

ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP TEM-EDX NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH BIẾN ĐỔI ILLIT - SMECTIT TRONG SÉT DI LINH, TỈNH LÂM ĐỒNG

PHẠM THỊ NGÀ¹, JÖRN KASBOHM², NGUYỄN THANH LAN³,
NGUYỄN NGỌC NAM⁴, HOÀNG THỊ MINH THẢO¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội; ²Jörn-Kasbohm-Consulting, CHLB Đức;

³Đại học Kỹ thuật Darmstadt, CHLB Đức; ⁴Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Địa chất

Tóm tắt: Nghiên cứu sét Di Linh bằng phương pháp XRD, TEM, đặc biệt là thành phần hóa học từng hạt khoáng vật sét bằng phân tích TEM-EDX cho thấy quá trình biến đổi illit sang smectit diễn ra trong tự nhiên dưới tác động chủ yếu của quá trình phong hóa. Các hạt illit dạng tấm bị biến đổi dần thành khoáng sét lớp xen di-vermiculit-smectit dạng đám mây, theo chiều từ rìa hạt vào trung tâm. Phần rìa hạt có hàm lượng lớp smectit cao hơn so với phần trung tâm, tương ứng với thành phần Fe cao hơn và thành phần K thấp hơn. Quá trình smectit hóa này có thể giải thích do Fe^{2+} trong cấu trúc của illit bị oxi hóa thành Fe^{3+} làm cho lực liên kết giữa các lớp cấu trúc yếu đi, K^+ trong lớp xen giữa dễ dàng bị rửa trôi thay vào đó là các cation ngậm nước hình thành lớp smectit có khả năng trương nở. Thêm vào đó, các ion Al lớp bát diện cũng bị hòa tan một phần trong quá trình smectit hóa này và ion Fe trong môi trường xâm nhập vào cấu trúc, hình thành nên các smectit giàu Fe.

I. MỞ ĐẦU

Bentonit là loại vật liệu sét bao gồm chủ yếu là khoáng vật smectit [8]. Vật liệu tự nhiên này được ứng dụng làm dung dịch khoan, làm chất phụ gia, vật liệu hấp phụ và vật liệu độn trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau... Đặc biệt, bentonit còn được biết đến là nguồn vật liệu rất tiềm năng sử dụng làm lớp chắn kỹ thuật để cô lập chất thải phóng xạ hoạt độ cao [29]. Để sử dụng làm chất cô lập (vật liệu đệm và vật liệu bịt kín) trong bồn chứa rác thải hạt nhân có hiệu quả, vật liệu bentonit sử dụng cần đáp ứng được những yêu cầu cơ bản về độ thấm, độ trương nở... Bên cạnh đó, sự biến đổi của khoáng vật sét theo thời gian trong điều kiện bồn chứa rác thải hạt nhân cũng là một trong những tiêu chí cần được quan tâm để đánh giá mức độ bền vững và an toàn của hệ thống bồn chứa.

Bentonit Di Linh - một trong những nguồn tài nguyên bentonit điển hình của Việt Nam đã và đang được sử dụng trong

nhiều ngành công nghiệp như làm dung dịch khoan và xử lý nước thải [11, 16, 19]. Những nghiên cứu chi tiết về thành phần hóa học, thành phần khoáng vật của bentonit Di Linh cho thấy nguồn tài nguyên này có thể được xem xét như là một vật liệu tiềm năng dùng làm lớp chắn cô lập chất thải phóng xạ hoạt độ cao [13]. Tuy nhiên, những đánh giá về khả năng biến đổi thành phần khoáng vật của vật liệu bentonit, độ bền vững và an toàn của hệ thống bồn chứa chưa được nghiên cứu đối với bentonit Di Linh.

Sự bền vững của bentonit liên quan đến sự biến đổi các thông số kỹ thuật, thành phần hóa học và cấu trúc của khoáng vật sét. Mỗi loại bentonit có khả năng biến đổi riêng biệt phụ thuộc vào thành phần hóa học chủ yếu của lớp bát diện và lớp xen giữa của smectit. [26]. Hàm lượng và đặc điểm của khoáng vật smectit trong bentonit quyết định các tính chất vật lý và địa kỹ thuật như độ trương nở và độ thấm của bentonit. Quá trình

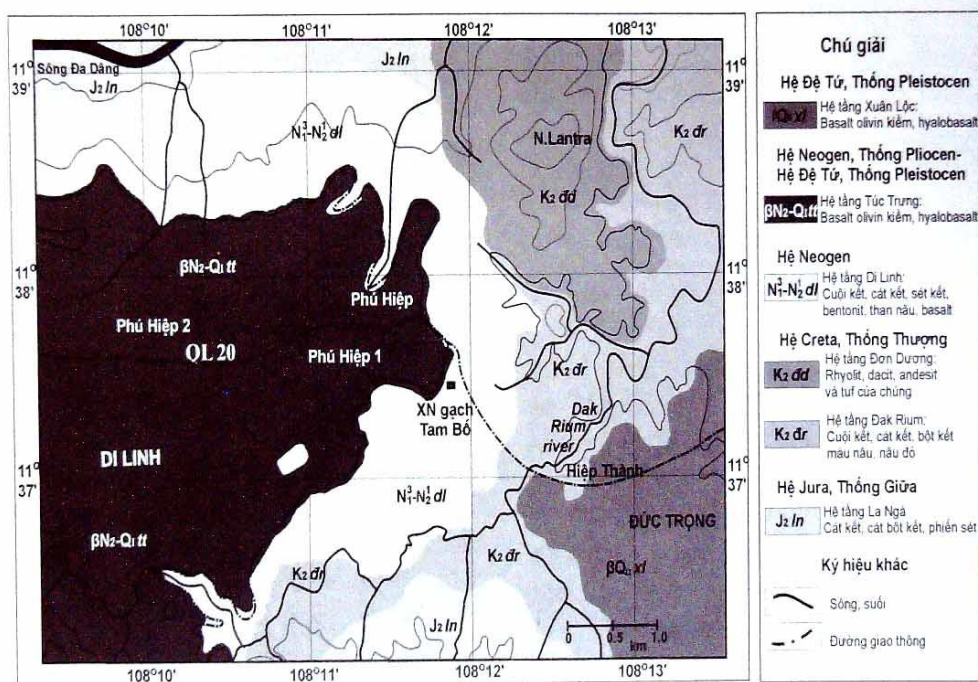
hình thành smectit (smectit hóa) diễn ra trong tự nhiên chịu ảnh hưởng lớn từ các tác nhân phong hóa và thành phần thạch học ban đầu [5, 32]. Ngược lại quá trình biến đổi smectit thành illit (illit hóa) làm giảm chất lượng của bentonit trong việc sử dụng như chất đệm và chất bịt kín trong bồn chứa rác thải hạt nhân [21, 28]. Nghiên cứu này trình bày sự biến đổi illit-smectit của sét Di Linh trong tự nhiên nhằm tiến tới nghiên cứu quá trình biến đổi này trong các thí nghiệm mô phỏng điều kiện bồn chứa rác thải hạt nhân.

