

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Thị Quỳnh Anh

**NGHIÊN CỨU SỰ TÍCH LŨY VÀ ĐẶC TÍNH CỦA
KALI-PHYTOLITH TRONG MỘT SỐ LOÀI THỰC VẬT
GIÀU SILIC**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

Hà Nội – 2023

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Thị Quỳnh Anh

NGHIÊN CỨU SỰ TÍCH LŨY VÀ ĐẶC TÍNH CỦA
KALI-PHYTOLITH TRONG MỘT SỐ LOÀI THỰC VẬT
GIÀU SILIC

Chuyên ngành: Khoa học Môi trường

Mã số: 9440301.01

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- PGS.TS. Nguyễn Ngọc Minh
- TS. Nguyễn Ngọc Tùng

Hà Nội – 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu, kết quả trình bày trong luận án là trung thực và chưa từng được ai công bố trước đây. Các kết quả của luận án đã được công bố trên các tạp chí khoa học chuyên ngành thuộc hệ thống ISI/Scopus hoặc tạp chí khoa học uy tín trong nước phù hợp với các quy định hiện hành. Tôi xin cam đoan luận án được tiến hành nghiên cứu một cách nghiêm túc và kết quả nghiên cứu của các nhà nghiên cứu đi trước đã được tiếp thu một cách chân thực, cẩn trọng, có trích nguồn dẫn cụ thể trong luận án.

Hà Nội, ngày 09 tháng 01 năm 2023

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Quỳnh Anh

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin chân thành gửi lời cảm ơn tới PGS.TS. Nguyễn Ngọc Minh và TS. Nguyễn Ngọc Tùng là hai thầy hướng dẫn khoa học đã tận tình chỉ bảo cho tôi nhiều kiến thức vô cùng quý báu. Tôi xin bày tỏ lời cảm ơn tới các thầy cô Bộ môn Tài nguyên và Môi trường đất, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi trong thời gian tôi học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án. Đặc biệt, tôi xin cảm ơn lãnh đạo Nhà trường, lãnh đạo Khoa và các đồng nghiệp của Khoa Sinh học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên và Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội đã tạo những điều kiện tốt nhất để tôi tham gia chương trình nghiên cứu sinh. Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Viện Paul Scherrer, Villigen, Thụy Sĩ đã hỗ trợ tôi tiến hành các dữ liệu chụp cắt lớp hiển vi phục vụ cho một số kết quả của luận án. Đồng thời, tôi xin trân trọng cảm ơn Trường Đại học Leibniz Hannover - CHLB Đức, Viện Địa lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH), Viện Công nghệ Kyushu - Nhật Bản đã hỗ trợ tôi trong quá trình phân tích và thực hiện luận án. Cảm ơn gia đình và bè bạn đã động viên khích lệ tạo điều kiện và động lực để tôi hoàn thành luận án này. Luận án cũng nhận được tài trợ từ quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) theo đề tài mã số: 105.08-2018.300.

Hà Nội, ngày 09 tháng 01 năm 2023

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Quỳnh Anh

MỤC LỤC

	Trang
LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
BẢNG CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	vi
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	vii
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU	5
1.1. LỊCH SỬ NGHIÊN CỨU PHYTOLITH.....	5
1.1.1. Khái niệm phytolith và danh pháp.....	5
1.1.2. Lịch sử nghiên cứu phytolith.....	12
1.2. PHYTOLITH TRONG HỆ ĐẤT – CÂY	13
1.2.1. Silic trong môi trường đất	13
1.2.2. Quá trình hút thu silic và hình thành phytolith trong thực vật.....	14
1.2.3. Vai trò của phytolith đối với thực vật	17
1.2.4. Vòng tuần hoàn của phytolith trong tự nhiên	18
1.2.5. Hòa tan và phá hủy phytolith.....	20
1.3. MỘT SỐ ĐẶC ĐIỂM CỦA PHYTOLITH	21
1.3.1. Đặc điểm cấu trúc và hình thái của phytolith.....	21
1.3.2. Phân bố của phytolith trong thực vật.....	21
1.4. CHẤT HỮU CƠ VÀ CÁC KHOÁNG CHẤT TRONG PHYTOLITH.....	23
1.4.1. Cơ chế cô lập chất hữu cơ.....	23
1.4.2. Cơ chế cô lập kali và các nguyên tố vô cơ khác.....	27
1.5. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP TRONG PHÂN TÍCH PHYTOLITH	31
1.5.1. Kỹ thuật phân tách phytolith từ sinh khối.....	31
1.5.2. Kỹ thuật phân tích các đặc tính của phytolith	33
CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	35
2.1. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	36
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu.....	36
2.1.2. Phạm vi nghiên cứu.....	38
2.1.3. Nội dung nghiên cứu	39
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	40
2.2.1. Phân tích hình thái và cấu trúc phytolith trong thực vật.....	41
2.2.2. Phân tích thành phần, đặc tính hóa học của (tro) phytolith	42
2.2.2.1. Phân tích thành phần hóa học của (tro) phytolith.....	42
2.2.2.2. Đặc tính hòa tan/phân hủy của (tro) phytolith	43
2.2.2.3. Các yếu tố tác động đến sự hòa tan (tro) phytolith	44
2.2.3. Đặc tính hòa tan Kali-phytolith và các yếu tố ảnh hưởng.....	45
2.2.4. Nghiên cứu chế tạo vật liệu kali chậm tan (Sichar)	46
2.2.4.1. Các dạng kali trong Sichar	46

2.2.4.2. Động học giải phóng kali từ Sichar	46
2.2.5. Tiềm năng ứng dụng của vật liệu kali nhả chậm	47
2.2.6. Phân tích thống kê.....	47
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN	48
3.1. PHYTOLITH TRONG MỘT SỐ LOÀI THỰC VẬT GIÀU SILIC	48
3.1.1. Sự hình thành và tích lũy phytolith	48
3.1.2. Đặc điểm hình thái và cấu trúc phytolith.....	50
3.1.2.1. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của phytolith lúa.....	50
3.1.2.2. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của phytolith guột.....	51
3.1.2.3. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của phytolith dương xỉ.....	52
3.2. THÀNH PHẦN VÀ ĐẶC TÍNH (TRO) PHYTOLITH.....	54
3.2.1. Thành phần hóa học của (tro) phytolith	54
3.2.2. Động học quá trình hòa tan của (tro) phytolith	57
3.2.3. Ảnh hưởng của CO ₂ và nhiệt độ môi trường.....	59
3.2.3.1. Ảnh hưởng của CO ₂	59
3.2.3.2. Ảnh hưởng đồng thời của nhiệt độ và CO ₂	61
3.3. K-PHYTOLITH TRONG (TRO) PHYTOLITH	66
3.3.1. Các dạng kali trong (tro) phytolith.....	66
3.3.2. Động học giải phóng K-phytolith.....	68
3.3.3. Ảnh hưởng của CO ₂ đến quá trình giải phóng K-phytolith.....	71
3.4. K-PHYTOLITH TRONG SICHAR.....	75
3.4.1. Các dạng kali trong Sichar	77
3.4.2. Động học giải phóng K-Sichar	79
3.4.3. Vai trò của tính chất bề mặt Sichar.....	81
3.5. TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG CỦA K-PHYTOLITH.....	83
3.5.1. Tiềm năng sản xuất vật liệu kali nhả chậm	83
3.5.2. Tiềm năng là giải pháp quản lý kali trong đồng ruộng	86
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	89
DANH MỤC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	91
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	93
PHỤ LỤC 1: Các nghiên cứu chọn lọc về phytolith từ năm 1835 đến 1986	101
PHỤ LỤC 2: So sánh các phương pháp chiết xuất phytolith từ thực vật.....	104
PHỤ LỤC 3: Quy trình phân tích đặc tính lý hóa học.....	105
PHỤ LỤC 4: Thông tin về địa điểm thu thập mẫu	107
PHỤ LỤC 5: Hàm lượng silic và kali trong sinh khối khô.....	109
PHỤ LỤC 6: Động học hòa tan phytolith và giải phóng silic.....	110
PHỤ LỤC 7: Si, K giải phóng từ phytolith nguồn gốc rơm rạ.....	114
PHỤ LỤC 8: Ảnh hưởng của sự CO₂ lên pH và ζ	115
PHỤ LỤC 9: Tính chất hòa tan phytolith	120
PHỤ LỤC 10: Tính chất hòa tan của phytolith với CO₂ và nhiệt độ.	122
PHỤ LỤC 11: Nồng độ kali thu được từ các chất chiết khác nhau.....	124
PHỤ LỤC 12: Sự giải phóng kali từ Sichar	125
PHỤ LỤC 13: Giải phóng kali từ Sichar liên quan đến diện tích.....	126
PHỤ LỤC 14: K, Ca, Mg, P giải phóng từ phytolith nguồn gốc rơm rạ.....	127

BẢNG CHỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu viết tắt	Chữ viết đầy đủ / tiếng việt
AAS	Atomic Absorbtion Spectrometric / Quang phổ hấp thụ nguyên tử
C-Phytolith	C trong cấu trúc phytolith
EC	Electricity conductivity / Độ dẫn điện
EDS	Energy-Dispersive Spectroscopy / Quang phổ tán xạ năng lượng tia X
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy / Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
ICP - MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / Quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết nối khối phổ
K-Phytolith	Kali trong cấu trúc phytolith
K-Sichar	Kali trong than sinh học giàu Si
OC	Organic carbon / Cacbon hữu cơ
PCA	Particle components analysis / Phân tích thành phần chính
PCD	Particle charge detector / Máy đo điện tích hạt
SD	Standard deviation / Độ lệch chuẩn
μ CT	X-ray microtomography / Chụp cắt lớp siêu hiển vi tia X
SEM	Scanning Electron Microscope / Kính hiển vi điện tử quét
UV-VIS	Ultraviolet-Visible Spectroscopy / Quang phổ tử ngoại – khả kiến
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy / Quang phổ quang điện tử tia X
XRD	X-ray Diffraction Spectroscopy / Quang phổ nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

	Trang
Bảng 1.1: Các kiểu hình thái phytolith đã được định danh, mô tả	6
Bảng 1.2: Mô tả quy trình phân tách phytolith từ sinh khối thực vật	32
Bảng 3.1: Thành phần hóa học của (tro) phytolith	54
Bảng 3.2: Diện tích bề mặt và thành phần hóa học của phytolith	55
Bảng 3.3: Các dạng kali trong tro phytolith các loài	68
Bảng 3.4: Hệ số tương quan Pearson của silic hòa tan và các chất dinh dưỡng	85

DANH MỤC CÁC HÌNH

	Trang
Hình 1.1: Minh họa các kiểu hình thái của phytolith.....	10
Hình 1.2: Minh họa các bộ phận quan trọng của phytolith	11
Hình 1.3: Các giai đoạn nghiên cứu phytolith từ năm 1835 – nay.....	13
Hình 1.4: Các dạng silic trong đất	14
Hình 1.5: Quá trình hấp thu silic từ đất và vận chuyển silic	16
Hình 1.6: Một số vai trò của phytolith với đời sống thực vật.	18
Hình 1.7: Sự chuyển hóa và tuần hoàn của phytolith trong hệ sinh thái lúa.	19
Hình 1.8: Sơ đồ thể hiện 5 con đường hình thành/phát triển của phytolith	24
Hình 1.9: Ảnh 3-D phytolith phân lập từ lá <i>Triticum durum</i>	26
Hình 1.10: Hình ảnh 3D μ CT phytolith rom rạ.....	28
Hình 2.1: Một số địa điểm lấy mẫu.	37
Hình 2.2: Sơ đồ các vị trí khảo sát lấy mẫu.....	39
Hình 3.1: Minh họa cơ chế hình thành cấu trúc phytolith.....	49
Hình 3.2: Hàm lượng phytolith tích lũy trong sinh khối.....	49
Hình 3.3: Hình thái và vi cấu trúc của phytolith trong rom rạ.	51
Hình 3.4: Hình thái và cấu trúc của phytolith cây guột.....	52
Hình 3.5: Hình thái và cấu trúc của phytolith cây dương xỉ.	53
Hình 3.6: Đặc điểm bề mặt của phytolith rom rạ	56
Hình 3.7: Động học hòa tan phytolith và giải phóng silic.....	58
Hình 3.8: Ảnh hưởng của CO ₂ đến sự hòa tan phytolith rom rạ.	60
Hình 3.9: Tương tác giữa CO ₂ và các phytolith.....	61
Hình 3.10: Tính chất hòa tan phytolith dưới ảnh hưởng của CO ₂ và nhiệt độ	63
Hình 3.11: Tính chất hòa tan của các phytolith thu được từ dải nhiệt độ	65
Hình 3.12: Sơ đồ mô tả chuyển hóa phytolith rom rạ.	67
Hình 3.13: Động học quá trình giải phóng K-phytolith.	69
Hình 3.14: Tương quan giữa kali và silic giải phóng	70
Hình 3.15: Minh họa cơ chế kiểm soát quá trình giải phóng kali từ phytolith.	71
Hình 3.16: Ảnh hưởng của CO ₂ đến sự giải phóng K-phytolith	72

Hình 3.17: Tương quan của silic giải phóng với kali.	73
Hình 3.18: Sơ đồ mô tả số phận của phytolith và các chất dinh dưỡng.....	74
Hình 3.19: Nồng độ kali thu được từ các chất chiết khác nhau.	77
Hình 3.20: Ảnh SEM mẫu Schar nhiệt phân ở 600°C.	78
Hình 3.21: Sự giải phóng kali từ Schar.....	80
Hình 3.22: Tương quan nồng độ kali và silic hòa tan.....	80
Hình 3.23: Giải phóng kali từ Schar được tạo ở các nhiệt độ.....	82
Hình 3.24: Động học giải phóng các nguyên tố K, Ca, Mg, P.....	84
Hình 3.25: Tương quan giữa silic được giải phóng.....	84
Hình 3.26: Mô hình mô tả vai trò của K-phytolith trong đất trồng lúa.....	88

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của nghiên cứu

Kali là một trong ba nguyên tố dinh dưỡng quan trọng nhất cho sự sinh trưởng và phát triển của thực vật. Kali không tham gia hình thành hợp chất hữu cơ như nitơ và phốt pho mà tồn tại ở dạng ion trong dịch bào. Kali tham gia nhiều quá trình quan trọng như quang hợp, tổng hợp glucit, điều khiển khả năng thẩm thấu của thành tế bào và chế độ giữ nước, vận chuyển vật chất, tăng khả năng kháng bệnh, tăng sức chống chịu cơ học cho cây. Kali có sẵn trong đất ở dạng hòa tan, hấp phụ, trao đổi hoặc trong cấu trúc khoáng vật và có thể được bổ sung cho cây trồng thông qua phân bón. Việt Nam không có mỏ nên không thể tự sản xuất phân bón kali và bị phụ thuộc hoàn toàn vào nguồn nhập khẩu, khi có biến động trên thị trường kali thế giới sẽ là những bất lợi lớn cho ngành trồng trọt. Ngoài ra, việc bón phân quá mức có thể dẫn đến sự thiếu hiệu quả về dinh dưỡng và lãng phí kali. Hiện nay, hiệu quả sử dụng phân bón kali nhìn chung là rất thấp do kali có thể bị rửa trôi hoặc cố định (bởi các khoáng vật trong đất) (Malik và nnk, 2021). Tại Việt Nam, hiệu quả sử dụng phân kali là khoảng 40 – 50%, phần còn lại bị mất đi do nhiều nguyên nhân như rửa trôi/xói mòn (Trần Quốc Toàn, 2016). Do đó, các biện pháp can thiệp để tăng hiệu quả sử dụng phân bón và giảm đầu vào dinh dưỡng, có vai trò quan trọng trong giảm chi phí sản xuất nông nghiệp. Mặt khác, việc tìm kiếm các nguồn kali thay thế là hết sức cần thiết. Trong bối cảnh đó, nguồn kali trong sinh khối, đặc biệt là sinh khối giàu phytolith, có thể là một nguồn kali mới với nhiều triển vọng.

Phytolith là cấu trúc silic được tạo ra trong tế bào hoặc giữa các khoảng gian bào của tế bào thực vật (Piperno, 1988). Chúng xuất hiện ở hầu hết các loại mô thực vật và trên tất cả các nhóm thực vật sống dưới dạng các mảnh riêng lẻ hoặc dưới dạng các cấu trúc xếp rộng. Phytolith có mặt ở rất nhiều loài thực vật giàu silic vì vậy phytolith góp phần đáng kể vào chu trình silic trong tự nhiên. Sự hình thành phytolith khởi nguồn từ quá trình hút thu silic từ dung dịch đất. Sau đó, silic cùng với các nguyên tố dinh dưỡng khác được vận chuyển đến các mô, tế bào trong toàn bộ cơ thể thực vật. Silic trong một số điều kiện nhất định có thể kết tủa để hình thành phytolith. Trong quá trình kết tủa, phytolith có thể hình thành các cấu trúc khoang kín, nhốt giữ một phần

chất hữu cơ, kali và các nguyên tố dinh dưỡng khác (Ca, Mg, Al, P). Khi thực vật phân hủy, phytolith và các nguyên tố bị nhốt giữ trong cấu trúc phytolith được trả lại vào đất. Trong môi trường đất và trầm tích, phytolith có thể bị hòa tan nhanh chóng hoặc tồn tại hàng trăm năm, thậm chí hàng ngàn năm (Kögel-Knabner và nnk, 2010). Vẫn còn nhiều tranh cãi liên quan đến số phận của phytolith, và vì vậy, số phận của các nguyên tố trong cấu trúc phytolith (trong đó có K) vẫn chưa được sáng tỏ (Santos và nnk, 2012). Các nghiên cứu về phytolith hiện tập trung vào chất hữu cơ trong phytolith (C-phytolith) trong khi đó các nguyên tố khác trong phytolith lại ít được quan tâm. Hiện có khá ít các nghiên cứu về quá trình hình thành, phân bố của các chất dinh dưỡng, đặc biệt là kali trong cấu trúc phytolith (K-phytolith) cũng như các cách thức và mức độ nó được giải phóng khỏi phytolith ở các loài khác nhau.

Vì vậy, “*Nghiên cứu sự tích lũy và đặc tính của K-phytolith trong một số loài thực vật giàu silic*” sẽ làm rõ quá trình hình thành phytolith, sự tích tụ K-phytolith ở một số sinh khối phụ phẩm nông nghiệp như rơm rạ, lá ngô, lá mía và ở một số loài cây như guột, lau và dương xỉ. Đồng thời, nghiên cứu cũng khảo sát cơ chế và một số các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hòa tan phytolith giải phóng các nguyên tố dinh dưỡng, đặc biệt là K-phytolith. Các phương pháp tiên tiến được sử dụng để phân tích các đặc điểm hình thái, cấu trúc phytolith gồm có chụp cắt lớp hiển vi tia X (μ CT), chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và nhiều công cụ khác. Các thí nghiệm phân tích các cơ chế giải phóng, các yếu tố tác động kiểm soát quá trình hòa tan phytolith giải phóng kali được xây dựng dựa trên các công bố uy tín gần đây của nghiên cứu sinh về phytolith. Các kết quả nghiên cứu được mong đợi sẽ mang lại những thông tin bổ sung về đặc điểm K-phytolith để từ đó có cơ sở khoa học tận dụng nguồn kali này trong nông nghiệp.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu chung: Luận án nhằm đánh giá quá trình hình thành, mức độ tích lũy và đặc tính của K-phytolith. Kết quả của nghiên cứu là cơ sở khoa học để tiến hành các nghiên cứu ứng dụng hoặc phát triển các công nghệ khai thác sử dụng K-phytolith thay thế một phần cho phân bón kali hóa học.

Các mục tiêu cụ thể:

- 1) Phát hiện và đánh giá được mức độ tích lũy K-phytolith trong các loài thực vật giàu silic (và kali) phổ biến ở Việt Nam như lúa, ngô, mía, lau, guột và dương xỉ.
- 2) Mô tả được đặc tính hình thái, cấu trúc của phytolith. Đánh giá được mối quan hệ giữa các đặc tính của phytolith và khả năng hòa tan giải phóng K-phytolith trong các mẫu tách từ một số loài thực vật giàu silic.
- 3) Đề xuất tiềm năng ứng dụng của vật liệu giàu K-phytolith trong lĩnh vực nông nghiệp và sản xuất phân bón.

3. Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của nghiên cứu

Ý nghĩa khoa học: Kết quả nghiên cứu của luận án bổ sung cơ sở dữ liệu về cấu trúc phytolith có nguồn gốc một số thực vật giàu silic trong lúa, mía, ngô và lau, dương xỉ, guột. Luận án cũng cung cấp những bằng chứng khoa học về tính chậm tan của phytolith, cũng như động học quá trình giải phóng của các nguyên tố dinh dưỡng (đặc biệt là K) có mặt trong cấu trúc phytolith. Mặt khác, luận án cũng chứng minh ảnh hưởng của một số yếu tố môi trường (CO_2 , nhiệt độ) có thể thúc đẩy hoặc hạn chế tốc độ hòa tan và giải phóng các nguyên tố dinh dưỡng từ phytolith. Bên cạnh đó, luận án đã cung cấp một số bằng chứng về tiềm năng ứng dụng của vật liệu sinh khối giàu phytolith trong lĩnh vực môi trường nông nghiệp.

Ý nghĩa thực tiễn: Kết quả nghiên cứu của luận án về động học quá trình hòa tan của phytolith từ một số loài thực vật giàu Si nhằm cung cấp một giải pháp cho việc tuần hoàn kali trong các phụ phẩm nông nghiệp hoặc các cây hoang dại phổ biến ở các khu vực vùng núi như một loại vật liệu tan chậm tự nhiên có khả năng cung cấp chất dinh dưỡng (kali) cho cây trồng. Các kết quả khảo sát tiềm năng của vật liệu giàu kali và silic là tiền đề cho các nghiên cứu để phát triển dạng vật liệu này ứng dụng trong sản xuất phân bón và cải tạo đất.

4. Những đóng góp mới của luận án

Những đóng góp mới của luận án liên quan đến phytolith và K-phytolith được phản ánh trên nhiều khía cạnh khác nhau, gồm có dữ liệu mới về đặc tính cấu trúc và

phân hủy/hòa tan của phytolith; cơ sở lý luận về sự hình thành và chuyển hóa phytolith trong các loài thực vật giàu silic. Những đóng góp cụ thể gồm:

- Cung cấp cơ sở dữ liệu về hình thái, cấu trúc và đặc tính phân bố phytolith trong các loài thực vật khác nhau dựa trên kỹ thuật hiện đại về phân tích hình thái (chụp cắt lớp siêu hiển vi). Đồng thời, các dữ liệu này góp phần giải thích chi tiết hơn về vai trò của phytolith đối với thực vật.
- Luận giải được cơ chế hình thành, tích lũy và chuyển hóa phytolith trong hệ đất – cây thông qua các thí nghiệm phản ánh khả năng phân hủy phytolith theo thời gian, và ảnh hưởng của các yếu tố môi trường như nhiệt độ và nồng độ CO₂. Các dữ liệu này là cơ sở khoa học cho hướng nghiên cứu ứng dụng dạng vật liệu giàu phytolith trong lĩnh vực phân bón.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. LỊCH SỬ NGHIÊN CỨU PHYTOLITH

1.1.1. Khái niệm phytolith và danh pháp

Phytolith là các hạt oxit silic rất nhỏ (từ 5 đến 100 μ m) hình thành trong hầu hết các loài thực vật (Carter, 2002), nhưng có nhiều hơn ở các loài siêu tích lũy silic. Phytolith tạo thành các hình dạng đặc biệt và chúng có thể tồn tại lâu dài trong hầu hết các loại đất và trầm tích. Về mặt lịch sử phytolith đã được ghi nhận trong các tài liệu khoa học từ giữa thế kỷ XIX. Năm 1854, nhà sử học tự nhiên người Đức Ehrenberg đã xuất bản các hình minh họa về phytolith trong cuốn sách *Microgeologie*. Ehrenberg cũng được ghi nhận là người đầu tiên sử dụng thuật ngữ “phytolith”, trong tiếng Hy Lạp có nghĩa là “thạch mộc” (Carter, 2002). Tuy nhiên, phải đến nửa sau của thế kỷ XX, phân tích phytolith mới được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu cổ sinh học và khảo cổ học. Những phát triển gần đây về phương pháp và kỹ thuật phân tích đã làm cho phân tích phytolith trở thành một công cụ nghiên cứu về kỹ Đế tứ vô cùng hữu ích. Ví dụ, nghiên cứu cacbon bị cô lập/nhốt giữ trong phytolith trong môi trường trầm tích đã hỗ trợ việc tái tạo môi trường và khí hậu quá khứ. Ngoài ra, phytolith được sử dụng để cung cấp thông tin về hoạt động canh tác lúa nước của người cổ đại.

Trong hai thập kỷ qua, số lượng các công trình xuất bản trong lĩnh vực nghiên cứu phytolith đã tăng lên theo cấp số nhân, chủ yếu là do sự mở rộng đa dạng hóa các chủ đề trong nghiên cứu phytolith (Song và nnk, 2018). Một yêu cầu quan trọng trong lĩnh vực phân tích phytolith là một hệ thống phân loại và danh pháp được chấp nhận rộng rãi. Trong những năm qua, rất nhiều từ đồng nghĩa (tức là các tên khác nhau cho cùng một kiểu hình thái) và các từ đồng âm (tức là các tên giống nhau cho các kiểu hình thái khác nhau) đã cản trở giao tiếp giữa các nhà nghiên cứu và so sánh dữ liệu. Trong lịch sử, đã có một số nỗ lực thiết lập hệ thống danh pháp cho các phytolith (Pearsall, 2016). Tuy nhiên, hầu hết các đề xuất này được sử dụng ở các khu vực địa lý hạn chế hoặc các nhóm phân loại đơn lẻ, và chúng không được chấp nhận rộng rãi.

Năm 2000, Hiệp hội Phytolith Quốc tế (IPS), đã nhận ra sự cần thiết của việc tiêu chuẩn hóa danh pháp và thuật ngữ trong lĩnh vực này và sau đó ủy quyền cho một ủy ban soạn thảo Quy tắc quốc tế về Danh pháp Phytolith. Bộ mã soạn thảo được gọi là ICPN 1.0, đã được xuất bản trong Biên niên sử Thực vật học năm 2005 (Madella và nnk, 2005), và đã trở thành một tiêu chuẩn được trích dẫn và sử dụng rộng rãi trong phân tích phytolith. Sau một thập kỷ sử dụng bộ mã cho thấy sự cần thiết phải sửa đổi, cập nhật, mở rộng và cải thiện nó. Theo đó, vào năm 2014 IPS đã ủy nhiệm một ủy ban mới, Ủy ban Quốc tế về Phân loại Phytolith (ICPT), với nhiệm vụ chính là: (1) sửa đổi và bổ sung ICPN 1.0; (2) cung cấp một danh sách mở rộng các mô tả; và (3) phát triển cơ sở dữ liệu PhytCore như một nền tảng để nhận dạng, trao đổi thông tin và thảo luận về các vấn đề phân loại (Albert và nnk, 2016). Năm 2019, nhóm công tác ICPT đã công bố ICPN 2.0, với các tên đã sửa đổi và mô tả và định nghĩa đầy đủ về các dạng hình thái có trong ICPN 1.0, cộng với ba dạng khác thường gặp trong các tổ hợp phytolith từ đất, trầm tích và trầm tích khảo cổ học và hiện đại (Bảng 1.1). Bộ mã IPCN 2.0 cũng cung cấp bảng chú giải thuật ngữ minh họa về các thuật ngữ phổ biến để mô tả (Hình 1.1 và Hình 1.2), dựa trên tiếng Latinh của Stearn's Botanical (Stearn, 2013). Hệ thống danh pháp này được coi là bước tiến tới việc tạo ra một hệ thống phân loại phytolith tiêu chuẩn hóa.

Bảng 1.1: Các kiểu hình thái phytolith đã được định danh, mô tả.

ICPN 2.0	Mã	ICPN 1.0	Tiếng việt
SPHEROID PSILATE	SPH_PSI	–	–
SPHEROID ECHINATE	SPH_ECH	Globular echinate	Cầu gai
SPHEROID ORNATE	SPH_ORN	Globular granulate	Hạt cầu
ACUTE BULBOSUS	ACU_BUL	Acicular hair cell / Unciform hair cell	Hình kim
BLOCKY	BLO	Parallelepipedal bulliform cell	Hình thoi song song
BULLIFORM FLABELLATE	BUL_FLA	Cuneiform bulliform cell	Hình nêm
ELONGATE ENTIRE	ELO_ENT	–	–

ELONGATE SINUATE	ELO_SIN	–	–
ELONGATE DENTATE	ELO_DET	Elongate echinate long cell	Tế bào dài
ELONGATE DENDRITIC	ELO_DEN	Dendritic / Dentritic	Đuôi gai
PAPILLATE	PAP	Papillae	Mầm nhú
TRACHEARY SULCATE TRACHEID	TRA (with subtypes TRA_ANN, TRA_PIT, TRA_BOR)	Cylindric sulcate tracheid	Ống trụ song song
Grass silica short-cell phytolith (GSSCP)			Phytolith dạng tế bào ngắn ở cỏ
SADDLE	SAD	Saddle	Yên ngựa
BILOBATE	BIL	Bilobate short cell	Song tinh / hai thùy
POLYLOBATE	POL	Cylindrical polylobate	Hình trụ đa khối
CROSS	CRO	Cross	Chữ thập
CRENATE	CRE	Trapeziform polylobate / Trapeziform sinuate	Hình thang
RONDEL	RON	Rondel	Dạng tròn
TRAPEZOID	TRZ	Trapeziform short cell	Hình thang ngắn

(ICPT, 2019)

Các nguyên tắc cơ bản để đặt tên phytolith:

- 1) Tên là một mã định danh ngắn gọn (tối đa 3 từ) liên quan đến kiểu hình thái.
- 2) Việc đặt tên các phytolith sẽ tuân theo thứ tự phân cấp, từ phân loại đến giải phẫu đến hình thái. Những hình thái có thể được quy cho một đơn vị phân loại rõ ràng sẽ bắt đầu bằng tên phân loại; những loài có nguồn gốc rõ ràng trong cơ quan thực vật hoặc mô giải phẫu, nhưng không bị hạn chế về mặt phân loại, sẽ bắt đầu bằng tên giải phẫu (Esau, 1965). Những kiểu hình thái không phải là duy nhất của một đơn vị phân loại hoặc cơ quan thực vật sẽ bắt đầu bằng tên hình thái.
- 3) Trong trường hợp đặt tên theo hình thái, các ký hiệu mô tả từ bảng chú giải thuật ngữ sẽ được sử dụng. Từ đầu tiên cho tên hình thái thường dùng để chỉ hình dạng

tổng thể, từ thứ hai là đặc điểm kỹ thuật của hình dạng hoặc kết cấu. Đặc điểm kỹ thuật của hình dạng hoặc kết cấu có thể được sử dụng như mô tả đầu tiên nếu nó là đặc điểm dễ thấy và nhất quán nhất của một kiểu hình có nhiều dạng thay đổi.

- 4) Phytolith thể hiện các đặc điểm của hai dạng hình thái có liên quan chặt chẽ với nhau có thể mang tên kết hợp với các ký hiệu mô tả theo thứ tự bảng chữ cái, được phân tách bằng dấu gạch chéo.
- 5) Tên sẽ được viết in hoa nhỏ theo gợi ý của [Joosten và de Klerk \(2002\)](#). Từ mô tả đầu tiên được viết in hoa, từ mô tả thứ hai và thứ ba không viết in hoa.
- 6) Để tạo thuận lợi cho việc quản lý dữ liệu, mỗi tên sẽ được gán một mã duy nhất. Mã sẽ bao gồm ba ký tự đầu tiên (viết hoa) của mỗi ký tự trong số hai ký tự mô tả đầu tiên trong tên kiểu hình thái, được phân tách bằng dấu gạch dưới. Ví dụ như SPH_PSI cho SPHEROID PSILATE hoặc CRO cho Cross (tên chỉ chứa một bộ mô tả). Trong trường hợp mã đã được cấp cho một kiểu hình thái khác, các chữ cái khác từ bộ mô tả sẽ được sử dụng. Ví dụ: ELONGATE DENDRITIC (ELO_DEN) so với ELONGATE DENTATE (ELO_DET). Việc chia nhỏ mã bổ sung sẽ bao gồm các số, được phân tách bằng dấu gạch dưới khi yêu cầu nhiều hơn một số (ví dụ: ELO_DET, ELO_DET_1, ELO_DET_1_3, với mỗi mã sau mã đầu tiên là một loại con của mã trước đó).
- 7) Cơ sở lý luận cho việc đặt tên sẽ được cung cấp, bao gồm thông tin về lý do tại sao kiểu hình thái xứng đáng là một tên phân loại, giải phẫu hoặc hình thái, lý do tại sao một tên mới được đặt hoặc một tên đã được thiết lập được giữ lại.

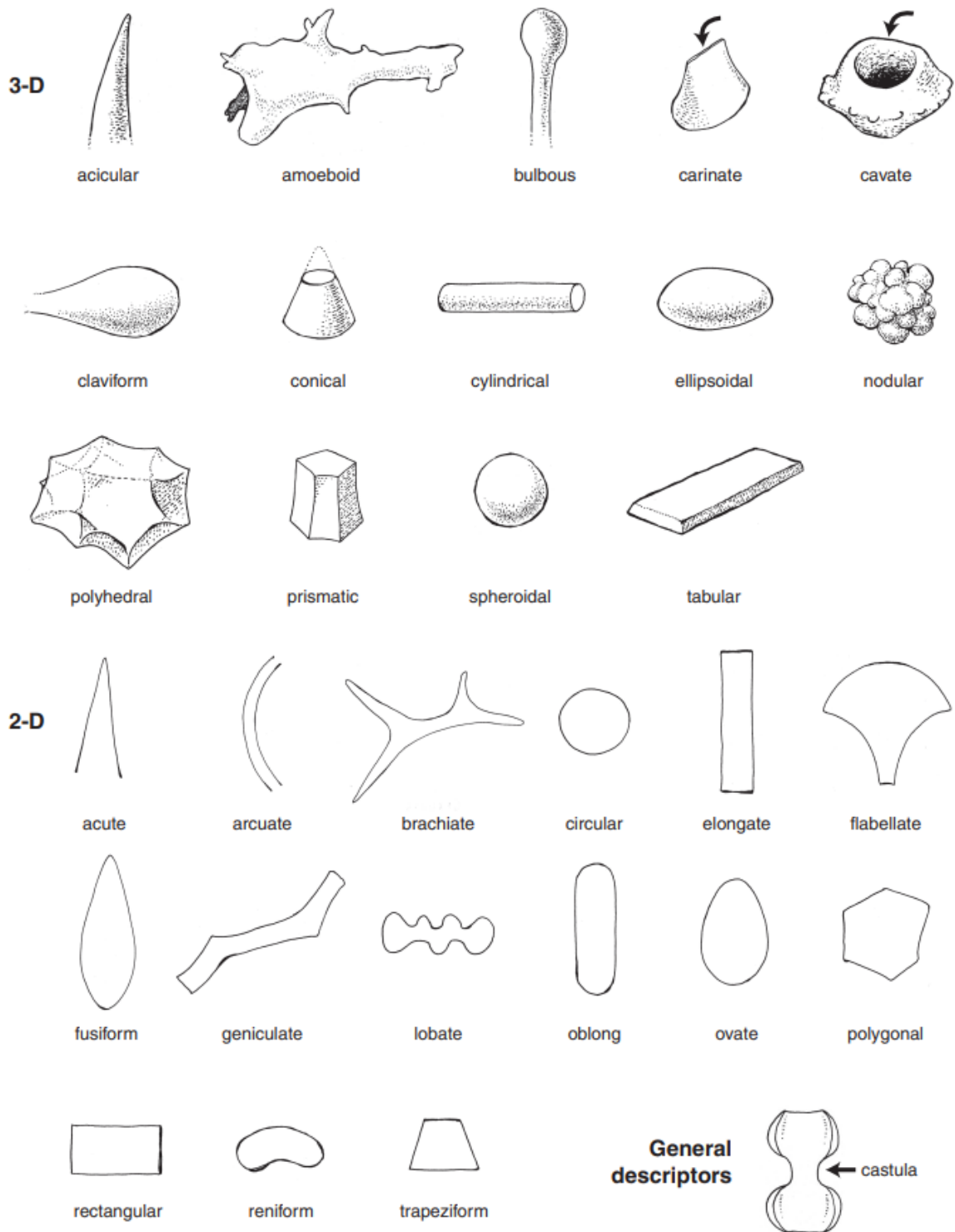
Các nguyên tắc để mô tả phytolith:

- (1) Để được công bố hợp lệ, tên kiểu hình thái cộng với mã phải kèm theo lý do đặt tên, mô tả, kích thước, nguồn gốc giải phẫu và sự xuất hiện của phân loại nếu biết, thảo luận và giải thích, hình ảnh minh họa và từ đồng nghĩa. Thuật ngữ từ bảng thuật ngữ được cung cấp hoặc từ tiếng Latinh thực vật của [Stearn \(2013\)](#) và [Esau \(1965\)](#) sẽ được sử dụng.
- (2) Mô tả phải bao gồm các đặc điểm điển hình của kiểu hình thái và cũng bao gồm đầy đủ các biến thể của nó. Mô tả phải cung cấp thông tin về hình dạng 3-D và /

hoặc 2-D tổng thể. Độ, mặt phẳng hoặc trục đối xứng phải được bao gồm nếu có. Ngoài ra, dữ liệu hình dạng đối xứng chi tiết hơn có thể được cung cấp (đối với các tiêu chuẩn hình thái hiện tại) (Ball và nnk, 2016). Kết cấu bề mặt và chi tiết phải được mô tả. Kết cấu vật liệu (ví dụ: dạng hạt, lớp, trong suốt đồng nhất) và sự hiện diện của các tạp chất (ví dụ, các tạp chất hữu cơ, tinh thể) có thể được mô tả nếu được coi là quan trọng.

