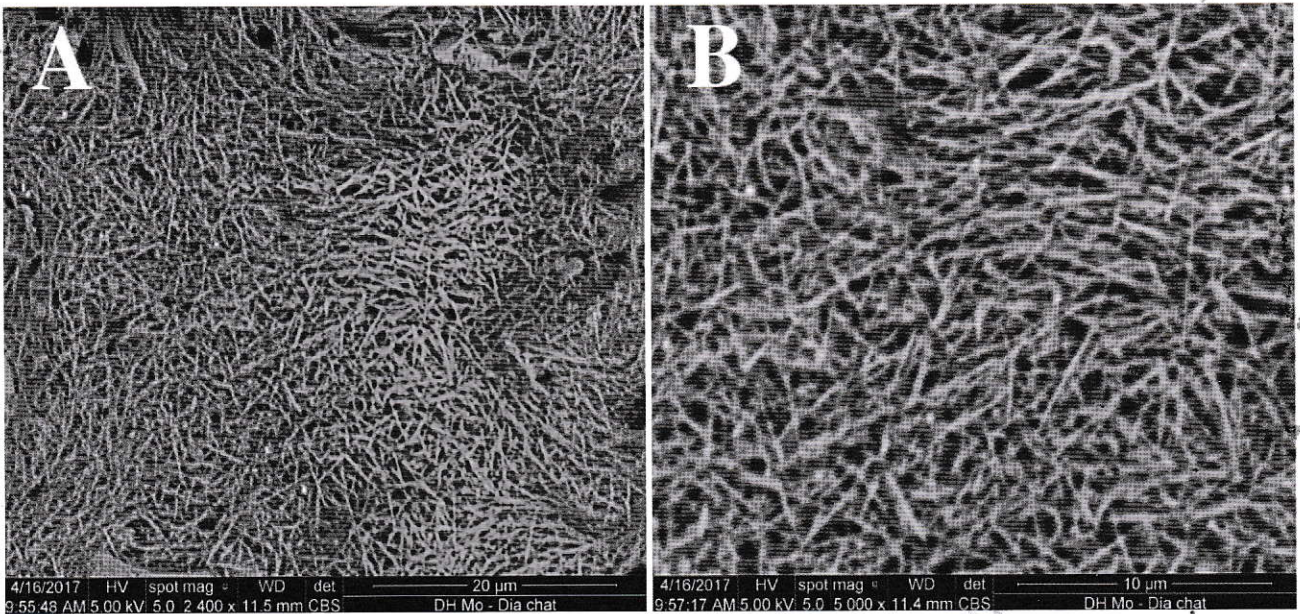


H.5. Hình ảnh phân tích SEM và giản đồ EDS (D) của mẫu gốc tự nhiên: A - Độ phóng đại 1200x; B - Độ phóng đại 2500x; C - Độ phóng đại 5000x

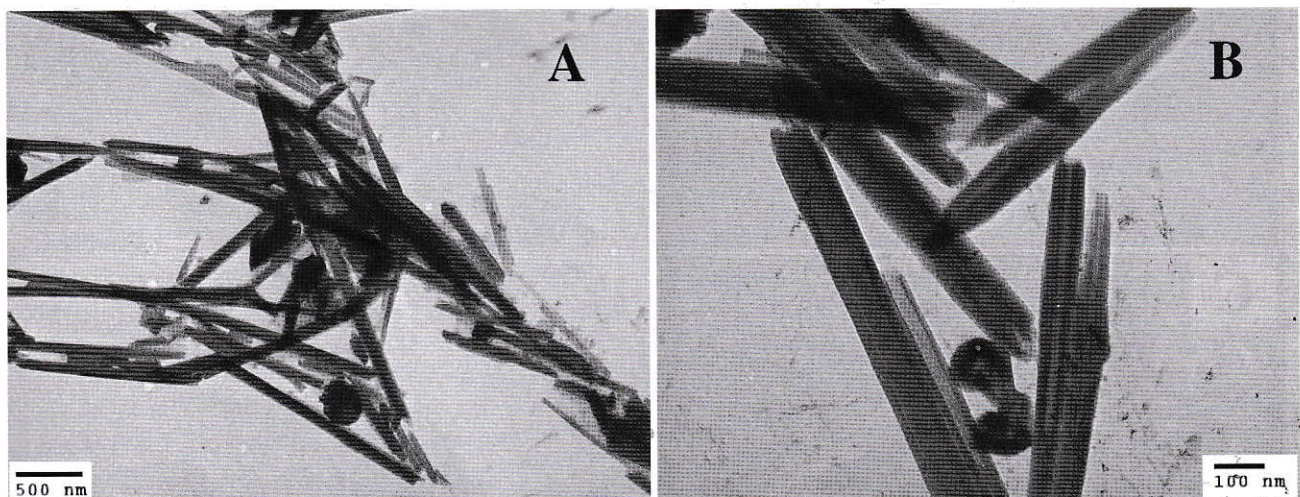
3.4. Kết quả phân tích điện tử truyền qua (TEM)