II. ĐẶC ĐIỂM ĐỊA CHẤT TẦNG BENTONIT VÀ MẪU NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu được thực hiện trên mẫu bentonit nguyên khai từ mỏ bentonit Tam Bô, huyện Di Linh, tỉnh Lâm Đồng (do Công ty TNHH Hiệp Phú khai thác). 05

tấn mẫu sét đã được nghiền < 5 mm và trộn đồng nhất trước khi lấy mẫu đại diện để thực hiện các phân tích.

Tầng bentonit được khai thác có tuổi Neogen thuộc hệ tầng Di Linh bao gồm trầm tích đầm hồ chứa bentonit, diatomit, than nâu, xen kẽ với vật liệu thô bột kết, cát kết, cát kết tuf và các thấu kính basalt. Thành tạo này phân bố rộng rãi trên cao nguyên Di Linh với độ dày 100-200 m, phủ bắt chỉnh hợp lên các đá thuộc hệ tầng La Ngà ($J_2 ln$), hệ tầng Đơn Dương ($K_2 đđ$) và phức hệ Định Quán ($\gamma K đq$) (Hình 1). Sản phẩm phong hóa từ thành tạo phun trào acid, ryolit của hệ tầng Đơn Dương ở núi Lantra phía đông bắc khu mỏ là nguồn vật liệu trực tiếp mang tính địa phương, đó là yếu tố quyết định cho sự hình thành sét [9].



Hình 1. Sơ đồ địa chất khu vực mỏ bentonit Di Linh, tỉnh Lâm Đồng [9, 18].

III. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Cơ sở lý thuyết

Illit và smectit là các khoáng vật silicat lớp, có cùng cấu trúc 2:1 bao gồm một lớp bát diện (O) nằm giữa hai lớp tứ diện (T) (Hình 2). Các lớp này hình thành một đơn

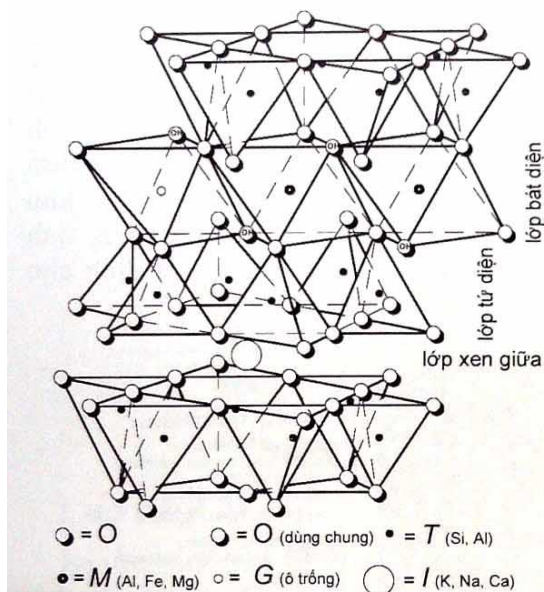
vị cấu trúc với sự tham gia của lớp xen giữa (I) với trình tự các lớp: I-T-O-T-I-T-O-T-... Illit và smectit khác nhau về thành phần và số lượng ion ở các lớp tứ diện, bát diện và lớp xen giữa.

Illit được xếp vào loại mica khuyết lớp xen giữa (interlayer-deficient mica) với

hàm lượng K trong lớp xen giữa là 0,6-0,85/[O₁₀(OH)₂] [31]. Công thức lý tưởng của illit là:



Trong đó, cation “cố định” FIX bao gồm cả cation kiềm hóa trị I và II với tổng điện tích 0,85-1,0/[O₁₀(OH)₂]; Tổng số ion lớp bát diện 1,9-2,0/[O₁₀(OH)₂]; tổng số ion Si lớp tứ diện 2,80-3,22/[O₁₀(OH)₂].



Hình 2. Mô hình cấu trúc tinh thể của khoáng vật sét loại 2:1.

Khoáng vật có công thức cấu trúc tương tự như illit nhưng có số ion K và tổng điện tích lớp xen giữa thấp hơn illit được phân loại là khoáng vật vermiculit bát diện đôi (di-vermiculit) [36].

Smectit là nhóm khoáng vật sét có khả năng trương nở cao. Khoáng vật điển hình nhất trong nhóm smectit là khoáng vật montmorillonit với số lượng ion Si trong lớp tứ diện xấp xỉ 4/[O₁₀(OH)₂] và điện tích giữa lớp thấp [10, 24]. Công thức lý tưởng của montmorillonit là: (Na,Ca)_{0.3}(Al_{1.7}Mg_{0.3})(Si₄O₁₀)(OH)₂

Sự chuyển đổi giữa illit và smectit tương ứng với sự biến đổi thành phần hóa học. Quá trình smectit hóa illit thường xảy ra trong môi trường chịu ảnh hưởng của các tác nhân phong hóa và xói mòn [6, 33, 37].