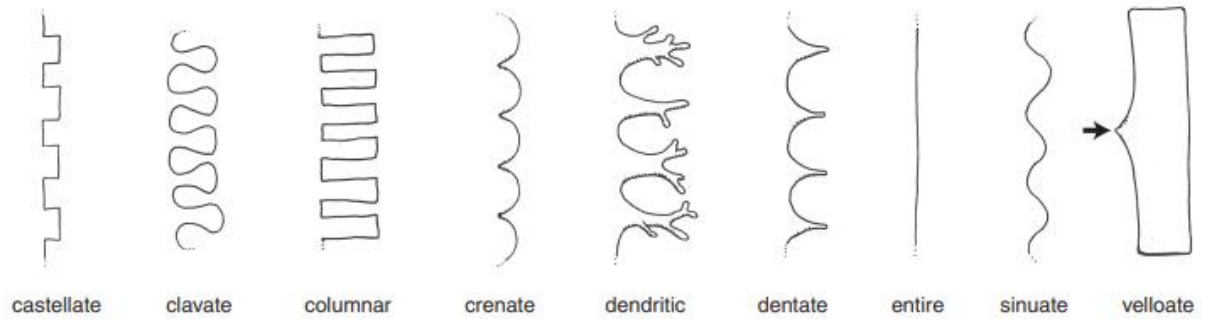
- (3) Mô tả kích thước phải bao gồm thông tin về phạm vi kích thước chung của kiểu hình thái (ví dụ: chiều dài, chiều rộng và đường kính). Để biết các phép đo chi tiết hơn trong bối cảnh nghiên cứu hình thái, xem (Ball và nnk, 2016).
- (4) Nguồn gốc giải phẫu sẽ mô tả kiểu hình thái của cơ quan, mô hoặc tế bào được hình thành. Nếu nguồn gốc giải phẫu không được biết thì điều này cũng phải được nêu rõ. Nếu biết, vị trí của quá trình Si hóa phải được xác định (ví dụ như thành tế bào, lòng mạch và khoảng gian bào).
- (5) Việc thảo luận và giải thích sẽ mô tả cách so sánh kiểu hình thái với các thể Si tương tự bằng cách chỉ rõ các đặc điểm làm cho nó khác biệt với các loại khác. Nó cũng sẽ cung cấp thông tin về cách giải thích kiểu hình thái (về mặt phân loại, sinh thái học) trong tài liệu (mặc dù thông tin như vậy không cần phải đầy đủ).
- (6) Các hình minh họa phải bao gồm ít nhất một nhưng tốt nhất là một số ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) cũng có thể phù hợp. Hình minh họa phải hiển thị một thanh tỷ lệ được gắn nhãn, biểu tượng định hướng và thông tin tác giả.
- (7) Các từ đồng nghĩa phải chứa các tên đã được đặt trước đó, cũng như các tham chiếu cụ thể đến ấn phẩm và hình minh họa (nếu có), theo thứ tự thời gian.

Tên và mã hình thái của 19 kiểu phytolith định danh theo các nguyên tắc đặt tên và mô tả của ICPN 2.0: 19 kiểu hình thái này là những dạng thường gặp nhất trong các tập hợp phytolith từ đất, trầm tích và trầm tích khảo cổ học và hiện đại.

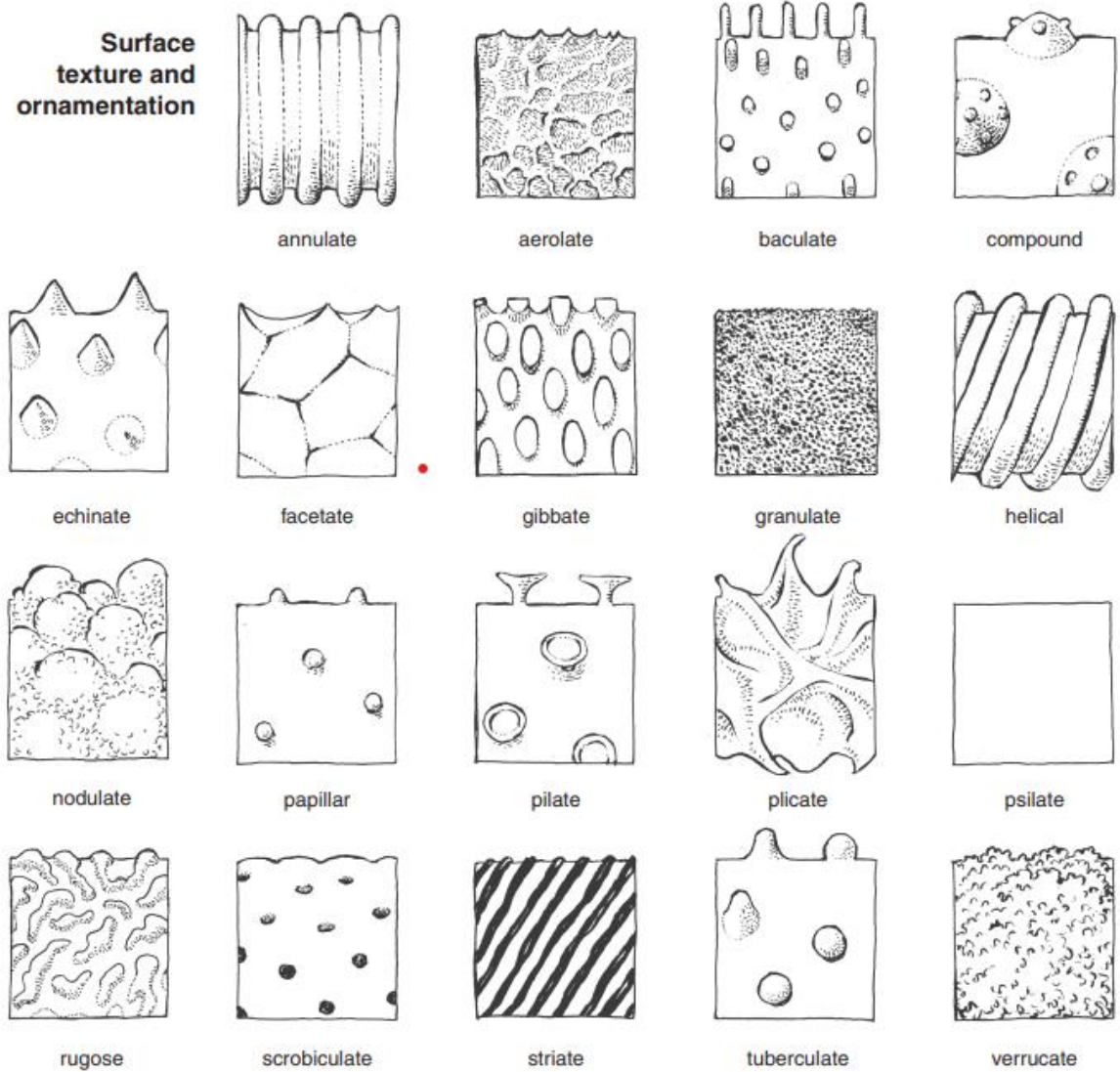


Hình 1.1: Minh họa các các kiểu hình thái của phytolith. (Stromberg và nnk, 2007)

Margins



Surface texture and ornamentation



Hình 1.2: Minh họa các bộ phận quan trọng của phytolith như rìa cạnh, bề mặt, kết cấu và họa tiết. (Stromberg và nnk, 2007)

1.1.2. Lịch sử nghiên cứu phytolith

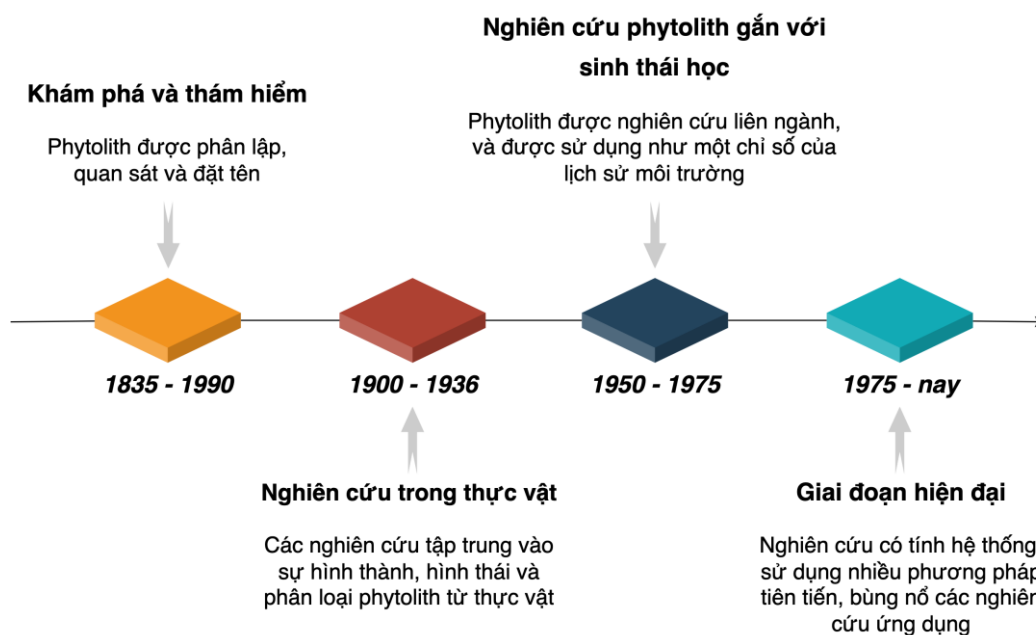
Nghiên cứu về phytolith đã xuất hiện đầu tiên từ những năm 1800, cho đến nay đã có hàng ngàn nghiên cứu về phytolith cũng như các ứng dụng của chúng trong các lĩnh vực khảo cổ học, môi trường và nông nghiệp. Theo một số nghiên cứu được tổng hợp bởi Eksambekar (2009), có thể chia lịch sử nghiên cứu phytolith thành bốn giai đoạn phát triển cụ thể như sau:

Giai đoạn 1: Giai đoạn khám phá và thám hiểm, từ năm 1835 đến năm 1900. Trong giai đoạn này, phytolith ban đầu được phân lập, quan sát và đặt tên. Trong giai đoạn đầu của thế kỷ 19, nghiên cứu tiên phong được thực hiện bởi Struve, một nhà Thực vật học người Đức vào năm 1835, ông đã quan sát phytolith từ thực vật sống. Nhà khoa học Darwin vào năm 1831 đã thu thập một vài mẫu bụi trong chuyến thám hiểm của ông trên tàu H.M.S. Beagle. Các mẫu này sau đó được phân tích bởi nhà khoa học Ehrenberg một nhà khoa học người Đức. Ông đã phân loại và nhận ra một số kiểu hình thái phytolith và gọi chúng là “Phytolitheria” (nghĩa là “Đá thực vật” trong tiếng Hy Lạp) và phát triển hệ thống phân loại phytolith đầu tiên.

Giai đoạn 2: Giai đoạn nghiên cứu trong thực vật 1900-1936, với hầu hết các nghiên cứu được thực hiện ở Đức, trong đó tập trung chủ yếu vào sự hình thành, hình thái và phân loại các phytolith từ mô thực vật. Trong giai đoạn này, nổi bật là các nghiên cứu của Netalitzky tiến hành phân tích phytolith trên cỏ từ các địa điểm khảo cổ.

Giai đoạn 3: Nghiên cứu phytolith gắn với sinh thái học. Giai đoạn này nở rộ các nghiên cứu từ giữa những năm 50 đến năm 1975. Vào thời kỳ này các nghiên cứu liên ngành được thực hiện bởi các nhà khoa học trong các lĩnh vực thực vật học, khoa học đất, nông học và địa chất học đã áp dụng phân tích phytolith như một chỉ số của lịch sử môi trường.

Giai đoạn 4: Giai đoạn hiện đại. Ở giai đoạn này, các nghiên cứu phytolith có tính hệ thống, được áp dụng nhiều phương pháp mới, và đặc biệt là sự bùng nổ về số lượng nghiên cứu cũng như các lĩnh vực áp dụng của phytolith. Theo thống kê của nhà xuất bản Elsevier, trong 10 năm trở lại đây, các tạp chí thuộc nhà xuất bản này công bố khoảng 250 bài báo/năm về phytolith trong nhiều lĩnh vực khác nhau, trong đó nổi bật là các lĩnh vực khoa học trái đất, thực vật, môi trường, và nông nghiệp.



Hình 1.3: Các giai đoạn nghiên cứu phytolith từ năm 1835 – nay.

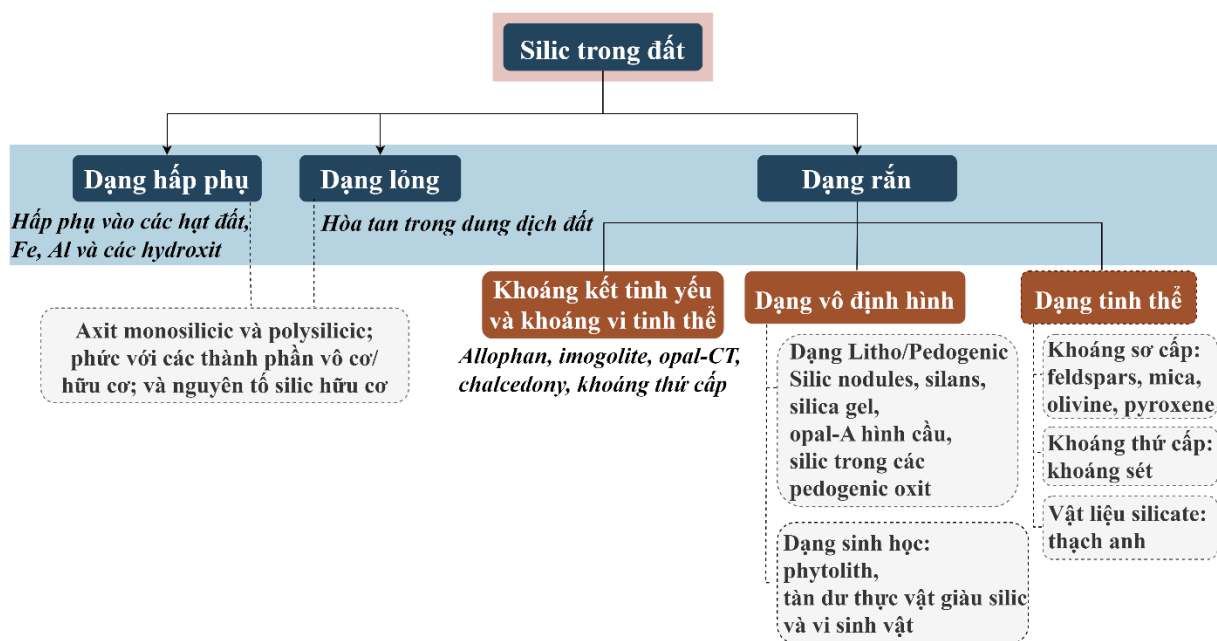
Nghiên cứu về phytolith đã xuất hiện từ hơn 100 năm, tuy nhiên, tiềm năng của nó trong lĩnh vực môi trường nông nghiệp vẫn chưa được khám phá nhiều. Các kết quả nghiên cứu của luận án này kì vọng cung cấp thêm các hiểu biết về phytolith cũng như tiềm năng ứng dụng của chúng.

1.2. PHYTOLITH TRONG HỆ ĐẤT – CÂY

1.2.1. Silic trong môi trường đất

Si là nguyên tố phổ biến thứ hai trong lớp vỏ Trái đất với 28,8%, nó cũng là một thành phần của hầu hết tất cả các đá mẹ, do đó silic là một trong những thành phần cơ bản trong hầu hết các loại đất. Tuy nhiên, hầu hết silic tồn tại trong đất ở dạng aluminosilicate tinh thể không hòa tan mà thực vật không hút thu được. Lượng silic dao động lớn giữa các loại đất, từ <1% khối lượng trong đất Histosols (Steinmann & Shotyk, 1997) lên đến 45% khối lượng trong đất Podzols phát triển trong cát thạch anh (Skjemstad và nnk, 1992). Một số loại đất thứ cấp giàu silic có thành phần SiO₂ lên đến >95%, Gutiérrez-Castorena, 2018). Axit monosilicic (H₄SiO₄) là dạng hòa tan của

silic, có thể được cây hấp thụ (Rashid và nnk., 2019). Trong dung dịch đất, nồng độ của H_4SiO_4 dao động từ 0,1 đến 0,6 mmol L^{-1} (Epstein, 1999), vẫn ít hơn nhiều so với ngưỡng bão hòa (~ 2 mmol L^{-1}). Nồng độ silic sẵn có (dễ tiêu) bị chi phối bởi các thành phần và tính chất của đất (pH, chế độ ẩm nhiệt và các ion kèm theo). Có sự khác biệt đáng kể về Si dễ tiêu giữa các loại đất. Ví dụ, đất chua phong hóa mạnh ở các khu vực nhiệt đới và cận nhiệt đới được chứng minh là nghèo kiệt Si (Skjemstad và nnk, 1992). Ngược lại, đất hình thành trong môi trường tích tụ (đất phù sa), hàm lượng silic hòa tan sẽ cao hơn đáng kể (Tran và nnk, 2019). Trong đất, silic tồn tại ở 3 dạng: dạng hấp thụ, dạng lỏng và dạng rắn (Hình 1.4). Trong đó, silic dạng hấp thụ và dạng lỏng bao gồm các axit monosilicic và polysilicic, các phức với thành phần vô cơ, hữu cơ và các nguyên tố silic hữu cơ. Silic dạng rắn có thể là các khoáng mới kết tinh hoặc khoáng vi tinh thể, tinh thể và các dạng vô định hình. Phytolith thuộc dạng rắn, vô định hình có nguồn gốc sinh học.



Hình 1.4: Các dạng silic trong đất. (Tubana và nnk, 2016)

1.2.2. Quá trình hút thu silic và hình thành phytolith trong thực vật

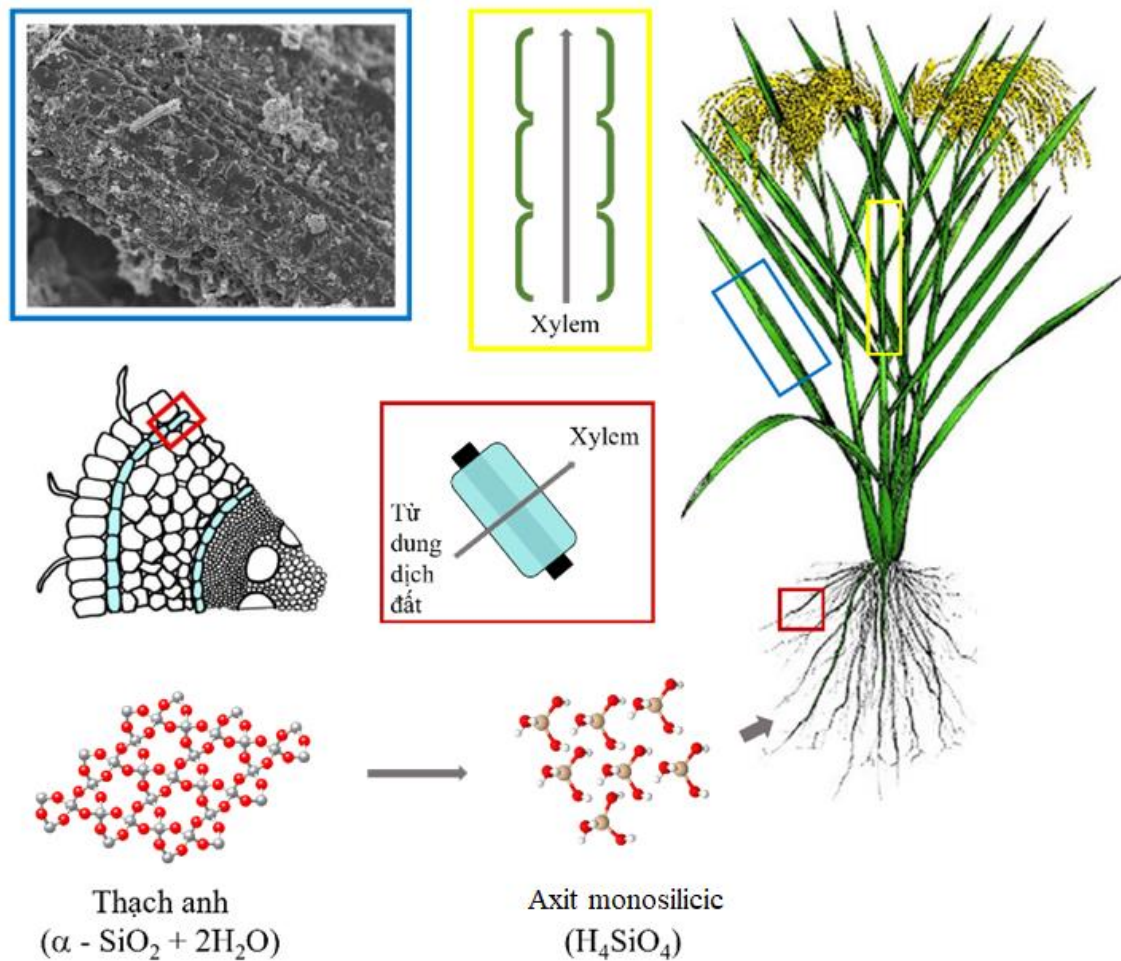
Phytolith được tạo ra do quá trình sinh học và vật lý ở một số nhóm thực vật nhất định và lắng đọng dưới dạng silic rắn ở trong tế bào hoặc các khoảng gian bào sau khi hấp thụ silic dạng hòa tan (H_4SiO_4). Takahashi và nnk (1990) đã phân loại các nhóm

thực vật theo hàm lượng silic trong cơ thể thành các nhóm từ không tích lũy ($< 0,5\%$) đến tích lũy ($0,5 - 2\%$ Si) và siêu tích lũy ($> 2\%$ Si). Dựa vào các tiêu chí phân loại này lau, guột, dương xỉ là những thực vật tích lũy silic, trong khi lúa, mía và ngô là nhóm siêu tích lũy silic với hàm lượng tích lũy phát hiện ở một số loài lúa lên đến 10% khối lượng khô (Hodson và nnk, 2005).

Silic cung cấp nguyên liệu thô cho quá trình hình thành phytolith. Silic hòa tan chủ yếu có nguồn gốc từ quá trình phong hóa các khoáng chất silic như thạch anh và feldspars. Thực vật hấp thụ silic qua rễ của chúng, dung dịch silic cùng với các khoáng chất khác được đưa lên các cơ quan trên mặt đất của cây với sự hỗ trợ của xylem và các mô dẫn nước. Silic trong dung dịch đất xâm nhập vào cây dưới dạng H_4SiO_4 (Piperno, 2016), trong mô thực vật chúng được trùng hợp và tạo thành cặn rắn oxit silic (SiO_2). Quá trình trùng hợp này xảy ra với sự có mặt của dung dịch H_4SiO_4 quá bão hòa và là nguyên nhân dẫn đến sự hình thành các mảnh phytolith rời rạc, và thậm chí chúng có thể hình thành các mảng silic lớn trên thành tế bào hoặc trong các khoảng gian bào. Silic vô định hình dùng tế bào thực vật làm khuôn để hình thành phytolith, do đó, chúng có dạng bất kỳ phụ thuộc vào hình dạng của chất nền hữu cơ, kết quả dẫn đến sự đa dạng hình thái của phytolith.

Cây hấp thụ silic hoà tan từ các mao quản đất, sau đó vận chuyển theo con đường chủ động hoặc thụ động lên ngọn (Rashid và nnk, 2019). Hơn 90 % silic hòa tan được đưa vào rễ qua thành tế bào hoặc dịch bào (Kumar và nnk, 2017). Con đường vận chuyển nội bào (symplastic pathway) giúp mang H_4SiO_4 bằng protein nội dòng (Lsi1) giải phóng vào các khoảng gian bào (apoplast) của mô xốp, ở một số thực vật, có thêm chất vận chuyển ngoại dòng (Lsi2) hỗ trợ quá trình này (Ma và Yamaji, 2015). Sau đó, H_4SiO_4 được đưa vào xylem và vận chuyển lên ngọn thông qua kênh thoát hơi nước. Trong lá, H_4SiO_4 được vận chuyển bởi một protein vận chuyển khác (Lsi6), khu trú trong các tế bào nhu mô xylem của bẹ lá và phiến lá (Tripathi và nnk, 2021). Khi thực vật mất nước do thoát hơi nước, dung dịch H_4SiO_4 trở nên cô đặc và bị polyme hóa thành silic sinh học rắn ($SiO_2 \cdot nH_2O$), thường được gọi là phytolith (Kumar và nnk, 2017). Các mô hình lắng đọng phytolith cho thấy sự hình thành tự phát do mất nước qua quá trình bay hơi hoặc quá trình được kiểm soát chặt chẽ dưới ảnh hưởng của các

gen khác nhau (Kumar và nnk, 2017).



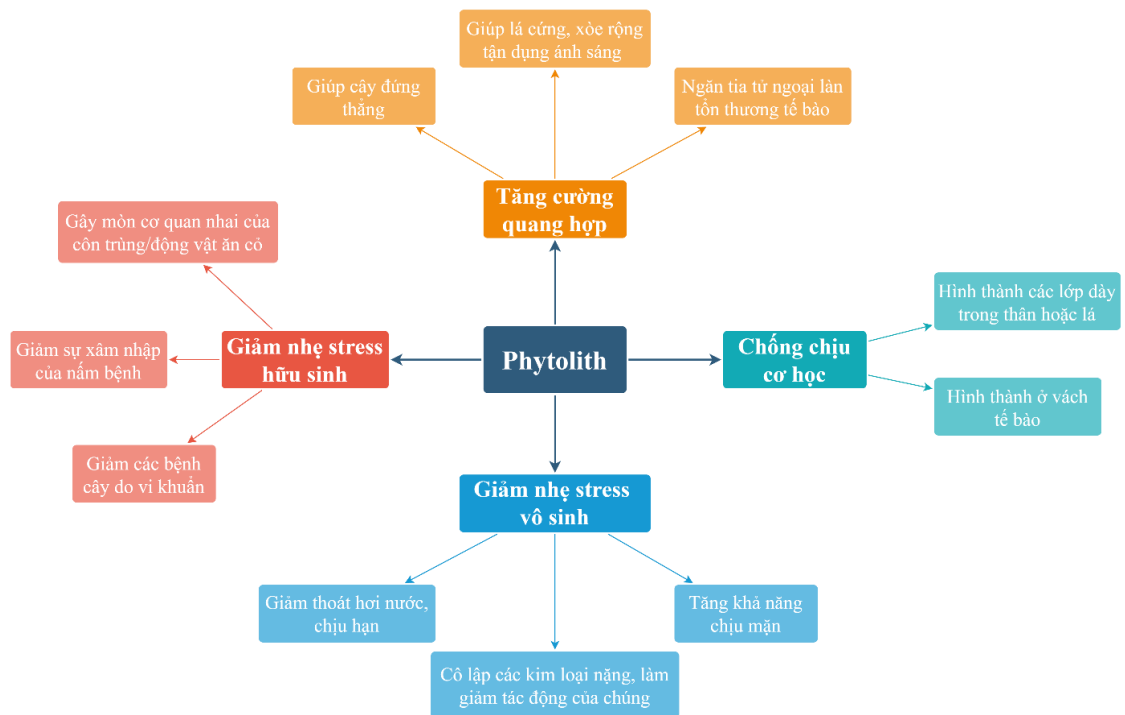
Hình 1.5: Quá trình hấp thu silic từ đất và vận chuyển silic để hình thành phytolith trong thực vật. (Kumar và nnk, 2017)

Trong thực vật, sự tích tụ phytolith không chỉ phụ thuộc vào các mô thực vật (Li và nnk, 2013) và sự phát sinh loài thực vật (Hodson và nnk, 2005) mà còn phụ thuộc vào một số yếu tố môi trường. Mặc dù vậy, vẫn chưa biết được yếu tố môi trường cụ thể nào thuận lợi cho sự hình thành phytolith và các yếu tố môi trường ảnh hưởng đến các kiểu hình thái khác nhau có nhất quán hay không (Liu và nnk, 2016). Ví dụ, trong các điều kiện độ ẩm và nhiệt độ khác nhau, số lượng các loại phytolith khác nhau (Piperno, 2009). Ngay cả hàm lượng và kích thước của phytolith cũng có thể thay đổi theo các yếu tố môi trường như nhiệt độ và lượng mưa (Liu và nnk, 2016). Sự không chắc chắn về ảnh hưởng của môi trường đối với quá trình Si hóa có thể dẫn đến khó

khả năng định lượng khả năng thu giữ các chất dinh dưỡng từ dữ liệu phytolith.

1.2.3. Vai trò của phytolith đối với thực vật

Phytolith được hình thành cùng với sự sinh trưởng và phát triển của thực vật, trong quá trình đó nó đóng góp vai trò quan trọng giúp cây tăng cường quang hợp, chống chịu cơ học, giảm nhẹ các stress vô sinh (hạn, ngộ độc kim loại nặng) và hữu sinh (kháng sâu bệnh, nấm bệnh) (Epstein, 1999; Keller và nkk, 2012). Các vai trò của phytolith đối với mỗi loài thực vật là khác nhau tùy thuộc vào cấu tạo và phân bố của chúng. Ví dụ: phytolith lúa lắng đọng dưới lớp biểu bì lá có thể làm giảm 30% tỷ lệ thoát hơi nước ở loài này (Ma và nkk, 2001). Các tác động của phytolith làm giảm bớt độc tính của một số kim loại như Mn, Al, Fe đã được báo cáo ở các một số thực vật như lúa, lúa mạch, bí ngô và đậu tương (Doncheva và nkk, 2009; Hammond và nkk, 1995; Li và nkk, 2015). Với các tác nhân hữu sinh, sự hiện diện của silic dưới dạng phytolith được biết đến như là một lớp bảo vệ cùng với biểu bì ngăn chặn nấm và các côn trùng gây hại. Một số bệnh cây do nấm như đạo ôn, phấn trắng, đốm nâu ở lúa được Kanto (2002), Zeyen (2002) chứng minh là giảm đáng kể trong điều kiện cây trồng được bổ sung silic. Phytolith ngăn chặn sâu đục thân, rầy nâu, rầy xanh, nhện lá và ve bằng cách cản trở vật lý hoặc kích hoạt sản sinh các hoạt chất kháng nấm (Cherif và nkk, 1994). Ngoài ra, phytolith được cho là có tác dụng ngăn chặn các động vật ăn cỏ bằng cách làm cứng mô thực vật, ngăn cản quá trình thu nhận và tiêu hóa thức ăn; đồng thời, phytolith làm mòn các bộ phận miệng của động vật ăn cỏ, do đó làm giảm tuổi thọ và chức năng của các bộ phận này (Stromberg và nkk, 2016). Bên cạnh đó, một số các nghiên cứu thực nghiệm cho thấy thực vật giàu phytolith phát triển theo chiều thẳng đứng hơn, hoặc giúp lá cứng, xòe rộng để tăng hiệu quả thu nhận ánh sáng (Lewin & Reimann 1969; Law & Exley 2011). Sơ đồ tổng quan mô tả một số vai trò chính của phytolith với đời sống thực vật được biểu thị ở Hình 1.6.

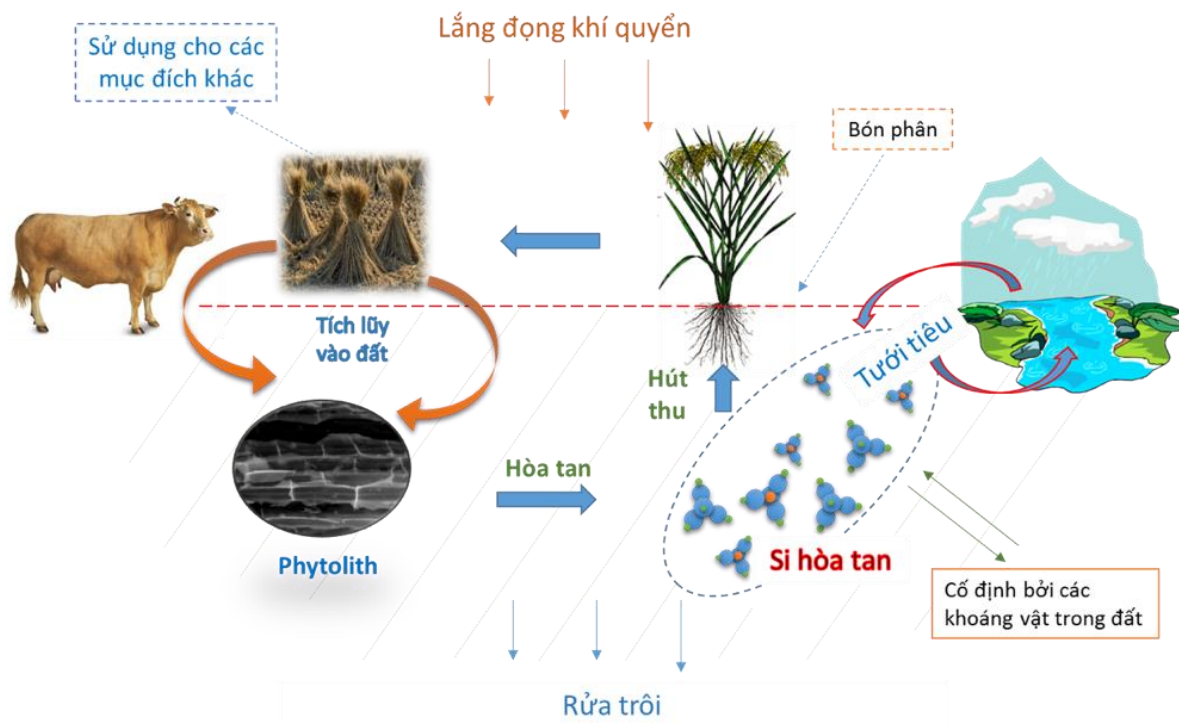


Hình 1.6: Một số vai trò của phytolith với đời sống thực vật.

1.2.4. Vòng tuần hoàn của phytolith trong tự nhiên

Sau khi thực vật chết, phytolith có thể hòa tan và tham gia vào chu trình Si (Nguyen và nnk, 2019) hoặc được bảo tồn trong đất và trầm tích (Gao và nnk, 2018). Quá trình hòa tan của phytolith trong đất một mặt cung cấp dinh dưỡng silic và một số nguyên tố khác cho cây trồng, mặt khác nó tác động đến chu trình tuần hoàn của các nguyên tố khác thông qua khả năng hấp phụ kim loại, hấp thụ và lưu trữ CO₂... Do vậy, số phận của phytolith trong đất ngày càng thu hút được sự quan tâm của cộng đồng khoa học. Cho đến nay, khoảng 260 loại phytolith đã được xác định trong đất hiện đại, trong đó 110 loại từ cỏ, 50 loại từ dương xỉ, cây thân gỗ và thực vật hạt kín khác, trong khi nguồn gốc thực vật của 100 loại còn lại vẫn đang được xác định (Wen và nnk, 2018). Tuy nhiên, tính bền vững của phytolith có thể phụ thuộc vào sự có mặt của nước, nhiệt độ, pH dung dịch đất và hoạt động của vi sinh vật (Fraysse và nnk, 2010), ngoài ra, các yếu tố khác như điều kiện oxy hóa khử cũng có thể ảnh hưởng đến sự hòa tan phytolith (Nguyen và nnk, 2014). Tốc độ hòa tan phytolith được xác định bằng thực nghiệm chỉ thấp hơn một chút so với tốc độ hòa tan của silic vô định hình. Thời gian phân hủy của phytolith là từ khoảng 6 tháng đến 3 năm (Fraysse và nnk,

2009). Mặc dù nhiều yếu tố tác động đến động học hòa tan của phytolith, không có nghiên cứu hệ thống nào được thực hiện để xác nhận ảnh hưởng của các đặc tính hóa học của đất đối với việc bảo tồn phytolith trên thực tế.



