

## ĐẶC ĐIỂM KHOÁNG VẬT HALOYSIT VÀ SỰ PHÂN BỐ CỦA CHÚNG TRONG KHU VỰC THẠCH KHOÁN, PHÚ THỌ

Bùi Hoàng Bắc<sup>1,2\*</sup>, Nguyễn Tiến Dũng<sup>1</sup>, Đỗ Mạnh An<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thanh Thảo<sup>1</sup>,  
Phan Việt Sơn<sup>1</sup>, Khương Thế Hùng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bộ môn Tìm kiếm - Thăm dò, Trường Đại học Mở - Địa chất,  
Email: buihoangbac@humg.edu.vn

<sup>2</sup>Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất

### TÓM TẮT

Nhiều công tác địa chất tìm kiếm, thăm dò cũng như khai thác khoáng sản kaolin tại khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ đã được thực hiện. Tuy nhiên, các tài liệu nghiên cứu về đặc điểm khoáng vật halloysit tồn tại trong các đới phong hóa các thân pegmatit thuộc phức hệ Tân Phương còn hạn chế. Trong bài báo, tổ hợp các phương pháp phân tích XRD, SEM-EDS, TEM, BET được tiến hành hệ thống nhằm xác định sự tồn tại, đánh giá đặc điểm phân bố, các tính chất hóa lý của halloysit. Kết quả nghiên cứu cho thấy halloysit tại đây có dạng ống, phân bố phổ biến trong đới phong hóa pegmatit. Theo chiều thẳng đứng từ trên xuống dưới của đới phong hóa, các halloysit có kích thước chiều dài ống tăng dần nhưng đường kính ngoài của ống có xu hướng tăng lên. Các tính chất hóa lý cơ bản của hai dạng halloysit này khá tương đồng với halloysit đã được nghiên cứu trên thế giới. Kết quả đạt được góp phần làm sáng tỏ đặc điểm khoáng vật trong vùng nghiên cứu và mở ra những định hướng ứng dụng mới cho loại nguyên liệu khoáng này.

**Từ khóa:** Khoáng vật, halloysit, kaolinit, cấu trúc dạng ống, Thạch Khoán.

### 1. GIỚI THIỆU

Halloysit là khoáng vật thuộc nhóm kaolin có công thức hóa học khi ngậm 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 1-30nm và chiều dài trung bình từ 100-2000 nm [1]. 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, 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. Trên thực tế, tùy vào đặc điểm khoáng vật, chất lượng, cũng như tính lý hóa của từng loại halloysit đối với từng khu mỏ khác nhau thì việc sử dụng chúng cho những mục đích 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 [2]. Ở Việt Nam, nhiều khu vực có tiềm năng lớn về khoáng sản kaolin và cũng có nhiều công trình nghiên cứu về loại hình nguồn gốc, tiềm năng, chất lượng của kaolin. Tuy nhiên, các tài liệu nghiên cứu về sự phân bố, đặc điểm khoáng vật halloysit dạng ống còn hạn chế. Việc xác định sự tồn tại của khoáng vật halloysit, sự phân bố và đặc điểm chất lượng của chúng sẽ góp phần mở ra những ứng dụng có giá trị kinh tế cao đối với loại nguyên liệu khoáng này. Trong bài báo này, tổ hợp các phương pháp phân tích được sử dụng nhằm xác định sự tồn tại, đặc điểm phân bố, các tính chất hóa lý cơ bản của halloysit khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ.

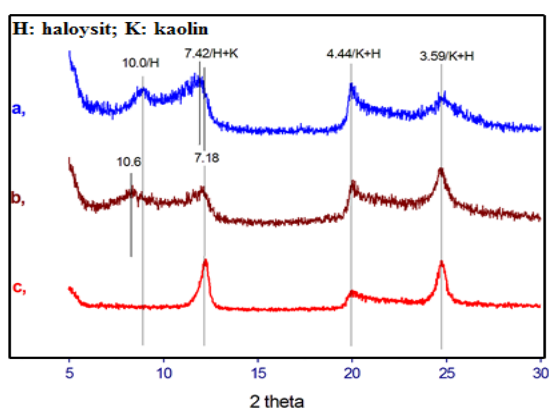
## 2. PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Lấy và xử lý mẫu