Khoáng vật có tính chất trung gian giữa illit và smectit là sét lớp xen illit-smectit (IS-ml) bao gồm các lớp illit và smectit xen kẽ với nhau một cách ngẫu nhiên hoặc có quy luật. IS-ml xen lớp đều đặn có R=1 (IS-ml R1) là IS-ml có các lớp illit và smectit sắp xếp có độ trật tự cao (ví dụ, khoáng vật rectorit có cấu trúc I-S-I-S-I-S với tỷ lệ các lớp I:S=1:1). IS-ml xen lớp ngẫu nhiên có R=0 (IS-ml R0), trong đó các lớp illit và smectit sắp xếp ngẫu nhiên trong cấu trúc [1, 4, 27]. Thành phần cấu trúc hóa học của các hạt sét lớp xen illit-smectit được tính toán dựa vào cân bằng giữa các cation “cố định” trong lớp xen giữa và thành phần lớp trương nở (%S_{MAX}) [34].

2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) là phương pháp đặc biệt hiệu quả trong nghiên cứu các pha khoáng vật có kích thước vô cùng nhỏ, đặc biệt là các khoáng vật sét (<2 μm). TEM kết hợp với hệ thống tán xạ năng lượng tia X (EDX) cho phép nghiên cứu hình thái, dạng tinh thể, nhiễu xạ điện tử và thành phần hoá học của từng hạt sét riêng biệt trong mẫu. Mẫu bentonit Di Linh nguyên khai được nghiền và rây < 63 μm, phân tán trong nước cất với hỗ trợ bằng bề siêu âm. Phần dung dịch có các hạt khoáng vật < 2 μm được lựa chọn theo nguyên lý lắng trọng lực Atterberg và nhỏ lên trên mặt lưới đồng chuyên dụng phủ carbon, để khô tự nhiên trong không khí trong khoảng 12 giờ.

Phân tích TEM-EDX được tiến hành trên thiết bị TECNAI G² 20 vận hành với hiệu điện thế 200 kV, sử dụng sợi đốt LaB₆, vật kính S-TWIN, hệ thống EDX EDAX và camera FEI Eagle™ 2k CCD. Khoảng 200 hạt/mẫu được lựa chọn phân tích. Hình thái và dạng tập hợp các khoáng vật được đối sánh với nghiên cứu của Henning và Störr [12]. Công thức khoáng vật của từng hạt sét được tính toán từ kết quả bán định lượng thành phần hóa

thu được từ phân tích TEM-EDX dựa trên ý tưởng của Köster [17] và bộ công cụ phần mềm của Kasbohm và cộng sự [14]. Thành phần khoáng vật sét lớp xen với hai thành phần (ví dụ: IS-ml) hoặc ba thành phần (ví dụ: sét lớp xen kaolinit-smectit-di-vermiculit) cũng được tính toán dựa theo nghiên cứu của Środoń et al [34] dựa vào tổng điện tích của hạt khoáng, điện tích của các ion tham gia và phân loại các khoáng vật sét của nhiều tác giả khác nhau [20, 22, 24, 25, 31].

Nghiên cứu tiến hành phân tích thành phần hóa học mẫu toàn phần (bulk sample) bằng phương pháp huỳnh quang tia Roentgen (XRF) trên hệ thống XRF-1800 Shimadzu (vận hành với dòng điện 10 mA và hiệu điện thế 20 kV). Mẫu bentonit nguyên khai, được nghiền < 63 μm và làm khô ở 35-40°C trước khi phân tích.

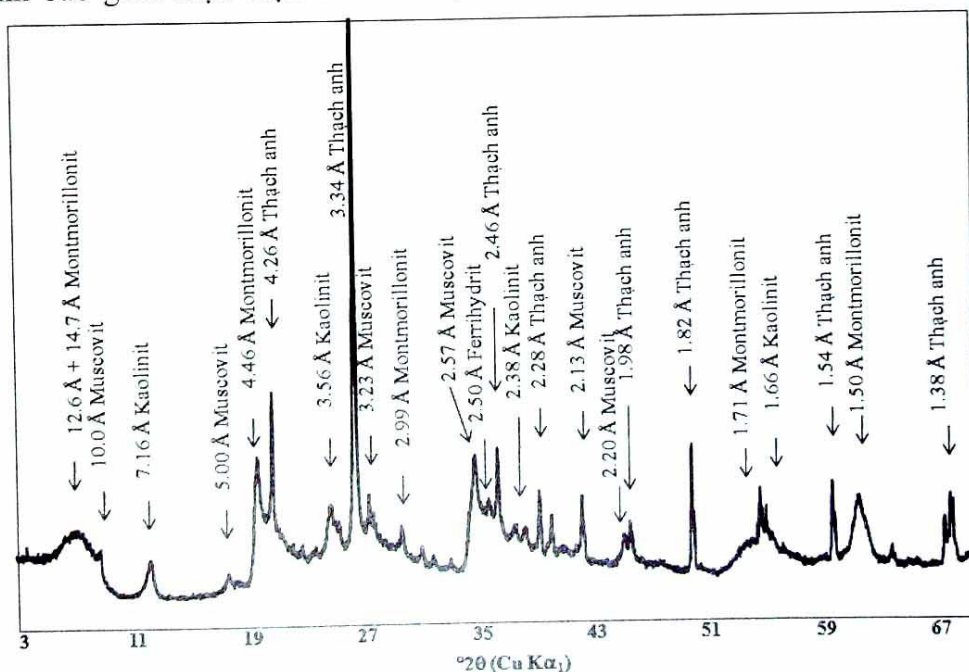
Thành phần khoáng vật sét Di Linh cũng được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia roentgen (XRD). Đối với mẫu bột không định hướng, nghiên cứu tiến hành trên máy Philips X-ray (PW 1710) sử dụng ống bức xạ Cu. Chế độ vận hành bao gồm hiệu điện thế 40 kV,