Hình 1.7: Sự chuyển hóa và tuần hoàn của phytolith trong hệ sinh thái lúa. (Nguyễn và nnk, 2016)

Trong các hệ sinh thái tự nhiên, quá trình phân hủy xác thực vật là con đường chính giải phóng phytolith vào tầng đất mặt. Các hệ sinh thái nhiệt đới và cận nhiệt đới nơi có tốc độ phân hủy chất hữu cơ cao hơn có tỷ lệ hoàn trả phytolith cao hơn so với hệ sinh thái ôn đới (Song và nnk, 2016). Ngoài ra, phytolith có thể được hoàn trả vào môi trường đất thông qua phân động vật, gió hoặc hỏa hoạn. Phytolith còn có thể lắng đọng ở các khu vực xa nơi chúng được hình thành nhờ sự phát tán của động vật, xói mòn đất, rửa trôi theo dòng chảy. Ở các hệ sinh thái có sự can thiệp của con người, ngoài các yếu tố tự nhiên, vòng tuần hoàn của phytolith chịu chi phối sâu sắc bởi các hoạt động canh tác như cày xới, bón phân, tưới tiêu, thu hoạch sinh khối, hoàn trả sinh khối bằng vùi lấp hoặc đốt (ví dụ tuần hoàn phytolith trong hệ sinh thái lúa, Hình 1.7)

Hoạt động nông nghiệp của con người tác động đáng kể vào chu trình tuần hoàn silic, đặc biệt trong các hệ sinh thái các cây nông nghiệp tích lũy cao silic như lúa, ngô, mía. Sau khi thu hoạch, phytolith chứa trong sinh khối phụ phẩm có thể quay trở lại đất thông qua vùi trực tiếp các phụ phẩm này hoặc bằng cách đốt và trả lại tro cho đất (Nguyen và nnk, 2016). Vai trò của việc quay vòng phytolith đối với đất thông qua việc để lại các tàn dư thu hoạch vào đất ngày càng được coi trọng, không chỉ đối với dinh dưỡng silic (Conley, 2002), mà còn đối với chu trình kali, phot pho (Nguyen và nnk, 2015), và để tăng cường tích lũy cacbon (Parr và Sullivan, 2005). Sự tích tụ phytolith xảy ra trong đất khi lượng bổ sung lớn lượng mất đi do hòa tan.

1.2.5. Hòa tan và phá hủy phytolith

Bản chất phytolith là chuỗi polyme các tứ diện SiO_4 liên kết nhau thông qua nhóm siloxane ($>\text{Si}-\text{O}-\text{Si}<$) và silanol ($>\text{Si}-\text{OH}$) (Nguyen và nnk, 2014). Trật tự sắp xếp và khoảng cách trong các liên kết $>\text{Si}-\text{O}-\text{Si}<$, $>\text{Si}-\text{OH}$ không đồng đều, dẫn đến sự không đồng nhất của cấu trúc của phytolith (Nguyen và nnk, 2014). Khi cấu trúc phytolith gặp nước, các nguyên tử oxy của phân tử nước tiếp cận và đẩy các electron âm điện của chúng về phía nguyên tử silic của các tứ diện SiO_4 , kết quả làm suy yếu liên kết của nguyên tử silic trung tâm và nguyên tử oxy xung quanh. Cùng lúc đó, phân tử nước trong môi trường gắn vào liên kết $\text{Si}-\text{O}^-$ vừa tạo ra để hình thành nhóm $\text{Si}-\text{OH}$. Quá trình này diễn ra liên tục đến khi phân tử H_4SiO_4 hình thành và giải phóng ra môi trường (Nguyen và nnk, 2014). Một số yếu tố của môi trường như pH, nồng độ của các loại ion khác nhau (bao gồm các cation: hóa trị I (K^+ và Na^+), hóa trị II (Ca^{2+} và Mg^{2+}), hóa trị III (Al^{3+}); các anion: vô cơ (Cl^- và SO_4^{2-}), hữu cơ (acetate, oxalate và citrate)) đã được báo cáo là có tác động làm giảm sự hòa tan của phytolith.

Mặc dù số phận của phytolith trong đất được biết đến là phụ thuộc vào nhiều yếu tố như cấu tạo nội tại của nó hoặc một số yếu tố môi trường như sự hiện diện của các cation và anion, các thành phần khác của môi trường như dòng CO₂ khí quyển, nhiệt độ môi trường chưa được nghiên cứu. Luận án này sẽ mô phỏng động học của phytolith dưới tác động điều kiện CO₂ và nhiệt độ môi trường.

1.3. MỘT SỐ ĐẶC ĐIỂM CỦA PHYTOLITH

1.3.1. Đặc điểm cấu trúc và hình thái của phytolith

Sau khi được hình thành trong thực vật, các phytolith có kích thước từ 10 đến 30 μm và đôi khi đường kính trên 1000 μm (Sommer và nnk, 2006). Tùy thuộc vào mức độ của lớp phủ cacbon, phytolith có thể trong suốt, hơi nâu hoặc thậm chí hoàn toàn mờ đục dưới ánh sáng truyền qua (Prychid và nnk, 2003). Chúng có tính đa hình cao với trọng lượng riêng từ 1,5 – 2,3 N/m^3 , và có cùng tính chất quang học theo mọi hướng với chiết suất dao động từ 1,41 đến 1,47 (Zurro và nnk, 2020). Tùy thuộc vào vị trí lắng đọng trong các loại tế bào và tuổi của cây, phytolith có hình dạng và kích thước đặc trưng của tế bào chủ (Bhat và nnk, 2018). Vị trí và cấu trúc lắng đọng của phytolith trong thực vật phụ thuộc vào họ thực vật, ví dụ, phytolith trong cỏ và cói hầu hết được tạo ra ngay bên dưới biểu bì ở dạng lớp, có độ dày khoảng 2,5 μm , tạo thành lớp kép Si–biểu bì (Hodson và nnk, 2018). Mặt khác, các phytolith trong cỏ và chuối thường hạn chế trong các tế bào vỏ bó mạch, và ở một số loài cói chỉ nằm trong các bó mạch (Prychid và nnk, 2003).

1.3.2. Phân bố của phytolith trong thực vật

Nhiều loài thực vật lắng đọng Si ở vị trí gian bào hoặc ngoại bào. Phytolith cũng được tìm thấy hình thành ở rễ, trên và giữa các gân lá, thân lá, và trong biểu bì của cụm hoa và đôi khi ở hạt (Zurro và nnk, 2020). Ở rễ, silic được lắng đọng trong nội bì, ở thân, lá và các lá bắc của cụm hoa, vị trí lắng đọng chính là ở biểu bì, và một lượng

nhỏ được lắng đọng trong hạt ở lông và các vị trí khác. Các nghiên cứu chủ yếu được thực hiện trên các loài cỏ và ngũ cốc, nhưng nói chung biểu bì trong lá là vị trí phổ biến nhất cho sự lắng đọng silic (Piperno, 2006). Có ba dạng lắng đọng silic chính trong thực vật: silic được lắng đọng vào thành tế bào; silic lắng đọng trong không bào; và silic lắng đọng trong khoảng gian bào (Hodson, 2016).

Các nghiên cứu hiện tại cho thấy phytolith chỉ giới hạn ở thực vật có mạch, đặc biệt tích lũy cao ở các họ dương xỉ, cỏ đuôi ngựa, và cây một lá mầm (đặc biệt là cỏ và cói). Thậm chí, một số loài họ cỏ đuôi ngựa siêu tích tụ Si và sử dụng chúng làm chất dinh dưỡng (Wang và nkk, 2019). Si có thể lắng đọng trong tế bào của mô biểu bì, mô mềm và các mạch dẫn, trong đó mô biểu bì là một trong các khu vực thường bị Si hóa hình thành phytolith (Sharma và nkk, 2019). Sự tích tụ Si trong thực vật giúp chúng phát triển trong điều kiện không thuận lợi do các tác nhân sinh học và phi sinh học gây ra như dư kim loại nặng, hạn hán, độ mặn cao và mầm bệnh (Ma và Yamaji, 2006).

Sự lắng đọng Si có thể được thực vật chủ động kiểm soát thông qua các cơ chế sinh lý và liên quan đến các tế bào cụ thể và có khả năng thụ động dẫn đến quá trình Si hóa nhiều loại tế bào và vùng mô thực vật khác nhau. Phytolith trong gỗ từ lâu đã được ghi nhận trong nghiên cứu giải phẫu gỗ (Collura và Neumann, 2017). Tuy nhiên, nhiều loài thực vật không tạo ra phytolith. Một yếu tố quan trọng để hiểu được quá trình sản xuất phytolith là các mô hình tích tụ Si rắn, cùng với vị trí của các căn cứng trong các mô và tế bào cụ thể của thực vật, khá giống nhau ở các loài thực vật trong cùng các đơn vị phân loại bất kể điều kiện môi trường sinh trưởng (Shakoor và nkk, 2014). Nghiên cứu về hình thái phytolith trong cỏ và thực vật hiện đại có thể được sử dụng để xác định các di tích thực vật trong hóa thạch (Esteban và nkk, 2017). Tuy nhiên, vai trò sinh lý của Si trong thực vật có mạch vẫn còn là một chủ đề còn bỏ ngỏ. Si có thể hoạt động như một yếu tố cần thiết hoặc một nguyên tố có lợi tùy thuộc vào loài. Vì vậy, phân tích phytolith có thể là một công cụ có giá trị trong việc nghiên cứu lịch sử thảm thực vật (Carnelli và nkk, 2004).

1.4. CHẤT HỮU CƠ VÀ CÁC KHOÁNG CHẤT TRONG PHYTOLITH

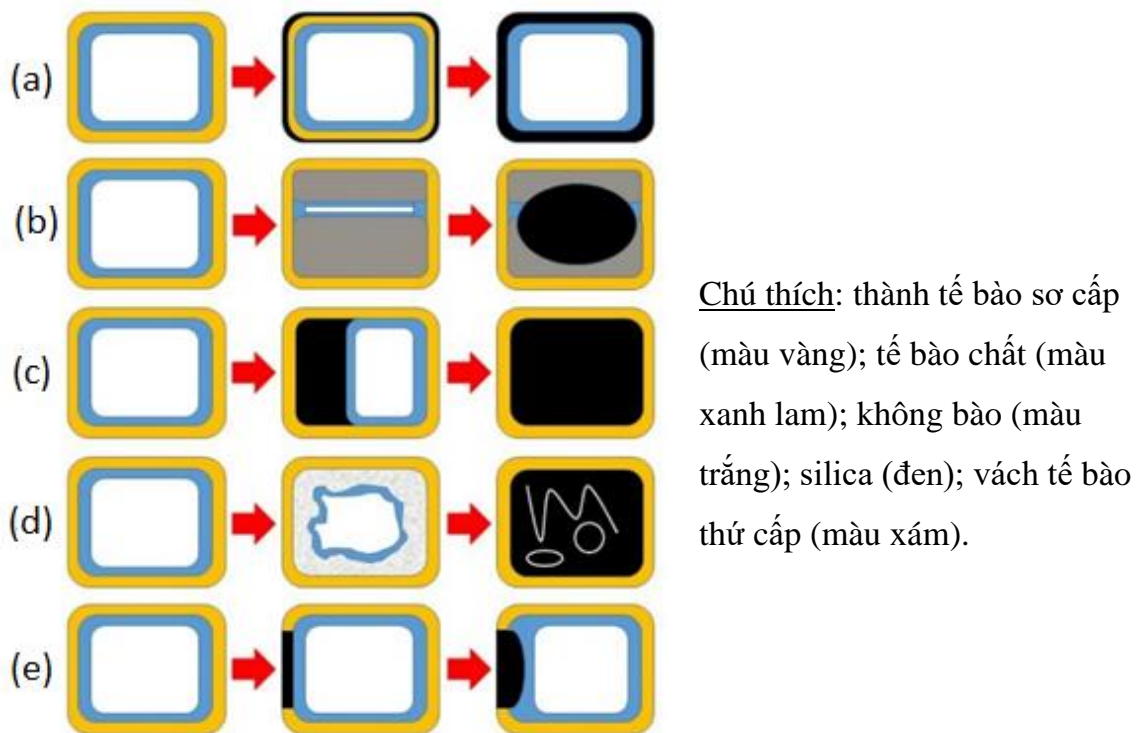
Các nguyên tố khác ngoài silic và oxy có thể xuất hiện trong quá trình hình thành phytolith. [Hart \(2001\)](#) đã phân tích phytolith từ *Actinotus helanthei* (Apiaceae) và *Triodia mitchelli* (Poaceae) và thấy sự hiện diện của 22 nguyên tố (gồm: bo, natri, magiê, nhôm, phốt pho, canxi, scandium, titan, vanadi, crom, mangan, sắt, niken, đồng, kẽm, gali, germani, selen, bari, neodimium, chì và thorium) trong phytolith. Kết quả của [Hart \(2001\)](#) cũng quan sát thấy rằng phytolith từ hai loài trên có các thành phần nguyên tố rất khác nhau mặc dù các cây phát triển trong cùng đất và môi trường. Thành phần nguyên tố của phytolith từ các loài khác nhau của họ Ericaceae là chủ đề nghiên cứu của [Buján \(2013\)](#). Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng phytolith khác nhau giữa các loại cây trồng trên đất ô nhiễm và đất không bị ô nhiễm.

Các công trình được trích dẫn ở trên gợi ý rằng thành phần nguyên tố của phytolith đa dạng và chúng có thể cung cấp thông tin cho biết loài thực vật nào đã có mặt hoặc loại đất mà cây sinh trưởng. Tuy nhiên, cơ chế / cách thức nào hình thành các nguyên tố này trong phytolith còn ít được nghiên cứu. Một số nghiên cứu gần đây có báo cáo về sự hiện diện của một số nguyên tố có hàm lượng lớn trong phytolith như Ca, Al, N, C, Cu, K.

1.4.1. Cơ chế cô lập chất hữu cơ

[Jones và Beavers \(1963\)](#) là những người đầu tiên đo cacbon trong phytolith phân lập từ đất mùn (Cisne soils), họ ước tính rằng có tới 0,86% cacbon trong phytolith và nhận xét “Thành phần phytolith có lẽ phản ánh tình trạng nguyên tố của tế bào chất trong thời kỳ Si hóa. Hàm lượng cacbon và nitơ trong phytolith được quan tâm vì nó cho thấy sự cô lập/nhốt giữ của các thành phần hữu cơ của tế bào”. Jones và Beavers cũng nhận ra rằng chất hữu cơ bên trong phytolith có thể được bảo vệ khỏi quá trình oxy hóa. Trong nhiều năm sau đó, các bài báo đã xuất hiện với các ước tính khác nhau về hàm lượng C trong phytolith. Cơ chế nào giúp nhốt giữ C trong phytolith, vẫn là câu hỏi gây tranh cãi trong cộng đồng khoa học. [Hodson \(2019\)](#) đã minh họa 5 cơ chế nhốt giữ chất hữu cơ trong phytolith ([Hình 1.8](#)). Trong đó, [hình 1.8a](#) mô tả quá trình thành tế bào sơ cấp bị Si hóa, nguyên sinh chất vẫn còn nguyên vẹn. [Hình 1.8b](#), quá

trình silic hóa bắt đầu từ thành tế bào thứ cấp phát triển đến gần như lấp đầy lòng tế bào và Si sau đó được lắng đọng trên thành tế bào thứ cấp. **Hình 1.8c** cho thấy Si lắng đọng trong không gian giữa thành tế bào sơ cấp và nguyên sinh chất, và cuối cùng chất này lấp đầy lòng tế bào. **Hình 1.8d** biểu diễn quá trình nguyên sinh chất bị phá vỡ, và Si sau đó được lắng đọng trong lòng tế bào, cuốn theo một số bào quan và màng. **Hình 1.8e** cho thấy Si đầu tiên lắng đọng trong một phần của thành tế bào sơ cấp, và sau đó nó sẽ phát triển vào lòng mạch.



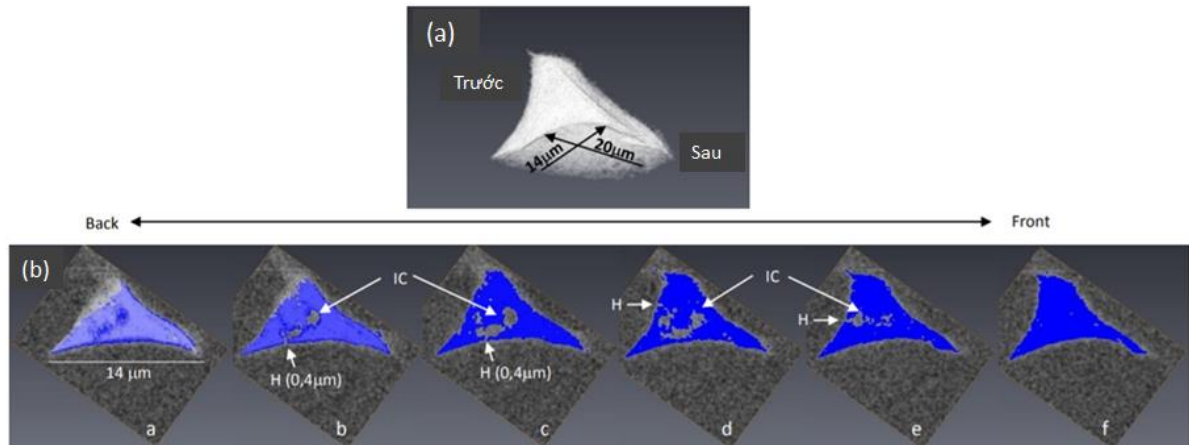
Hình 1.8: Sơ đồ thể hiện 5 con đường hình thành/phát triển của phytolith trong thực vật (tất cả đều bắt đầu từ trái sang phải). (Hodson, 2019)

Trong **hình 1.8a** chỉ có thành tế bào sơ cấp bị Si hóa, trong khi ở **hình 1.8b**, thành tế bào thứ cấp phát triển gần như lấp đầy lòng tế bào và Si sau đó được lắng đọng trong toàn bộ tế bào. Trong loại thứ ba (**Hình 1.8c**), Si được lắng đọng trong không gian giữa thành tế bào sơ cấp và nguyên sinh chất, và cuối cùng Si lấp đầy tế bào. Trong **hình 1.8d**, nguyên sinh chất bị phá vỡ và Si sau đó được lắng đọng trong tế bào, tạo ra ma trận gồm một số bào quan và màng sinh chất. Cuối cùng, trong **hình 1.8e**, Si

đầu tiên được lắng đọng trong một phần của thành tế bào sơ cấp, và sau đó nó sẽ phát triển vào lòng tế bào. Năm loại này không phải là duy nhất, và có thể có các loại khác. Ví dụ, trong một số trường hợp, cả thành tế bào sơ cấp (Hình 1.8a) và thứ cấp (Hình 1.8b) đều bị silic hóa, hoặc cũng có thể quá trình Si hóa bắt đầu trong thành sơ cấp như trong hình 1.8e, và tiếp tục vào không gian giữa thành và nguyên sinh chất như trong hình 1.8c.

Perry và nnk (1987) xác định được các tế bào lông của *Phalaris canariensis* bao gồm 40% Si và 60% chất hữu cơ. Trong những sợi lông này, thành tế bào hoàn toàn được silic hóa, và không có quá trình silic hóa trong lòng tế bào. Hodson và nnk (2008) đã sử dụng tro khô sau đó được phân hủy trong hydrogen peroxide sôi để tách phytolith từ các cơ quan khác nhau của lúa mì (*Triticum aestivum*). Cacbon trong các phytolith được phân lập có nồng độ dao động từ 0,07% trong hạt đến 1,72% trong phiến lá. Các tác giả đã so sánh kết quả của họ với các phân tích trước đó, tìm thấy sự thống nhất, mặc dù giá trị của chúng nhìn chung có phần cao hơn. Trong những năm gần đây, các nhà khoa học quan tâm đến ý tưởng rằng C bị cô lập trong phytolith có thể là một phương thức quan trọng để loại bỏ C khỏi khí quyển giúp tái cân bằng cacbon. Ví dụ, Parr và nnk (2010) đã nghiên cứu cacbon bị “nhốt giữ” trong phytolith của mười loài tre. Họ phát hiện ra rằng cacbon hữu cơ phytolith dao động từ 1,4% đến 4%, tùy thuộc vào loài. Sau đó, các tác giả tiếp tục tính toán tỷ lệ tích lũy và gợi ý rằng mức độ cố định cacbon trong các loài tre có thể giúp tăng cường loại bỏ CO₂ khỏi khí quyển.

Alexandre và nnk (2015) đã sử dụng kính hiển vi X-quang 3-D và NanoSIMS để khảo sát cấu trúc của các phytolith tế bào ngắn được phân lập từ lá lúa mì (*Triticum durum*) (Hình 1.7a-b). Họ quan sát thấy các khoảng hổng bên trong cấu trúc phytolith có thể ban đầu đã chứa chất hữu cơ, nhưng các tác giả cho rằng một phần chất hữu cơ này dễ bị oxy hóa trong quá trình tách chiết phytolith. Tuy nhiên, có một nhóm cacbon hữu cơ khác được phân bố khắp cấu trúc phytolith và được phytolith bảo vệ. Nhóm này có tỷ lệ nitơ/cacbon là 0,27, điều này cho thấy sự hiện diện của các axit amin. Nguyen và nnk (2015) cũng mô tả cấu trúc phytolith từ lá lúa (*Oryza Sativa*) với nhiều lỗ rỗng chứa phần chất hữu cơ bên trong. Rõ ràng, các nghiên cứu này là các minh chứng cho vai trò “nhốt giữ/bảo quản” chất hữu cơ của phtolith.



Hình 1.9: Ảnh 3-D phytolith phân lập từ lá *Triticum durum* và lá *Oryza Sativa*. (a) hình phytolith lá *Triticum durum* tái tạo 3D. (b) hình các lớp 2D từ sau ra trước của phytolith lá *Triticum durum* cho thấy khoang bên trong (IC) và kết nối của nó với các bề mặt tạo thành lỗ (H). (Alexandre và nnk, 2015)

Có rất ít nghiên cứu về sự đóng góp cacbon từ đất vào tổng lượng cacbon của thực vật, nhưng Ford và nnk (2006) ước tính rằng cây con *Pinus taeda* thấp hơn 1%, và một lượng cacbon lớn hơn nhiều đến từ quá trình quang hợp trong chồi. Tuy nhiên, rõ ràng là thực vật có thể hấp thụ các hợp chất hữu cơ như hợp chất amoni bậc bốn từ đất (Warren, 2013). Điều gì sẽ xảy ra với các hợp chất hữu cơ khi chúng được rễ hấp thụ là không chắc chắn, nhưng có lẽ phần lớn chúng sẽ được chuyển hóa và một số sẽ được kết hợp vào các mô rễ. Một phần cacbon được vận chuyển đến các mô chồi (Ford và nnk, 2006), và điều này thường xảy ra trong xylem vì trong hầu hết các điều kiện, phloem vận chuyển các chất hòa tan từ chồi về phía rễ. Nồng độ các chất hòa tan hữu cơ trong xylem thường thấp và thường không phát hiện được đường. Nồng độ axit amin trong nhựa cây xylem của *Lupinus angustifolius* được báo cáo là 20 mM, nhưng chỉ 2 mM trong nhựa cây của *Nicotiana glauca* (Jones và nnk, 2013). Nồng độ có thể thấp, nhưng khối lượng vận chuyển là đáng kể, và do đó, tổng lượng cacbon được vận chuyển từ rễ theo cách này có thể là đáng kể. Vì vậy, có thể kết luận rằng một lượng nhỏ cacbon từ đất sẽ được vận chuyển đến chồi và một phần trong số này có khả năng được kết hợp vào thành phần hữu cơ của phytolith ở chồi. Nhưng liệu cacbon có nguồn gốc từ sự hấp thụ của đất được cô lập trong phytolith chiếm phần nhiều hơn là

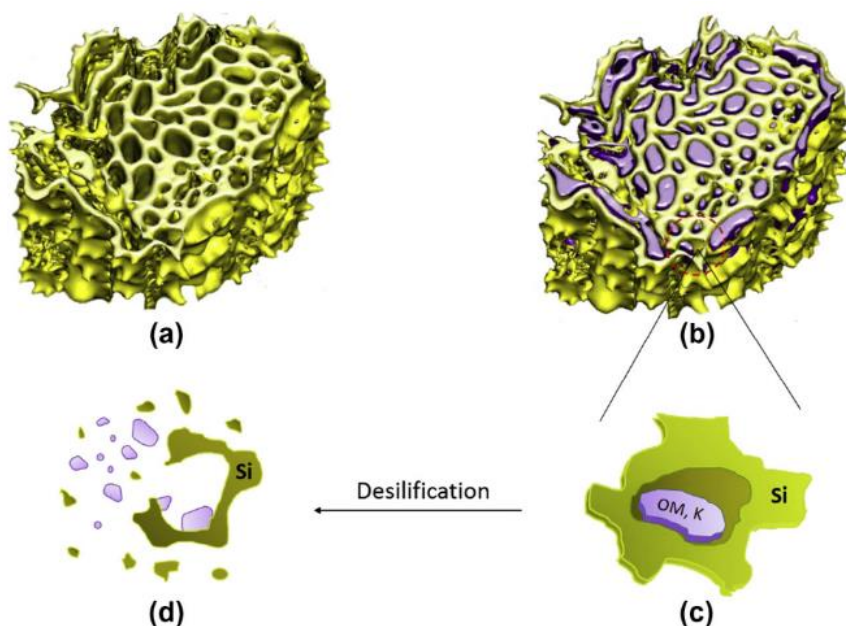
trong các phần không được silic hóa của chồi hay không? Có lẽ đáng kể, Casey và nnk (2004) không phát hiện thấy phức hợp organosilicat trong nhựa mạch gỗ của cây lúa mì bằng quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân (nuclear magnetic resonance spectroscopy). Nếu những phức hợp như vậy đã được phát hiện thì sẽ có một cơ chế khả thi để tập trung carbon từ rễ vào các phytolith ở chồi. Hiện tại, rất khó để có thể xác định được liệu cacbon có nguồn gốc từ đất tham gia trực tiếp vào quá trình hình thành phytolith.

1.4.2. Cơ chế cô lập kali và các nguyên tố vô cơ khác

Kali

Các nghiên cứu về kali trong phytolith gần như không có. Nghiên cứu của Nguyen và nnk (2015) về động học giải phóng của K-phytolith trong lúa và nghiên cứu Tran và nnk (2018) về đặc tính của K-phytolith trong guột là 2 nghiên cứu tiên phong về K-phytolith. Kali được cây hấp thụ từ đất và chuyển đến các bộ phận khác nhau của cây lúa, ví dụ như thân và lá, để cung cấp môi trường ion thích hợp cho các quá trình trao đổi chất trong tế bào, và như vậy, nó có chức năng điều hòa các quá trình khác nhau bao gồm cả sự tăng trưởng. Trong quá trình sinh trưởng của cây lúa, sự kết tủa của silic để tạo thành phytolith có thể dẫn đến sự tắc nghẽn của nhựa cây vận chuyển có chứa các phân tử hữu cơ và chất hòa tan trong các tế bào silic. Trong nghiên cứu của Nguyen và nnk (2015) đã dựng lại hình ảnh 3D phytolith rơm rạ thông qua kỹ thuật chụp μ CT, kết quả cho thấy các khoảng hổng bên trong phytolith (Hình 1.9a) và những khoảng hổng này chứa chất hữu cơ (Hình 1.9b). Kali là một trong những ion chiếm ưu thế nhất trong nhựa cây, cho thấy rằng nó cũng có thể bị mắc kẹt bên trong các "khoảng hổng đóng" này. Các khoảng hổng này cũng có thể tồn tại dưới dạng các vi mao quản không nhìn thấy trong hình 1.9, và cũng là nơi một số hợp chất hữu cơ và kali bị nhốt giữ. Phytolith thu từ rơm rạ bằng phương pháp tro hóa khô hàm lượng kali có thể ~10% (Nguyen và nnk., 2015). Thực vật hoang dã như guột, hàm lượng kali trong phytolith tro hóa cũng ~3,3% bao gồm cả dạng K-phytolith (Tran và nnk., 2018). Các nghiên cứu này cũng chỉ ra sự hòa tan/giải phóng K-phytolith phụ

thuộc và thời gian và bản chất của các phytolith. Tuy nhiên, các yếu tố lý – hóa học khác của môi trường như nhiệt độ, hàm lượng CO₂ chưa được quan tâm nghiên cứu.



Hình 1.10: Hình ảnh 3D μ CT phytolith rom rạ (a); và các phần chất bị nhốt giữ trong phytolith (b); ví dụ về một tế bào Si với các chất bị nhốt giữ (c); và tế bào bị phá hủy (d). Phytolith biểu thị bằng màu vàng và các chất bị mắc kẹt/giữ bên trong phytolith có màu tím. (Nguyen và nnk, 2015)

Canxi

Canxi đã được phát hiện trong phytolith chiết xuất từ nhiều loài khác nhau (Frayse và nnk, 2006). Nguyên tố này rất phổ biến và liên quan đến sự lắng đọng silic trong thành tế bào. Mặc dù là một nguyên tố thiết yếu, nhưng canxi lại độc đối với tế bào chất ngay cả ở nồng độ vừa phải và do đó nó có xu hướng tích tụ trong thành, hoặc bị kết tủa dưới dạng canxi oxalat. Trong một số trường hợp, silic và canxi được lắng đọng trong các cấu trúc có tổ chức phức tạp. Hệ thống nổi tiếng nhất là sự xuất hiện u lõi của cây tầm ma (*Urtica dioica*). Thành tế bào của phần đáy và phần dưới của phần nổi lên bị vôi hóa, trong khi phần trên bị silic hóa (Hughes và nnk, 1988). Các tế bào nang của họ *Ficus elastica* (Moraceae) có một khu vực gồm cả hai nguyên tố này có mặt (Gal và nnk, 2012), và tìm thấy bốn pha khoáng: pha silic gần như tinh khiết; pha silic giàu magiê; pha canxi cacbonat vô định hình ổn định; và một pha canxi cacbonat

kém ổn định hơn. Do kích thước của nó nên canxi không có khả năng thay thế các khoáng chất silic vô định hình, nhưng nó có thể bị “nhốt giữ” trong cấu trúc của phytolith. Tuy nhiên, nghiên cứu về đặc tính của dạng canxi trong cấu trúc phytolith còn chưa có.

Nhôm

Từ lâu, người ta đã biết rằng nhôm và silic thường được kết hợp trong phytolith. Tuy nhiên, sự tích tụ rất nhiều nhôm và silic dường như đối kháng lẫn nhau, và các cây tích lũy nhôm (ví dụ như chè) hấp thụ ít silic, trong khi các loài tích tụ silic cao (ví dụ: lúa) tiêu thụ ít nhôm (Hodson và Evans, 2020). Cuộc khảo sát lớn nhất về nhôm trong phytolith được thực hiện bởi Carnelli và nnk (2001) tập trung điều tra 20 loài trong họ Gramineae, Cyperaceae, Ericaceae và Coniferae. Phytolith từ Ericaceae và Coniferae có hàm lượng nhôm cao hơn nhiều so với những loài thuộc họ Gramineae và Cyperaceae. Sự hấp thụ nhôm của thực vật phụ thuộc vào pH và hàm lượng nhôm dễ tiêu trong đất. Ở đất chua, nhôm bị hút thu cao hơn nhiều so với đất trung tính hoặc kiềm. Hodson và Sangster (2002) đã điều tra sự phân bố của silic và nhôm trong lá của cây thông trắng (*Pinus strobus*) được thu thập từ hai địa điểm ở Ontario, Canada. Trong các mẫu lấy từ Muskoka (pH 4,2), các mô cây ở đầu kim cho thấy sự lắng đọng của nhôm với silic, nhưng trường hợp này ít hơn nhiều ở những cây kim được lấy ở Toronto (pH 6,7). Điều này cho thấy rằng sự lắng đọng của nhôm và silic trong phytolith ở thực vật không chỉ liên quan đến việc liệu loài đó có phải là cây gỗ hay không mà pH của đất cũng rất quan trọng. Không giống như hầu hết các nguyên tố khác, nhôm có khả năng thay thế silic trong cấu trúc silic vô định hình của phytolith. Từ lâu, người ta đã nghĩ rằng sự hiện diện của nhôm với phytolith có tác dụng làm giảm khả năng hòa tan của chúng, nhưng nghiên cứu gần đây của Fraysse và nnk (2009) cho rằng nguyên tố nhôm không có ảnh hưởng rõ rệt đến độ hòa tan của phytolith.

Nitơ

Jones và Beavers (1963) có lẽ là những người đầu tiên xác định nitơ trong phytolith, sau đó đã có một số phân tích vi mô tiếp theo chứng minh sự hiện diện của nitơ trong phytolith (Alexandre và nnk, 2015). Hodson và nnk (2008) người đã phát hiện ra rằng nitơ thay đổi từ 0,01% trong quả nho đến 0,06% trong phytolith ở chùm

hoa của lúa mì. Sự hiện diện của nitơ, ngay cả ở nồng độ thấp, trong phytolith cho thấy rằng protein, axit amin và thậm chí có thể là axit nucleic bị khóa trong chất nền silic. Các nỗ lực để phân lập DNA và các hợp chất nitơ khác từ phytolith đã được thực hiện bởi [Elbaum và nnk \(2009\)](#). Tuy nhiên, các kết quả thu được không thực sự thuyết phục.

Chì

Do những nguy cơ nghiêm trọng đối với sức khỏe con người, chì trong thực phẩm đã được nghiên cứu nhiều gần đây và một trong số những nguồn thực phẩm có nguy cơ phơi nhiễm cao là gạo. Có nhiều nghiên cứu đã báo cáo về các cơ chế hút thu, vận chuyển, tích lũy và tác động độc hại của nó, đặc biệt gần đây có nghiên cứu của [Nguyen và nnk \(2019\)](#) về vai trò của phytolith trong nhốt giữ chì và khả năng chì bị trả lại đất ruộng trong quá trình vùi lấp hoặc đốt rơm rạ. Theo nghiên cứu này, hàm lượng chì trong rơm rạ lên đến 118 mg kg^{-1} và lượng chì này có thể bị tuần hoàn như một nguồn ô nhiễm chì mới cho đất trồng. Số phận của chì trong rơm rạ có thể liên quan trực tiếp đến hoạt động đốt rơm rạ sau thu hoạch tại đồng ruộng. Các thí nghiệm hòa tan phytolith cho thấy sự đồng giải phóng chì và các thành phần hữu cơ khác. Chì bị giữ trong cấu trúc phytolith cũng được quan sát trong các mảnh phytolith tàn dư trong đất. Tuy nhiên, “bê” chì này có trữ lượng thấp với khoảng $7,8 - 34 \text{ kg ha}^{-1}$, tương đương với các nguồn chì đất khác.

Đồng

Thuốc diệt nấm có chứa đồng đã được sử dụng rộng rãi ở nhiều vùng nông nghiệp, đặc biệt là ở các vùng trồng cây có múi. Trong nghiên cứu của [Tran và nnk \(2019\)](#) tiến hành ở các vùng trồng cam ở miền Bắc Việt Nam, nơi mà việc sử dụng thuốc diệt nấm và các chất phụ gia giàu đồng khác ngày càng nhiều trong những thập kỷ gần đây, cho thấy cỏ phủ bề mặt đất trồng đã hút thu và bao bọc đồng trong phytolith của chúng, hàm lượng đồng được phát hiện từ 1,7 đến $4,9 \text{ mg g}^{-1}$. Nguồn đồng trong cỏ này có thể quay trở lại đất hoặc di chuyển trong chuỗi thức ăn và là nguồn gây ngộ độc cho con người. Mối tương quan thuận giữa hàm lượng phytolith trong đất và đồng trong phytolith đất cũng đã được quan sát thấy trong nghiên cứu,

cho thấy vai trò của phytolith như một chất tăng cường sự tích tụ đồng trong đất. Mặc dù thực tế là hàm lượng đồng trong phytolith đất nhỏ hơn ~10 lần so với tổng hàm lượng đồng, việc nghiên cứu nguồn đồng này vẫn rất quan trọng, do tính luân chuyển cao và sự linh động của nó.

1.5. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP THÔNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH PHYTOLITH

Nhờ có sự phát triển của khoa học kỹ thuật, các kỹ thuật phân tích phytolith ngày càng hiện đại và chính xác, nhờ đó đặc tính và số phận của phytolith ngày càng sáng tỏ. Nội dung mục 1.5 sẽ cung cấp một số phương pháp phân tách phytolith từ sinh khối thực vật và phân tích các đặc tính hình thái, cấu trúc, thành phần hóa học và đặc tính bề mặt phytolith.