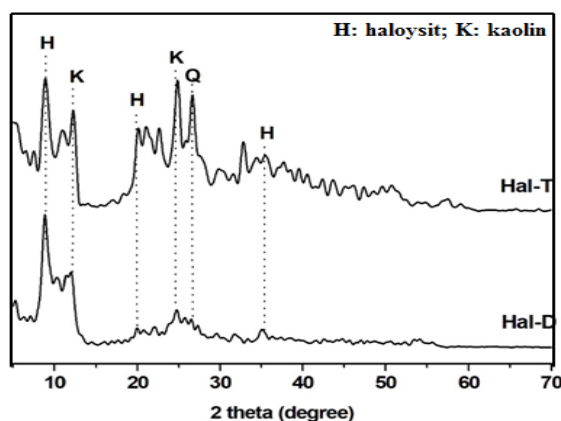
Các mẫu kaolin được lấy tại các vết lộ phong hóa từ các thân pegmatit của phức hệ Tân Phương ( $\gamma_1PRtp$ ) trong khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ. Tại moong khai thác, các mẫu được lấy từ trên xuống dưới theo chiều thẳng đứng. Dựa theo các đặc điểm ngoài thực địa, chia mẫu thành ba tầng, trong đó hai tầng có sự khác biệt rõ rệt là tầng dưới cùng và tầng trên cùng. Các mẫu kaolin sau đó được trộn đều và được sử dụng để tách lọc ở các cỡ hạt  $< 2 \mu\text{m}$  theo phương pháp sàng ướt và lắng. Mẫu sau khi tách, một phần được sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  và dùng để phân tích đặc trưng hóa lý bằng các phương pháp khác nhau.

### 2.2. Phương pháp phân tích

Tổ hợp các phương pháp phân tích được sử dụng bao gồm nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDS), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và xác định diện tích bề mặt riêng theo Brunauer, Emmett và Teller (BET).



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu có độ hạt  $< 2 \mu\text{m}$ . Mẫu định hướng (a); Mẫu tẩm ethylen-glycol (b); Mẫu nung đến  $350^\circ\text{C}$  (c).

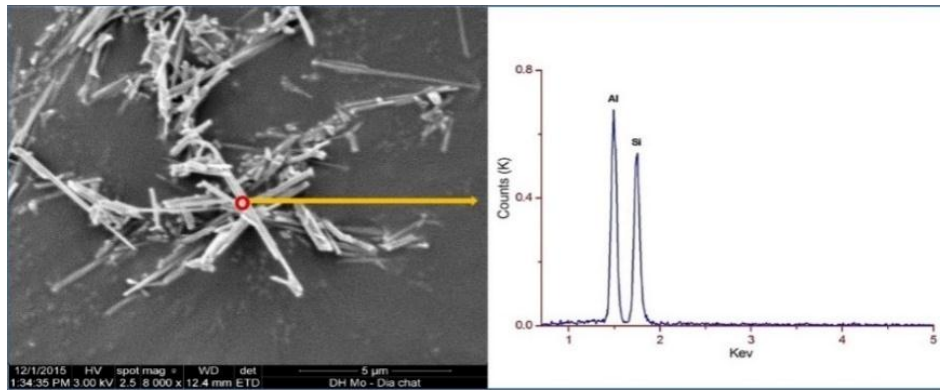


Hình 2. Giản đồ XRD của mẫu có độ hạt  $< 2 \mu\text{m}$ , tầng trên (Hal-T) và tầng dưới (Hal-D). (H: Halloysit; K: Kaolinit; Q: Thạch anh).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Phân tích XRD các mẫu tại các vết lộ đều cho các kết quả tương tự nhau (Hình 1). Giản đồ XRD cho thấy khoáng vật nhóm kaolin xuất hiện trong mẫu phân tích với các đỉnh đặc trưng tại vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta \approx 7,42^\circ$ ,  $4,44^\circ$  và  $3,59^\circ$ . Dưới điều kiện tẩm dung dịch ethylen-glycol và nung ở nhiệt độ  $350^\circ\text{C}$  trong 30 phút các đỉnh đặc trưng cho khoáng vật kaolin này gần như không thay đổi (H.1b,c). Sự xuất hiện của đỉnh tại  $10,0^\circ$  ở điều kiện khô tự nhiên được và sự dịch chuyển của đỉnh này đến  $10,6^\circ$  trong điều kiện tẩm dung dịch ethylen-glycol được cho là sự thể hiện của khoáng vật halloysit- $10^\circ$  Å [3]. Như vậy, trong mẫu có kích thước độ hạt  $< 2 \mu\text{m}$  có sự cùng tồn tại của khoáng vật halloysit. Kết quả phân tích XRD cho mẫu kaolin tầng trên và tầng dưới theo chiều thẳng đứng trong một moong khai thác được thể hiện ở Hình 2. Kết quả cũng cho thấy rằng halloysit cũng đều tồn tại từ trên xuống dưới theo chiều thẳng đứng, tuy nhiên mức độ tinh khiết có thể có sự khác nhau nhất định (Hình 2).