dòng điện 30 mA, khoảng đo 3,0-70,0°2 θ , và bước đo 0,02°2 θ . Kết quả XRD đối với mẫu không định hướng được xử lý định lượng các pha khoáng vật bằng phần mềm BGMN-Rietveld [3] đối chiếu quy đổi thành phần hóa học với kết quả XRF. Các mẫu định hướng cỡ hạt < 2 μm bao gồm mẫu được làm khô tự nhiên, mẫu bão hòa ethylen glycol được sử dụng để nghiên cứu chi tiết hơn các pha khoáng vật sét. Mẫu định hướng được phân tích bằng thiết bị SIEMENS Theta/2Theta D5000 sử dụng ống bức xạ Cu (khoảng đo: 3,0-35,0°2 θ ; bước đo: 0,02°2 θ). Kết quả phân tích được xử lý bằng phần mềm Sybilla® [2].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đặc điểm thành phần hóa học khoáng vật trong sét Di Linh

Kết quả phân tích XRD trên mẫu toàn phần được xử lý bằng phần mềm BGMN cho thấy bentonit Di Linh có thành phần chính là khoáng sét lớp xen illit-smectit (IS-ml) với 47%, thạch anh (16%), muscovit và ferrihydrit. Bên cạnh đó còn có hàm lượng vết các khoáng vật chlorit và kaolinit (Hình 3).



Hình 3. Giản đồ XRD mẫu toàn phần của sét Di Linh, Lâm Đồng.

Nghiên cứu các pha khoáng vật sét < 2 μm bằng phương pháp XRD với mẫu định hướng cho thấy IS-ml tương đối giàu lớp thành phần smectit. Xử lý kết quả XRD bằng phần mềm Sybilla[®] cũng cho thấy pha IS-ml chiếm chủ yếu. Các khoáng vật IS-ml bao gồm 2 nhóm: nhóm có độ xen lớp ngẫu nhiên (R0) và nhóm có độ xen lớp đều đặn (R1) chiếm tương ứng 64% và 24% tổng số các pha khoáng vật (còn lại là các khoáng vật kaolinit, illit, và chlorit). Nhóm thứ nhất có tỷ lệ lớp thành phần smectit chiếm 90%, thành phần smectit trong nhóm thứ hai chỉ chiếm 33%.

Bảng 1. Công thức cấu trúc [giá trị trung bình theo đơn vị $(\text{OH})_2\text{O}_{10}$] của pha diVS-ml trong bentonit Di Linh (thành phần < 2 μm), tính bằng phương pháp TEM-EDX với hiệu chỉnh dựa trên kết quả XRD xử lý bằng phần mềm Sybilla[®]

Thành phần	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe ³⁺	Mg	Ti	Al	Si	XII	n ^{VI}	%S
Bentonit Di Linh	0,05	0,03	0,11	0,08	1,55	0,21	0,24	0,00	0,13	3,87	0,36	2,00	75
IS R0	0,06	0,03	0,09	0,03	1,49	0,25	0,26	0,00	0,04	3,96	0,30	2,00	91
IS R1	0,04	0,07	0,18	0,16	1,76	0,08	0,16	0,00	0,38	3,62	0,55	2,00	34

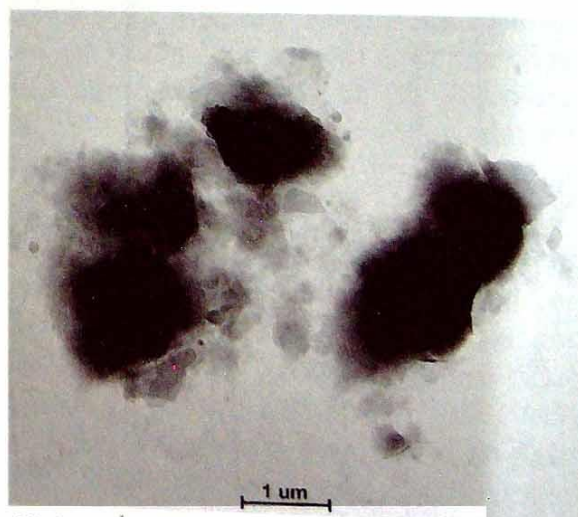
Ghi chú: IS R0: smectit giàu thành phần montmorillonit và IS-ml xen lớp ngẫu nhiên; IS R1: IS-ml xen lớp đều đặn; XII: điện tích lớp xen giữa; n^{VI}: số cation lớp bát diện; %S: tỷ lệ lớp smectit trong cấu trúc IS-ml.

2. Quá trình biến đổi illit-smectit trong sét Di Linh

Dưới kính TEM, illit (và di-vermiculit) có hình thái tương tự mica với dạng tấm hoặc dạng thanh, có các cạnh tương đối sắc nét; ngược lại, các khoáng vật nhóm smectit thường có hình dạng dị thường, cạnh hạt uốn cong, các hạt khoáng tụ lại thành đám dạng mây [12]. Nghiên cứu TEM ở cấp hạt < 2 μm đối với mẫu sét Di Linh quan sát được rất ít các hạt illit dạng tấm lớn rõ nét; chiếm phần lớn trong mẫu là các hạt sét hình dạng dị thường có phần rìa rời rạc và các đám hạt dạng mây (Hình 4 và 5). Phân tích thành phần hóa học bằng phương pháp TEM-EDX cho thấy các hạt khoáng này là các khoáng sét lớp xen di-

Kết quả phân tích TEM-EDX cũng thống nhất với kết quả phân tích XRD và xác định rõ hơn lớp illit trong IS-ml là loại thiếu hụt K và điện tích lớp xen giữa so với illit thông thường, hay được xác định là di-vermiculit. Thành phần hóa học chi tiết của pha khoáng vật chính trong mẫu bentonit Di Linh là diVS-ml được trình bày trong Bảng 1. Bên cạnh đó, phân tích TEM-EDX còn phát hiện thấy các hạt sét lớp xen ba thành phần kaolinit-smectit-di-vermiculit (KSV-ml), goethit dạng chùm hạt đa tinh thể, thạch anh và anatas.

vermiculit-smectit (diVS-ml) với thành phần lớp bát diện giàu Fe (Bảng 1, [12]).