Kết quả phân tích TEM cho mẫu halloysit khu mỏ nghiên cứu theo mức độ phóng đại khác nhau được thể hiện ở hình H.7. Các hình ảnh cho thấy halloysit có cấu trúc dạng ống với chiều dài các ống halloysit

khá đa dạng, từ 200÷300 nm đến trên 1000 nm. Đường kính ngoài của các ống halloysit có kích thước trung bình 100÷150 nm. Các đặc điểm này cho thấy halloysit khu mỏ nghiên cứu khá tương đồng với halloysit đặc trưng trên thế giới [11].



H.6. Hình ảnh phân tích SEM của mẫu có độ hạt $< 2 \mu\text{m}$: A - Độ phóng đại 2400x; B - Độ phóng đại 5000x



H.7. Hình ảnh phân tích TEM của mẫu có độ hạt $< 2 \mu\text{m}$: A - Độ phóng đại 10600x; B - Độ phóng đại 39800x

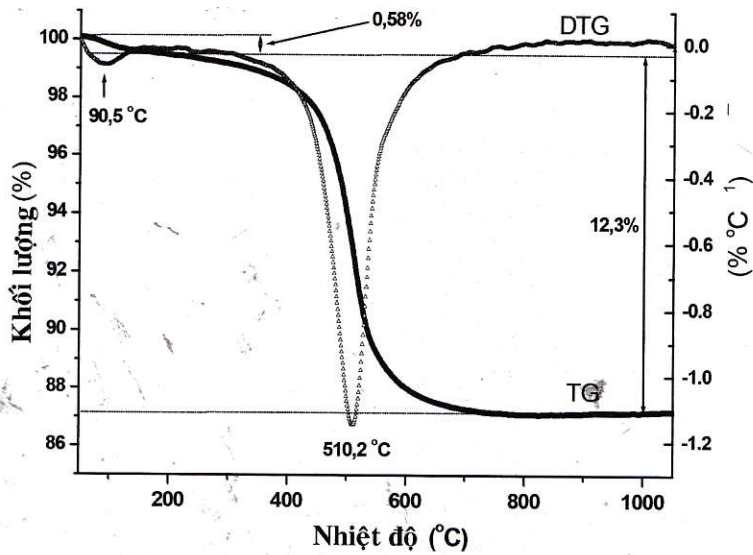
3.5. Một số kết quả phân tích khối lượng nhiệt (TG-DTG)

Hình H.8 thể hiện đường cong nhiệt trọng lượng (TG) và đường đạo hàm của nó (DTG) đối với mẫu halosytit có độ hạt $< 2 \mu\text{m}$. Từ đường cong TG-DTG có thể nhận thấy rằng có hai quá trình giảm khối lượng rõ nét xảy ra khi nhiệt độ đạt $90,5 \text{ }^\circ\text{C}$ và $510,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Tương ứng với các nhiệt độ trên là khối lượng bị mất là $0,58 \%$ và $12,3 \%$. Khối lượng giảm đầu tiên ($0,58 \%$) là do khối lượng nước tồn tại trong mẫu bị mất đi trong quá trình nhiệt độ tăng. Khối lượng giảm tiếp theo ($12,3 \%$) là do quá trình khử nước trong các cấu trúc của nhóm aluminol của khoáng vật halosytit. Kết quả phân tích nhiệt lượng đối với halosytit khu mỏ nghiên cứu đều phù hợp với kết quả nghiên