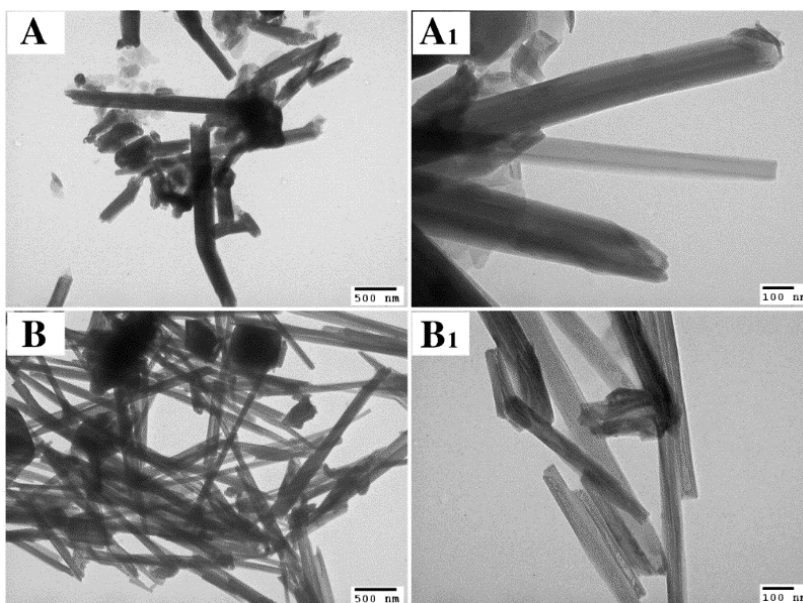
Hình 3. Kết quả phân tích SEM-EDS halloysit Thạch Khoán, Phú Thọ.

### 3.2. Kết quả phân tích SEM-EDS

Hình ảnh phân tích SEM được chụp cho mẫu kaolin sấy khô cho thấy trong mẫu phân tích đều có các khoáng vật dạng hình que nằm chồng lẫn lên nhau tạo thành những lớp bông (Hình 3). Ngoài ra, kết quả phân tích thành phần bán định lượng sử dụng đầu dò EDS trong máy SEM 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 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). 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 vực nghiên cứu.

### 3.3. Kết quả phân tích TEM

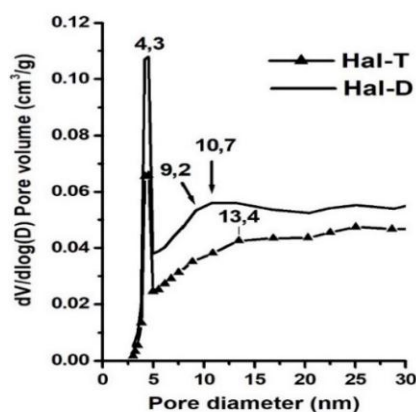
Kết quả phân tích TEM đối với halloysit ở tầng trên và tầng dưới trong một moong khai thác thể hiện Hình 4. Hình ảnh chỉ ra rằng theo chiều thẳng đứng, tồn tại hai dạng halloysit hình ống có kích thước khác nhau. Halloysit tầng dưới có độ dài lớn hơn halloysit ở tầng trên. Tuy nhiên đường kính của ống halloysit tầng trên lại to hơn halloysit tầng dưới. Điều này có thể do các tác nhân phong hóa tại các tầng phong hóa khác nhau đã ảnh hưởng đến quá trình hình thành halloysit. Kết quả đo và tính toán chỉ ra rằng halloysit ngắn trong tầng trên chủ yếu ở độ dài từ 250 đến 750 nm, chiếm 47,2 % tổng số halloysit trong mẫu. Trong khi đó, các halloysit dài trong tầng dưới chiếm 69,9 % với độ dài từ 750 đến 1250 nm. Ngoài ra, các halloysit ngắn có đường kính ngoài > 100 nm chiếm 79,1% trong mẫu tầng trên và halloysit dài với đường kính ngoài 50-100 nm chiếm 74,2 % trong mẫu tầng dưới.



Hình 4. Hình ảnh TEM của halloysit tầng trên, Hal-T (A, A<sub>1</sub>) và halloysit tầng dưới, Hal-D (B, B<sub>1</sub>). Hình A, B - thước tỉ lệ 500 nm; Hình A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>- thước tỉ lệ là 100 nm.