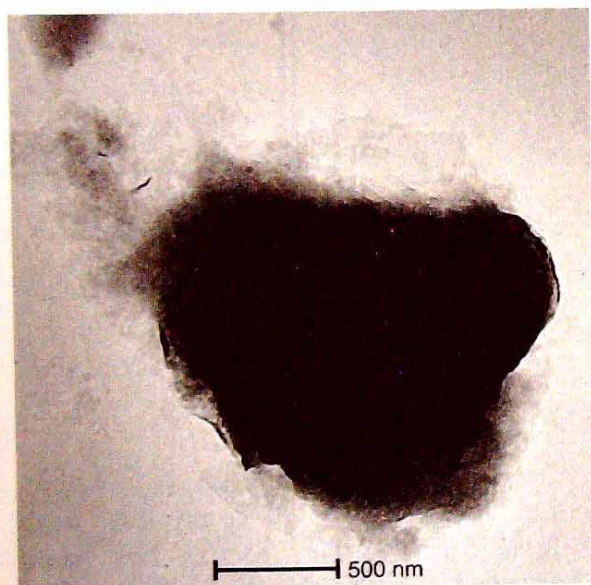
Hình 4. Ảnh TEM điển hình của bentonit Di Linh.

Dựa vào kết quả TEM-EDX (hình thái và thành phần hóa học) có thể chia các hạt

diVS-ml thành 2 nhóm: (1) Nhóm hạt có dạng tấm với phần rìa rời rạc là diVS-ml có thành phần lớp smectit thấp hơn 50% - tương ứng với pha IS-ml R1; (2) Nhóm hạt có hình thái dạng mây là diVS-ml có thành phần lớp smectit cao hơn 50% - tương ứng với pha IS-ml R0. Hàm lượng Fe trong cấu trúc của các pha IS-ml R0 cao hơn đáng kể so với pha IS-ml R1 (Bảng 1).

Quan sát ở độ phóng đại lớn đối với một số hạt khoáng vật có thể thấy phần rìa các hạt khoáng này có xu hướng giống hình thái của các hạt smectit, trong khi phần tâm giống hình thái của các hạt

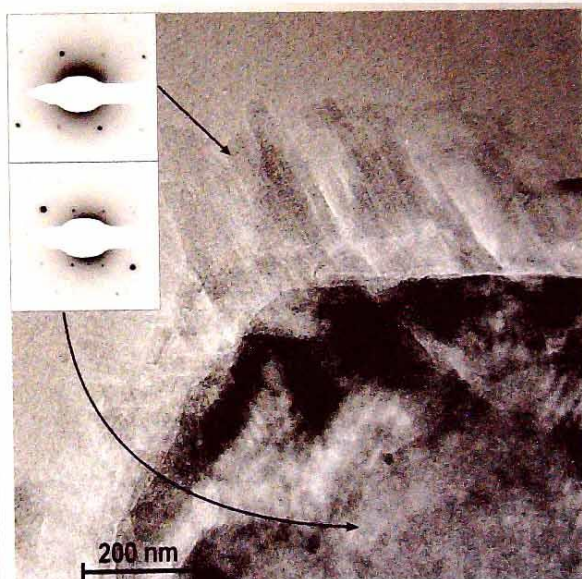
illit (Hình 5 và 6). Phân tích thành phần hóa học chi tiết cho thấy quá trình biến đổi illit thành smectit diễn ra theo chiều từ rìa hạt vào tâm hạt (Hình 7). Phần rìa chịu tương tác mạnh mẽ hơn với môi trường nên quá trình biến đổi smectit hóa xảy ra trước và mạnh mẽ hơn so với phần tâm hạt, các lớp illit dần được thay thế bằng các lớp smectit (Hình 5). Kết quả phân tích nhiễu xạ điện tử (ED) bằng phương pháp TEM cũng cho thấy sự thay đổi đa kiểu cấu trúc tinh thể (polytype) giữa phần rìa hạt và phần trung tâm hạt (Hình 6).



Hình 5. Hình ảnh TEM của hạt IS-ml với phần rìa bị smectit hóa.

Trong một số hạt có hình thái tinh thể tương tự có thể xác định được tâm hạt tương ứng với khoáng sét lớp xen kaolinit-di-vermiculit-smectit (KVS-ml) và phần rìa tương ứng với diVS-ml.

Nghiên cứu về sự thay đổi thành phần hóa học các nguyên tố cho thấy, quá trình biến đổi smectit hóa của các hạt khoáng trong bentonit Di Linh tương ứng với sự giảm hàm lượng K theo chiều từ tâm ra rìa và cùng với nó là sự tăng cao hàm lượng Fe (Hình 7). Như vậy, quá trình phong hóa đã rửa trôi và vận chuyển K



Hình 6. Ảnh TEM-ED thể hiện sự thay đổi cấu trúc giữa phần rìa và phần tâm hạt.