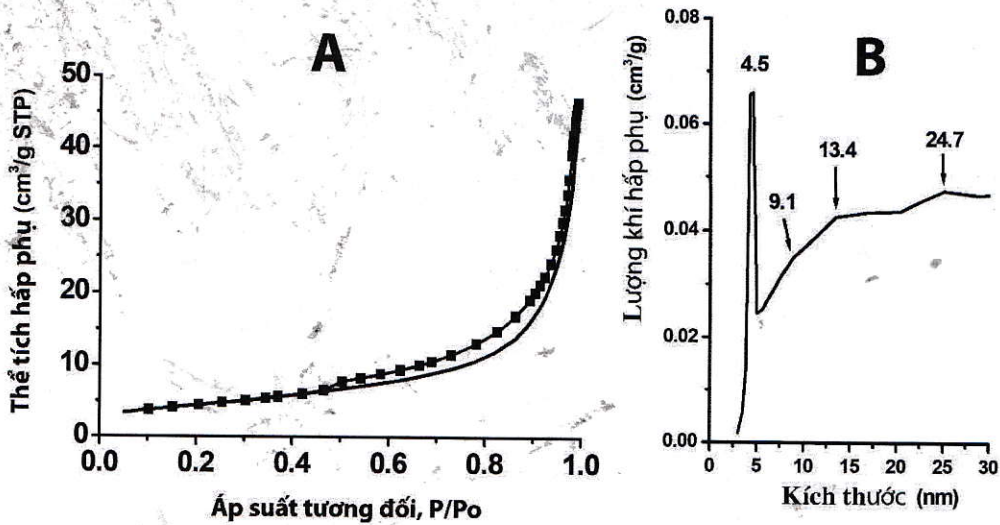
cứu halosytit trên thế giới [8].

3.6. Một số kết quả phân tích độ rỗng và diện tích bề mặt (S_{BET})

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ của mẫu halosytit có độ hạt $< 2 \mu\text{m}$ (H.9.A) thể hiện kiểu kết hợp II và III với vòng trễ H3, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình [10]. Diện tích bề mặt của các halosytit trong mẫu (S_{BET}) được xác định là $21,08 \text{ m}^2/\text{g}$, khá tương đồng với diện tích bề mặt của halosytit khu vực. Hình H.9.B thể hiện đường phân bố-kích thước mao quản của khoáng vật halosytit khu mỏ nghiên cứu. Kết quả cho thấy halosytit khu mỏ có đường kính trong của các ống halosytit phân bố chủ yếu ở kích thước $4,5 \text{ nm}$, ít hơn là các đường kính $9, 14$ và 25 nm .



H.8. Biểu đồ TG-DTG của mẫu halloysit có độ hạt <math>< 2 \mu\text{m}</math>.



H.9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 (A) và Đường phân bố kích thước mao quản (B) của halloysit trong mẫu có độ hạt <math>< 2 \mu\text{m}</math>.

4. Kết luận

Trong khu mỏ Hang Dơi, Thạch Khoán, Phú Thọ tồn tại khoáng vật halloysit dạng ống. Các khoáng vật halloysit này có kích thước nhỏ và tập trung chủ yếu trong độ hạt <math>< 2 \mu\text{m}</math>. Chiều dài các ống halloysit từ 200÷300 nm đến trên 1000 nm và đường kính ngoài của ống trung bình 100÷150 nm. Diện tích bề mặt của các halloysit được xác định là 21,08 m^2/g và đường kính trong của các ống halloysit phân bố chủ yếu ở kích thước 4,5 nm. Các đặc điểm này cho thấy halloysit khu mỏ nghiên cứu khá tương đồng với halloysit đặc trưng trên thế giới. Kết quả đạt được góp phần làm sáng tỏ đặc điểm khoáng vật trong khu mỏ và mở ra những định hướng ứng dụng mới cho loại nguyên liệu khoáng này.