1.5.1. Kỹ thuật phân tách phytolith từ sinh khối

Hiện nay, có hai phương pháp phổ biến được sử dụng để phân tách phytolith từ sinh khối thực vật, đó là phương pháp tro hóa khô (nhiệt phân) và tro hóa ướt (sử dụng các loại hóa chất có tính oxy hóa mạnh). Mỗi phương pháp có ưu điểm và nhược điểm riêng, tùy thuộc vào mục tiêu nghiên cứu để lựa chọn phương pháp phù hợp. Tro hóa khô là phương pháp được dùng để tách phytolith khỏi chất hữu cơ bao quanh chúng. Kỹ thuật này đã phát triển từ thử nghiệm của [Mohr \(1861\)](#) về việc lấy lại phytolith từ tro tàn còn sót lại của vật liệu thực vật bị cháy. Các nhà nghiên cứu sau đó đã xem xét một loạt các kỹ thuật tro hóa khô, tuy nhiên, các quy trình cơ bản để tro hóa khô bao gồm xử lý trước và / hoặc sau xử lý mẫu bằng cách rửa bằng nước cất và / hoặc axit clohydric (HCl); các sản phẩm bổ sung cũng đã được sử dụng như hydrogen peroxide (H₂O₂). Mẫu được đặt trong chén nung, trong lò nung và nung ở nhiệt độ mong muốn. Nhiệt độ đốt thường được duy trì ở khoảng từ 500 đến 1000°C. Khái niệm tro hóa ướt được đưa ra vào đầu thế kỷ này bởi [Zimmerman \(1901\)](#), mặc dù phương pháp này không được công nhận rộng rãi cho đến cuối những năm 1950, nó đang trở nên ngày càng phổ biến từ sau công trình của [Jones & Milne \(1963\)](#) và [Rovner \(1972\)](#). Tro hóa ướt cũng yêu cầu các bước xử lý trước và / hoặc sau như tro hóa khô, tuy nhiên giai đoạn thiêu hủy được thay thế bằng việc sử dụng quá trình phân hủy axit.

Trong bốn thập kỷ qua, đã có các cuộc tranh luận liên tục về những ưu điểm và nhược điểm của hai kỹ thuật này. Ví dụ, nếu nhiệt độ nung không vượt quá 500°C, những thay đổi hình thái phytolith không xảy ra. Ngược lại với cuộc tranh luận về tro hóa khô, một số nhà nghiên cứu đã nhận thấy những khó khăn trong việc áp dụng kỹ thuật tro hóa ướt, đặc biệt, trong việc sử dụng dung dịch Schulze (sự kết hợp của axit nitric (HNO₃) và kali clorat (KClO₃) hoặc natri clorat (NaClO₃). Các tranh luận liên quan đến quá trình tro hóa ướt phytolith chủ yếu xoay quanh tỷ lệ bị oxy hóa khác nhau của phytolith, xenlulô, các mô thực vật khác và sự mất đi rõ ràng của lượng phytolith. Rosen (1999) đã phát hiện ra rằng tro khô tạo ra nhiều phytolith hơn khoảng 20% so với tro ướt. Việc sử dụng các hóa chất độc hại trong quá trình tro hóa ướt cũng không được nhiều nhà nghiên cứu ủng hộ. Ứng dụng của chúng sẽ khác nhau tùy thuộc nghiên cứu và lựa chọn cá nhân của nhà phân tích. Ví dụ: tro khô có thể được áp dụng nhiều hơn nghiên cứu các dạng phytolith liên quan đến quá trình đốt / cháy.

Bảng 1.2: Mô tả quy trình phân tách phytolith từ sinh khối thực vật theo hai phương pháp tro hóa khô và tro hóa ướt.

Tro hóa khô Sử dụng nước cất, 10% HCl và 15% H ₂ O ₂ để rửa mẫu.	Tro hóa ướt Sử dụng dung dịch Schulze, tức là axit nitric (HNO ₃) và kali clorat (KClO ₃). Rửa mẫu bằng nước cất.
(1) Rửa sinh khối thực vật khô trong nước cất và chuyển sang chén nung; (2) Nung mẫu đến 500°C trong 6 giờ sau đó để nguội; (3) Mẫu tiếp tục được xử lý với 10 mL HCl 10% ở nhiệt độ 70°C trong bồn cách thủy; (4) Gạn mẫu (hoặc ly tâm) để tách pha rắn và rửa lại vài lần với nước cất; (5) Sau đó tiếp tục xử lý mẫu với 10 mL	(1) Rửa sinh khối thực vật khô trong nước cất và chuyển vào bình thủy tinh; (2) Thêm 10 mL HNO ₃ và một ít KClO ₃ ; (3) Khuấy mẫu liên tục ở nhiệt độ sôi đến khi dung dịch thay đổi từ màu nâu hoặc màu cam ban đầu sang màu vàng, sau đó chuyển sang ống ly tâm; (4) Gạn mẫu (hoặc ly tâm) để tách pha rắn và rửa lại vài lần với nước cất;

<p>H₂O₂ 15% trong bồn hấp cách thủy ở nhiệt độ 70°C cho đến khi không còn phản ứng;</p> <p>(6) Thực hiện quy trình ly tâm, gạn, rửa mẫu và tách lọc pha rắn như ở bước (4);</p> <p>(7) Sấy khô mẫu hoặc dùng đông khô chân không để làm khô mẫu.</p>	<p>(5) Sấy khô mẫu hoặc dùng đông khô chân không để làm khô mẫu.</p>
--	--

1.5.2. Kỹ thuật phân tích các đặc tính của phytolith

Phân tích hình thái phytolith:

Phương pháp phân tích chụp cắt lớp siêu hiển vi tia X (μ CT) được xem là kỹ thuật hiện đại nhất để nghiên cứu cấu trúc phytolith mà không cần phá hủy / biến đổi mẫu thực vật. Các mẫu thực vật được chụp một loạt hình ảnh X-quang phẳng 2D với kích thước pixel nhỏ tới 100 nanomet và lớn nhất tới 200 mm. Sau đó, dữ liệu chụp cắt lớp sẽ được tái tạo hình ảnh 3D với công cụ đồ họa thực hiện trên siêu máy tính. μ CT có nguyên tắc hoạt động tương tự như chụp CT bệnh viện hoặc hình ảnh quét CAT nhưng ở quy mô nhỏ với độ phân giải tăng lên rất nhiều. Hệ thống μ CT 3D không những giúp quan sát xuyên qua cấu trúc vật thể (giống với hệ thống tia X 2D) mà nó còn cung cấp hình ảnh bên trong cấu trúc và tiết lộ các đặc điểm bên trong của phytolith như thông tin thể tích về cấu trúc vi mô. Nguyên lý định danh các thành phần trong cấu trúc phytolith là dựa trên mật độ nguyên tử.

Ngoài dùng phương pháp chụp cắt lớp để phân tích, mô tả hình thái phytolith, phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM cũng được sử dụng phổ biến, do nó ít tốn kém và dễ tiếp cận. SEM cũng là phương pháp chuẩn đoán hình ảnh ít gây phá hủy mẫu, nguyên lý của phương pháp là sử dụng một chùm điện tử hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật. Vì vậy, kết quả thu được từ phương pháp này không phản ánh cấu trúc nội tại của phytolith mà thường chỉ là các phản ánh bề mặt.

Ngoài ra, phương pháp cổ điển như sử dụng kính hiển vi quang học vẫn hữu dụng trong một số nghiên cứu phytolith. Thông tin về kích thước, hình thái có thể dễ

dàng thu được từ những quan sát trên kính hiển vi quang học thông thường. Tóm lại, trong nghiên cứu hình thái phytolith, có thể linh hoạt để áp dụng các phương pháp, từ hiện đại đến cổ điển, để phù hợp với điều kiện hoàn cảnh và đạt được hiệu quả tối ưu.

Phân tích cấu trúc:

Nhiều xạ đồ tia X (XRD) là phương pháp hiệu quả cao để có thông tin về cấu trúc phytolith. Cấu trúc phytolith thường không cho thấy các phản xạ đặc trưng trong kết quả, do bản chất vô định hình của chúng, Tuy nhiên, các phytolith phân tách bằng phương pháp tro hóa khô ở nhiệt độ cao ($> 700^{\circ}\text{C}$) có thể cho thấy tín hiệu các khoáng vật silica có độ trật tự cao, ví dụ như cristobalite hay tridymite trong kết quả XRD.

Phân tích thành phần hóa học

Thành phần hóa học các mẫu thực vật chứa phytolith được xác định theo nhiều phương pháp khác nhau (tùy thuộc điều kiện và đặc điểm mẫu). Một số phương pháp thông dụng có thể được kể đến là công cụ EDS và phân hủy mẫu trong dung dịch cường thủy và xác định trên máy ICP-OES/MS và quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Các liên kết hóa học được phân tích bằng các phương pháp XPS, phổ hồng ngoại FTIR hay phổ Raman. Tuy nhiên, các phương pháp này chỉ phù hợp với các nguyên tố có hàm lượng lớn. Trong khi đó, phương pháp này không hiệu quả / nhạy với các nguyên tố có hàm lượng thấp hoặc nguyên tố vết.

Phân tích điện tích bề mặt

Điện tích bề mặt liên quan đến thành phần và đặc điểm hóa học bề mặt của phytolith, đồng thời nó quyết định khả năng tham gia vào các phản ứng, quá trình hóa học của phytolith với các yếu tố môi trường. Điện tích bề mặt có thể được định lượng thông qua các thiết bị phân tích điện tích hạt (particle charge detector) hoặc thiết bị phân tích thế zeta (ζ) (ZetaSizer).

Nội dung tổng quan đã khái quát được lịch sử nghiên cứu phytolith và vòng tuần hoàn của phytolith trong tự nhiên. Đồng thời, tổng quan đã trình bày được một số đặc điểm của phytolith trong thực vật. Đặc biệt, luận án đã tổng quan được cơ chế cô lập chất hữu cơ và kali trong phytolith. Qua đó thấy được rằng các nghiên cứu về đặc tính và tiềm năng của K-phytolith còn hầu như chưa được quan tâm. Do đó, luận án hướng đến mục đích bổ sung những vấn đề còn trống thông qua nghiên cứu đặc điểm K-phytolith cũng như các yếu tố tác động đến chuyển hóa của K-phytolith, từ đó đánh giá tiềm năng tận dụng nguồn kali này.

CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

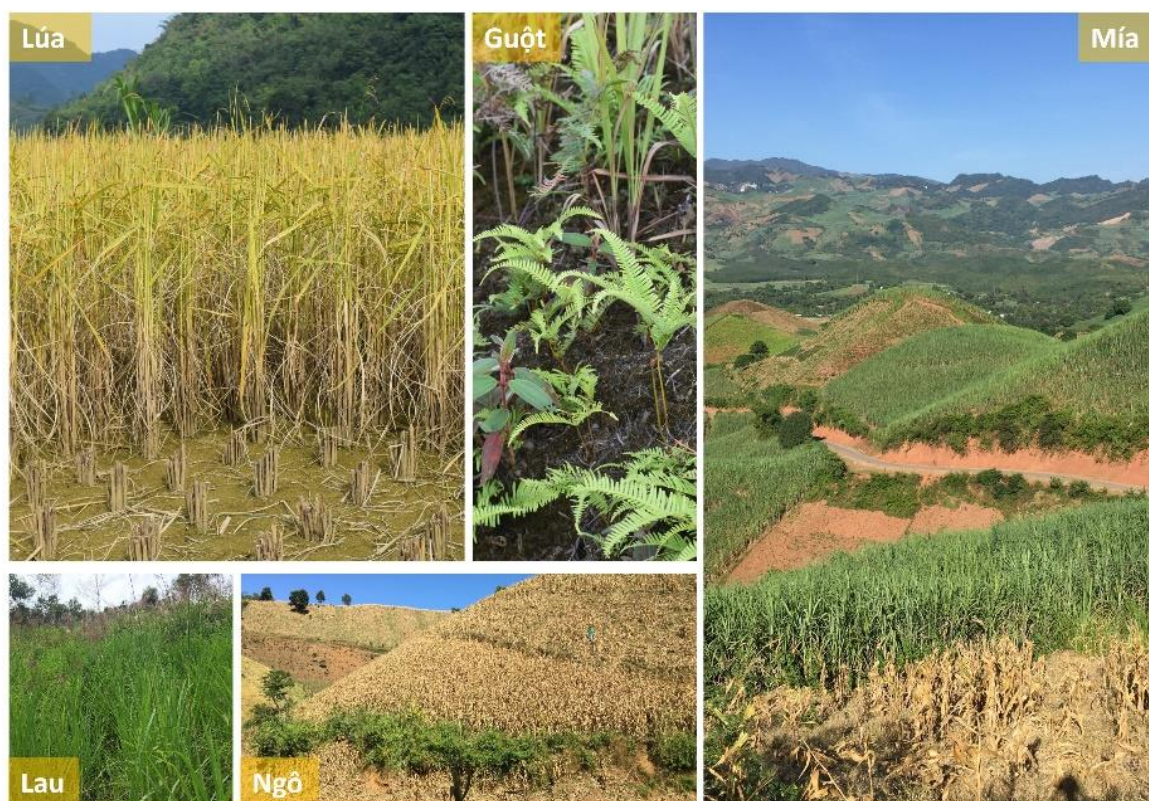
Mẫu thực vật:

Theo các nghiên cứu của Takahashi và các cộng sự trong giai đoạn từ 1976 – 1981 trên 500 loài từ thực vật bậc thấp như rêu đến thực vật bậc có hoa. Cây tích lũy Si có thể được phân biệt với cây không tích lũy bằng hai tiêu chí dựa trên hàm lượng silic và tỷ lệ silic / canxi (Ma & Takahashi, 2002). Hàm lượng silic 0,5% trọng lượng khô được sử dụng làm giá trị tới hạn. Vì thực vật tích lũy silic có xu hướng có nồng độ canxi thấp nên tỷ lệ silic / canxi được sử dụng làm tiêu chí thứ hai. Cây có hàm lượng silic cao hơn 1,0% và tỷ lệ silic / canxi và 1,0 được định nghĩa là thực vật tích lũy silic. Ngược lại, thực vật có hàm lượng silic thấp hơn 0,5% và tỷ lệ silic / canxi thấp hơn 0,5 được xác định là thực vật không tích lũy silic. Theo các tiêu chí này nhóm cây tích lũy silic lớn gồm thực vật một lá mầm, dương xỉ và rêu (Ma & Takahashi, 2002).

Do đó, luận án lựa chọn các loài thực vật tích lũy silic như lúa (*Oryza sativa*), mía (*Saccharum officinarum*), ngô (*Zea mays*), lau (*Arundo donax*), guột (*Dicranopteris linearis*) và dương xỉ (*Nephrolepis cordifolia*) (Hình 2.1) làm đối tượng nghiên cứu. Các loài thực vật này thuộc 2 nhóm chính: (1) nhóm cây nông nghiệp (lúa, mía và ngô) có khối lượng phụ phẩm sau thu hoạch lớn và vẫn luôn gây những vấn đề môi trường trong xử lý và sử dụng; (2) nhóm cây dại (lau, guột và dương xỉ) phổ biến ở các vùng sâu vùng xa phát triển trên đất trống đồi trọc nghèo dinh dưỡng, nhằm đánh giá tiềm năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực cải tạo đất.

Các mẫu thực vật được thu thập tại khu vực vùng núi phía Bắc Việt Nam nơi có nền thổ nhưỡng khác nhau. Mỗi vị trí lấy mẫu, mẫu được lấy hỗn hợp từ 3 điểm khác nhau trong cùng khu vực. Mẫu lau, mẫu lúa và mẫu guột được cắt toàn bộ phần sinh khối cách mặt đất 10 cm, mẫu mía và mẫu ngô chỉ được thu thập phần lá, do đây là các phần tập trung chủ yếu phytolith (Parr & Sullivan, 2005). Mẫu được rửa sạch bụi đất bằng nước máy, sau đó rửa lại với nước cất hai lần và sấy khô đến khối lượng không

đổi trước khi được nghiền nhỏ đồng nhất đến kích thước < 1 mm; sau đó, mẫu được bảo quản trong hộp plastic, điều kiện phòng thí nghiệm. Mẫu thực vật sau đó được phân tích hàm lượng silic sử dụng phương pháp phá hủy mẫu bằng chất oxi hóa mạnh kết hợp vi sóng, nhằm cung cấp thông tin cơ sở về hàm lượng tích lũy của phytolith và qua đó đánh giá sơ bộ khả năng nhốt giữ các nguyên tố dinh dưỡng.



Hình 2.1: Một số địa điểm lấy mẫu.

Mẫu (tro) phytolith:

Một trong các mục tiêu nghiên cứu chính của luận án là đánh giá đặc tính hòa tan/giải phóng silic và kali cùng các nguyên tố dinh dưỡng khác từ cấu trúc phytolith dưới tác động của các yếu tố lý hóa khác nhau. Do đó, mẫu phytolith dùng trong nghiên cứu cần được phân tách ra khỏi sinh khối. Hiện nay có hai phương pháp phổ biến được sử dụng là phương pháp tro hóa khô (nhiệt phân) và tro hóa ướt (sử dụng các loại hóa chất để oxy hóa), mỗi phương pháp có ưu điểm và nhược điểm riêng. Nếu như tro hóa khô làm thay đổi một số tính chất vật lý của phytolith như chỉ số khúc xạ, thì tro hóa ướt làm hao hụt khoảng 20% lượng phytolith thu được sau xử lý so với

phương pháp tro hóa khô (Piperno, 1988). Tro hóa khô dựa trên cơ sở thu hồi phytolith từ tro tàn của thực vật bị cháy, phương pháp này cũng có nhiều điểm tương đồng với biện pháp xử lý các phụ phẩm nông nghiệp hoặc các cây đại trong quá trình canh tác trồng trọt. Vì vậy, luận án sử dụng phytolith được tách từ mẫu thực vật thu thập theo phương pháp tro hóa khô (Parr và nnk, 2001). Mẫu thực vật sau khi xử lý sơ bộ theo quy trình trình bày ở mục 2.1.1 được nung trong bát sứ ở các nhiệt độ khác nhau: 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900°C trong 1 giờ bằng lò nung Controller B170 (hãng Nabertherm – CHLB Đức). Sản phẩm sau nung được nghiền nhỏ bằng cối mã nhõ, rây qua rây 0,25 mm, sau đó rửa 3 lần với nước cất, sấy khô tại 70°C trước khi tiến hành các thí nghiệm chuyên sâu.

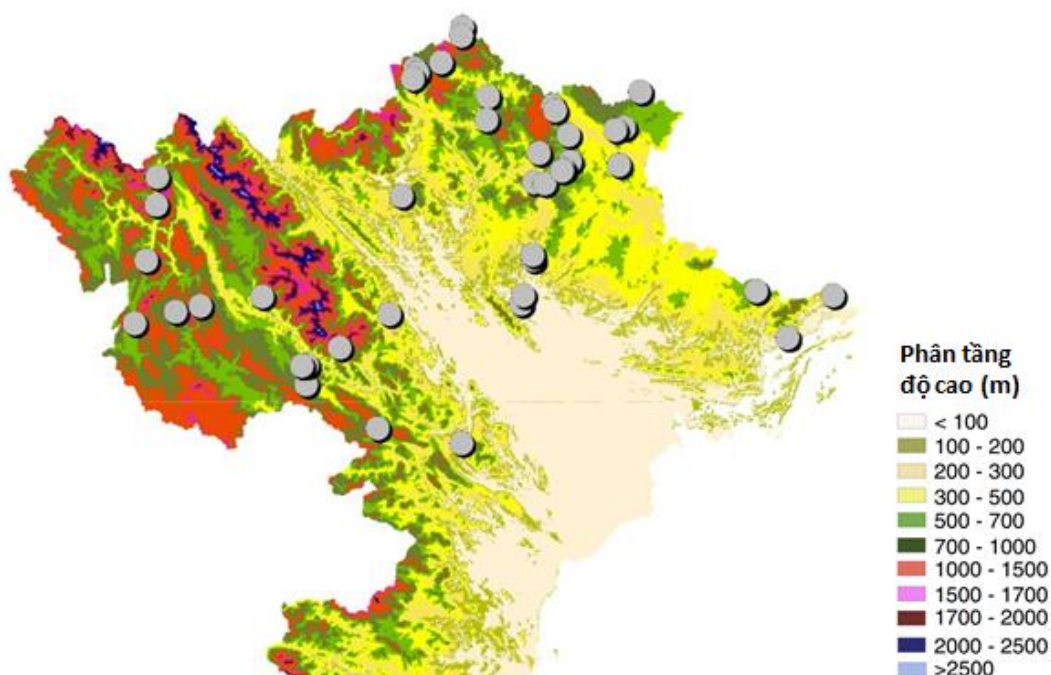
Mẫu Schar:

Sinh khối giàu silic có thể được chuyển hóa thành dạng vật liệu biochar sử dụng cho nông nghiệp, vì vậy luận án đã sử dụng sinh khối của guột nhiệt phân ở các nhiệt độ khác nhau tạo các biochar có đặc tính khác biệt (gọi là Schar) để đánh giá động học quá trình giải phóng kali từ loại vật liệu này. Quy trình tạo các mẫu Schar cụ thể như sau: sinh khối guột được nhiệt phân trong điều kiện bão hòa nitơ (nitơ liên tục được cung cấp trong quá trình nhiệt phân với tốc độ 3 L phút⁻¹). Quá trình nhiệt phân chậm diễn ra ở tốc độ gia nhiệt 10°C phút⁻¹ với dải nhiệt độ từ 200 đến 900°C, trong thời gian 1h bằng lò nung Controller B170 (hãng Nabertherm – CHLB Đức). Sản phẩm sau nhiệt phân được nghiền nhỏ bằng cối mã nhõ, rây qua rây 0,25 mm, rửa các ion dễ hòa tan bằng nước cất, sấy khô tại 70°C trước khi tiến hành các thí nghiệm chuyên sâu.

2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

Các mẫu thực vật được thu thập từ 29 vị trí ở khu vực đồi núi phía bắc Việt Nam nơi mà các cây nông nghiệp phổ biến là lúa, mía, ngô và các cây lau, guột, dương xỉ thường thấy ở các hệ sinh thái tự nhiên. Các mẫu thu vào thời điểm tháng 11 các năm 2019 và 2020, giữa vụ thu hoạch nông sản và cùng thời điểm hết chu kỳ sinh trưởng một năm của các loài thực vật hoang dại được nghiên cứu. Bản đồ vị trí lấy mẫu cụ thể được mô tả trong hình 2.2 và phụ lục 4. Để đảm bảo tính đại diện, các vị trí

lấy mẫu cây nông nghiệp là những khu vực trồng chuyên canh, các cây lau, guột và dương xỉ là những vị trí có thảm phủ của loài này trên diện tích lớn khoảng từ > 200 m²; không có hoặc rất ít sự hiện diện của các loài thực vật khác. Ngoài ra, nghiên cứu cũng dựa trên một số tiêu chí khác như sự phân bố địa lý, địa hình được thể hiện ở **phụ lục 4**.

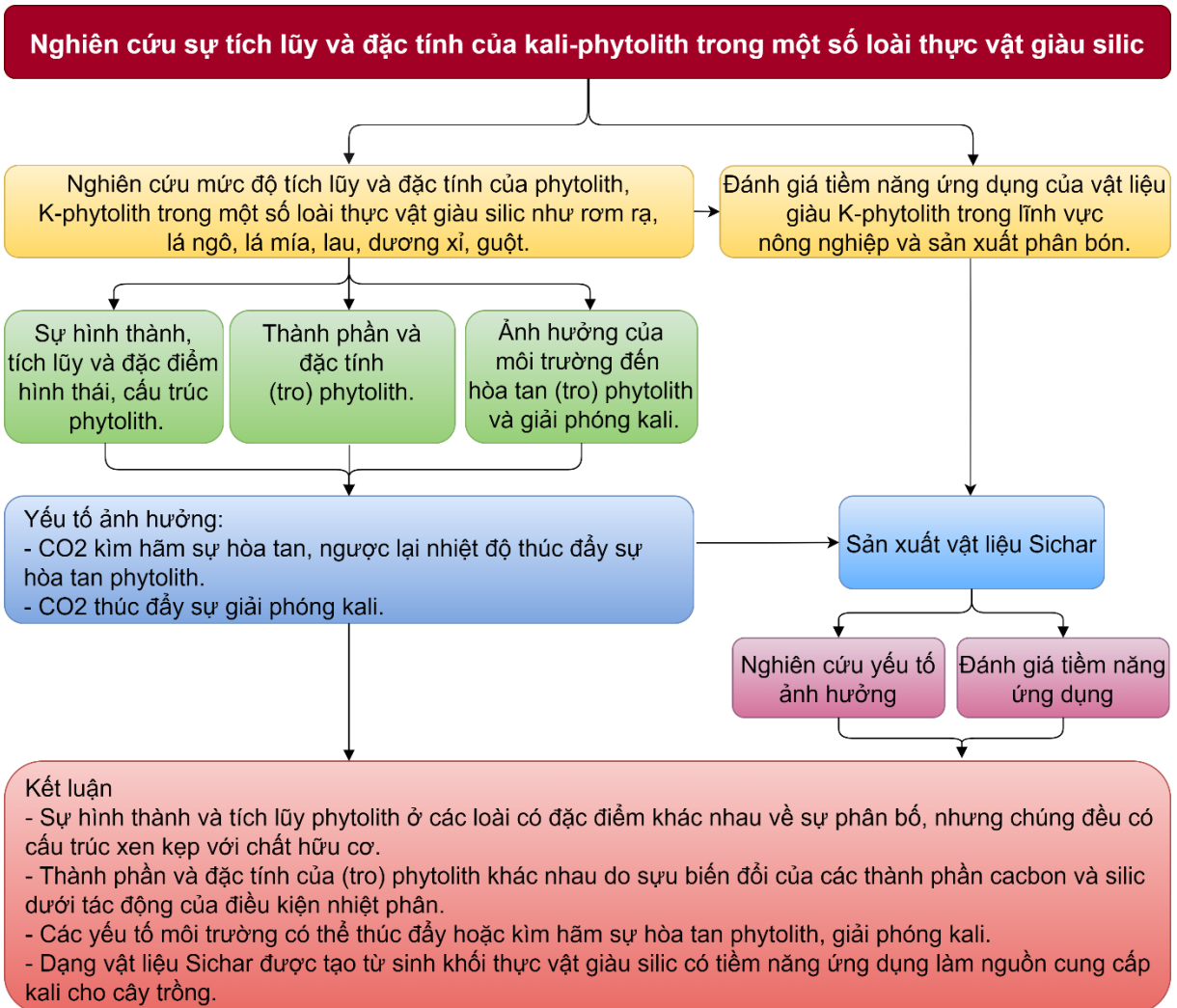


Hình 2.2: Sơ đồ các vị trí khảo sát lấy mẫu, tại mỗi vị trí ít nhất 1 trong số các loài lau, guột, dương xỉ hoặc sinh khối lá mía, lá ngô, rơm rạ được thu thập.

2.1.3. Nội dung nghiên cứu

- Đánh giá khả năng tích lũy silic, hình thành phytolith và các đặc tính hình thái, cấu trúc, thành phần hóa học cơ bản của phytolith trong các loài thực vật nghiên cứu.
- Khảo sát đặc tính hòa tan của phytolith dưới tác động của một số yếu tố môi trường (hàm lượng CO₂ và nhiệt độ).
- Phân tích đặc điểm hòa tan và giải phóng kali từ phytolith và đánh giá ảnh hưởng của CO₂ đến các quá trình này từ đó xác định vai trò kim hãm hoặc thúc đẩy quá trình giải phóng kali từ phytolith.

- Đề xuất giải pháp ứng dụng của K-phytolith có nguồn gốc từ các thực vật giàu silic trong vai trò cung cấp chất dinh dưỡng cho đất và cây trồng.

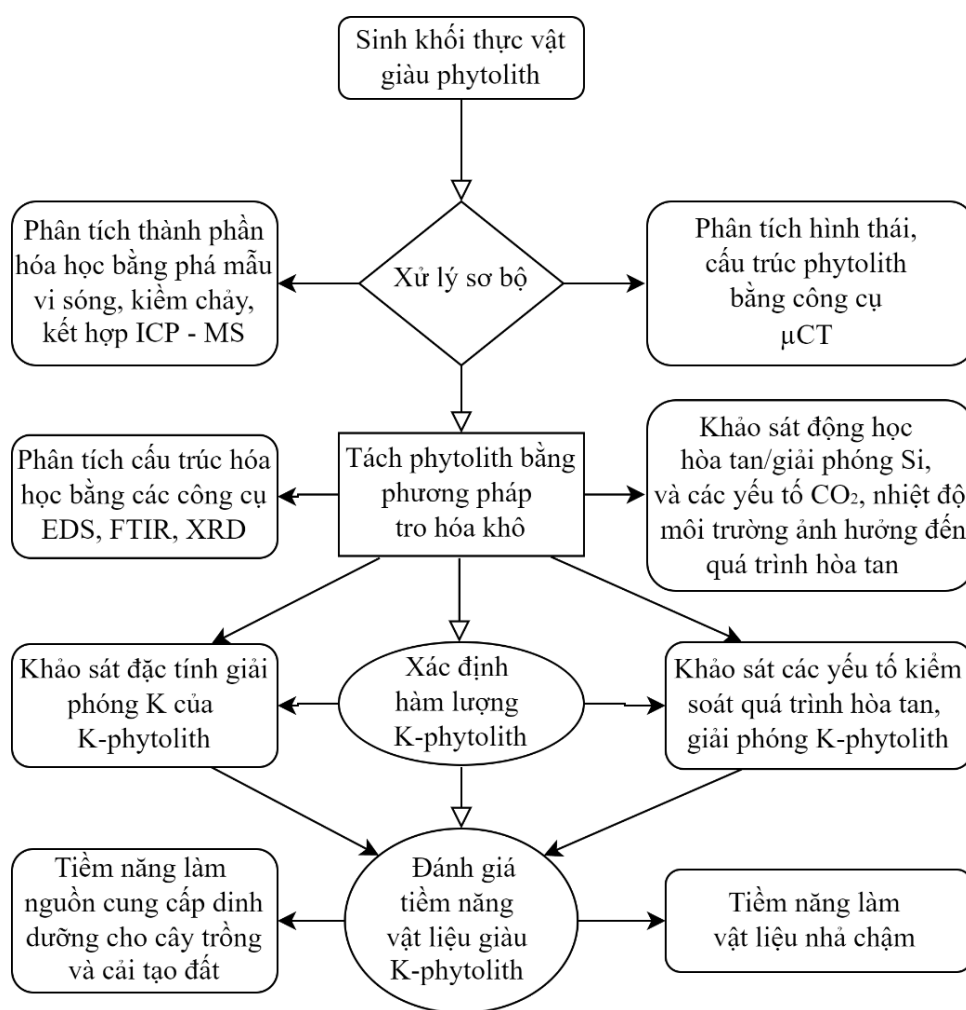


Hình 2.3: Khung logic của luận án.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Để triển khai các nội dung nghiên cứu, luận án đã tiến hành nhiều nhóm phương pháp khác nhau (Hình 2.3) bao gồm: (1) Nhóm các phương pháp phân tích hình thái, cấu trúc như μ CT, SEM; (2) Nhóm các phương pháp phân tích thành phần, đặc tính hóa học của vật liệu như định lượng nguyên tố bằng phân tích ICP-MS, quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS, quang phổ hấp phụ nguyên tử UV-VIS; Phân tích cấu trúc hóa học bề mặt phytolith bằng phổ EDS, lập bản đồ nguyên tố (element mapping), FTIR, XRD, XPS. (3) Nhóm phương pháp bố trí thí nghiệm thực nghiệm trong phòng thí

nghiệm để bước đầu đánh giá các đặc tính hòa tan, giải phóng các chất từ phytolith. Các thí nghiệm được thiết kế dựa trên nguyên tắc kế thừa và phát triển đảm bảo khách quan, minh bạch, có thể kiểm tra bằng thực nghiệm, có thể lặp lại và đảm bảo tính nhất quán. (4) Nhóm các phương pháp phân tích dữ liệu: dữ liệu thực tế thu được từ các nghiên cứu thực nghiệm sẽ được đánh giá bằng thống kê như phân tích hệ số tương quan, phân tích hồi quy, hệ số xác định R^2 . Sơ đồ mô tả phương pháp nghiên cứu được trình bày trong **hình 2.3** như sau:



Hình 2.4: Sơ đồ tổng quát nghiên cứu và các phương pháp sử dụng trong nghiên cứu.

2.2.1. Phân tích hình thái và cấu trúc phytolith trong thực vật

Phytolith là một mắt xích của chu trình silic, nhiều nghiên cứu về hình dạng của phytolith khai thác từ đất đã được tiến hành, tuy nhiên hình thái phytolith trong thực vật vẫn còn gây nhiều tranh luận, điều này là do các kỹ thuật tách phytolith (như tro

hóa khô, tro hóa ướt) thường làm phá hủy hoàn toàn hoặc một phần phytolith, dẫn đến sự không đầy đủ trong hình dung về cấu trúc, hình thái phytolith trong thực vật. Nghiên cứu này sử dụng kỹ thuật phân tích hình thái tiên tiến nhất hiện nay – kỹ thuật μ CT, với ưu điểm vượt trội so với các phương pháp cũ là không làm phá hủy cấu trúc thực vật trong quá trình phân tích. Trong khuôn khổ hợp tác với các viện nghiên cứu của Thụy Sĩ và CHLB Đức hình thái của phytolith trong thực vật giàu silic được phân tích theo phương pháp μ CT đại diện cho các mẫu dương xỉ, guột và rơm rạ.

Phương pháp μ CT được áp dụng cho các mẫu rơm rạ, guột và dương xỉ được tiến hành bởi chùm sáng TOMCAT (Tomographic Microscopy and Coherent rAdiology experimenTs) tại Swiss Light Source của Viện Paul – Scherer, Villigen, Thụy Sĩ. Các mẫu thực vật được chụp một loạt hình ảnh X-quang phẳng 2D với kích thước pixel nhỏ tới 100 nanomet và lớn nhất tới 200 μ m. Sau đó, dữ liệu chụp cắt lớp sẽ được chuyển đến Đại học Potsdam, CHLB Đức để tái tạo hình ảnh 3D với công cụ đồ họa YaDiV, thực hiện trên siêu máy tính (Landis, 2010). Ngoài dùng phương pháp chụp cắt lớp để phân tích, mô tả hình thái phytolith, luận án cũng dùng phương pháp SEM (SEM, JEOL 5410 LV) để phân tích cấu trúc hình dạng cho các mẫu phytolith tách bằng phương pháp tro hóa.

2.2.2. Phân tích thành phần, đặc tính hóa học của (tro) phytolith

2.2.2.1. Phân tích thành phần hóa học của (tro) phytolith

Phytolith được hoàn trả cho đất thường bằng hai con đường, một là thông qua sinh khối được chôn vùi trực tiếp, hai là chúng bị biến đổi một phần trước khi được trả lại cho đất thông qua đốt. Mỗi biện pháp này đều tác động khác nhau đến số phận của phytolith, tuy nhiên, con đường thứ hai là phổ biến ở các hệ canh tác nông nghiệp. Khi thực vật bị đốt cháy, lớp hữu cơ bao bọc ngoài phytolith bị phân hủy/biến tính tạo điều kiện cho phytolith tương tác với các yếu tố môi trường và quyết định đến số phận phytolith. Vì vậy, trong luận án này các đặc tính của phytolith sau biến tính bằng nhiệt độ sẽ được tập trung nghiên cứu. Các khoảng nhiệt độ được khảo sát từ 300 – 900°C, trong đó tùy thuộc vào thí nghiệm chuyên sâu mà một hoặc một vài nhiệt độ được lựa chọn để nghiên cứu.

Thành phần hóa học của phytolith thường đa dạng và phụ thuộc vào nhiều yếu tố vì vậy để đảm bảo tính thành công của các thí nghiệm chuyên sâu khảo sát đặc tính hòa tan, giải phóng các nguyên tố từ phytolith luận án đã sử dụng một số phương pháp phân tích định tính và định lượng các nguyên tố chủ yếu có trong phytolith:

(a) SEM-EDS được sử dụng để phân tích thành phần hóa học bề mặt chính và phân bố của chúng trên bề mặt (tro) phytolith.

(b) Ngoài các phương pháp định tính, quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết nối khối phổ được dùng để định lượng các thành phần hóa học có trong (tro) phytolith. Mẫu được phá hủy mẫu bằng các axit mạnh kết hợp vi sóng, quy trình cụ thể như sau: cân 0,2 g thực vật khô, thêm 2 mL HNO₃ 36M và 6 mL HCl 12M (dung dịch cường thủy) vào ống đựng mẫu vi sóng. Cài đặt máy: thời gian lên nhiệt 20 phút, giữ nhiệt 180°C trong 40 phút, áp suất 1800at. Kết thúc quá trình phá vi sóng, dịch thu được để nguội về nhiệt độ phòng và định mức 50mL, lọc qua màng xenlulo axetat kích thước lỗ 0,45 μm trước khi đo ICP-MS.

(c) Đặc tính hóa học bề mặt có tính quyết định đến các phản ứng/tương tác của phytolith với các yếu tố môi trường, biết được các cấu trúc hóa học bề mặt của phytolith giúp dự đoán, đánh giá và giải thích các quá trình chuyển hóa của phytolith. Luận án sử dụng quang phổ FTIR để xác định các nhóm liên kết hóa học chủ yếu trên bề mặt phytolith tro hóa, XRD để có thông tin về cấu trúc tinh thể, giai đoạn và định hướng tinh thể trong các mẫu phytolith tro hóa ở các nhiệt độ khác nhau.