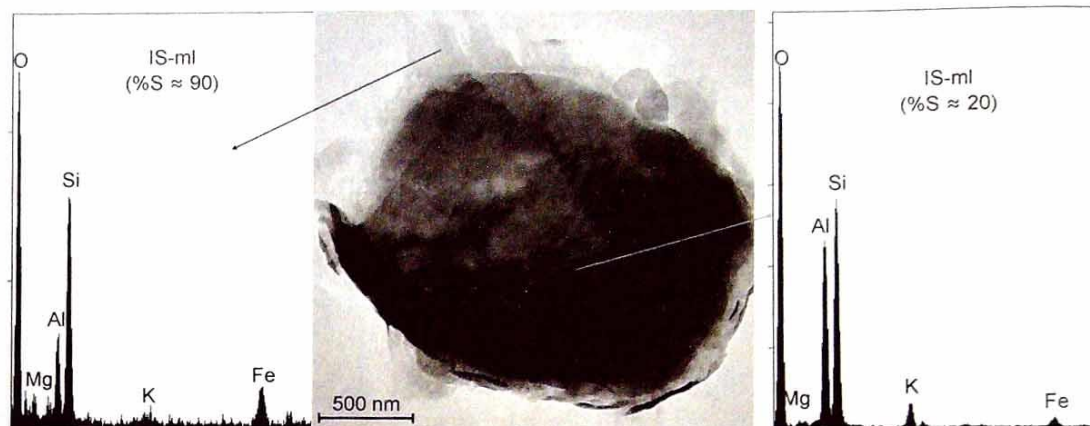
của các hạt mica trong thành phần đá gốc ban đầu để hình thành nên các lớp smectit. Đồng thời, quá trình phong hóa cũng mang các ion Fe từ môi trường xâm nhập vào cấu trúc của smectit để thay thế cho một phần các ion Al trong lớp bát diện (xem Hình 2).

3. Cơ chế hình thành smectit từ illit

Đặc điểm hình thái, thành phần hóa học và sự biến đổi của các hạt KVS-ml trong mẫu Di Linh cho thấy có sự biến đổi kaolinit $\rightarrow$ illit (di-vermiculit) $\rightarrow$ smectit. Đối với sự hình thành sét Di Linh, các sản

phân phong hóa các đá phun trào ryolit của hệ tầng Đơn Dương cung cấp nguồn vật liệu trực tiếp, mang tính địa phương cho sự hình thành mỏ bentonit Di Linh [15]. Sự hình thành bentonit dưới tác động chủ yếu của quá trình phong hóa, bào mòn và vận chuyển, trong đó smectit được hình thành từ mica trong đá gốc trải qua

không ít giai đoạn. Hàm lượng KVS-mil chiếm tỷ lệ thấp trong mẫu nghiên cứu như những vết tích còn sót lại của quá trình biến đổi kaolinit sang illit (di-vermicullit). Tuy nhiên, để nghiên cứu quá trình biến đổi này cần có những nghiên cứu chi tiết hơn. Nghiên cứu này tập trung trình bày sự biến đổi giữa illit và smectit.



Hình 7. Sự biến đổi thành phần hóa học thể hiện quá trình smectit hóa theo chiều từ rìa vào tâm hạt IS-mil.

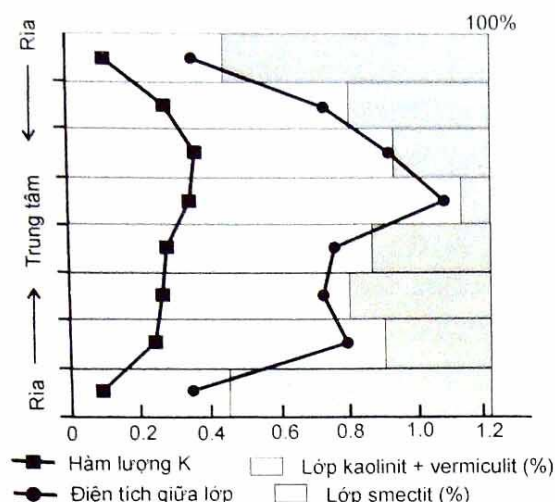
Sự biến đổi từ illit thành smectit diễn ra theo chiều hướng từ rìa vào trung tâm hạt do sự tương tác của phần rìa hạt với môi trường phong hóa sớm hơn và mạnh mẽ hơn so với phần giữa hạt. Quá trình biến đổi illit thành smectit diễn ra sự suy giảm hàm lượng K trong lớp xen giữa và giảm điện tích giữa lớp. Sự suy giảm này có liên quan đến quá trình rửa trôi acid, trong đó illit bị biến đổi dần dần thành IS-mil xen lớp đều đặn, tiếp đến là IS-mil xen lớp ngẫu nhiên và sau cùng hình thành smectit [32, 37]. Quá trình phong hóa trong môi trường acid cũng diễn ra sự hòa tan ion Al^{3+} trong cấu trúc [35]. Ion Al^{3+} trong lớp bát diện của illit bị hòa tan và rửa trôi, ion Fe^{3+} tự do có sẵn trong môi trường phong hóa xâm nhập vào cấu trúc và thay thế vào vị trí của Al^{3+} .

Hình 8, biểu diễn kết quả phân tích TEM-EDX của một hạt khoáng vật điển hình như trong Hình 7, cho thấy sự suy giảm hàm lượng K và điện tích giữa lớp theo hướng từ trung tâm ra rìa, phần rìa có

hàm lượng K và điện tích giữa lớp thấp nhất tương ứng với phần có nhiều lớp smectit nhất. Murray và Leininger [23] đã giải thích rõ hơn cơ chế của sự biến đổi này bằng quá trình oxy hóa. Sắt trong cấu trúc lớp bát diện của illit tồn tại một phần dưới dạng ion Fe^{2+} . Trong quá trình phong hóa, ion Fe^{2+} bị oxy hóa thành Fe^{3+} . Sự oxy hóa này làm thay đổi điện tích của lớp bát diện, giảm chênh lệch điện tích giữa các lớp, làm cho liên kết giữa các lớp cấu trúc trở nên yếu hơn, do đó các dung dịch hoặc nước có thể rửa trôi hoặc thay thế K^+ ở lớp xen giữa của illit hình thành lớp smectit.