5. Kiến nghị

Từ những kết quả nghiên cứu trên đây, chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

- Nghiên cứu quy trình tuyển nhằm nâng cao độ tinh khiết và độ thu hồi halloysit khu mỏ;
- Cần có thêm những phân tích toàn diện để làm rõ hơn đặc tính của halloysit khu vực nghiên cứu;
- Nghiên cứu sử dụng halloysit dạng ống khu vực nghiên cứu vào những ứng dụng cụ thể, có hiệu quả, từ đó có thể đưa vào thực tế sản xuất. □

Lời cảm ơn: Kết quả nghiên cứu của bài báo được hoàn thành từ sự hỗ trợ kinh phí của đề tài nghiên cứu cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số T17-10.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Berthier, P., 1826. Analyse de l'halloysite. Ann. Chim. Phys., 32, 332-335.
2. Bobos, I., 2001. Kaolinite to halloysite-7 Å transformation in the kaolin deposit of São Vicente de Pereira, Portugal. Clays Clay Miner., 49, 596-607.
3. Cục khảo sát Địa chất Mỹ: <https://www.usgs.gov/>.
4. Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W.J., Matsuura, T., Ismail, A.F., 2015. Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite reverse osmosis membranes with improved organic fouling properties for water desalination. RSC Advances 5, 21268-21276.
5. Guimaraes, L.; Enyashin, A.N.; Seifert, G.; Duarte, H.A., 2010. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. J. Phys. Chem. C., 114, 11358-11363.
6. Frost, R.L.; Krist, J.; Horvath, E.; Klopogge, J.T., 2000. Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298K. J. Colloid Interface Sci., 226, 318-327.
7. Hillier, S., Ryan, P.C., 2002. Identification of halloysite (7Å) by ethylene glycol solvation: the 'MacEwan effect'. Clay minerals 37, 487-496.
8. Kang, H.; Liu, X.; Zhang, S.; Li, J., 2017. Functionalization of halloysite nanotubes (HNTs) via mussel-inspired surface modification and silane grafting for HNTs/soy protein isolate nanocomposite film preparation. RSC Adv., 7, 24140-24148.
9. Khương Thế Hùng và nnk., 2014. Báo cáo thăm dò nâng cấp trữ lượng mỏ kaolin-felspat Hang Dơi, xã Giáp Lai, huyện Thanh Sơn, tỉnh Phú Thọ. Lưu trữ tại Công ty Cổ phần Khoáng sản 3.
10. Lun, H.; Ouyang, J.; Yang, H., 2014. Natural halloysite nanotubes modified as an aspirin carrier. RSC Adv., 4, 44197-44202.
11. Wilson, I.; Keeling, J., 2016. Global occurrence, geology and characteristics of tubular halloysite deposits. Clay Miner., 51, 309-324.
12. Yuan, P.; Tan, D.; Annabi-Bergaya, F., 2015. Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects. Appl. Clay Sci., 112-113, 75-93.

Ngày nhận bài: 12/04/2018

Ngày gửi phản biện: 16/05/2018

Ngày nhận phản biện: 02/07/2018

Ngày chấp nhận đăng bài: 10/08/2018

Từ khóa: halloysit, kaolinit, cấu trúc dạng ống, Thạch Khoán

SUMMARY

Kaolin samples obtained from Hang Dơi deposit, Thạch Khoán, Phú Thọ province were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) scanning electron microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), thermal analysis (TG-DTG) and N₂ absorption-desorption isotherms. XRD and FT-IR showed that halloysite (10 Å and 7 Å basal spacing) and kaolinite coexist in sample of size fractions <2 μm. SEM and TEM analyses showed that the halloysites have hollow nanotube structures with typical outer diameters of 100-150 nm and lengths of 200-300 to over 1000 nm. Halloysite has the specific surface area of 21,08 m²/g and the common inner diameter of 4,5 nm. This information is useful for the understanding of characteristics of minerals as well as general phys-chem properties of halloysite in the deposit and for using this natural resource effectively.

ĐÁNH GIÁ TIỀM NĂNG...

(Tiếp theo trang 48)

SUMMARY

The construction industry of Quảng Bình province has experienced a high growth rate in recent years, particularly in the fields of exploitation industry, processing, and utilization of common building materials resources. This has contributed to the economic restructuring towards the direction of industrialization and modernization, which integrate with the development trend of the whole country. In the upcoming years, in order to meet the increasing demand for minerals for construction in the area, we have executed to allocate 7 sites of conventional building materials in Quảng Bình. In particular, the focus is mainly on three types consist of clay brick; building rocks; sand and gravel construction with the total reserve of 238.74 million m³.