2.2.2.2. Đặc tính hòa tan/phân hủy của (tro) phytolith

Quá trình xử lý (nhiệt) để tách phytolith cũng có ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ hòa tan phytolith. Thông thường, quá trình nhiệt phân làm biến đổi về cấu trúc (ví dụ như độ xốp, đặc tính bề mặt) do đó tác động đến quá trình hòa tan của phytolith. Xu hướng hòa tan của phytolith tỷ lệ thuận với nhiệt độ nhiệt phân ở dải nhiệt độ < 500°C, đạt ngưỡng tối đa ở nhiệt độ 600°C và tỷ lệ nghịch ở dải nhiệt độ > 700°C do hình thành các tinh thể có độ tan thấp (Nguyen và nnk, 2020; Trinh và nnk, 2017). Trong luận án này, các mẫu sinh khối được nhiệt phân ở nhiệt độ 600°C để có thể đánh giá được năng lực hòa tan tối đa của phytolith. Mỗi 50 g sinh khối thực vật khô được nung

ở 600°C trong 1h, tốc độ gia nhiệt 50°C/phút. Phytolith sau nung để nguội về nhiệt độ phòng, nghiền nhỏ đến kích thước < 0,25 µm, rửa bằng nước cất 2 lần để loại bỏ phần ion tự do, sau đó, mẫu phytolith được sấy khô ở 70°C và bảo quản trong các hộp plastic để sử dụng cho các thí nghiệm động học.

Cân 100 mg phytolith trộn cùng 100 mL nước cất 2 lần, sau đó lắc nhẹ hỗn hợp và để ở nhiệt độ phòng. Vì phytolith có khả năng tan chậm và có thể bị hòa tan nhiều trong 20 ngày đầu (Xiao và nnk, 2014), thí nghiệm được tiến hành kéo dài 21 ngày, và mẫu được hút ở các ngày 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 và 21. Dung dịch chiết lọc qua màng xenlulo axetat 0,45 µm. Silic hòa tan được định lượng bằng phương pháp so màu xanh molipdat dùng máy quang phổ UV-Vis (L-VIS-400, Labnics Company, USA).

2.2.2.3. Các yếu tố tác động đến sự hòa tan (tro) phytolith

Mặc dù khả năng hòa tan của phytolith liên quan đến bản chất của phytolith và thành phần hóa học dung dịch, nhưng ảnh hưởng của CO₂ và nhiệt độ (hai thông số rất biến động trong đất) vẫn ít được biết đến. Trong luận án này, giả thuyết được đưa ra rằng những thay đổi về CO₂ và nhiệt độ có thể ảnh hưởng đến tốc độ hòa tan phytolith. Để khảo sát ảnh hưởng của CO₂ và nhiệt độ đến đặc tính hòa tan phytolith, phytolith rom rạ thu được từ (i) đốt tự do (không kiểm soát nhiệt độ) trong điều kiện mô phỏng đồng ruộng và (ii) nhiệt phân rom có kiểm soát từ 300 đến 900°C, không hạn chế oxy tiếp xúc sử dụng lò nung. Sản phẩm đốt/nhiệt phân được tiến hành thí nghiệm trong một buồng kín (Galaxy 48S, New Brunswick) với các chức năng điều khiển cho phép điều chỉnh nồng độ CO₂ trong phạm vi từ 0 đến 15% thể tích và nhiệt độ từ 20 đến 50°C.

Các thí nghiệm được thực hiện theo quy trình sau: Mỗi 100 mg phytolith thu từ đốt tự do được trộn với 100 mL nước cất hai lần và chuyển vào một bình nhựa polyetylen 150 mL (đường kính 4 cm), lắc nhẹ, không đậy nắp và đặt trong buồng thí nghiệm. Nhiệt độ của buồng được đặt ở 20, 30, 40 hoặc 50°C và ở mỗi nhiệt độ một lượng nhất định CO₂ được bơm vào để duy trì các nồng độ 5, 10 hoặc 15% thể tích. Thí nghiệm đối chứng được tiến hành ở nồng độ CO₂ khí quyển (không phun CO₂).

Áp suất được tự động cân bằng với áp suất trong phòng. Tất cả các thí nghiệm đều được lặp lại ba lần, trong tối đa 6 ngày và lấy mẫu được thực hiện sau mỗi 24 giờ. Trước khi lấy mẫu, pH được ghi lại và lắc nhẹ huyền phù. Mỗi 5 mL phần nổi phía trên được lấy mẫu và được lọc qua bộ lọc xenlulo axetat kích thước lỗ 0,45 μm . Si hòa tan được phân tích bằng phương pháp so màu xanh lam molipdat. Sau các thí nghiệm sơ bộ, phytolith thu được từ các nhiệt độ nhiệt phân khác nhau cho thấy tốc độ hòa tan khác nhau, các thí nghiệm tiếp tục được tiến hành đối với phytolith thu được ở nhiệt độ nhiệt phân 300, 400, 500, 600, 700, 800 và 900°C. Các thí nghiệm này được chạy ở 20°C và 15% CO_2 hoặc 50°C và ~0% CO_2 (không phun CO_2), được giả định là phản ánh các điều kiện thực tế trong đất để có tốc độ hòa tan thấp nhất hoặc cao nhất tương ứng (Maier và nnk, 2010; Nishimura và nnk, 2015; Sánchez-Cañete và nnk, 2018). Quy trình lấy mẫu và phân tích cũng giống như quy trình được chọn cho mẫu phytolith thu được từ đất tự do.

2.2.3. Đặc tính hòa tan Kali-phytolith và các yếu tố ảnh hưởng

Đặc tính hòa tan Kali-phytolith

Động học hòa tan K-phytolith có nguồn gốc các loài thực vật mía, ngô, rơm rạ, lau, gột được khảo sát theo quy trình cụ thể như sau:

Các mẫu K-phytolith được xử lý tương tự theo quy trình như mục 2.2.1.3. Kali hòa tan trong dung dịch sau chiết được định lượng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) dùng máy quang phổ AA (Aligent-AA-240FS, USA). Các thí nghiệm chiết được làm lặp 3 lần.

Ảnh hưởng của CO_2 đến sự hòa tan Kali-phytolith

Do xu hướng hòa tan phytolith ở các khoảng nhiệt độ khác nhau là không giống nhau (Nguyen và nnk, 2020; Trinh và nnk, 2017), các mẫu phytolith rơm rạ nung ở 300, 500, 700 và 900°C trong 1h được sử dụng để đánh giá ảnh hưởng của CO_2 đến sự hòa tan phytolith và giải phóng K-phytolith. Mỗi 100 mg phytolith được trộn với 100 mL nước cất 2 lần và chuyển vào bình nhựa polyetylen 150 mL, lắc nhẹ, sau đó mỗi dung dịch được chia 2 phần, một phần được sục khí CO_2 liên tục, trong khi đó phần

còn lại được để yên trong điều kiện phòng thí nghiệm. pH của các dung dịch huyền phù được đo sau mỗi 24 giờ. Các mẫu phụ được hút sau 1, 2, 3, 4, 5 và 6 ngày, quy trình chiết được lặp lại ba lần cho mỗi mẫu. Phần rắn không tan được lọc qua màng xenlulozo axetat kích thước lỗ 0,45 μm . Silic hòa tan được phân tích bằng phương pháp so màu xanh lam molybdate và kali hòa tan được định lượng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS.

2.2.4. Nghiên cứu chế tạo vật liệu kali chậm tan (Sichar)

2.2.4.1. Các dạng kali trong Sichar

Để xác định hàm lượng kali trong các mẫu Sichar, cân 0,25 g mẫu chuyển vào các ống chịu áp suất Teflon. Thêm 2 mL HNO_3 36 M và 6 ml HCl 12 M (Sigma-Aldrich) và để yên qua đêm. Sau đó, các mẫu được phân hủy bằng hệ thống vi sóng (Mar6, CEM Corporation). Nhiệt độ 180°C và giữ trong 40 phút. Các chất phân hủy được làm nguội đến nhiệt độ phòng và sau đó được pha loãng chính xác thành 50 mL bằng nước cất hai lần. Cuối cùng, các mẫu được phân tích tổng hàm lượng kali bằng cách sử dụng máy đo quang kế ngọn lửa (PFP7-Jenway). Kali có thể được bao bọc trong pha silic của Sichar, dạng này có khả năng ít chịu sự hòa tan của axit mạnh. Do đó, chiết xuất kiềm bằng cách sử dụng Na_2CO_3 1% đã được thực hiện bổ sung. Mỗi 100 mg mẫu Sichar được trộn với 100 mL Na_2CO_3 1% trong bình polyetylen dung tích 100 mL. Lắc nhẹ các bình rồi đặt vào nồi cách thủy đã được làm nóng đến 85°C trong 6h. Dung dịch sau đó được tách bằng ly tâm, gạn bỏ phần Sichar không bị phân hủy, và kali trong dung dịch được phân tích bằng phương pháp quang kế ngọn lửa. Một thí nghiệm đối chứng sử dụng nước cất hai lần làm chất chiết cũng được thực hiện trong điều kiện tương tự để xác minh khả năng gây nhiễu. Kali chiết xuất được từ Na_2CO_3 ($\text{K}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) được chỉ thị cho phần kali được bao bọc trong phytolith của Sichar.

2.2.4.2. Động học giải phóng kali từ Sichar

Sichar được phân tích đặc tính lý hóa học và đặc tính bề mặt trước khi tiến hành các thí nghiệm đánh giá năng lực giải phóng kali, quy trình phân tích được trình bày cụ thể trong phụ lục 3. Thí nghiệm chiết được tiến hành tương tự như quy trình mục

2.2.3.1. Các ion kali và silic hòa tan được định lượng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) và so màu xanh lam molipdat. Kết quả thu được trình bày ở mục 3.3.4

2.2.5. Tiềm năng ứng dụng của vật liệu kali nhả chậm

Phytolith có thể lắng đọng trong đất dưới dạng các mảnh vụn hữu cơ hoặc dưới dạng các sản phẩm sau đốt, quá trình này cho phép silic và các nguyên tố khác trong phytolith (ví dụ: K, P) được tuần hoàn. Khi phytolith hòa tan, nó trở thành nguồn cung cấp silic và một số nguyên tố dinh dưỡng dễ tiêu cho cây trồng. Để đánh giá tiềm năng giải phóng các nguyên tố dinh dưỡng như K, P, Ca và Mg thí nghiệm được bố trí cụ thể như sau: 50 g sinh khối rơm rạ được nung ở nhiệt độ 400, 600 và 800°C trong 1h, sản phẩm sau nung để nguội về nhiệt độ phòng, rửa bằng nước cất 2 lần với tỷ lệ 200 mg : 500 mL, và sấy khô ở 70°C trong 24h trước khi tiến hành thí nghiệm. Các nhiệt độ lựa chọn khảo sát ở thí nghiệm này đảm bảo đủ các nhiệt độ thấp (400°C), trung bình (600°C) và cao (800°C)

Mỗi 100 mg vật liệu xử lý sơ bộ theo quy trình bên trên được trộn cùng 100 mL nước cất 2 lần, lắc nhẹ hỗn hợp, sau đó để yên trong điều kiện phòng thí nghiệm. Mỗi 24h, 10mL dung dịch huyền phù được lấy ra trong 6 ngày liên tiếp, phần rắn không tan được lọc qua màng xenlulozo axetat kích thước lỗ 0,45 μm , dung dịch sau lọc được định lượng các ion hòa tan bằng ICP-MS. Quy trình chiết được lặp lại ba lần cho mỗi mẫu. Kết quả thu được trình bày ở mục 3.5.1.

2.2.6. Phân tích thống kê

Để đánh giá mức độ tin cậy của kết quả thí nghiệm, phân tích thống kê (Pearson test, hồi quy) sẽ được tiến hành trên các phần mềm EXCEL và SPSS.

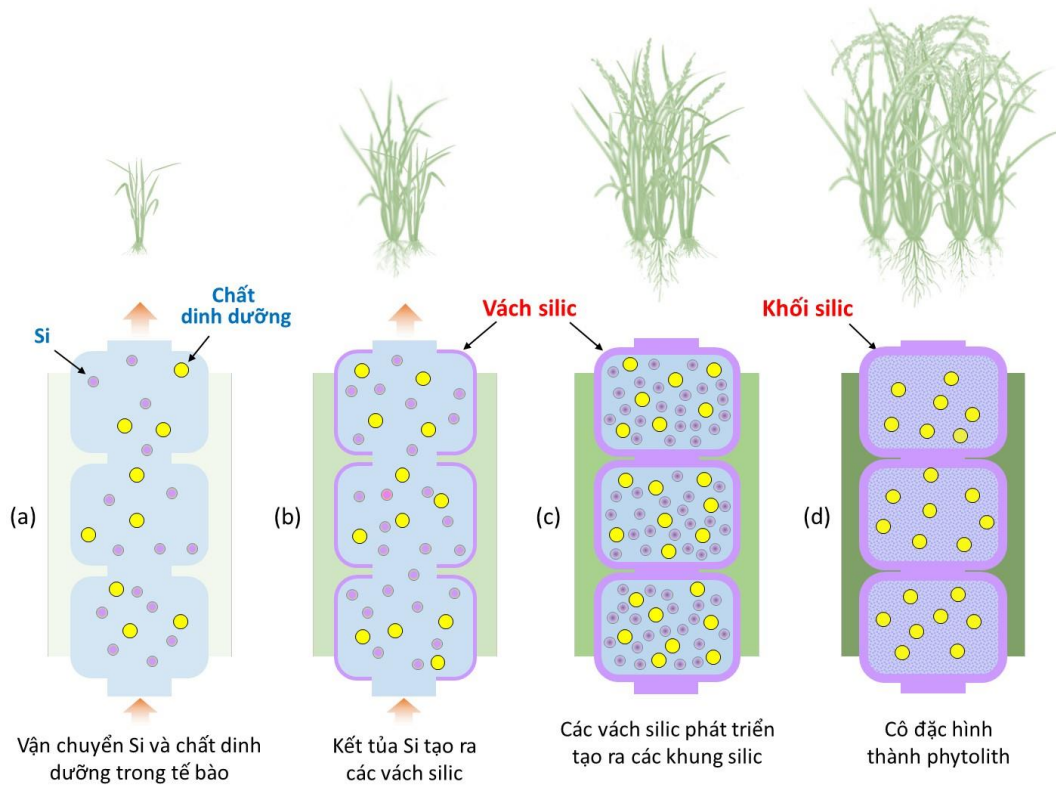
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. PHYTOLITH TRONG MỘT SỐ LOÀI THỰC VẬT GIÀU SILIC

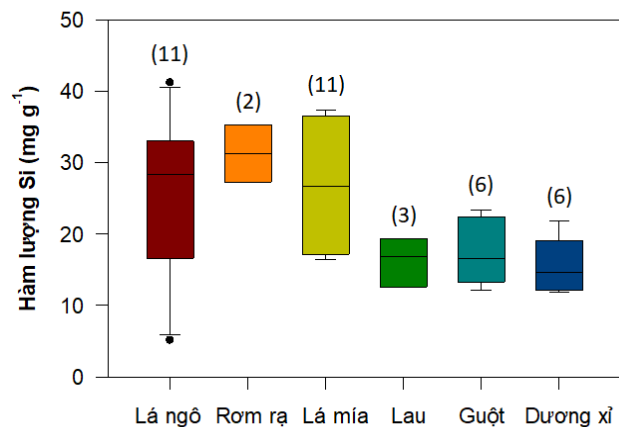
3.1.1. Sự hình thành và tích lũy phytolith

Silic được cây hút thu dưới dạng axit monosilicic từ dung dịch đất, sau đó, cùng với các chất dinh dưỡng khác như (N, P, K, Ca, Al) được dẫn truyền trong cây đến các mô, tế bào bằng con đường vận chuyển nước và muối khoáng nhờ các protein Lsi1, Lsi2 và Lsi6 (Hình 3.1). Sau đó, silic kết tủa dưới dạng silic vô định hình ở thành tế bào hoặc trong các khoảng gian bào, thông qua quá trình trùng hợp của axit monosilicic khi chúng đạt nồng độ quá bão hòa. Dạng silic rắn vô định hình đó được gọi là phytolith. Khi mới hình thành các mảnh phytolith có thể nằm rời rạc trong tế bào chất, cùng với sự sinh trưởng của cây, hàm lượng phytolith tăng lên hình thành nên những mảnh phytolith lớn hơn, thậm chí chúng có thể hình thành các lớp phytolith trong mô thực vật. Nhìn chung, quá trình hình thành và tích lũy phytolith trải qua 4 giai đoạn như sau: (1) vận chuyển silic và chất dinh dưỡng trong mạch tế bào; (2) silic liên kết trên thành tế bào, tiếp theo là sự polymer hóa silic để tạo các thành lớp oxit silic; (3) các lớp oxit silic phát triển để hình thành cấu trúc phytolith và tạo ra khoảng hổng cô lập một phần hoặc hoàn toàn chứa các chất dinh dưỡng; (4) quá trình mất nước và cô đặc của oxit silic.

Hàm lượng silic trong sinh khối đặc trưng cho sự tích lũy phytolith trong cây. Kết quả khảo sát hàm lượng phytolith trong sinh khối của lá ngô, lá mía, rom rạ, lau, guột và dương xỉ được biểu diễn trong hình 3.2. Hàm lượng phytolith trung bình trong sinh khối khô của các loài dao động từ 15,6 mg g⁻¹ (dương xỉ) đến 31,3 mg g⁻¹ (lá mía). Lượng phytolith tích lũy giảm dần theo thứ tự lá mía > lau > rom rạ > guột > lá ngô > dương xỉ. Hàm lượng phytolith trong lá ngô (từ 5,1 – 41,2 mg g⁻¹) và lá mía (từ 16,4 – 33,9 mg g⁻¹) có sự biến động lớn nhất, các mẫu thu ở các khu vực khác nhau cho thấy hàm lượng phytolith khác biệt. Ngược lại, các mẫu rom rạ, guột, lau, dương xỉ ít có sự biến động hàm lượng phytolith. Sinh khối phụ phẩm nông nghiệp (lá ngô, lá mía và rom rạ) có hàm lượng phytolith cao hơn so với sinh khối từ các loài hoang dại (guột, lau và dương xỉ).



Hình 3.1: Minh họa cơ chế hình thành cấu trúc phytolith trong quá trình sinh trưởng của thực vật và quá trình cô lập các chất dinh dưỡng kèm theo: (a) sự vận chuyển silic và chất dinh dưỡng trong mạch tế bào; (b) sự liên kết của silic trên thành tế bào tiếp theo là sự polymer hóa Si để tạo các thành lớp oxit silic; (c) sự phát triển của các lớp oxit silic để hình thành cấu trúc silic và tạo ra khoảng hổng cô lập một phần hoặc hoàn toàn chứa các chất dinh dưỡng; (d) quá trình mất nước và cô đặc của oxit silic.



Hình 3.2: Hàm lượng phytolith tích lũy trong sinh khối lá ngô, rơm rạ, lá mía, guột, lau và dương xỉ.

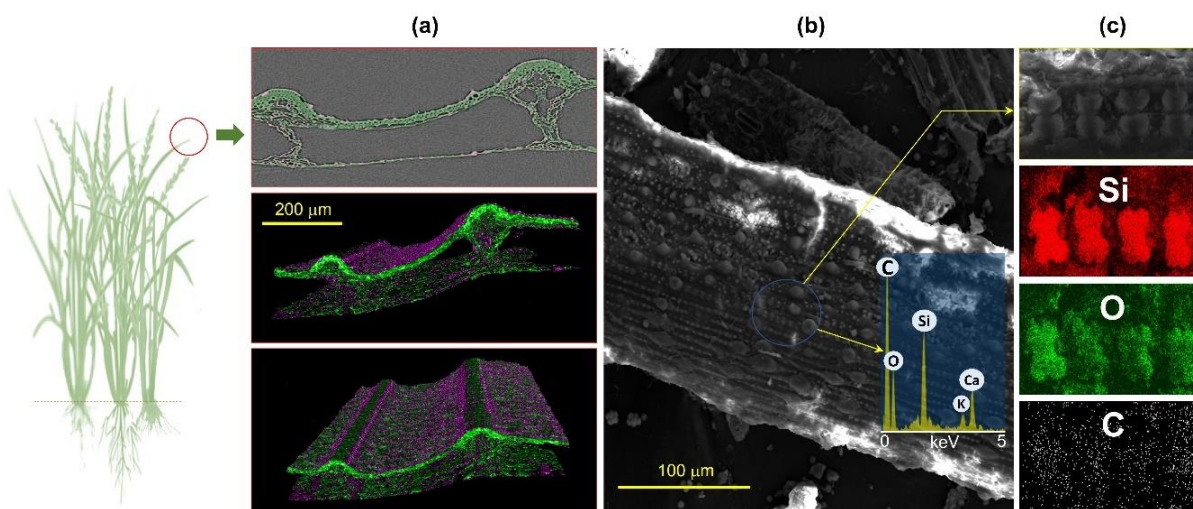
So với hàm lượng phytolith tích lũy trung bình của 735 loài thực vật đã được nghiên cứu là khoảng 0,72% sinh khối khô (Hodson, 2005), các loài mục tiêu trong nghiên cứu này (ngô, lúa, mía, lau, guột và dương xỉ) có hàm lượng phytolith trung bình cao gấp 2 đến 4 lần chiếm từ 1,6 – 3,1% sinh khối khô. Với lượng phytolith tích lũy cao các loài trong nghiên cứu có tiềm năng tích lũy lượng lớn K-phytolith.

3.1.2. Đặc điểm hình thái và cấu trúc phytolith

Do sử dụng tế bào làm khuôn để hình thành, phytolith thường có hình dạng đặc trưng của họ hoặc loài thực vật. Phytolith có thể tập trung thành các lớp ở các mô có sự trao đổi nước mạnh hoặc nằm phân tán trong các bộ phận của cây. Cấu trúc phytolith của các loài lúa, guột và dương xỉ được tái hiện cụ thể như sau:

3.1.2.1. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của phytolith lúa

Hình ảnh 3D μ CT một mảnh lá lúa khô (rom) thể hiện trong hình 3.3a. Cấu trúc phytolith trong rom gồm 2 thành phần chính được biểu thị bằng hai phần: màu tím đại diện cho phytolith và màu xanh lá cây đại diện cho chất hữu cơ. Ảnh μ CT cho thấy phytolith sắp xếp xen kẽ với chất hữu cơ tạo thành mạng lưới bao phủ hầu hết bề mặt lá. Quá trình kết tủa silic trong quá trình sinh trưởng và phát triển của cây có thể là nguyên nhân dẫn đến sự sắp xếp xen kẽ của phytolith và chất hữu cơ. Tại một số vị trí các lớp phytolith đã tạo thành các khoảng hổng kín, các khoảng hổng này có thể giữ một lượng chất hữu cơ nhất định. Chất hữu cơ trong các khoảng hổng này xuất hiện dưới dạng bị cô lập hoàn toàn hoặc một phần đồng thời cùng với sự hình thành phytolith. Ngoài ra, phytolith cũng được tìm thấy dưới dạng các hạt riêng lẻ với nhiều kích thước và hình dạng khác nhau. Sự phân bố của phytolith lúa tập trung nhiều ở lá cho thấy đã có lượng lớn silic được vận chuyển từ đất đến lá, và dường như vai trò của quá trình thoát hơi nước tác động đáng kể đến sự hình thành phytolith ở loài này.

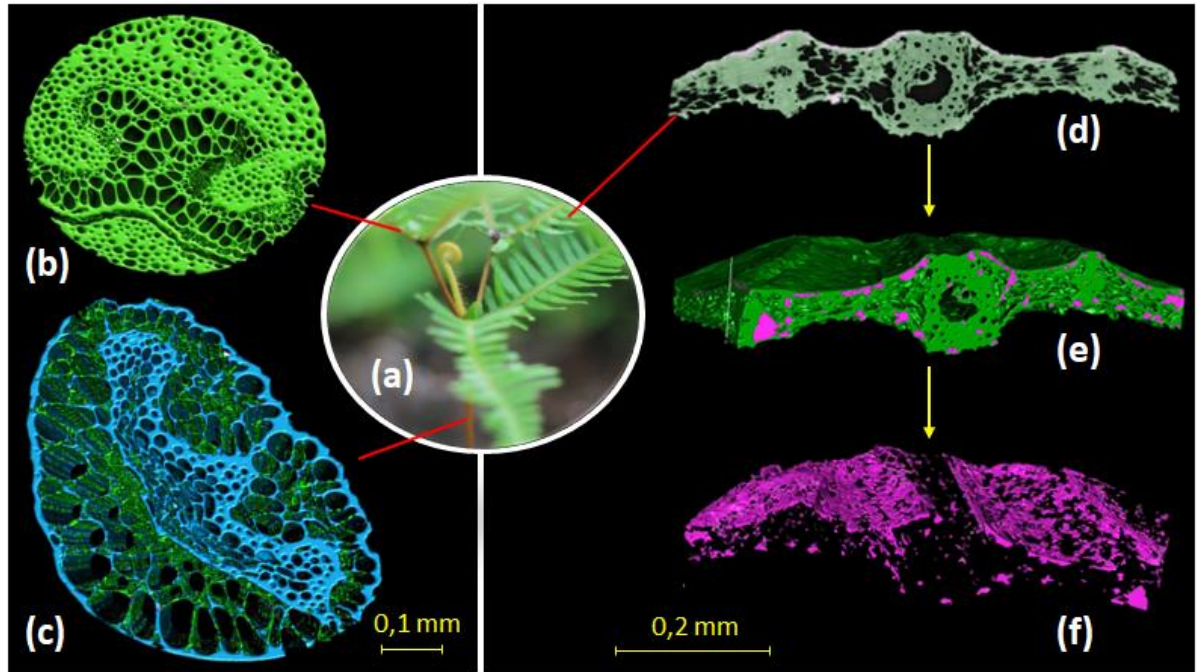


Hình 3.3: Hình thái và vi cấu trúc của phytolith trong rơm rạ. a) hình ảnh 3D μ CT biểu diễn cấu trúc phytolith (màu tím); b) ảnh SEM và phổ EDS phản ánh đặc điểm và thành phần hóa học bề mặt của phytolith; c) phân bố của các nguyên tố Si, O, C trên bề mặt phytolith rơm rạ.

Hình ảnh thu được từ phân tích SEM cho phép bổ sung thêm thông tin về hình thái của phytolith trên bề mặt rơm rạ (Hình 3.3b). Hình thái phytolith cơ bản giữ nguyên vẹn cấu trúc tế bào thực vật, trong đó silic tập hợp nhiều hơn trong các tế bào có hình dạng song tinh (Hình 3.3c). Ngoài ra, các dữ liệu phân tích SEM-EDS cũng cho thấy cấu trúc hỗn hợp xen kẽ của Si (phytolith) với các thành phần khác như C, O và các nguyên tố dinh dưỡng (Ca, K). Như vậy, sự có mặt của K-phytolith cũng có thể phát hiện được nhờ phân tích phổ EDS.

3.1.2.2. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của phytolith guột

Cấu trúc phytolith trong cây guột được tái hiện ở hình 3.4. Phân tích μ CT được tiến hành cho các bộ phận khác nhau của cây guột: cuống lá (Hình 3.4b), thân cây (Hình 3.4c) phiến lá (Hình 3.4d-f). Chất hữu cơ được phân tách thành hai nhóm có mật độ khác nhau: xanh da trời (mật độ cao) tập trung ở phần thân cây và xanh lá cây (mật độ thấp hơn) tập trung ở phần cuống lá và phiến lá. Phytolith được biểu diễn bằng màu tím xuất hiện không đồng đều ở các bộ phận khác nhau. Ở phần thân cây và phần cuống lá phytolith xuất hiện rời rạc và với một lượng nhỏ. Ngược lại, ở phiến lá phytolith xuất hiện nhiều hơn và tạo thành một lớp màng ngay phía dưới của mặt phiến lá.

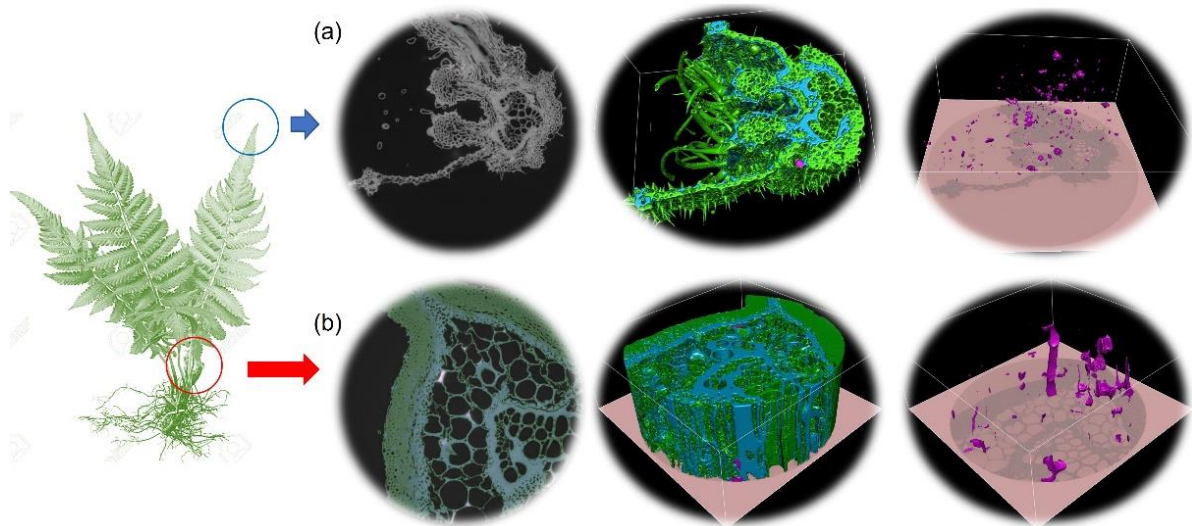


Hình 3.4: Hình thái và cấu trúc của phytolith cây guột. a) hình ảnh cây guột; b-c) ảnh 3D μ CT cấu trúc cuống lá và thân; d-e) ảnh 3D μ CT cấu trúc phiến lá và phytolith (màu tím) trong phiến lá; f) ảnh 3D μ CT cấu trúc phytolith (màu tím) trong phiến lá.

Sự tập trung của phytolith trên bề mặt phiến lá là kết quả của quá trình vận chuyển silic từ rễ đến chồi cây. Ở gần các lỗ khí khổng, quá trình bay hơi (mất nước) làm cho nồng độ silic tăng cao và dẫn đến quá trình polymer hóa/kết tủa silic. Như vậy, về cơ bản sự hình thành và phân bố phytolith trong lúa và guột tương đối giống nhau: silic hút thu qua rễ được vận chuyển từ thân lên chồi và quá trình kết tủa, phát triển cấu trúc phytolith diễn ra mạnh nhất ở lá, nơi sự cô đặc của silic được thúc đẩy nhờ quá trình thoát hơi nước. Ở thân cây và cuống lá, phytolith phân bố rải rác và có thể là kết quả của quá trình kết tủa silic trong các khoảng gian bào.

3.1.2.3. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của phytolith dương xỉ

Cấu trúc phytolith trong cây dương xỉ được mô tả ở hình 3.5. Phân tích μ CT cho phần lá (Hình 3.5a) và thân cây (Hình 3.5b) cho thấy phytolith tích lũy trong dương xỉ tương đối khác biệt so với ở lúa và guột. Ở lúa và guột, phytolith có xu hướng tích lũy nhiều hơn ở phần lá trong khi đó phytolith phát hiện ở phần thân chiếm một lượng không đáng kể.



Hình 3.5: Hình thái và cấu trúc của phytolith cây dương xỉ. a) ảnh 3D μ CT cấu trúc phiến lá và phytolith (màu tím) trong phiến lá; b) ảnh 3D μ CT cấu trúc thân và phytolith (màu tím) trong thân cây dương xỉ.

Ngược lại, ở dương xỉ phytolith xuất hiện cả ở thân và lá, thậm chí phytolith trong phần thân có xu hướng tập trung hơn và tích lũy với lượng lớn hơn. Như vậy, rất có thể đã không có sự luân chuyển đáng kể silic từ rễ lên chồi và lá. Silic có thể kết tủa ngay ở phần thân trong các khoảng gian bào. Dương xỉ là loài ưa ẩm và ưa bóng, có thể điều kiện sống không thiếu nước đã dẫn đến quá trình thoát hơi nước diễn ra hạn chế, hoặc không có tác động trực tiếp đến sự hình thành phytolith (giống như ở lúa và guột).

Mục 3.1 của luận án đã đánh giá được mức độ tích lũy phytolith trong sinh khối một số loài thực vật giàu silic như lúa, mía, ngô và lau, guột, dương xỉ. Hàm lượng phytolith trung bình trong sinh khối khô của các loài dao động từ 15,6 mg g⁻¹ (dương xỉ) đến 31,3 mg g⁻¹ (lá mía). Mục 3.1 cũng đã quan sát được đặc điểm cấu trúc, hình thái và phân bố của phytolith ở một số loài như lúa, guột và dương xỉ, trong đó phytolith ở các loài đều có cấu trúc xen kẽ cùng chất hữu cơ. Trong khi, phytolith lúa và guột phân bố nhiều ở lá thì phytolith dương xỉ được hình thành nhiều trong cuống lá.

3.2. THÀNH PHẦN VÀ ĐẶC TÍNH (TRO) PHYTOLITH TỪ MỘT SỐ THỰC VẬT GIÀU SILIC

Thành phần hóa học của phytolith đa dạng và thường bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố như đơn vị phân loại thực vật, điều kiện khí hậu, thổ nhưỡng. Đồng thời do quá trình hình thành phytolith có thể nhốt giữ trong chúng các nguyên tố như K, P, Al, Fe, Ca, Mg với hàm lượng đáng kể. Các con đường / cách thức tách phytolith có thể làm biến đổi các thành phần này. Các nội dung nghiên cứu trong mục 3.2 sẽ phân tích thành phần, đặc tính hóa học cũng như động học hòa tan của các phytolith thu được bằng phương pháp tro hóa khô (nhiệt phân).

3.2.1. Thành phần hóa học của (tro) phytolith

Kết quả thành phần hóa học của (tro) phytolith các loài thu ở 600°C thể hiện ở **bảng 3.1**. Các loài có mức tích lũy phytolith (thể hiện ở hàm lượng silic) từ $8,54 \pm 0,07\%$ (lau) đến $17,3 \pm 2,15\%$ (rom rạ), trong khi lá ngô và lá mía có cùng mức tích lũy phytolith tương ứng là $12,1 \pm 3,1\%$ và $12,2 \pm 5,13\%$.

Bảng 3.1: Thành phần hóa học của (tro) phytolith guột, lau, rom rạ, lá ngô và lá mía nhiệt phân ở 600°C (n=3).