Bên cạnh đó sự thay đổi thành phần Fe (Hình 7) cũng khiến cho pha giàu lớp smectit IS-mil R0 của sét Di Linh có hàm lượng Fe trong một đơn vị cấu trúc khá cao ($0,25 Fe^{3+}/[O_{10}(OH)_2]$, [13]) so với pha IS-mil R1 ($0,08 Fe^{3+}/[O_{10}(OH)_2]$, [13]) và so với giá trị trung bình đối với smectit có nguồn gốc hình thành từ các đá acid ($0,12 Fe^{3+}/[O_{10}(OH)_2]$, [7]). Quá trình hòa

tan Al trong lớp bát diện và hấp thu Fe cũng được nhắc đến trong nghiên cứu của Pusch et al. [30].



Hình 8. Tương quan giữa sự biến đổi hàm lượng K và diện tích giữa lớp với hàm lượng lớp smectit trong một đơn vị cấu trúc $[O_{10}(OH)_2]$ của các hạt diVS-ml trong bentonit Di Linh.

Như vậy, quá trình biến đổi illit-smectit chịu ảnh hưởng trực tiếp của quá trình phong hóa. Quá trình smectit hóa sẽ tiếp tục diễn ra trong môi trường nước, đặc biệt là môi trường có tính acid. Sự có mặt của nguồn nước là một yếu tố quyết định cho quá trình biến đổi này. Sự ảnh hưởng của pH đến quá trình chuyển đổi này cần được nghiên cứu chi tiết hơn nữa.

Quá trình biến đổi illit thành smectit diễn ra trong tự nhiên cũng có thể diễn ra tương tự trong bồn chứa rác thải hạt nhân khi sử dụng nguồn vật liệu này làm tầng chắn kỹ thuật do các tầng chắn này có thể tương tác với môi trường nước ngầm. Quá trình biến đổi illit-smectit trong tự nhiên như đã xảy ra đối với bentonit Di Linh là một gợi ý và là tài liệu quan trọng để nghiên cứu sự biến đổi của sét bentonit trong các thí nghiệm mô phỏng điều kiện bồn chứa rác thải hạt nhân.

V. KẾT LUẬN

Bentonit Di Linh có thành phần chính là khoáng sét lớp xen di-vermiculit-smectit (diVS-ml, hay là IS-ml với diện

tích và hàm lượng K thấp), thạch anh, muscovit và ferrihydrit. Ngoài ra còn có kaolinit, KVS-ml, chlorit, goethit, anatas chiếm hàm lượng vết trong mẫu. Các khoáng vật diVS-ml gồm hai nhóm: nhóm các tập hợp hạt dạng đám mây là diVS-ml xen lớp ngẫu nhiên có thành phần lớp smectit > 90% chiếm hàm lượng lớn trong mẫu; nhóm các hạt có dạng tấm hình dạng dị thường với phần rìa rời rạc là diVS-ml xen lớp đều đặn có thành phần lớp smectit thấp hơn.

Quá trình biến đổi từ illit (di-vermiculit) thành smectit được phát hiện ngay trong từng hạt khoáng vật khi nghiên cứu chi tiết bằng phương pháp TEM-EDX. Các hạt illit dạng tấm bị biến đổi theo chiều từ rìa vào trung tâm. Phần rìa có hàm lượng smectit cao hơn so với trung tâm, tương ứng với thành phần Fe cao hơn và thành phần K thấp hơn. Các lớp smectit được hình thành từ lớp illit do quá trình oxi hóa Fe^{2+} trong cấu trúc của illit thành Fe^{3+} , làm cho lực liên kết giữa các lớp cấu trúc yếu đi và do đó K dễ dàng bị rửa trôi. Quá trình phong hóa cũng làm rửa trôi một phần ion Al^{3+} trong lớp bát diện của illit và thay thế bằng ion Fe^{3+} ở môi trường bên ngoài. Quá trình biến đổi này không chỉ xảy ra trong tự nhiên mà còn có thể xảy ra khi sử dụng vật liệu bentonit, chẳng hạn như sử dụng để cô lập chất thải trong bồn chứa rác thải hạt nhân.

Lời cảm ơn: Tập thể tác giả cảm ơn Công ty Cổ phần Khoáng sản và Vật liệu Xây dựng Lâm Đồng - Công ty TNHH Hiệp Phú đã hỗ trợ trong quá trình thực địa và thu thập mẫu. Nghiên cứu là kết quả của đề tài “Nghiên cứu biến đổi ngắn hạn của sét Núi Nưa - Thanh Hóa và Di Linh - Lâm Đồng nhằm đánh giá khả năng cô lập chất thải hạt nhân” mã số 105.99-2015.30 do Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia tài trợ.