### 3.4. Kết quả phân tích diện tích bề mặt và độ rỗng

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ của mẫu halloysit có độ hạt < 2 $\mu$ m trong tầng trên và tầng dưới đều thể hiện kiểu kết hợp II và III với vòng trễ H3, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình [4]. Diện tích bề mặt ( $S_{BET}$ ) của các halloysit trong mẫu tầng trên được xác định là 15,7434 m<sup>2</sup>/g và trong tầng dưới là 22,0211 m<sup>2</sup>/g. Các kết quả này khá tương đồng với diện tích bề mặt của halloysit trong các mỏ trên thế giới [5,6]. Hình 5 thể hiện đường phân bố kích thước mao quản của khoáng vật halloysit khu mỏ nghiên cứu. Kết quả cho thấy halloysit khu mỏ có đường kính trong của các ống halloysit phân bố chủ yếu ở kích thước 4,3 nm, ít hơn là các đường kính 9,2; 10,7 và 13,5 nm.



Hình 5. Đường phân bố kích thước mao quản của khoáng vật halloysit.

## 4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu halloysit khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ đã chỉ ra rằng:

- Khoáng vật halloysit dạng ống tồn tại khá phổ biến trong các tầng phong hóa của các thân pegmatit phức hệ Tân Phương.

- Theo chiều thẳng đứng của đới phong hóa pegmatit, tồn tại hai dạng halloysit có đặc tính cơ bản khác nhau. Halloysit dài có chiều dài ống lớn hơn (chủ yếu từ 750 đến 1250 nm) phân bố chủ yếu tầng phong hóa dưới. Halloysit ngắn có chiều dài ống ngắn hơn (chủ yếu từ 250 đến 750 nm) phân bố chủ yếu ở tầng phong hóa trên. Tuy nhiên, đường kính ngoài của ống halloysit ngắn (> 100nm) lại lớn hơn của halloysit dài (50-100 nm).

- Diện tích bề mặt ( $S_{BET}$ ) của các halloysit trong mẫu tầng trên được xác định là 15,7434 m<sup>2</sup>/g và trong tầng dưới là 22,0211 m<sup>2</sup>/g. Đường kính trong của các ống halloysit phân bố chủ yếu ở kích thước 4,3 nm, ít hơn là các đường kính 9,2; 10,7 và 13,5 nm. Các kết quả này khá tương đồng với diện tích bề mặt của halloysit trong các mỏ trên thế giới.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 105.99-2017.317.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Guimaraes L., Enyashin A.N., Seifert G., Duarte H.A. 2010. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 11358–11363.
- [2]. Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects. *Applied Clay Sci.*, 112-113, 75-93.
- [3]. Hillier S., Ryan P.C. (2002). Identification of halloysite (7 Å) by ethylene glycol solvation: the "MacEwan effect". *Clay minerals*, 37, 487-496.
- [4]. Lun H., Ouyang J., Yang H. (2014). Natural halloysite nanotubes modified as an aspirin carrier. *RSC Advances*, 4, 44197-44202.

- [5]. 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.
- [6]. 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 Advances*, 7, 24140-24148.

## CHARACTERISTICS OF HALLOYSITE MINERALS AND THEIR DISTRIBUTION IN THACH KHOAN AREA, PHU THO

**Bui Hoang Bac<sup>\*</sup>, Nguyen Tien Dung, Do Manh An, Nguyen Thi Thanh Thao  
Phan Viet Son, Khuong The Hung**

*Hanoi University of Mining and Geology*

*\*Email: buihoangbac@hmg.edu.vn*

### ABSTRACT

A lot of geological work of prospecting, exploring as well as exploiting kaolin in the Thach Khoan, Phu Tho have been carried out. However, documents about the characteristics of halloysite mineral existing in weathering zones of pegmatite bodies of Tan Phuong complex are still limited. In this paper, different analyses such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM) and N<sub>2</sub> absorption-desorption isotherms were used to study the distribution, characteristics of halloysite in the Thach Khoan area. Results indicated that halloysite mineral distribute commonly in size fractions < 2 μm in the weathered pegmatites in the study area. From the top to bottom of the weathering profile, it is found that two types of halloysite have been existing: The long halloysites in the lower part and the short halloysite in the upper part. The basic physio-chemical properties of these halloysites are quite similar to those of halloysites that have been studies in the world. This information is useful for the understanding of characteristics of minerals, general phys-chem properties of halloysite in Thach Khoan area as well as its effectively application.

**Key words:** Halloysite, nanotube, pegmatite, Thach Khoan.