Mẫu	OC	Si	K	Ca	Mg	P
	%		mg g ⁻¹			
Phytolith lá ngô	19,2±1,0	12,1±3,1	79,5±24,8	42,7±12,2	22,7±3,8	4,8±1,1
Phytolith lá mía	14,5±2,2	12,2±5,13	43,8±24,7	59,4±20,3	12,1±3,2	6,1±3,8
Phytolith rom rạ	14,9±1,3	17,3±2,15	127,7±18,0	42,4±0,5	16,3±6,6	6,3±2,2
Phytolith lau	16,9±1,2	8,54±0,07	59,1±23,0	20,6±2,3	11,1±4,7	6,7±2,6
Phytolith guột	19,25±1,1	2,21±0,82	32,4±7,0	25,7±7,0	15,6±5,0	3,5±2,0

Ngoài silic, (tro) phytolith còn bao gồm chất hữu cơ (thể hiện bằng hàm lượng OC), và một số nguyên tố khác như K, Ca, Mg, P. Kết quả này cũng phù hợp với một số các công bố trước đây của các tác giả [Nguyen và nnk \(2018\)](#), [Parr và nnk \(2010\)](#), [Song và nnk \(2017\)](#). Hàm lượng kali xác định được cao nhất trong phytolith của các

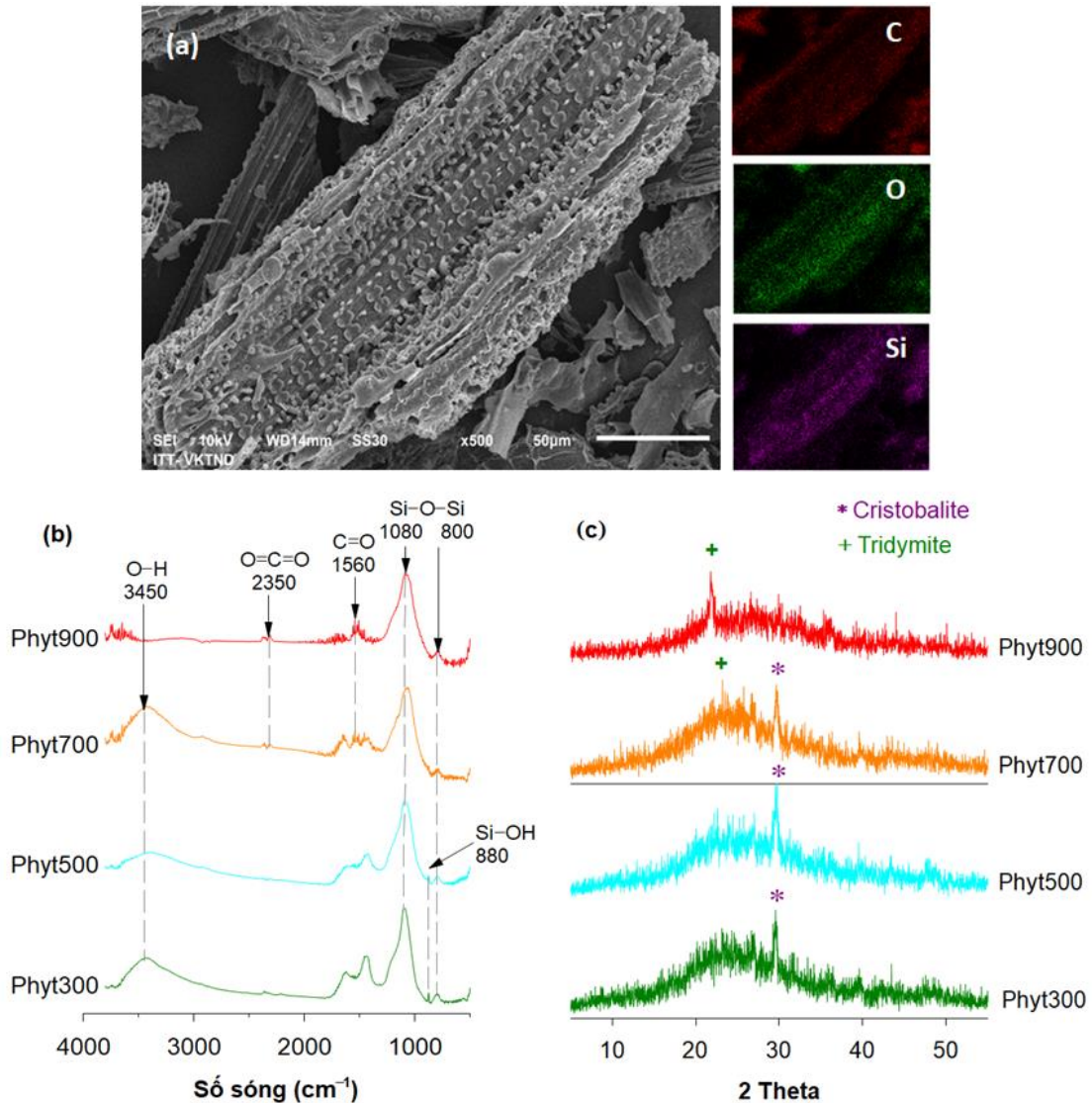
mẫu rơm rạ với hàm lượng trung bình là $127,7 \pm 18,0 \text{ mg g}^{-1}$, cao hơn gần 3 lần so với mẫu có hàm lượng thấp nhất là $43,8 \pm 24,7 \text{ mg g}^{-1}$ của các mẫu lá mía. Lá ngô và lau có hàm lượng kali trung bình lần lượt là $79,5 \pm 24,8 \text{ mg g}^{-1}$ và $59,1 \pm 23,0 \text{ mg g}^{-1}$. Các kim loại khác được phát hiện với hàm lượng thấp hơn kali và silic theo thứ tự lần lượt là $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{P}$ (Bảng 3.1). Thành phần hóa học xác định được ở phytolith phụ thuộc vào đặc điểm sinh học thực vật và hàm lượng silic sẵn có để cây hút thu. Mỗi loài có đặc trưng về khả năng hút thu, tích lũy phytolith ở mức độ khác nhau, trong các kết quả về sự tích lũy phytolith trong thực vật thì những loài trong hệ sinh thái nông nghiệp cho thấy hàm lượng phytolith tích lũy cao hơn so với các loài cây dại. Trong các hệ sinh thái nông nghiệp, phân bón được bổ sung thường xuyên cho cây trồng, các loại phân bón nung chảy như lân có thể chứa 24 – 32% SiO_2 (phân lân nung chảy Văn Điển), do đó nó có thể là nguyên nhân góp phần giải thích xu hướng tích lũy phytolith cao ở các cây nông nghiệp so với các cây dại. Ngoài ra, phytolith và kali tích lũy trong cây lúa đều có hàm lượng tương đối cao so với các loài nghiên cứu khác.

Với sự gia tăng nhiệt độ nhiệt phân, silic tích tụ và cấu trúc của nó thay đổi từ vô định hình thành kết tinh, trong khi chất hữu cơ phát triển từ các dạng mạch thẳng thành vòng thơm (Xiao và nnk, 2014). Để đánh giá sự biến đổi hóa học của phytolith nghiên cứu đã sử dụng phytolith rơm rạ tách ở các nhiệt độ khác nhau từ 300 – 900°C, khoảng cách mỗi 200°C, kết quả thu được ở bảng 3.2 và hình 3.6.

Bảng 3.2: Diện tích bề mặt và thành phần hóa học của các phytolith có nguồn gốc từ rơm rạ nhiệt phân ở các độ nhiệt 300°C (Phyt300), 500°C (Phyt500), 700°C (Phyt700) và 900°C (Phyt900) (n=3).

Mẫu	SSA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	OC (%)	Si	K	Ca	Mg	P
			(mg g ⁻¹)				
Phyt300	36,2	25,6	254,3±11,0	29,6±5,3	31,7±3,13	25,5±3,05	21,4±1,13
Phyt500	29,6	10,8	281,9±16,8	43,0±2,9	34,1±3,19	26,4±2,32	21,8±4,57
Phyt700	12,7	4,24	262,5±16,6	46,1±3,2	32,2±7,55	26,4±1,82	20,0±3,56
Phyt900	1,07	1,53	216,6±11,5	54,2±6,4	28,4±10,1	18,4±3,34	16,7±0,32

Diện tích bề mặt riêng của phytolith tỷ lệ nghịch với sự tăng nhiệt độ nhiệt phân cao nhất ở mẫu xử lý ở 300°C (36,2 m² g⁻¹) cao gấp ~36 lần so với mẫu thấp nhất xử lý ở 900°C (1,07 m² g⁻¹). Ở các nhiệt độ trung gian, phytolith cho thấy diện tích bề mặt riêng tương ứng là 29,6 (500°C) và 12,7 m² g⁻¹ (700°C).



Hình 3.6: Đặc điểm bề mặt của phytolith rom rã nhiệt phân ở các độ nhiệt 300°C (Phyt300), 500°C (Phyt500), 700°C (Phyt700) và 900°C (Phyt900). (a) hình SEM và phân bố nguyên tố C, O, Si trên bề mặt phytolith; (b) phổ FTIR và (c) các phổ XRD.

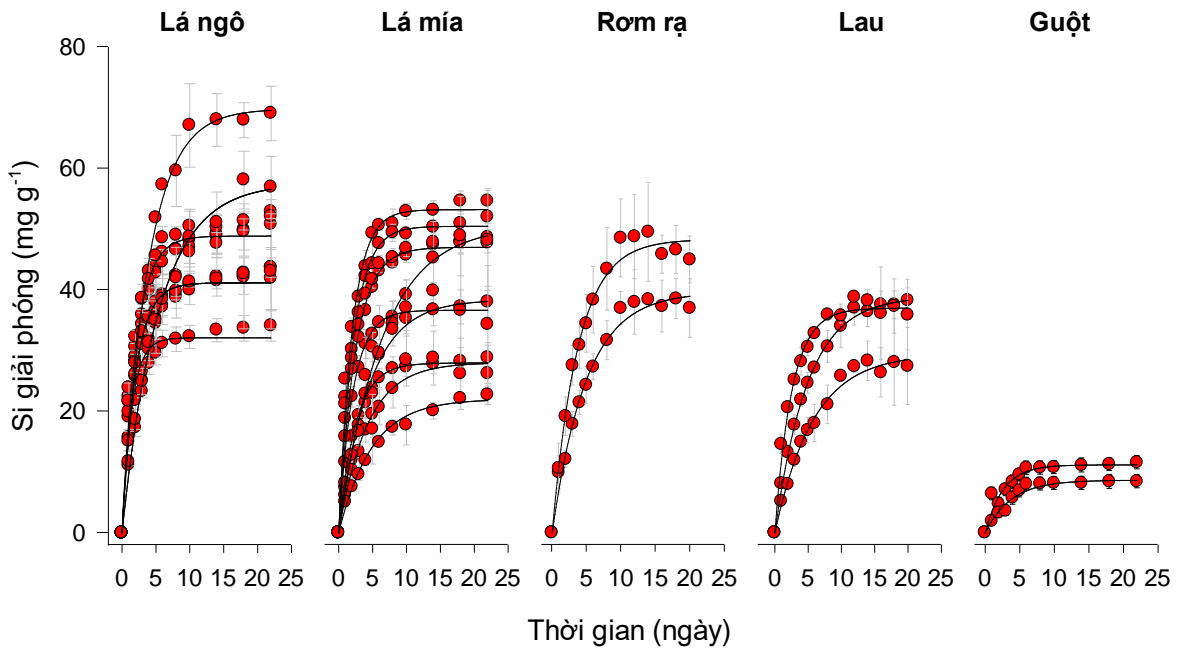
Phytolith chủ yếu bao gồm các nguyên tố cacbon, oxy và đặc biệt là silic đại diện cho phytolith. Tỷ lệ của các nguyên tố này được thay đổi tùy thuộc vào nhiệt độ nhiệt phân. Khi tăng nhiệt độ nhiệt phân từ 300 đến 900°C, hàm lượng OC giảm từ 25,6 đến

1,53%. So với OC, những thay đổi nhỏ hơn về hàm lượng silic giữa các phytolith đã được quan sát thấy. Hàm lượng silic nằm trong khoảng từ $216,6 \pm 11,5$ đến $281,9 \pm 16,8$ mg g⁻¹. Hàm lượng kali tăng từ $29,6 \pm 5,3$ đến $54,2 \pm 6,4$ mg g⁻¹ khi tăng nhiệt độ nhiệt phân. Các nguyên tố khác được phát hiện với hàm lượng thấp hơn theo thứ tự Ca > Mg > P (Bảng 3.2). Những thay đổi về lượng silic so với lượng OC cũng làm thay đổi tính chất bề mặt của phytolith. Những thay đổi về đặc tính bề mặt được biểu diễn bằng phổ FTIR như trong hình 3.6. Các kết quả phân tích của phổ FTIR biểu thị sự thay đổi của các phytolith do nhiệt độ nhiệt phân. Thành phần Si, được phản ánh qua các dao động đặc trưng của liên kết Si–O–Si ở 1080 và 880 cm⁻¹, được biểu thị cho tất cả các phytolith. Các liên kết khác như O–H (3450 cm⁻¹), O=C=O (2350 cm⁻¹), C=O (1560 cm⁻¹) và Si–OH (880 cm⁻¹) có thể xuất hiện trong một hoặc nhiều mẫu. Quan sát thấy sự xuất hiện của các nhóm C=O thom và sự biến mất của các nhóm Si–OH cùng với sự tăng nhiệt độ nhiệt phân. Điều này có nghĩa là chất hữu cơ đã được thom hóa trong khi liên kết Si–OH có thể được chuyển thành liên kết Si–O–Si thông qua quá trình dehydroxyl hóa (Zhuravlev, 2000). Những thay đổi này của các nhóm chức bề mặt cũng có thể là do sự kết tinh tạo thành các dạng tinh thể silic bền vững hơn, tức là cristobalite và tridymite (Hình 3.6c).

3.2.2. Động học quá trình hòa tan của (tro) phytolith

Về cơ bản, tro phytolith được giải phóng cùng với sự phân hủy của sinh khối thực vật có chứa chúng. Khi tiếp xúc với môi trường, phytolith sẽ bị phân giải, từ đó silic cũng có thể được giải phóng (Nguyen và nnk, 2015). Sự hòa tan phytolith bắt đầu bằng sự hấp phụ của các phân tử nước hoặc anion trên bề mặt của phytolith, từ đó các tác nhân này liên kết với các nguyên tử Si trong chuỗi >Si–O–Si<, tạo thêm một liên kết mới với các nguyên tử Si trung tâm. Quá trình này kích hoạt quá trình tách Si dưới dạng axit monosilicic, cuối cùng phá hủy cấu trúc phytolith (Nguyen và nnk, 2014). Sự hòa tan của phytolith bị chi phối bởi bản chất của phytolith (Frayse và nnk, 2009; Hodson, 2018) và cũng như thành phần hóa học của dung dịch (Nguyen và nnk, 2014; Nguyen và nnk, 2021). Điều này giải thích tại sao một loạt các yếu tố ảnh hưởng đến sự hòa tan đã được báo cáo trong các nghiên cứu phytolith gần đây (Nguyen và nnk,

2019). Thời gian phân hủy của phytolith thường dao động trong khoảng từ 6 tháng đến 3 năm (Frayse và nnk, 2009), nhưng nó có thể ngắn hơn đáng kể đối với phytolith đã tro hóa (dạng phytolith này thu được từ quá trình đốt hoặc xử lý nhiệt) (Nguyen và nnk, 2014).



Hình 3.7: Động học hòa tan phytolith và giải phóng silic.

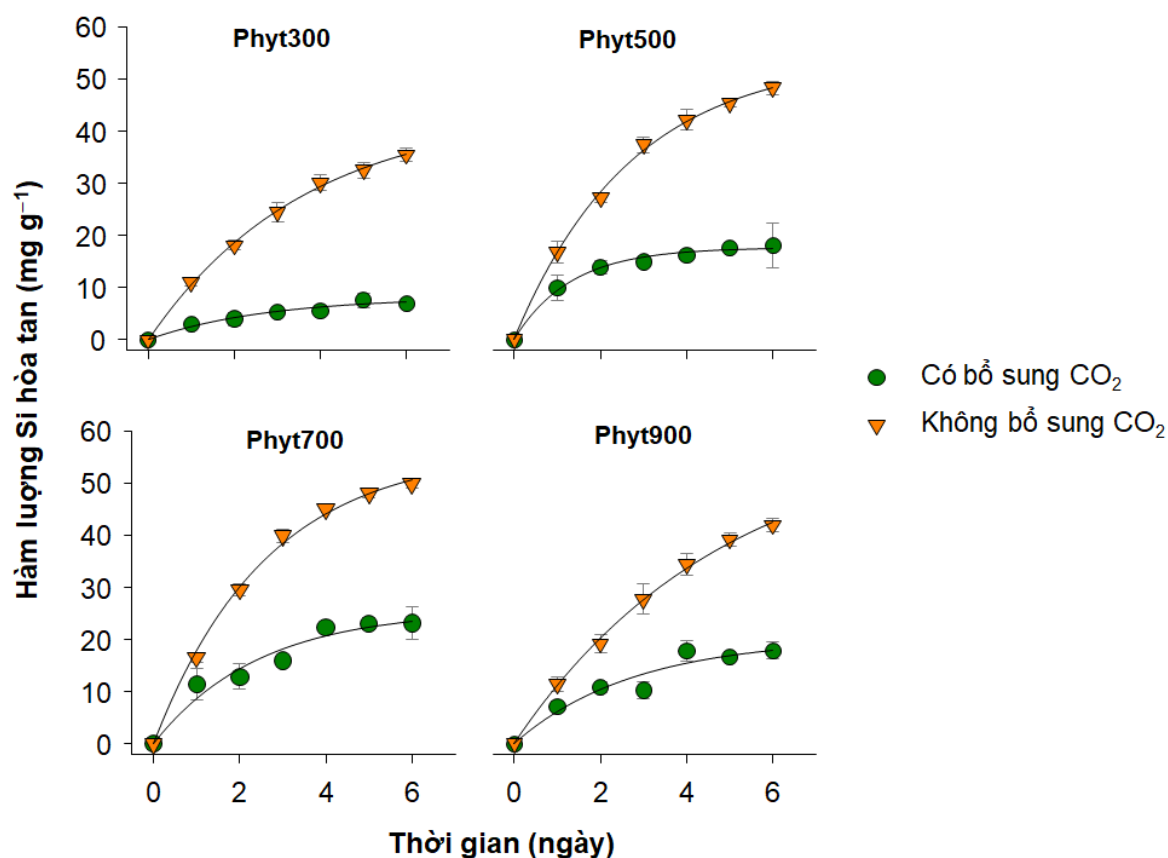
Tốc độ phân hủy/hòa tan của phytolith đối với các mẫu guột, lau, rơm rạ, lá ngô và lá mía được biểu diễn trong hình 3.7. Sự tăng lên về nồng độ silic hòa tan trong dung dịch (phản ánh phytolith đang bị hòa tan) là xu hướng chung quan sát được cho các mẫu phytolith từ các loài khác nhau. Có thể thấy sự hòa tan phytolith diễn ra chủ yếu ở 2 tuần đầu, sau đó tốc độ hòa tan giảm mạnh hoặc dung dịch đạt đến trạng thái bão hòa. Sau 2 tuần (ở trạng thái bão hòa), lượng silic hòa tan cao nhất ghi nhận được là $69,1 \text{ mg g}^{-1}$ (ở mẫu phytolith lá ngô), và lượng silic hòa tan thấp nhất là $10,7 \text{ mg g}^{-1}$ (ở mẫu phytolith guột). Có thể nhận thấy tốc độ hòa tan các mẫu phytolith ở các loài khác nhau là rất khác nhau. Với quỹ đạo cong thoải hơn, phytolith từ lau, rơm rạ và guột cho thấy chúng có tốc độ hòa tan chậm hơn so với phytolith từ ngô và mía. Vai trò của nhôm trong cấu trúc phytolith đến tốc độ hòa tan phytolith (làm giảm độ tan) là vấn đề hiện đang gây tranh cãi và được đề cập đến trong nhiều nghiên cứu trong thời gian gần đây (Frayse và nnk, 2009; Nguyen và nnk, 2014). Tuy nhiên những dữ liệu

trong nghiên cứu này, tương tự như phát hiện của [Frayssse và nnk \(2009\)](#) và [Nguyen và nnk \(2019\)](#) không cho thấy vai trò của nhôm trong quá trình hòa tan phytolith. Tuy nhiên, cơ chế giải thích cho quá trình hòa tan chậm hơn của phytolith từ lâu, rơm rạ và guột vẫn chưa được xác minh. Ngay cả trong cùng loài, sự hòa tan phytolith cũng diễn ra rất khác biệt. Điều này chỉ ra rằng đặc tính sinh học của loài dường như không phải là yếu tố then chốt quyết định đến khả năng hòa tan phytolith, hay nói cách khác phytolith hình thành trong cùng một loài cũng có thể có bản chất rất khác biệt. Bản chất khác biệt của phytolith có thể bắt nguồn từ môi trường thổ nhưỡng nơi thực vật sinh trưởng. Môi trường đất có tính chất khác nhau và năng lực cung cấp các chất dinh dưỡng (đa lượng, trung lượng, vi lượng) khác nhau cho thực vật, và vì vậy thực vật có thể hút thu các nguyên tố ở các mức độ khác nhau vào cơ thể của chúng. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, mức độ dồi dào của silic trong môi trường đất sẽ quyết định lượng phytolith trong thực vật và thành phần phytolith có thể chứa các “tạp chất” (ví dụ các chất ô nhiễm) ở mức độ khác nhau tùy thuộc vào sự sẵn có của các tạp chất trong đất ([Frayssse và nnk, 2009](#); [Nguyen và nnk, 2019](#)).

3.2.3. Ảnh hưởng của CO₂ và nhiệt độ môi trường đến sự hòa tan (tro) phytolith

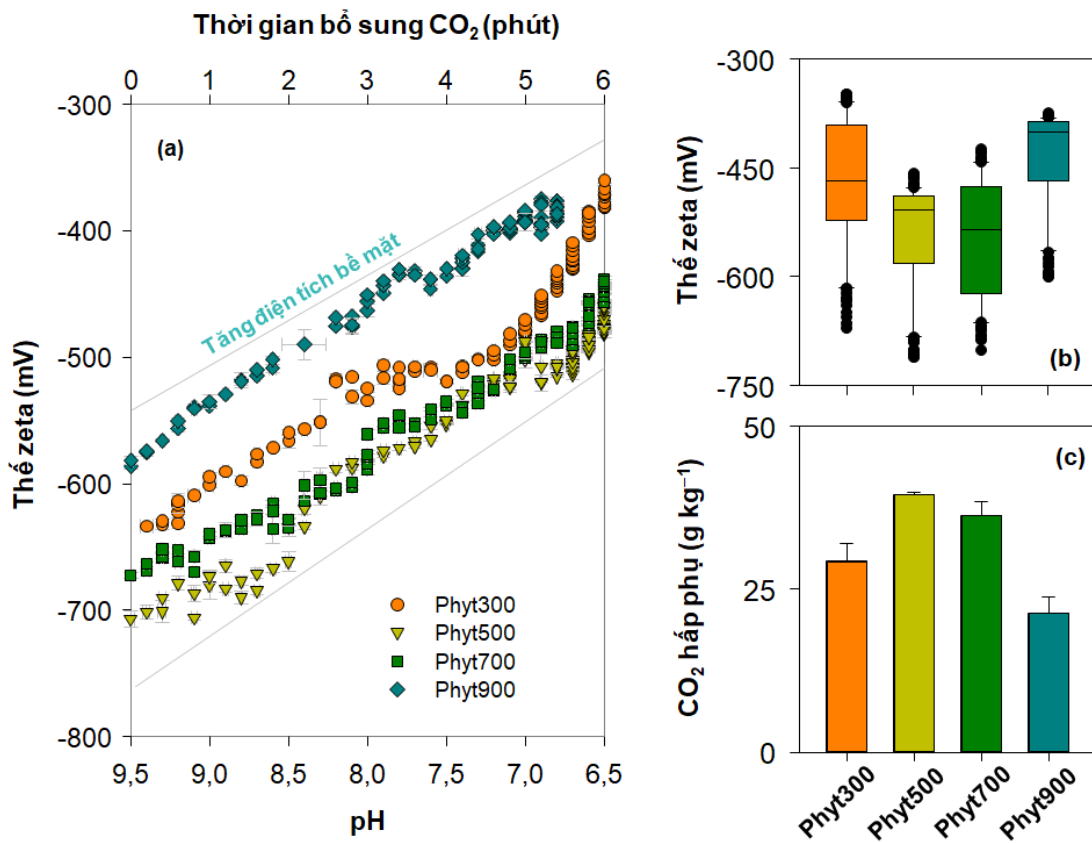
3.2.3.1. Ảnh hưởng của CO₂

Động học hòa tan của phytolith dưới tác động của CO₂ được thể hiện trong [hình 3.8](#). Sự tăng dần của đường cong nồng độ silic được cho thấy sự hòa tan chậm của phytolith. Trong điều kiện không bổ sung CO₂, pH kiềm của huyền phù được duy trì, tạo điều kiện cho khả năng hòa tan cao của silic. Sau 6 ngày, nồng độ silic của phytolith xử lý ở 300, 500, 700 và 900°C lần lượt là 35,5, 48,3, 49,9 và 42,0 mg g⁻¹, và xu hướng tăng vẫn được quan sát thấy. Khả năng hòa tan cao này tương đối giống với những nghiên cứu của [Nguyen và nnk, 2015](#), cho thấy phytolith rơm có tiềm năng như một nguồn silic để dùng bổ sung cho cây trồng. Xu hướng tương tự cũng được quan sát ở các mẫu thí nghiệm có bổ sung CO₂, nhưng tốc độ hòa tan thấp hơn. Dòng CO₂ bổ sung liên tục đã duy trì các huyền phù ở khoảng pH ~ 5 đến 5,5 là nguyên nhân chính làm giảm lượng silic giải phóng. Sau 6 ngày, dưới sự ảnh hưởng của CO₂, nồng độ silic của phytolith xử lý ở 300, 500, 700 và 900°C lần lượt là 6,96, 18,0, 23,2 và 17,9 mg g⁻¹.



Hình 3.8: Ảnh hưởng của CO₂ đến sự hòa tan phytolith rom rạ nhiệt phân ở các nhiệt độ 300°C (Phyt300), 500°C (Phyt500), 700°C (Phyt700) và 900°C (Phyt900).

Việc đưa CO₂ vào huyền phù phytolith dẫn đến sự thay đổi nghiêm trọng về pH và thế zeta, như kết quả trong hình 3.9a, b. Tất cả các phytolith đều biểu hiện bề mặt âm, với các giá trị ζ nằm trong khoảng -380 đến -700 mV tùy thuộc vào pH. Các giá trị thế zeta tăng cùng với giảm pH (và thời gian sục CO₂) là một xu hướng chung. Trong khoảng thời gian từ 0 đến 6 phút, các giá trị pH của huyền phù phytolith giảm ở các tốc độ khác nhau, và hầu hết đều đạt tới 6,5, ngoại trừ huyền phù của Phyt900. Sự gia tăng giá trị ζ của phytolith bị chậm lại khi pH giảm xuống giá trị trung tính hoặc axit. Trong phạm vi pH 6,5 và 9,5, các giá trị bề mặt âm theo thứ tự Phyt500 > Phyt700 > Phyt300 > Phyt900. Những thay đổi về giá trị pH và ζ tiềm năng của huyền phù có thể liên quan đến lượng CO₂ được hấp thụ bởi huyền phù. Quá trình hấp thụ CO₂ được thể hiện trong hình 3.9c. Lượng CO₂ hấp thụ trong các mẫu Phyt300, Phyt500, Phyt700 và Phyt900 lần lượt là 29,3, 39,5, 36,3 và 21,3 mg g⁻¹. Có khả năng là các phytolith có bề mặt âm hơn dẫn đến lượng CO₂ hấp thụ lớn hơn.



Hình 3.9: Tương tác giữa CO₂ và các phytolith. (a) Ảnh hưởng của việc sục CO₂ lên pH và ζ của các phytolith rom rạ nhiệt phân ở 300°C (Phyt300), 500°C (Phyt500), 700°C (Phyt700) và 900°C (Phyt900), (b) Biểu đồ thể hiện sự thay đổi trong thế zeta và (c) Biểu đồ thể hiện hàm lượng CO₂ bị hấp thụ (giá trị trung bình và độ lệch chuẩn).

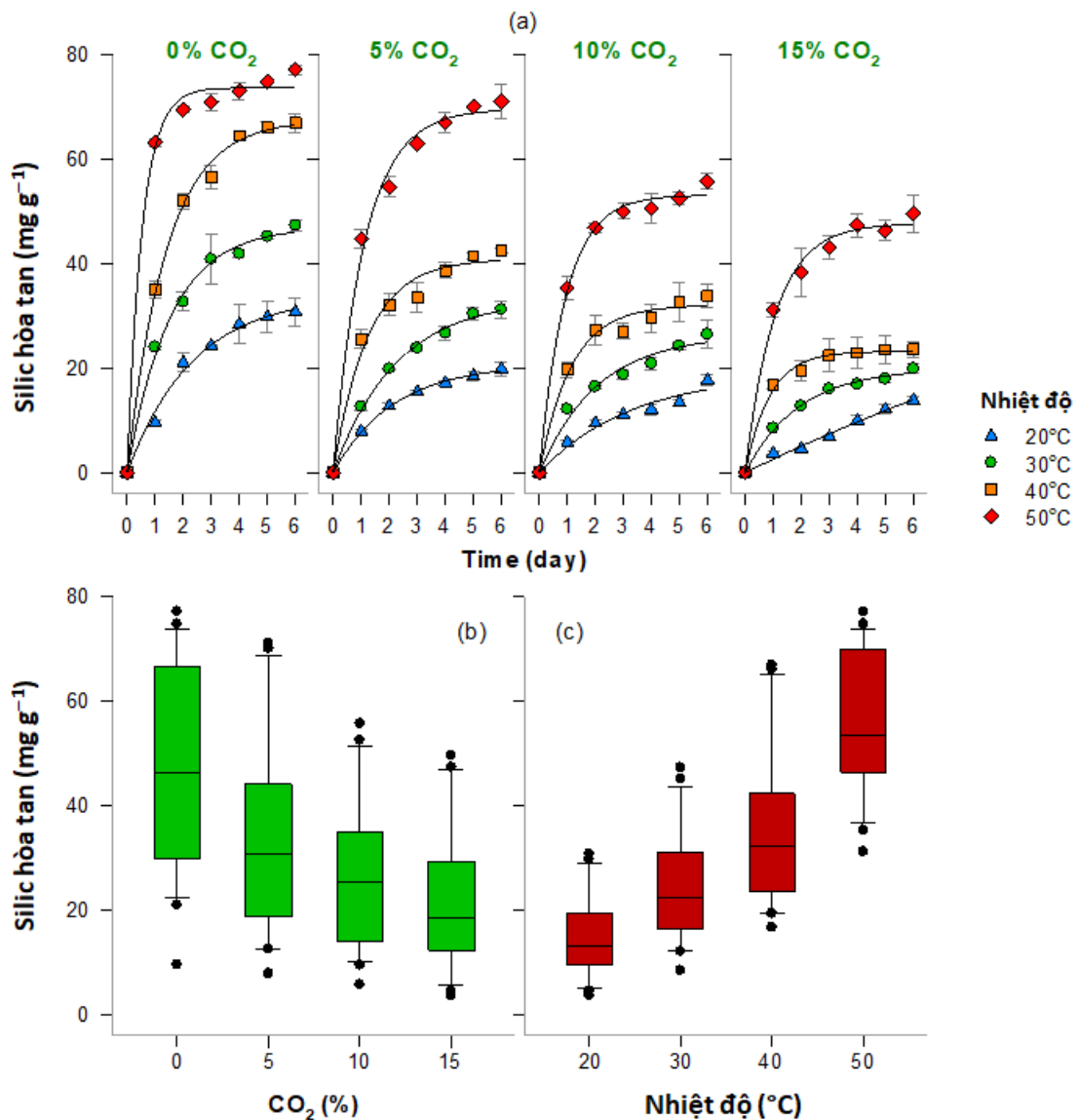
Rõ ràng CO₂ đã làm giảm ít nhất hai lần lượng silic giải phóng, chứng tỏ CO₂ là một chất ức chế hiệu quả đối với sự hòa tan phytolith. Sự hiện diện của CO₂ có xu hướng axit hóa huyền phù phytolith, tăng cường proton hóa bề mặt của phytolith, làm giảm tác động của các anion và nhóm hydroxyl đến liên kết Si–O–Si, và cuối cùng bảo tồn phytolith khỏi quá trình hòa tan. Các phytolith cho thấy các đặc tính bề mặt khác nhau, do đó, chúng phản ứng với CO₂ ở các mức độ khác nhau và thể hiện sự khác biệt trong việc giải phóng silic.

3.2.3.2. Ảnh hưởng đồng thời của nhiệt độ và CO₂

Động học giải phóng silic đại diện cho sự hòa tan phytolith dưới sự thay đổi của nồng độ CO₂ và nhiệt độ cho thấy sự gia tăng liên tiếp của silic nói chung đối với tất

cả các huyền phù trong khoảng thời gian 6 ngày, trong khi CO₂ và nhiệt độ cho thấy vai trò quan trọng của chúng trong việc thay đổi tốc độ giải phóng silic (Hình 3.10a). Không có sự bổ sung của CO₂, pH của huyền phù duy trì ở khoảng 8,2 và nồng độ silic hòa tan đo được sau 6 ngày ở 20, 30, 40 và 50°C lần lượt là 30,7, 47,2, 66,8 và 77,0 mg g⁻¹. Với sự bổ sung của CO₂, nhiệt độ vẫn cho thấy những ảnh hưởng rõ ràng, nhưng tốc độ giải phóng silic được quan sát thấy ở mức thấp hơn rõ ràng. Các khoảng nồng độ silic hòa tan được tìm thấy trong khoảng nhiệt độ 20 và 50°C sau 6 ngày là 19,8 đến 70,9, 17,7 đến 55,6 và 13,8 đến 49,5 mg g⁻¹, khi CO₂ được bổ sung 5, 10 và 15% thể tích. Tác động tương phản của CO₂ và nhiệt độ lên khả năng hòa tan của phytolith đã được quan sát thấy rõ ràng (Hình 3.10b-c), cho thấy rằng chúng có thể phản tác dụng lẫn nhau. Nồng độ của silic hòa tan trong huyền phù 0% thể tích CO₂ và 50°C (có tốc độ hòa tan cao nhất) cao hơn khoảng 6 lần so với huyền phù 15% thể tích CO₂ và 20°C (cho thấy tỷ lệ hòa tan thấp nhất). Trong toàn bộ khoảng thời gian 6 ngày silic tăng dần, sau 6 ngày trong các thí nghiệm ở nhiệt độ thấp (tức là 20°C), trong khi nó có khả năng bão hòa sau 3 ngày trong các thí nghiệm ở nhiệt độ cao (tức là 50°C). Ở 30 và 40°C, silic hòa tan cho thấy trạng thái trung gian.

Để giải thích, cần phải xem xét sự hiện diện của CO₂ làm giảm đáng kể giá trị pH của huyền phù phytolith, trong khi nhiệt độ cho thấy những tác động nhỏ. Giá trị pH của huyền phù phytolith là ~ 8,2 khi không có CO₂ và ~ 6,6, ~ 6,3 và ~ 5,7 khi có CO₂ ở lần lượt là 5, 10 và 15%. Nhiều khả năng CO₂ hòa tan trong huyền phù, dẫn đến giảm pH, do đó làm thay đổi tính chất hòa tan của phytolith. CO₂ không tham gia trực tiếp vào phản ứng hóa học với phytolith nhưng có hiệu quả theo cách gián tiếp bằng cách giảm pH dung dịch. Trong đất, khả năng đệm của đất có thể làm cho CO₂ kém hiệu quả.



Hình 3.10: Tính chất hòa tan phytolith dưới ảnh hưởng của: a) thời gian, nồng độ CO₂ và nhiệt độ; b-c) biểu đồ hộp biểu diễn mối quan hệ của silic hòa tan với nồng độ CO₂ và nhiệt độ môi trường.

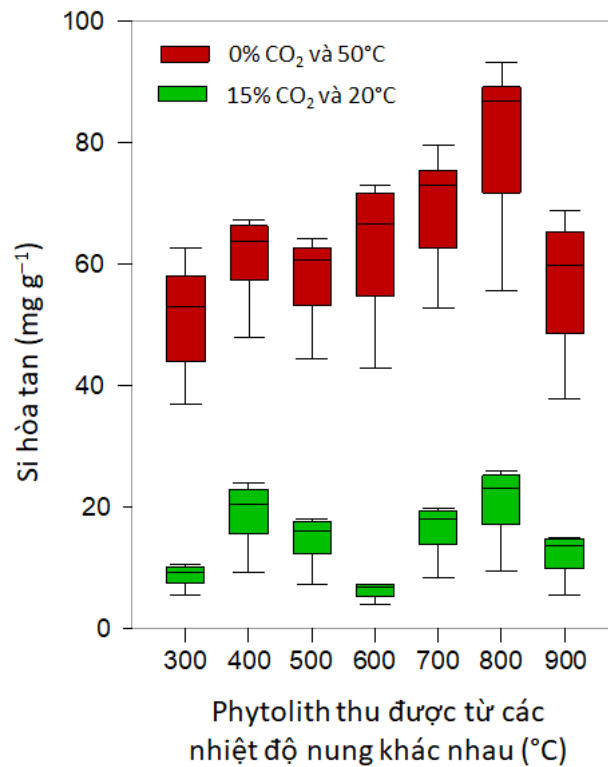
Hầu hết các thí nghiệm tập trung vào tốc độ hòa tan của phytolith đã được tiến hành ở điều kiện phòng thí nghiệm, nơi nhiệt độ môi trường trung bình từ 20 đến 30°C và nồng độ CO₂ trong không khí xung quanh là khoảng 0,04%. Những giá trị này chắc chắn không phản ánh điều kiện hiện trường, nơi có nồng độ CO₂ phát sinh từ quá trình phân hủy chất hữu cơ của vi sinh vật được làm giàu trong pha khí của đất (Maier và nnk, 2010) khi có dung dịch đất bão hòa (Sánchez-Cañete và nnk, 2018), trong khi nhiệt độ thay đổi rất nhiều do điều kiện thời tiết và khí hậu (Nishimura và nnk, 2015).

Kết quả từ các thí nghiệm mà không bổ sung CO₂ cho thấy tỷ lệ hòa tan phytolith cao nhất (Hình 3.10a). Lượng Si hòa tan nằm trong khoảng từ 9,52 đến 77,0 mg g⁻¹ và nhiệt độ cho thấy tác dụng đáng kể của nó trong việc hỗ trợ tốc độ hòa tan của phytolith. Nếu không có CO₂, giải phóng các ion kiềm từ các mảnh phytolith ở dạng huyền phù dẫn đến tăng pH (lên đến khoảng >8). Sự gia tăng OH⁻ trong huyền phù phytolith đã làm tăng cường các cuộc tấn công đến các vị trí Si-OH, dẫn đến sự deproton hóa và dẫn đến sự hấp phụ H₃O⁺ trên bề mặt Si-O⁻ tích điện âm. Các phân tử H₂O bị hấp phụ có thể liên kết với các nguyên tử silic nằm trong các vòng siloxan hoặc chuỗi cao phân tử trên bề mặt phytolith kết quả làm suy yếu các liên kết Si-O và cuối cùng phá vỡ chúng. Quá trình này có thể tiết lộ cơ chế ảnh hưởng của pH, nhưng cũng có nghĩa là tốc độ hòa tan có thể giảm nếu phytolith ở điều kiện pH thấp hơn. Thật vậy, với sự điều chỉnh CO₂, huyền phù phytolith cho thấy giá trị pH thấp hơn và hậu quả là lượng Si hòa tan thấp hơn. Độ hòa tan của phytolith đã giảm ít nhất 2 lần sau khi tiếp xúc với nồng độ CO₂ cao nhất, tức là 15% thể tích (Hình 3.10b). Sự hiện diện ngày càng tăng của CO₂ làm thay đổi trạng thái cân bằng của nó theo hướng có nồng độ cao hơn của các loại H₂CO₃ có khả năng liên quan đến việc tăng cường proton hóa bề mặt phytolith. Nguyen và Nguyen (2019) đã chứng minh rằng sự hiện diện của CO₂ làm giảm điện tích bề mặt nghiêm trọng (cho thấy trạng thái proton hóa của phytolith), và bề mặt proton hóa trở nên dễ hòa tan hơn.