VĂN LIỆU

1. Altane S.P., Bethke C.M., 1988. Interlayer order in illite/smectite. *American Mineralogist*, 73:766-774.
2. Aplin A.C., Matenaar I.F., McCarty D.K., van der Pluijm B.A., 2006. Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. *Clays and Clay Minerals*, 54:500-514.
3. Bergmann J., Friedel P., Kleeberg R., 1998. BGMN - a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, its use in quantitative analysis and structure investigations. Commission of Powder Diffraction, International Union of Crystallography. *CPD Newslett*, 20:5-8.
4. Bethke C.M., Vergo N., Altaner S.P., 1986. Pathways of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, 34:125-135.
5. Borchardt G., 1989. Smectites, in: Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, 675-727.
6. Buey C.S., Barrios M.S., Romero E.G., Dominguez Diza M.C., Montoya M.D., 1998. Electron microscopic study of the illite-smectite transformation in the bentonites from Cerro del Aguila (Toledo, Spain). *Clay Minerals*, 33:501-510.
7. Christidis G.E., 2008. Do bentonites have contradictory characteristics? An attempt to answer unanswered questions. *Clay Minerals*, 43:515-529.
8. Christidis G.E. & Huff W.D., 2009. Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements*, 5:93-98.
9. Đoàn Sinh Huy, 1982. Báo cáo nghiên cứu tỉ mỉ sét bentonit Tam Bồ - Di Linh - Lâm Đồng. *Lưu trữ Địa chất. Hà Nội*.
10. Güven N., 1988. Smectites, in: Bailey S.W. (Ed.), Hydrous Phyllosilicates. *Mineralogical Society of America, Washington DC*, 497-560.
11. Ha Thuc C.N., Cao H.T., Nguyen D.M., Tran M.A., Duclaux L., Grillet A.-C., & Ha Thuc H., 2014. Preparation and characterization of polyurethane nanocomposites using Vietnamese montmorillonite modified by polyol surfactants. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 302735, 11 p.
12. Henning K.H. and Störr M., 1986. Electron micrographs TEM, SEM of clays and clay minerals. Schriftenreihe für Geologische Wissenschaften, 25. Akademie-Verlag, Berlin. p. 325.
13. Hoang-Minh T., Nguyen-Thanh L., Nguyen T.-D., Nguyen D.-T., Lai L.T., Thuyet N.T.T., Kasbohm J., Pusch R., Knutsson S., 2014. Mineralogical characterization of Di Linh bentonite, Vietnam: A methodological approach of X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *13th International Symposium on Mineral Exploration, Hanoi, Vietnam. Proceedings*, 143-148.
14. Kasbohm J., Tarrah J., Henning K.-H., 2002. Transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchungen an Feinfraktionen der Ringversuchsprobe "Ton Stoob", in F. Ottner & S. Gier (Hrsg.), Beiträge zur Jahrestagung Wien, 18.9-20.9. 2002. *Berichte der DTTG e.V., Band 9*, 71-84. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe.
15. Kiều Quý Nam, 1996. Bản chất nguồn cung cấp vật liệu trong quá trình hình thành mỏ sét bentonit Tam Bồ. *TC Các Khoa học về Trái đất*, T18/4:314-318. Hà Nội.

16. **Kiều Quý Nam, 2004.** Nghiên cứu đặc điểm cấu trúc và khả năng sử dụng bentonit Lâm Đồng trong xử lý các nguồn nước ô nhiễm. *TC Các Khoa học về Trái đất*, T26/4:486-492. Hà Nội.

17. **Köster H.M., 1977.** Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2:1 - Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenaustauschkapazitäten, sowie die Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten. *Clay Minerals*, 12, 45-54.

18. **Lê Công Hải (Chủ biên), 1979.** Đặc điểm thành phần vật chất sét Bentonit vùng Di Linh. Báo cáo địa chất. Lưu trữ Viện Nghiên cứu Địa chất và Khoáng sản. Hà Nội.

19. **Lê Đỗ Bình, Kiêu Công Đức, 1998.** Đặc điểm chất lượng và định hướng sử dụng Bentonit Việt Nam. *TC Kinh tế Địa chất và Nguyên liệu khoáng*, Hà Nội, số 6-1998 (14), 1-7.

20. **Meunier A., Velde B., 1989.** Solid solutions in I/S mixed layer minerals and illite. *American Mineralogist*, 74, 1106-1112.

21. **Meunier A., Velde B., 2004.** Illite: Origin, Evolution and Metamorphism. *Springer, New York*.

22. **Moore, D.E., & Reynolds, R.C. 1997.** X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (2nd Ed). *Oxford University Press*, 400 p.

23. **Murray H.H., Leininger R.K., 1956.** Effect of weathering on clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 4:340-347.

24. **Newman, A.C.D., & Brown, G., 1987.** The chemical constitution of clays. In A.C.D. Newman (Ed.), *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Mineralogical

Society Monograph, 6. (pp. 1-128). *Longman Technical and Scientific, Harlow, Essex*.

25. **Newman A.C.D., 1987.** Chemistry of clays and clay minerals. *John Wiley & Sons*.

26. **Nguyen-Thanh L., Herbert H.J., Kasbohm J., Hoang-Minh T., Ferreira-Mählmann R., 2014.** Effects of chemical structure on stability of smectites in short-term alteration experiments. *Clays and Clay Minerals*, 62:425-446.

27. **Pollastro R.M., 1993.** Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississippian age. *Clays and Clay Minerals*, 41/2:119-133.

28. **Pusch R., Kasbohm, J., 2002.** Alteration of MX-80 by hydrothermal treatment under high salt content conditions. Technical Report Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, No. TR 02-06, Stockholm, Sweden, 39 pp.

29. **Pusch R., Yong R.N., 2006.** Microstructure of smectite clays and engineering performance. *Francis & Taylor*, 352 p.

30. **Pusch R., Knutsson S., Al-Taie L., Mohammed M.H., 2012.** Optimal ways of disposal of highly radioactive waste. *Natural Science*, 4, Special issue, 906-918.

31. **Rieder M., Cavazzini G., Dýákonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval P.V., Muller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert, J.L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R., 1998.** Nomenclature of the micas. *The Canadian Mineralogist*, 36:905-912.

32. **Rimmer S.M. and Eberl D.D., 1982.** Origin of an underclay as revealed by vertical variations in mineralogy and

chemistry. *Clays & Clay Minerals*, 30:422-430.

33. Romero R., Robert M., Elsass F. and Garcia C., 1992. Evidence by transmission microscopy of weathering microsystems in soils developed from crystalline rocks. *Clay Minerals*, 27:21-33.

34. Środoń J., Elsass F., McHardy W.J. & Morgan D.J., 1992. Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Minerals*, 27:137-158.

35. Velde B., 1992. Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses, and environmental significance. *London: Chapman and Hall*. 198 p.

36. Vicente M.A., Elsass F., Molina E. & Robert M., 1997. Palaeoweathering in slates from the Iberian Hercynian Massif (Spain), investigation by TEM of clay mineral signatures. *Clay Minerals*, 32:435-451.

37. Wilson M.J., 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34:7-25.