Trong khi sự hiện diện của CO₂ có xu hướng chống lại sự hòa tan của phytolith do ảnh hưởng của nó đối với pH, nhiệt độ lại biểu thị một xu hướng đối nghịch (Hình 3.10c). Lượng silic hòa tan cao hơn khoảng 4 lần khi nhiệt độ tăng từ 20 đến 50°C. Ở đây cần phải khẳng định rằng nhiệt độ đất 50°C có thể không mang tính lý thuyết nhưng có thể xảy ra ở trên bề mặt đất khi chịu bức xạ trực tiếp từ mặt trời. Cho đến nay, có rất ít dữ liệu thực nghiệm hoặc mô hình lý thuyết có thể hỗ trợ trực tiếp làm sáng tỏ cách nhiệt độ kích thích sự phân giải phytolith. Tuy nhiên, nó có thể được hình dung như cách nhiệt độ ảnh hưởng và hỗ trợ sự hòa tan silic vô định hình khác (Gunnarsson và Arnórsson, 2000) hoặc các khoáng chất silicate và oxit silic (Choi và nnk, 2012). Trong các nghiên cứu về sự hòa tan của thạch anh, Choi và nnk (2012) đã chứng minh rằng việc tăng nhiệt độ làm tăng khả năng phản ứng của chất phân cực

H₂O, do đó thạch anh bị phân ly mạnh hơn trong dung dịch nước thông qua phản ứng thủy phân. Có thể giả định rằng nhiệt độ có thể tác động theo cách tương tự để tăng cường tấn công vào các nhóm chức, do đó có lợi cho sự hòa tan phytolith.

Theo các nghiên cứu khác trước đây, các xử lý nhiệt đã làm thay đổi đáng kể thành phần hóa học của phytolith (Xiao và nnk, 2014). Do đó, có thể khẳng định rằng phytolith thu được từ các nhiệt độ nhiệt phân khác nhau có thể có các phản ứng không giống nhau đối với các nồng độ CO₂ và nhiệt độ khác nhau. Động học hòa tan của phytolith thu được từ phạm vi nhiệt độ nhiệt phân từ 300 đến 900°C dưới sự thay đổi của nồng độ CO₂ và nhiệt độ cho thấy tốc độ hòa tan đặc biệt ở các điều kiện hỗ trợ hòa tan là 50°C và không có CO₂ và các điều kiện làm giảm tốc độ hòa tan là 20°C và 15% CO₂ (Hình 3.11).



Hình 3.11: Tính chất hòa tan của các phytolith thu được từ dải nhiệt độ nhiệt phân 300 đến 900°C với nồng độ CO₂ và nhiệt độ môi trường.

Thí nghiệm được tiến hành trong khoảng thời gian 6 ngày ở hai điều kiện khác nhau, “15% thể tích CO₂ và 20°C” và “0% thể tích CO₂ và 50°C”, phản ánh điều kiện hỗ trợ hòa tan nhất và điều kiện hạn chế hòa tan nhất. Một sự khác biệt lớn về tốc độ

hòa tan giữa hai điều kiện thí nghiệm cho thấy rằng CO₂ và nhiệt độ tác động lên tất cả các phytolith thu được từ các điều kiện nhiệt phân khác nhau mặc dù những phytolith này có các đặc tính hóa học và cấu trúc khác nhau (như trong hình 3.11). Ở 20°C và nồng độ CO₂ là 15%, không có xu hướng rõ ràng về sự hòa tan phytolith. Ngược lại, ở 50°C và không có bổ sung CO₂, tốc độ hòa tan cao hơn đã được quan sát thấy đối với phytolith thu được từ nhiệt độ nhiệt phân cao hơn ngoại trừ phytolith thu được từ 900°C. Xu hướng này cũng được quan sát thấy trong nhiều nghiên cứu trước đây về tốc độ hòa tan của phytolith hoặc các vật liệu giàu phytolith (ví dụ: biochar) liên quan đến nhiệt độ nhiệt phân (Nguyen và nnk, 2020; Trinh và nnk, 2017; Xiao và nnk, 2014). Việc tăng nhiệt độ làm tăng cường loại bỏ các chất hữu cơ và làm tăng bề mặt tiếp xúc của silica, do đó tạo điều kiện thúc đẩy quá trình hòa tan. Ở > 800°C, quá trình xỉ hóa hoặc hình thành các oxit silic bền vững hơn (ví dụ như cristobalite, Nguyen và nnk (2015), có thể là lý do dẫn đến sự sụt giảm tốc độ hòa tan.

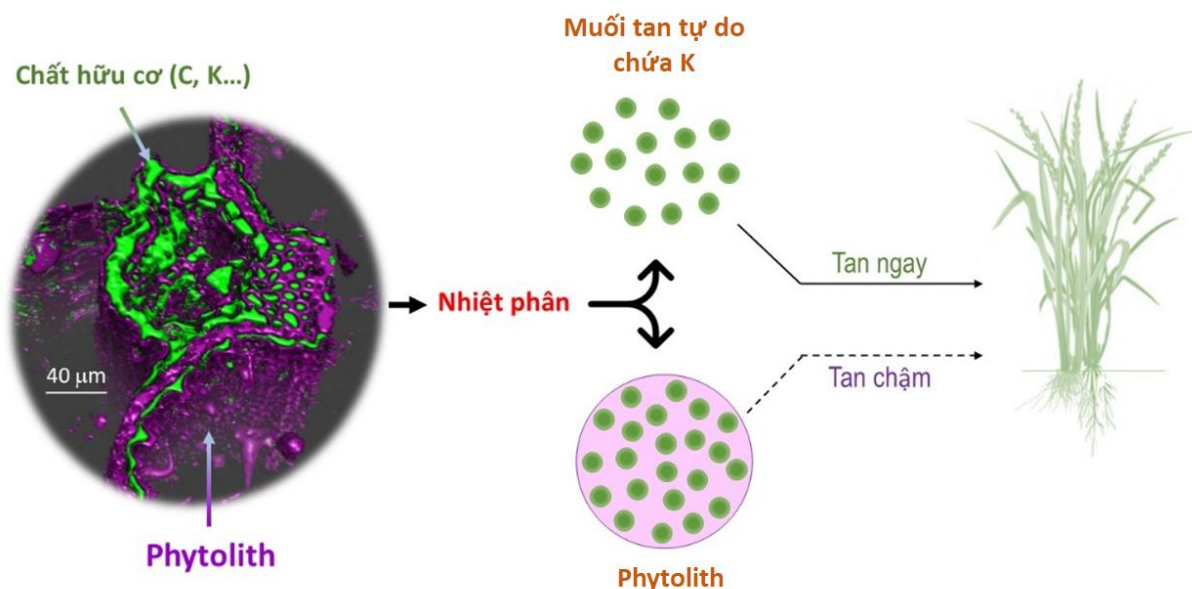
Mục 3.2 đã cung cấp thông tin về thành phần hóa học của (tro) phytolith (bao gồm chủ yếu là Si, C, O ngoài ra còn có các nguyên tố khác như K, Ca, Mg). Đặc biệt, nội dung nghiên cứu đã đánh giá được động học hòa tan chậm của (tro) phytolith theo thời gian. Kết quả nghiên cứu một số yếu tố môi trường tác động đến quá trình hòa tan/phân giải (tro) phytolith cho thấy CO₂ có tác động kìm hãm, ngược lại nhiệt độ làm thúc đẩy/tăng cường sự hòa tan (tro) phytolith.

3.3. K-PHYTOLITH TRONG (TRO) PHYTOLITH

3.3.1. Các dạng kali trong (tro) phytolith

Kali là một trong những nguyên tố quan trọng bậc nhất trong đời sống thực vật, nó đóng vai trò là môi trường ion thích hợp cho các quá trình trao đổi chất trong tế bào và do đó có khả năng điều hòa các quá trình khác nhau bao gồm cả điều hòa tăng trưởng. Do kali xuất hiện ở khắp các cơ quan thực vật, nên có thể vô tình bị liên kết hoặc thậm chí bị nhốt giữ/cô lập trong các khoảng hổng của cấu trúc phytolith (gọi là K-phytolith), và kali có thể chiếm tới 10% phytolith (Trinh và nnk, 2017). Trong các

hệ thống nông nghiệp, mỗi năm có hàng trăm triệu tấn K-phytolith được tạo ra. Nguồn K-phytolith này có thể được quay vòng trở lại đất hoặc vô tình bị lãng phí nếu sinh khối phụ phẩm nông nghiệp được sử dụng cho các mục đích khác, ví dụ, làm thức ăn gia súc, nhiên liệu hoặc vật liệu xây dựng.



Hình 3.12: Sơ đồ mô tả chuyển hóa phytolith rơm rạ và K-phytolith (ảnh 3D về cấu trúc phytolith trong đó màu tím là oxit silic; màu xanh lá cây biểu thị chất hữu cơ).

Khi nhiệt phân sinh khối, tro thu được sẽ bao gồm các thành phần sau: (1) muối tan tự do có chứa kali, (2) phytolith và (3) các muối tan trong phytolith (Hình 3.12). Muối tan tự do chứa các muối kali (KCl , K_2SO_4 , KOH và K_2CO_3). Phytolith (oxit silic) là phần chủ đạo trong tro và nó cũng có thể chứa các muối tan tự do của kali và các nguyên tố khác. Trong một số trường hợp, các muối tan có thể tồn tại ở dạng ion và liên kết trực tiếp với vách phytolith ($>Si-O-K$). Dạng này thường có lực liên kết yếu, dễ bị hòa tan/giải phóng khi phytolith bị trả lại môi trường. Kết quả phân tích các dạng kali kể trên được trình bày trong bảng 3.3.

Kết quả cho thấy tổng lượng kali phân tích được từ các mẫu phytolith của các loài nghiên cứu (ngô, mía, rơm và lau) dao động từ $43,8 \pm 24,7$ đến $127,7 \pm 18 \text{ mg g}^{-1}$, trong đó cao nhất là mẫu phytolith rơm rạ và thấp nhất là ở mẫu phytolith lá mía. Mẫu phytolith lá ngô và phytolith lau có tổng hàm lượng kali trung bình tương ứng là 79,5

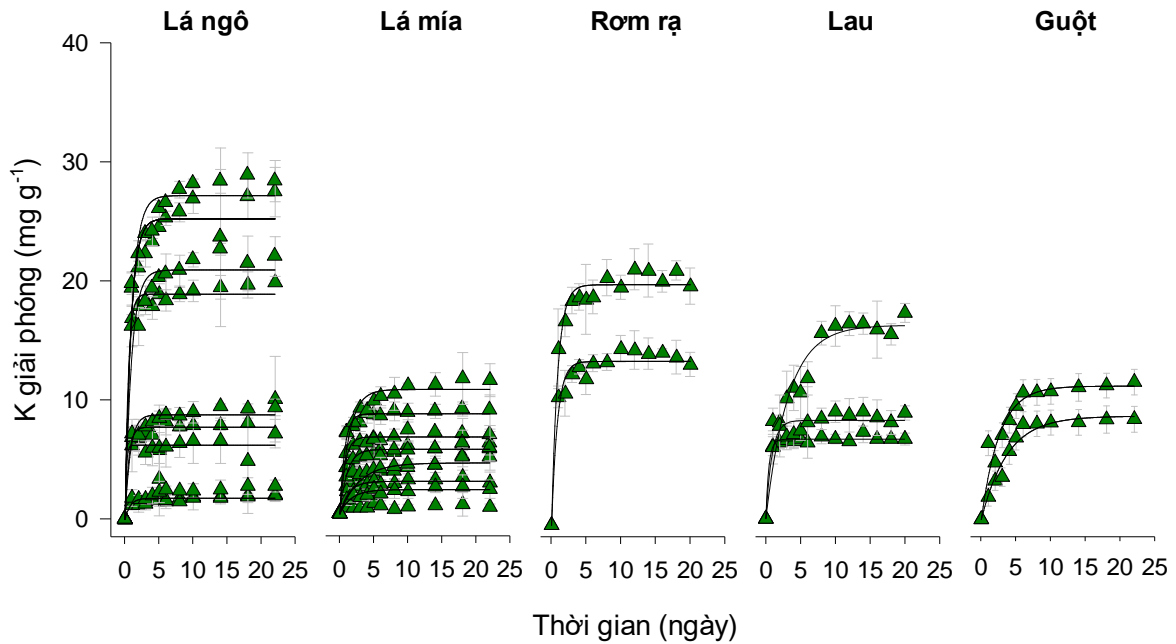
$\pm 24,8$ và $59,1 \pm 23,0$ mg g⁻¹. Hàm lượng kali tự do phân tích được trong khoảng từ $19,0 \pm 3,8$ đến $32,7 \pm 12,4$ mg g⁻¹. Hàm lượng K-phytolith chiếm tỷ lệ lớn với hàm lượng là $26,4 \pm 10,6$, $98,8 \pm 17,4$, $24,8 \pm 14,8$ và $58,9 \pm 13,9$ mg g⁻¹ tương ứng với lau, rom rạ, lá mía và lá ngô. Lượng K-phytolith này chiếm ít nhất > 45% tổng lượng kali trong sinh khối và chúng được quan sát thấy sẽ giải phóng chậm theo thời gian.

Bảng 3.3: Các dạng kali trong tro phytolith từ lá ngô, rom rạ, lá mía, lau và guột.

Mẫu	Tổng kali	Kali tự do	K-phytolith	K-phytolith / Tổng kali
	mg g ⁻¹			%
Lá ngô	79,5±24,8	20,6±14,8	58,9±13,9	74,1
Lá mía	43,8±24,7	19,0±3,8	24,8±14,8	56,6
Rom rạ	127,7±18,0	28,9±0,6	98,8±17,4	77,4
Lau	59,1±23,0	32,7±12,4	26,4±10,6	44,7
Guột	32,4±7,0	15,2±6,2	17,2±5,4	53,1

3.3.2. Động học giải phóng K-phytolith

K-phytolith được cô lập/giữ trong phytolith, do đó số phận của K-phytolith phụ thuộc vào số phận của phytolith. Có sự khác biệt lớn về tốc độ hòa tan, nhưng nói chung, phytolith cũng có thể xem là vật liệu giải phóng chậm “tự nhiên” và là nguồn bổ trợ cung cấp kali cho cây trồng và đất. Trong nghiên cứu này, sinh khối giàu silic từ các cây guột, lau và ba loại cây nông nghiệp phổ biến, tức là lúa, ngô và mía, được sử dụng để đánh giá các đặc tính giải phóng của K-phytolith. Các kết quả nghiên cứu này trước hết cung cấp một cái nhìn sâu sắc về K-phytolith trong sinh khối giàu phytolith và thứ hai, là tiền đề để sử dụng phytolith như vật liệu nhả chậm tự nhiên tiềm năng ứng dụng trong nông nghiệp.

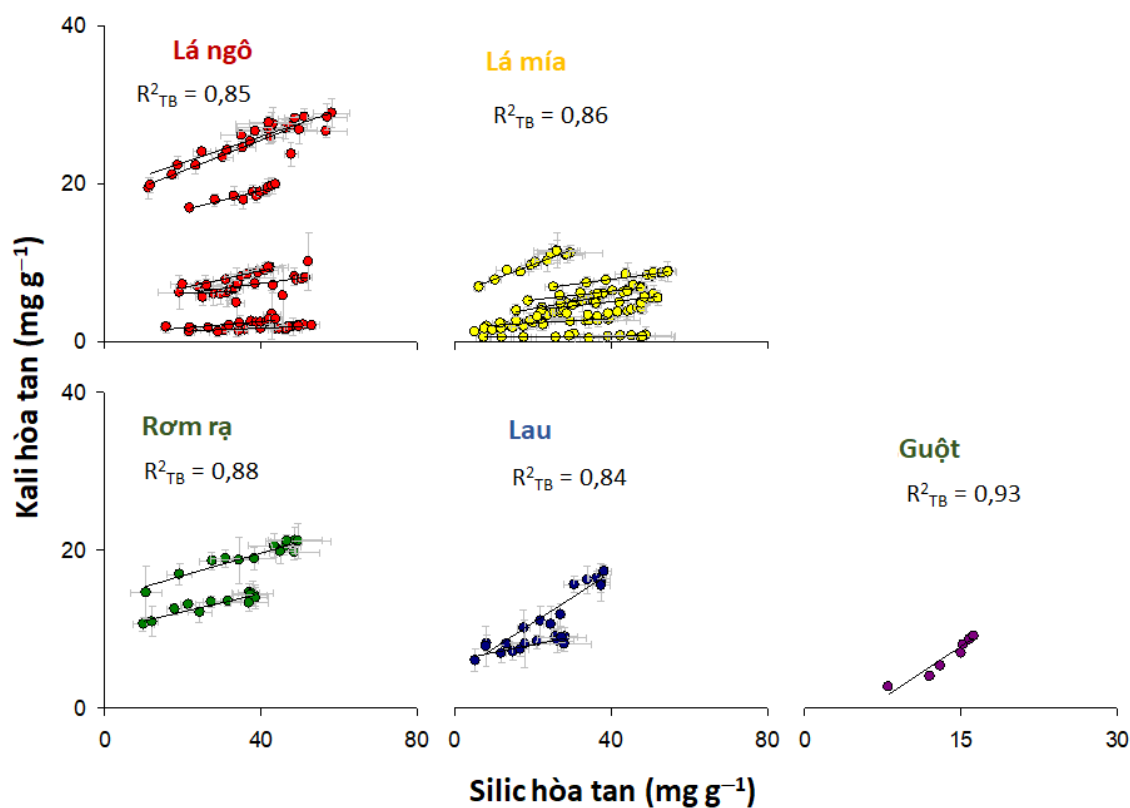


Hình 3.13: Động học quá trình giải phóng K-phytolith của một số thực vật giàu silic.

Tốc độ hòa tan của K-phytolith được biểu diễn trong **hình 3.13**. Xu hướng giải phóng K-phytolith là khá tương đồng với silic, cụ thể là diễn ra chủ yếu trong tuần đầu và đạt trạng thái bão hòa sau 2 tuần. Lượng K-phytolith giải phóng cao nhất là 28,9 mg g⁻¹ (ở phytolith từ lá ngô) trong khi đó lượng K-phytolith giải phóng thấp nhất là 0,8 mg g⁻¹ (ở phytolith từ lá mía). Lượng K-phytolith giải phóng chiếm từ 12,7 đến 51,8% so với lượng kali tổng số có trong phytolith của các mẫu nghiên cứu. Điều này chứng tỏ rằng còn một lượng đáng kể vẫn được lưu giữ trong cấu trúc phytolith và sẽ chỉ được giải phóng khi phytolith tiếp tục bị phân hủy. Sự tương đồng về quá trình hòa tan silic và K-phytolith gợi ý rằng hai nguyên tố này có thể cùng giải phóng theo một cơ chế. Suy luận này được minh chứng bởi các tương quan thuận của silic và K-phytolith hòa tan có hệ số xác định, R², rất cao (>0,8) (**Hình 3.14**).

Lượng silic hòa tan cao hơn từ 3 đến 10 lần (theo mol phản ứng) so với K-phytolith nên rất có thể quá trình hòa tan silic, theo phương thức vật lý, đã làm lộ K-phytolith nằm trong phytolith và dẫn đến quá trình hòa tan, giải phóng K-phytolith. Trong sinh khối, ion K⁺ có mặt trong dịch bào đóng vai trò tạo ra nền ion phù hợp cho hàng loạt các quá trình trao đổi chất. Khi sinh khối bị nhiệt phân, ion K⁺ có thể bị

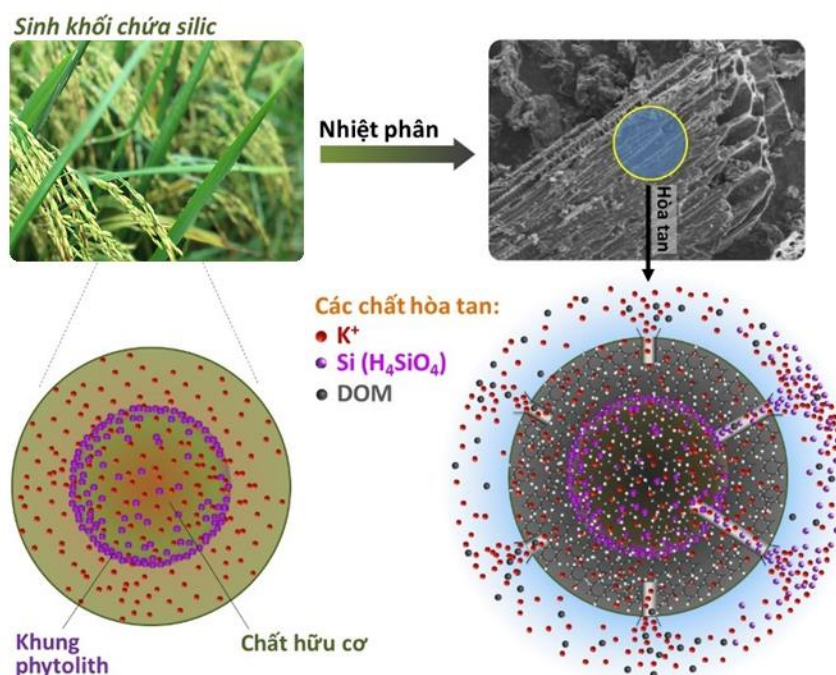
chuyển hóa thành dạng muối tan như KCl, K₂SO₄, KOH, and K₂CO₃ (van Lith và nnk, 2008) hoặc hình thành các liên kết hóa học O–K với chất hữu cơ hoặc phytolith (Nguyen và nnk, 2020). Như vậy, kali từ quá trình nhiệt phân sinh khối giàu silic có thể chia ra thành 2 nhóm: muối kali và K-phytolith. Muối kali chiếm từ 10,8% (ở lá ngô) đến 55,7% (ở lau) so với hàm lượng kali tổng số và dạng muối kali này thường hòa tan ngay trong môi trường nước. Ngược lại, K-phytolith bị giữ trong cấu trúc phytolith nên nó bị hòa tan và giải phóng chậm hơn. Quá trình giải phóng K-phytolith diễn ra cùng với quá trình hòa tan phytolith. Quá trình hòa tan, giải phóng K-phytolith cũng có thể liên quan đến 2 quá trình khác nhau: 1) hóa học – bẻ gãy các liên kết O–K để giải phóng kali; và 2) vật lý – phytolith bị phá vỡ giải phóng các chất bị lưu giữ trong cấu trúc của nó vào môi trường nước.



Hình 3.14: Tương quan giữa kali và silic giải phóng từ phytolith lá ngô, lá mía, rơm rạ, lau và guột.

Khi quan sát sự hòa tan và giải phóng kali, tương quan chặt giữa kali giải phóng và silic hòa tan đã được phát hiện (Hình 3.14). Như vậy, rất có thể quá trình hòa tan và

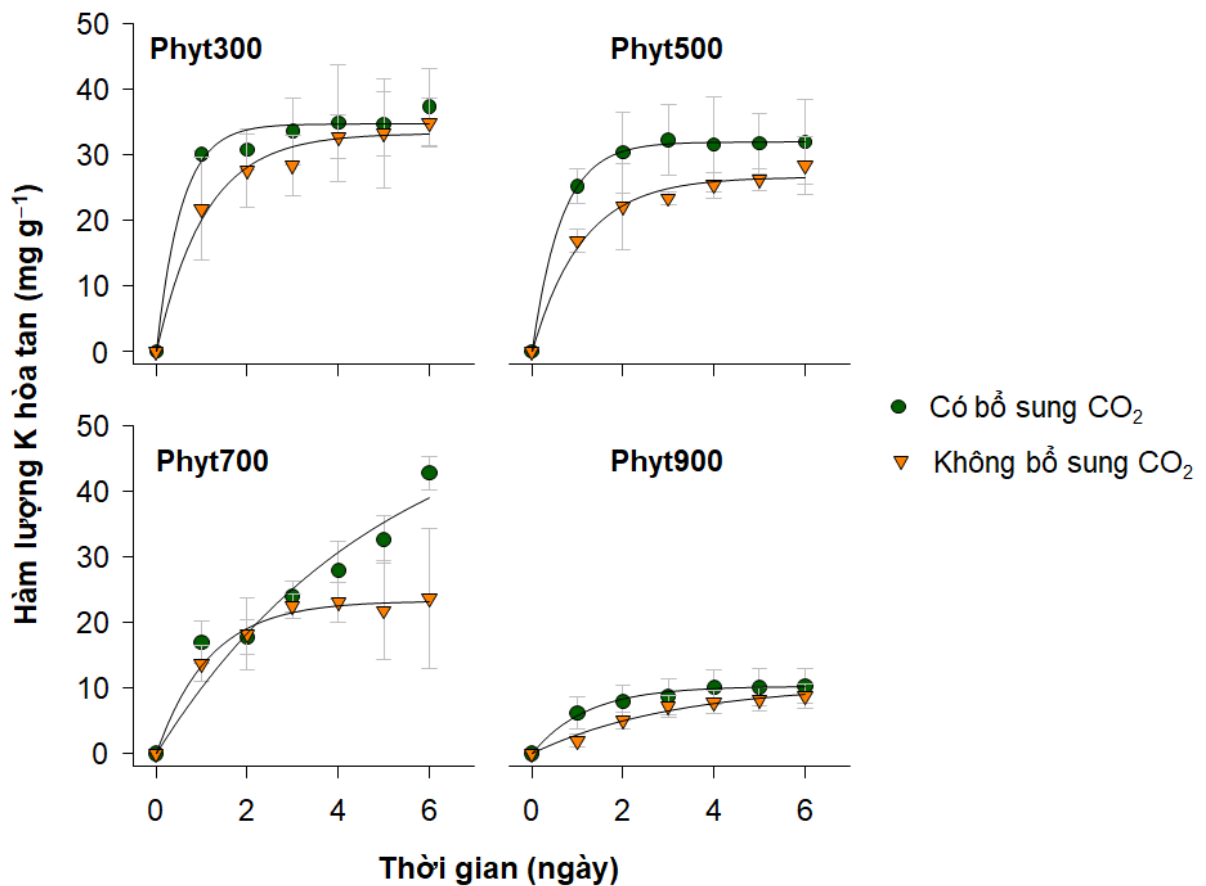
giải phóng 2 nguyên tố này có điếm chung hoặc phụ thuộc vào nhau. Giả thiết về vai trò của phytolith giống như các barrier vật lý ngăn cản quá trình hòa tan và giải phóng kali là phù hợp nhất (Nguyen và nnk, 2020). Do kali có mặt gần như hầu hết các cơ quan/tế bào, vì vậy kali cũng có mặt khắp trong cấu trúc phytolith. Trong khi đó, cấu trúc phytolith có thể tạo các khoang bị chia cắt và vì thế quá trình vận chuyển, hòa tan kali diễn ra trong cấu trúc phytolith có thể bị cản trở. Khi phytolith bị hòa tan (nồng độ silic trong dung dịch tăng lên), các barrier vật lý dần bị phá vỡ và nhờ đó, quá trình vận chuyển nước và các chất tan diễn ra thuận lợi hơn (Hình 3.15).



Hình 3.15: Minh họa cơ chế kiểm soát quá trình giải phóng kali từ phytolith.

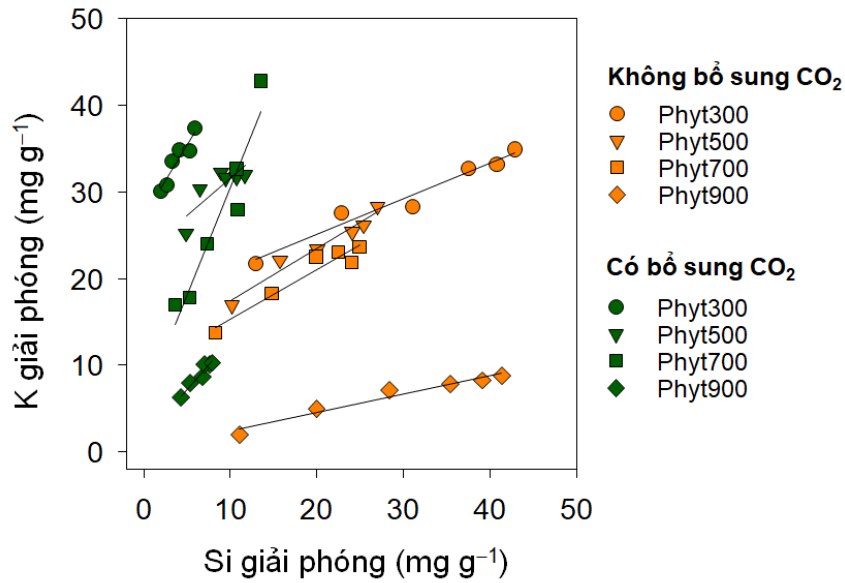
3.3.3. Ảnh hưởng của CO₂ đến quá trình hòa tan và giải phóng K-phytolith

Sự giải phóng kali từ phytolith dưới ảnh hưởng của CO₂ thể hiện trong hình 3.16 Xu hướng chung cho thấy sự tăng dần nồng độ kali trong tất cả các dung dịch chiết trong khoảng thời gian 6 ngày. Ngược lại với xu hướng của silic (kết quả mục 3.2.3.1), lượng kali giải phóng cao hơn trong điều kiện có CO₂ bổ sung, trong khi chúng thấp hơn ở các mẫu không có CO₂ bổ sung.



Hình 3.16: Ảnh hưởng của CO₂ đến sự giải phóng K-phytolith nhiệt phân ở các nhiệt độ 300, 500, 700 và 900°C.

Ảnh hưởng của CO₂ làm tăng tốc giải phóng kali đã được quan sát thấy ở phytolith xử lý ở cả 4 nhiệt độ 300, 500, 700 và 900°C. Trong đó, lượng kali giải phóng cao nhất là $42,77 \pm 2,57 \text{ mg g}^{-1}$ (quan sát được ở phytolith xử lý 700°C), trong khi lượng giải phóng thấp nhất là $10,28 \pm 2,62 \text{ mg g}^{-1}$ (quan sát được ở phytolith từ quá trình nhiệt phân 900°C). Các mẫu phytolith xử lý ở 300 và 500°C cho thấy hàm lượng kali giải phóng trung bình tương ứng từ $37,3 \pm 5,9 \text{ mg g}^{-1}$ và $31,93 \pm 6,45 \text{ mg g}^{-1}$. Các mẫu không có sự bổ sung CO₂ có hàm lượng kali giải phóng thấp hơn với lượng trung bình là $34,9 \pm 3,79$; $28,32 \pm 4,33$; $23,62 \pm 10,69$ và $8,76 \pm 1,85 \text{ mg g}^{-1}$ tương ứng với các nhiệt độ 300, 500, 700 và 900°C.

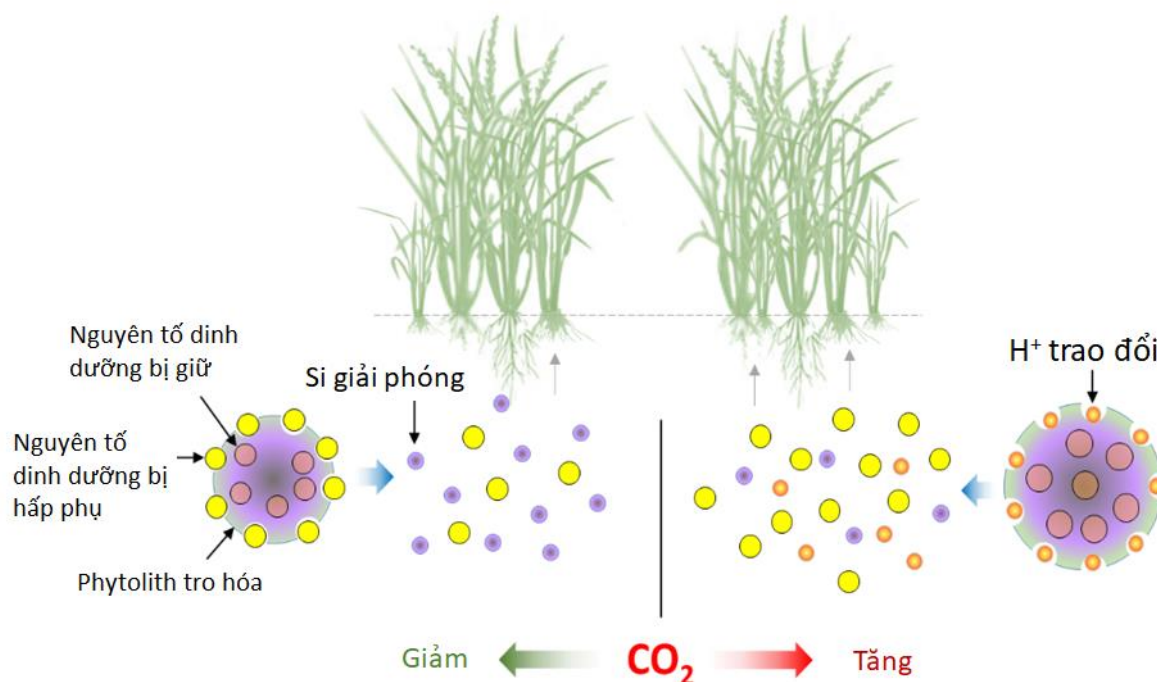


Hình 3.17: Tương quan của silic giải phóng với kali. Dữ liệu từ các thí nghiệm động học được thể hiện trong hình 3.8 và 3.16.

Mối tương quan giữa silic và kali giải phóng từ quá trình hòa tan phytolith được mô tả trong hình 3.17. Khi không có CO₂ bổ sung, tương quan thuận giữa hàm lượng silic và kali được quan sát rõ ràng ở tất cả các nhiệt độ xử lý phytolith. Như vậy, có thể một lần nữa khẳng định việc giải phóng kali liên quan trực tiếp đến quá trình hòa tan phytolith hoặc chúng có chung một con đường / cơ chế giải phóng. Khi có sự bổ sung CO₂, tất cả các đường hồi quy được chuyển sang nồng độ Si thấp hơn và nồng độ cao hơn ở kali. Nhìn chung, sự xuất hiện của CO₂ làm giảm tốc độ hòa tan của phytolith, nhưng vẫn tương quan chặt chẽ với kali giải phóng.

Có khả năng sự hòa tan silic dẫn đến việc loại bỏ vật lý các lớp phytolith bên ngoài và quá trình này có thể dẫn đến việc giải phóng kali bị tắc trong phytolith vào dung dịch. Sự hỗ trợ của CO₂ đã làm giảm đáng kể quá trình hòa tan phytolith, do đó nó sẽ dẫn đến giảm kali được giải phóng. Tuy nhiên, một kịch bản ngược lại là CO₂ làm tăng tốc độ giải phóng kali đã được quan sát thấy. Điều này cho thấy rằng việc giải phóng kali có thể liên quan đến các quá trình song song. Ở đây giả thuyết được đưa ra rằng: CO₂ một mặt ngăn cản tốc độ hòa tan của phytolith làm giảm sự giải phóng kali bị cô lập/nhốt giữ; mặt khác, nó tăng cường sự thay thế các cation được hấp thụ bởi H⁺ và tạo điều kiện cho việc giải phóng kali. Bằng cách này, tổng lượng kali

được giải phóng tăng lên dưới sự hỗ trợ của khí CO₂. Cơ chế được mô tả như trong **hình 3.18**. Điều đó có nghĩa là CO₂ có thể tăng cường sự trao đổi/giải phóng của các chất dinh dưỡng được hấp thụ trên bề mặt phytolith trong khi nó có xu hướng bảo vệ các chất dinh dưỡng được bao bọc trong cấu trúc phytolith.



Hình 3.18: Sơ đồ mô tả số phận của phytolith và các chất dinh dưỡng đi kèm của chúng (tức là kali) ở điều kiện khí quyển có hoặc không có CO₂.

Các thành phần khoáng khác như canxi cacbonat cũng xuất hiện trong phytolith. Sự hòa tan trực tiếp của chúng có thể là một quá trình bổ sung thúc đẩy việc giải phóng các ion tự do vào dung dịch. Giải phóng các chất dinh dưỡng kiềm (ví dụ, Ca, Mg và K) có thể làm giảm bớt ảnh hưởng của CO₂ vì chúng chống lại sự giảm pH, kích hoạt sự chuyển hóa CO₂ thành các dạng anion, HCO₃⁻ và CO₃²⁻. Các dạng anion này hấp phụ trên bề mặt phytolith và tăng cường quá trình hòa tan phytolith (Nguyen và nnk, 2021). Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, CO₂ liên tục được bổ sung, do đó, ảnh hưởng của các chất dinh dưỡng kiềm không được biểu thị một cách rõ ràng. Trạng thái hóa học của CO₂ trong đất rất phức tạp và phụ thuộc vào các yếu tố khác nhau trong điều kiện hiện trường, chẳng hạn như sự thay đổi ngày và mùa (Nishimura và nnk, 2015), chế độ nước hoặc các đặc tính / quá trình của đất. Do đó, những thay đổi

dẫn đến việc giải phóng chất dinh dưỡng từ tro phytolith sẽ không dễ để có thể lường trước được. Tuy nhiên, canh tác ngập nước không liên tục, một chiến lược chính để đáp lại lời kêu gọi của thế giới nhằm giảm thiểu phát thải CH₄ từ các vùng đất ngập nước (Earth Security Group, 2019), sẽ làm tăng mức phát thải CO₂ trong các vùng đất ngập nước. Kết quả của lượng CO₂ tăng cao sẽ đẩy nhanh quá trình giải phóng chất dinh dưỡng từ tro phytolith rom, nhưng làm giảm tốc độ chu kỳ của phytolith rom trong hệ sinh thái lúa nước.

Mục này cung cấp thông tin giúp đánh giá được mức độ tích lũy và đặc tính hòa tan của K-phytolith trong các loài thực vật nghiên cứu. Lượng K-phytolith chiếm ít nhất > 45% tổng lượng kali trong sinh khối. Hàm lượng K-phytolith giải phóng cao nhất là 28,9 mg g⁻¹ (ở phytolith từ lá ngô) và thấp nhất là 0,8 mg g⁻¹ (ở phytolith từ lá mía). Các giá trị tương quan thuận giữa silic và kali giải phóng cho thấy vai trò của phytolith như một màng bảo vệ phần kali bên trong, và chỉ khi phytolith hòa tan mới thì K mới được giải phóng. Quá trình giải phóng của K-phytolith cũng chịu tác động của yếu tố môi trường như hàm lượng CO₂, trong đó CO₂ làm tăng cường sự giải phóng K-phytolith, ngược với xu hướng tác động lên phytolith, điều này cho thấy ngoài cơ chế vật lý kiểm soát sự giải phóng K-phytolith còn có cơ chế hóa học cũng đồng thời diễn ra trong quá trình này. Ảnh hưởng đồng thời của CO₂ và nhiệt độ đến tốc độ giải phóng K-phytolith cũng đã được thử nghiệm. Tuy nhiên, xu hướng giải phóng K-phytolith không rõ ràng.

3.4. K-PHYTOLITH TRONG SICHAR

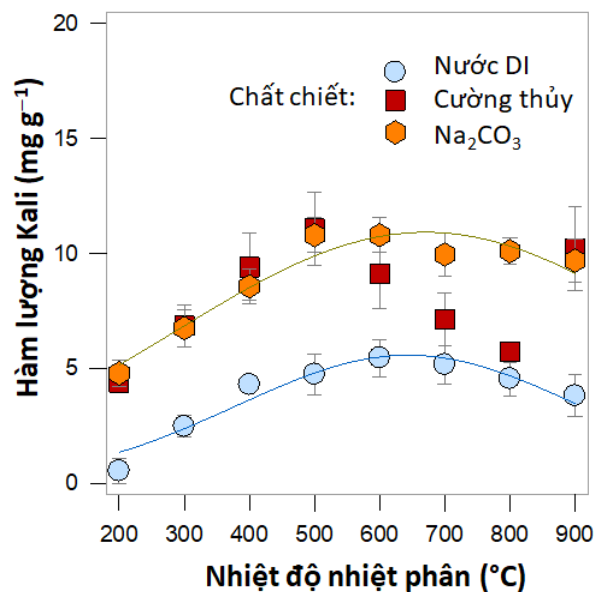
Một ứng dụng quan trọng của sinh khối giàu K-phytolith là để tạo ra vật liệu than sinh học giàu kali và silic ứng dụng như một dạng phân kali nhả chậm, có tiềm năng thay thế cho phân kali hóa học. Schar là vật liệu được tạo ra từ quá trình nhiệt phân yếm khí của sinh khối có chứa hàm lượng silic cao (Li và Delvaux, 2019; Nguyen và nnk, 2020; Xiao và nnk, 2014). Quá trình nhiệt phân ở các điều kiện khác nhau sẽ tạo ra các dạng composite silic-biochar có đặc điểm hình thái và cấu trúc khác nhau. Về cơ

bản, các vật liệu này có cấu trúc xốp rỗng chứa các mao quản kích thước macro hoặc meso do sự biến đổi của chất hữu cơ thành biochar. Mặt khác, phytolith trong Schar đóng vai trò các vách ngăn vật lý nhất giữ kali trong cấu trúc Schar và nó cũng có thể có hoạt tính hóa học nhờ các nhóm Si-OH trên bề mặt. Sự liên kết của phytolith và cacbon trong vật liệu phụ thuộc vào nhiệt độ của quá trình nhiệt phân. Khi nhiệt độ ở trên ngưỡng nhiệt các chất hữu cơ phân huỷ, quá trình nhiệt phân làm mất cacbon, vật liệu trở nên giàu silic. Ngoài nhiệt độ thì các chất xúc tác cho quá trình nhiệt phân cũng đóng vai trò quan trọng trong quá trình tạo liên kết Si-C (Nguyen và nnk, 2021). Quá trình chuyển đổi sinh khối giàu silic có thể được phân loại thành vật liệu giàu cacbon hay giàu silic (về khối lượng) tùy theo nhiệt độ và sự có mặt của oxy trong quá trình nhiệt phân.

Nội dung nghiên cứu này nhằm mục tiêu đến sinh khối của cây guột *D. linearis*, một đại diện cho sinh khối giàu silic mà từ đó có thể tạo Schar giàu silic và kali (Mainnk, 2019). Guột xuất hiện rộng rãi trên khắp các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới, và nó thường được tìm thấy như một loài kế thừa tiên phong trong các điều kiện quan trọng như trên các sườn núi, vách đá và các địa điểm bị xáo trộn nghiêm trọng như lở đất, đất rừng bị thoái hóa. *D. linearis* cũng xuất hiện ở nhiều vùng nông nghiệp đốt nương làm rẫy ở Việt Nam, nơi đốt tại chỗ là một biện pháp phổ biến để trả lại một lượng lớn tro và kèm theo kali cho đất (Tran và nnk, 2018). Bởi vì kali trong tro có tính hòa tan cao nên sau khi đốt và trở lại đất, nó sẽ trực tiếp bị rửa trôi và thất thoát bởi dòng chảy. Do đó, các điều chỉnh điều kiện nhiệt phân trong quá trình xử lý sinh khối *D. linearis* đã được thử nghiệm như một phương pháp tiếp cận tiên đề để kiểm soát sự giải phóng kali. Các chất chiết xuất khác nhau (từ axit đến kiềm) đã được sử dụng để xác định các dạng liên kết kali có thể có trong cấu trúc K-Schar. Vì SC đã được xác định là một yếu tố phản ánh thành phần hóa học bề mặt phát sinh từ các quá trình khác nhau, ví dụ, trao đổi ion, khử loãng và liên kết / phân ly các phối tử hữu cơ, SC cũng được xác định kết hợp với SSA là một yếu tố kiểm soát đối với quá trình giải phóng kali.

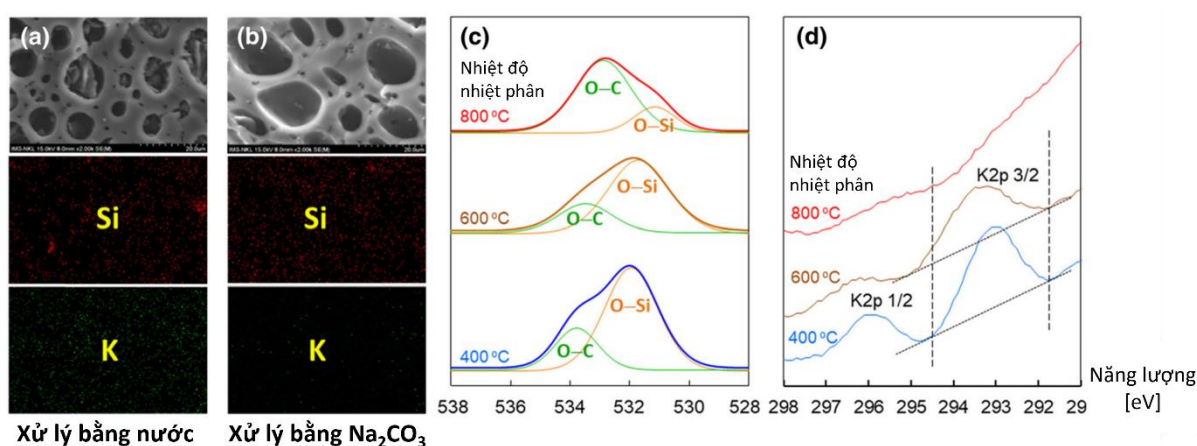
3.4.1. Các dạng kali trong Schar

Có thể chia các dạng kali trong Schar dựa theo phương pháp chiết kali: kali thu được từ phân hủy mẫu sử dụng dung dịch cường thủy, kali thu được từ phân hủy mẫu sử dụng dung dịch Na_2CO_3 , kali chiết bằng nước deion. Kali thu được từ phân hủy mẫu sử dụng dung dịch cường thủy được xem là lượng kali trong chất hữu cơ của Schar. Kali thu được từ phân hủy mẫu sử dụng dung dịch Na_2CO_3 là lượng kali có liên quan đến phytolith. Kali thu được từ chiết rút sử dụng nước deion là lượng kali có liên kết yếu với bề mặt của Schar. Hàm lượng kali có thể chiết xuất trong các mẫu Schar chỉ ra sự phụ thuộc của kali giải phóng vào cả nhiệt độ nhiệt phân và phương pháp chiết xuất (Hình 3.19). Độ hòa tan của kali thường giảm theo thứ tự: $K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} > K_{\text{Cường thủy}} > K_{\text{Nước DI}}$. Đặc biệt, $K_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ cao hơn đáng kể so với $K_{\text{Cường thủy}}$ đối với K-Schar có nguồn gốc từ nhiệt độ nhiệt phân từ 600 đến 800°C. Sự gia tăng dần dần của kali hòa tan được quan sát thấy ở cả ba chất chiết cho Schar nhiệt phân khoảng nhiệt độ từ 200 đến 500°C, và những sự gia tăng này là do hàm lượng kali tăng tương đối khi chất hữu cơ bị phân hủy. Đối với các mẫu Schar được chuẩn bị ở nhiệt độ > 500°C, giảm K hòa tan là xu hướng chung. Một xu hướng tương tự nhưng ở các mức khác nhau đã được quan sát thấy đối với nước K_{DI} (pH 8,9) và $K_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (pH ~11) trong khi $K_{\text{Cường thủy}}$ (pH ~0) là khác nhau, đặc biệt là ở nhiệt độ > 500°C.



Hình 3.19: Nồng độ kali thu được từ các chất chiết khác nhau.

Sự khác biệt về lượng kali hòa tan thu được từ các lần chiết khác nhau (nước và Na_2CO_3) có thể liên quan đến pH của huyền phù và tốc độ hòa tan của silic. Điều này được khẳng định thêm bởi dữ liệu phân bố nguyên tố silic và kali sau khi xử lý (Hình 3.20a – Hình 3.20b). Hình 3.20a thể hiện một phần của dạng bề mặt Schar (sau khi rửa bằng nước). Sự hiện diện của kali trên bề mặt Schar có thể là do sự phân bố lại của kali trong quá trình nhiệt phân và các ion K^+ trong dịch bào và không bào được giải phóng và tái hấp phụ trên bề mặt Schar. Hình 3.20b là hình ảnh tái hiện bề mặt Schar được tiến hành đối với Schar được xử lý bằng Na_2CO_3 . Trong khi nồng độ silic giảm nhẹ, kali gần như bị loại bỏ hoàn toàn. Bên cạnh đó, các cạnh nhẵn hơn của các bề mặt cho thấy tác động mạnh hơn của Na_2CO_3 so với nước trong việc hòa tan Schar. Hình 3.20c – 3.20d cho thấy phổ XPS của các mẫu Schar thu được từ quá trình nhiệt phân ở 400, 600 và 800°C, trong đó có thể xác định các liên kết hóa học phổ biến của C, Si và O. Như thể hiện trong Hình 3.20c, sự gia tăng nhiệt độ nhiệt phân đã chuyển O–C và O–Si xuống mức năng lượng liên kết thấp hơn, cho thấy ít liên kết O của C và Si hơn. Sự gia tăng cường độ của liên kết O–C so với cường độ của liên kết O–Si là dấu hiệu cho thấy sự ưu tiên của liên kết O–C ở nhiệt độ nhiệt phân cao hơn. Sự hiện diện của kali liên kết với các nguyên tử O (tức là liên kết O–K) đã được xác định đối với các Schar được điều chế ở 400 và 600°C, trong khi không có tín hiệu cho các liên kết O–K được quan sát đối với loại được chuẩn bị ở 800°C (Hình 3.20d).

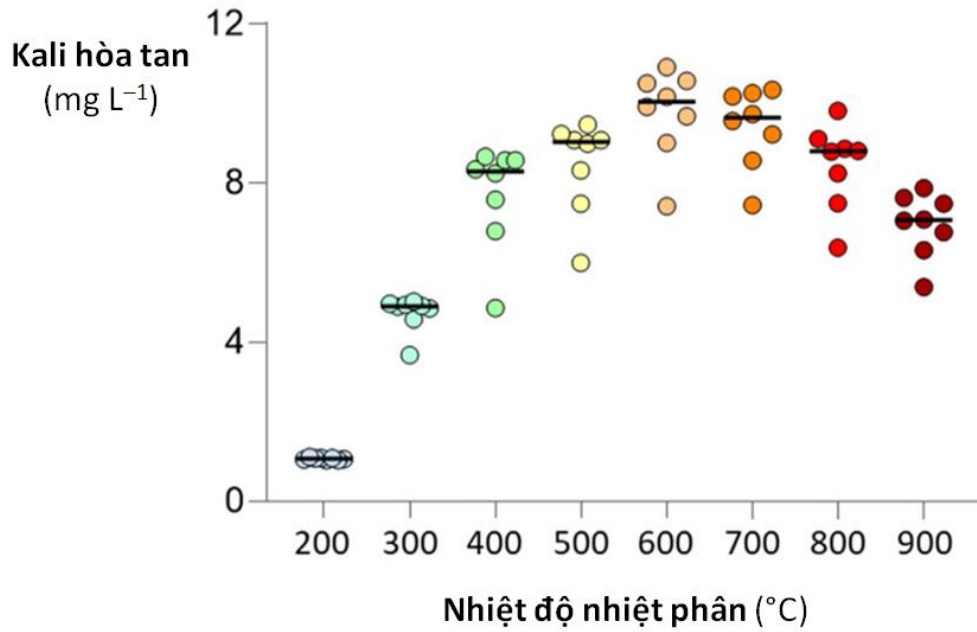


Hình 3.20: Ảnh SEM mẫu Schar nhiệt phân ở 600°C sau khi xử lý bằng (a) nước deion và (b) dung dịch Na_2CO_3 ; quang XPS khảo sát cho (c) O1s và (d) K2p

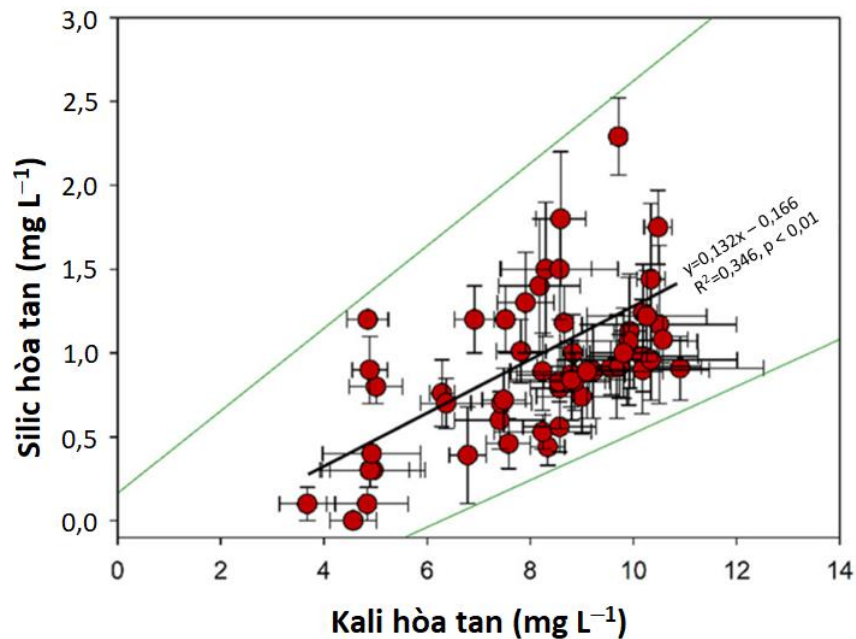
Khi nhiệt độ nhiệt phân tăng từ 400 đến 600°C, cường độ giảm của liên kết O–K cho thấy khả năng phân ly. Ngoài ra, vị trí đỉnh được gán cho “K2p 3/2” hơi dịch chuyển sang năng lượng liên kết cao hơn, cho thấy mức độ oxy hóa cao hơn của các nguyên tử kali ở 600°C. Ở 800°C, sự phân ly hoàn toàn của các liên kết O–K có thể là hệ quả của sự “định dạng lại” trong đó các nguyên tử O được ưu tiên liên kết với C hoặc Si (Hình 3.20c), và kali có thể hình thành các liên kết mới với Cl hoặc S, bắt nguồn từ quá trình oxy hóa chất hữu cơ. Ở nhiệt độ cao, ví dụ, > 800°C, sự bay hơi của kali với clo thông qua sự thăng hoa của KCl có thể xảy ra và quá trình bay hơi này có thể là một trong những bước ban đầu đẩy kali ra khỏi cấu trúc của Schar.

3.4.2. Động học giải phóng K-Schar

Sự giải phóng kali trong nước DI ($K_{\text{Nước DI}}$) theo thời gian và nhiệt độ nhiệt phân được thể hiện trong hình 3.21. Nồng độ kali tăng đáng kể cho thấy tốc độ giải phóng cao được quan sát thấy trong 2 ngày đầu tiên, trong khi tốc độ giải phóng kali thấp hơn rõ ràng sau 2 ngày. Điều này cho thấy rằng tồn tại hai cơ chế giải phóng kali khác nhau. Cơ chế đầu tiên trong đó kali nhanh chóng được giải phóng ra khỏi cấu trúc của Schar đặc biệt thu được đối với các mẫu từ quá trình nhiệt phân ở < 500°C. Tuy nhiên, mức kali giải phóng của phần có sẵn này chỉ bằng khoảng dưới một nửa $K_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ được chiết bằng dung dịch Na_2CO_3 1%, cho thấy rằng một số lượng kali nhất định vẫn được phân chia trong Schar. Phần kali này có thể được giải phóng theo cơ chế thứ hai, trong đó sự hòa tan các pha silic kiểm soát sự khuếch tán của kali. Do hiệu suất của quá trình phân hủy bằng cách sử dụng nước cường thủy thấp đối với các mẫu Schar thu được từ quá trình nhiệt phân ở 500–800°C (Hình 3.21). Nói chung, nhiệt độ nhiệt phân đã làm thay đổi tốc độ hòa tan của kali, trong đó nồng độ kali hòa tan tăng dần trong khoảng nhiệt độ từ 200 đến 600°C và giảm ở nhiệt độ > 600°C. Mức giải phóng cực đại của kali ở 600°C cao hơn mức tối thiểu của kali ở 200°C khoảng mười lần. Có nghĩa là điều chỉnh nhiệt độ nhiệt phân có thể là một phương án để kiểm soát sự giải phóng kali. Sự phá hủy các Schar và phytolith bên trong được xác định là một yếu tố không kém phần quan trọng kiểm soát sự giải phóng kali. Sự giải phóng kali và silic trong cấu trúc Schar (Hình 3.21).



Hình 3.21: Sự giải phóng kali từ Sichar thu được từ các nhiệt độ nhiệt phân khác nhau theo thời gian (1–14 ngày) (n=3)



Hình 3.22: Tương quan nồng độ kali và silic hòa tan trong các thí nghiệm sau thời gian 14 ngày đối với các mẫu Sichar được chuẩn bị trong khoảng nhiệt độ 200–900°C.

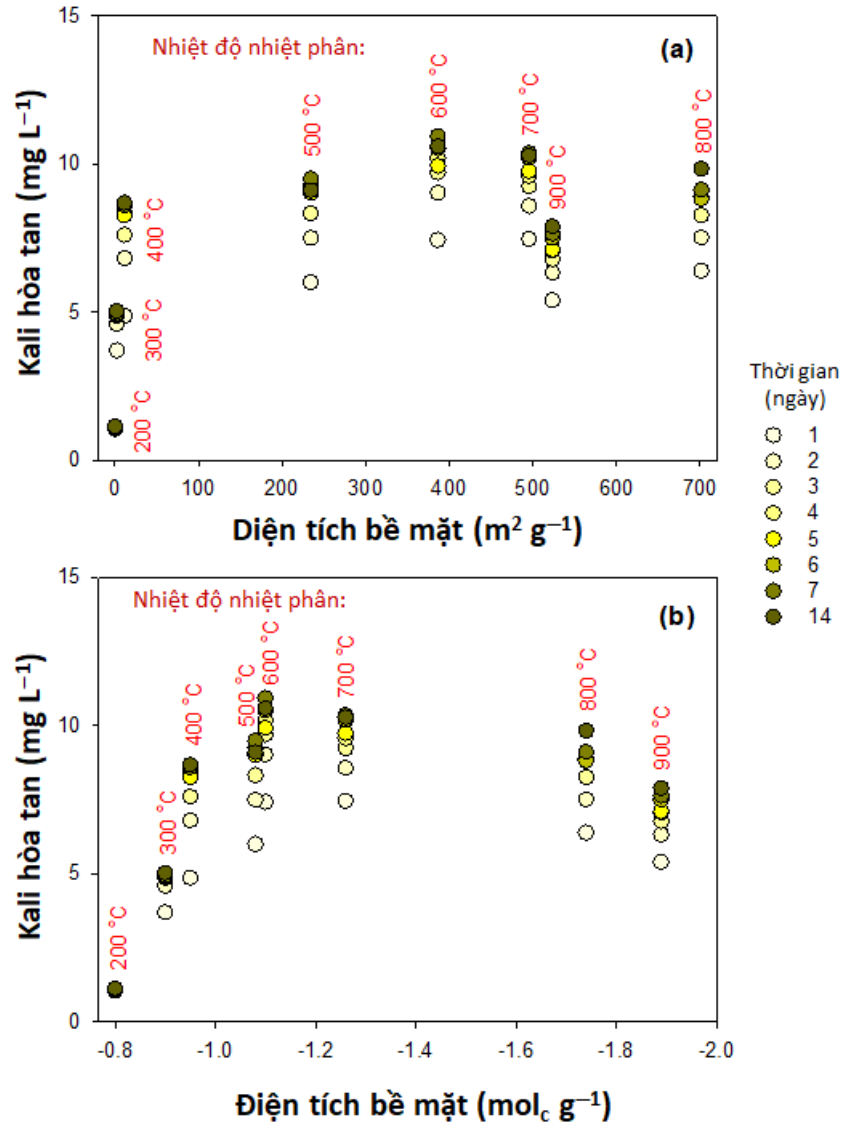
Tuy nhiên, trong khi mối tương quan thuận giữa kali hòa tan và silic được quan sát (đối với Sichar ở nhiệt độ nhiệt phân từ 300 đến 900°C), không có bằng chứng rõ

ràng để khẳng định mối quan hệ của kali hòa tan và chất hữu cơ hòa tan (dữ liệu không được hiển thị). Bên cạnh đó, chúng tôi không tìm thấy mối tương quan kali và silic đối với mẫu Schar thu được từ quá trình nhiệt phân ở 200°C. Mặc dù thực tế là nồng độ hòa tan của silic thấp hơn mười lần so với kali. Điều này cho thấy lượng phytolith trong Schar bị hòa tan tương đối ít, nhưng những thay đổi hệ vi mao quản, dẫn đến tăng cường kênh dẫn truyền và giải phóng kali.

3.4.3. Vai trò của tính chất bề mặt Schar đối với quá trình giải phóng kali

Diện tích bề mặt riêng (SSA) của Schar nằm ở bề mặt bên ngoài và bên trong, có liên quan đến độ xốp của Schar, kiểm soát việc giải phóng kali theo số lượng vị trí. Diện tích bề mặt riêng bị thay đổi đáng kể dưới tác dụng của nhiệt phân (Hình 3.23a). Trong phạm vi nhiệt độ từ 200 đến 400°C, SSA chỉ là $\sim 10.000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$. Giá trị SSA thấp này cũng có thể do sự chiếm ưu thế của pha chất hữu cơ bao phủ ảnh hưởng đến sự hấp phụ N_2 và cản trở việc định lượng chính xác SSA. Ở nhiệt độ $> 400^\circ\text{C}$, khi mà phần lớn chất hữu cơ đã bị loại bỏ, hình dạng đỉnh của SSA được quan sát thấy trong đó SSA tăng trong khoảng nhiệt độ từ 400 đến 600°C, và SSA giảm ở $> 600^\circ\text{C}$. Tuy nhiên, việc tăng SSA thường tăng cường giải phóng kali do loại bỏ các chất hữu cơ và sự tiếp xúc trực tiếp của các thể silic với dung dịch. Ngoài SSA, diện tích bề mặt (SC) cho thấy mối quan hệ với nhiệt độ nhiệt phân và sự giải phóng kali (Hình 3.23b).

Nhiệt độ nhiệt phân làm thay đổi đáng kể SC, điều này được cho là có liên quan đến sự phân hủy hoặc tạo vòng thơm của chất hữu cơ, và sự kết tinh của silic phytolith. Cả hai pha chất hữu cơ và silic đều đóng góp vào SC, tuy nhiên, tầm quan trọng của pha hữu cơ giảm khi nhiệt độ tăng. Ở 800°C, các tác động lưỡng tính của SC đối với sự giải phóng kali đã được quan sát, trong đó mối tương quan của kali hòa tan và SC là dương đối với Schar được chuẩn bị ở 800°C. Có khả năng sự giải phóng kali ở nhiệt độ $< 700^\circ\text{C}$ tham gia vào quá trình hòa tan phytolith chiếm ưu thế do tăng SC. Sự hòa tan của phytolith dẫn đến phá hủy vách silic, dẫn đến giải phóng nhiều kali hơn. Ở nhiệt độ $> 700^\circ\text{C}$, SC cao hơn có khả năng làm giảm giải phóng kali bằng cách tăng cường sự liên kết của kali lên bề mặt Schar.



Hình 3.23: Giải phóng kali từ Sichar được tạo ở các nhiệt độ nhiệt phân khác nhau liên quan đến (a) diện tích bề mặt (SSA) và (b) điện tích bề mặt.

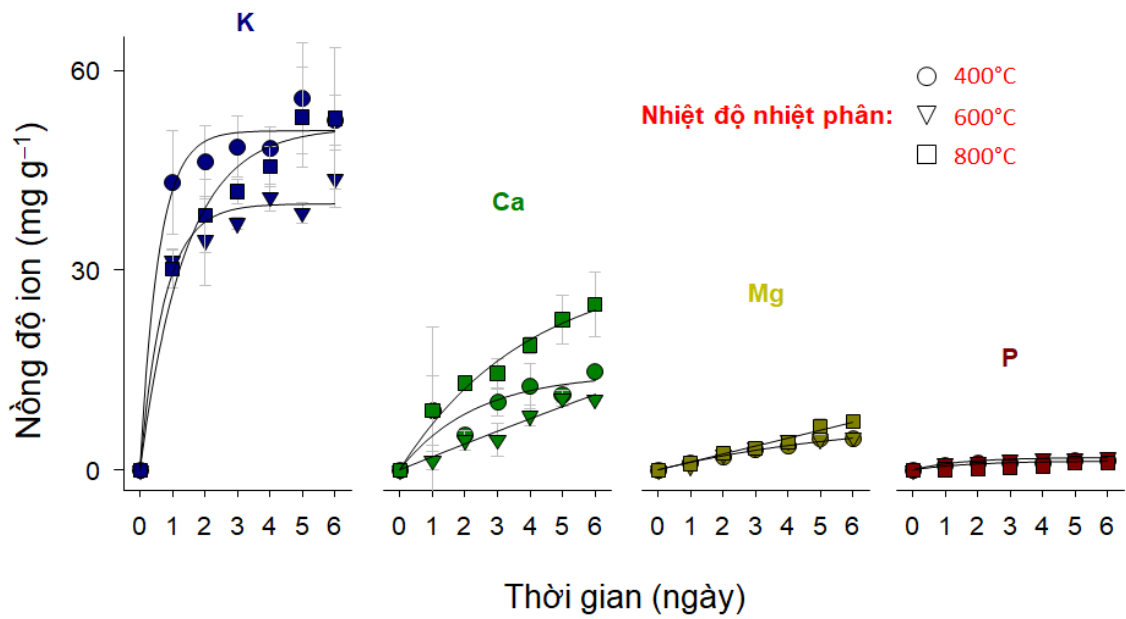
Điều chỉnh các điều kiện nhiệt phân như nhiệt độ, mức độ có mặt của oxy là các phương pháp tiên đề để kiểm soát sự giải phóng kali. Dạng vật liệu Sichar (biochar giàu phytolith) vừa có khả năng nhả chậm các nguyên tố có lợi (silic, kali) vừa giúp giữ lại phần cacbon bền và vai trò của các pha hữu cơ này.

3.5. TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG CỦA K-PHYTOLITH TRONG NÔNG NGHIỆP

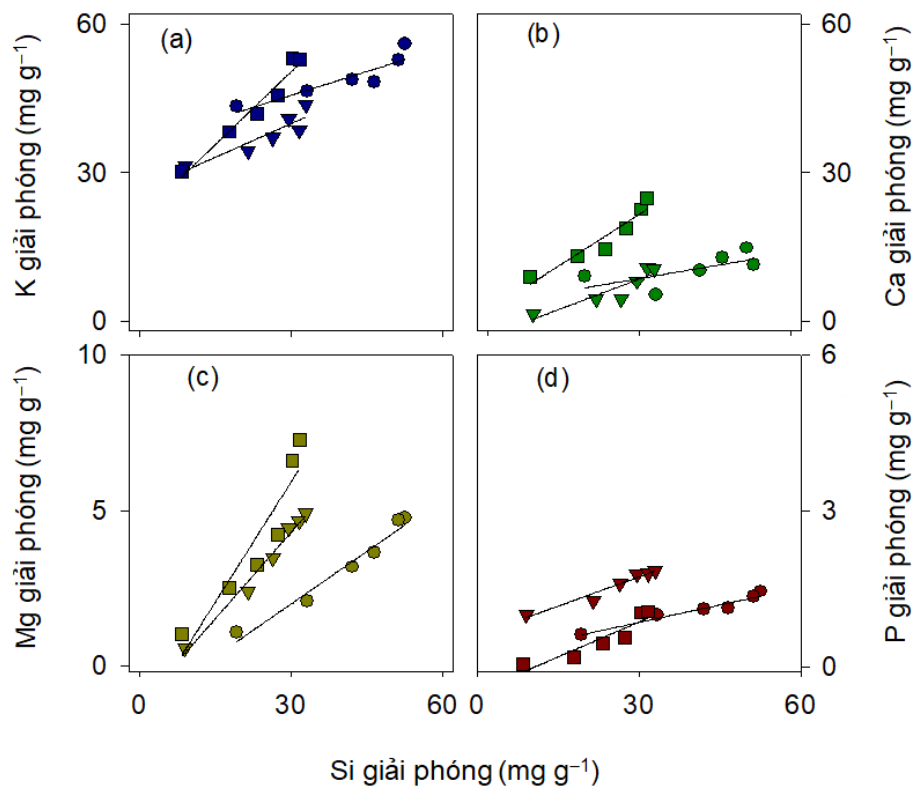
3.5.1. Tiềm năng sản xuất vật liệu kali nhả chậm

Sinh khối giàu phytolith có tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực môi trường và nông nghiệp. Cùng với kali, vật liệu phytolith nguồn gốc từ sinh khối các thực vật giàu silic cũng có thành phần một số nguyên tố khác như canxi, magiê, photpho. Hình 3.24 biểu diễn quá trình giải phóng các nguyên tố này theo thời gian (6 ngày). Nhìn chung, có sự gia tăng dần dần về nồng độ chất dinh dưỡng đối với tất cả các huyền phù trong khoảng thời gian trong 6 ngày. Lượng chất dinh dưỡng hòa tan giảm theo thứ tự: kali > canxi > magiê > photpho. Kali là nguyên tố chiếm ưu thế nhất được giải phóng từ phytolith. Lượng kali giải phóng cao nhất là 52,8 mg g⁻¹ (quan sát được ở phytolith nung 400°C), trong khi lượng giải phóng thấp nhất là 43,7 mg g⁻¹ (quan sát được ở phytolith nung 600°C). Canxi và magiê là nguyên tố dồi dào thứ hai và thứ ba được giải phóng từ phytolith. Lượng canxi giải phóng khác nhau ở các nhiệt độ nung, trong đó cao nhất quan sát thấy ở phytolith nung 800°C với hàm lượng 24,84 mg g⁻¹. Trong khi đó, lượng magiê giải phóng thấp và không chênh nhau giữa các phytolith xử lý ở các nhiệt độ khác nhau với khoảng từ 4,6 đến 7,3 mg g⁻¹. Lượng photpho tương đối giống nhau ở các mẫu phytolith và tỷ lệ giải phóng của chúng thấp nhất so với các nguyên tố khác.

Mối quan hệ giữa silic được giải phóng và các nguyên tố khác được mô tả bằng biểu đồ phân tán và tương quan hai biến, như được thể hiện trong hình 3.26. Sự đồng thời tăng của silic và tất cả các nguyên tố khác đã được quan sát rõ ràng. Các mối tương quan thuận giữa silic và các nguyên tố khác chứng tỏ rằng việc giải phóng các nguyên tố này có liên quan trực tiếp đến quá trình hòa tan phytolith. Các mối tương quan cũng được đảm bảo bởi các hệ số Pearson (được cung cấp trong bảng 3.4). Tương quan lưỡng biến của silic và các nguyên tố khác cho thấy mức độ có ý nghĩa ít nhất là $p < 0,05$. Tuy nhiên, sự gia tăng nồng độ silic vẫn theo sau bởi tất cả các nguyên tố khác ngoại trừ photpho. Hàm lượng photpho trong phytolith thấp hơn đáng kể so với silic. Do đó, việc giải phóng photpho có thể dễ bị ảnh hưởng hoặc dễ bị can thiệp bởi các quá trình khác



Hình 3.24: Động học giải phóng các nguyên tố K, Ca, Mg, P từ phytolith nguồn gốc rơm rạ nung ở các nhiệt độ 400, 600 và 800°C.



Hình 3.25: Tương quan giữa silic được giải phóng với: (a) kali, (b) canxi, (c) magiê và (d) photpho.

Bảng 3.4: Hệ số tương quan Pearson của hàm lượng silic hòa tan và các chất dinh dưỡng được giải phóng từ phytolith nung ở 400, 600 và 800°C.

Phytolith nung ở 400°C					
	Si	K	Ca	Mg	P
Si	1	0.865*	0.918**	0.987**	0.966**
K		1	0.860*	0.810*	0.934**
Ca			1	0.874*	0.861*
Mg				1	0.954**
P					1
Phytolith nung ở 600°C					
	Si	K	Ca	Mg	P
Si	1	0.827*	0.975**	0.946**	0.911**
K		1	0.763*	0.816*	0.969**
Ca			1	0.958**	0.867*
Mg				1	0.926**
P					1
Phytolith nung ở 800°C					
	Si	K	Ca	Mg	P
Si	1	0.991**	0.943**	0.830*	0.761*
K		1	0.964**	0.870*	0.805*
Ca			1	0.965**	0.921**
Mg				1	0.987**
P					1

** Tương quan có ý nghĩa ở mức 0,01 (2 phía).

* Tương quan có ý nghĩa ở mức 0,05 (2 phía).

Nhìn chung, vật liệu phytolith có tiềm năng rất lớn để một mặt giải quyết vấn đề dư thừa phụ phẩm sinh khối, mặt khác tạo ra được các sản phẩm nhà chậm dinh dưỡng cung cấp cho cây trồng. Bên cạnh đó, phytolith là thành phần có hoạt tính, có khả năng thay đổi tốc độ hòa tan. Do đó, có thể can thiệp vào quá trình hòa tan phytolith để điều chỉnh tốc độ nhả kali và một số nguyên tố dinh dưỡng khác theo ý muốn. Những kết quả đạt được cho thấy hoàn toàn khả thi để phát triển vật liệu phytolith thành các hệ thông minh hơn và có hiệu năng cao hơn.

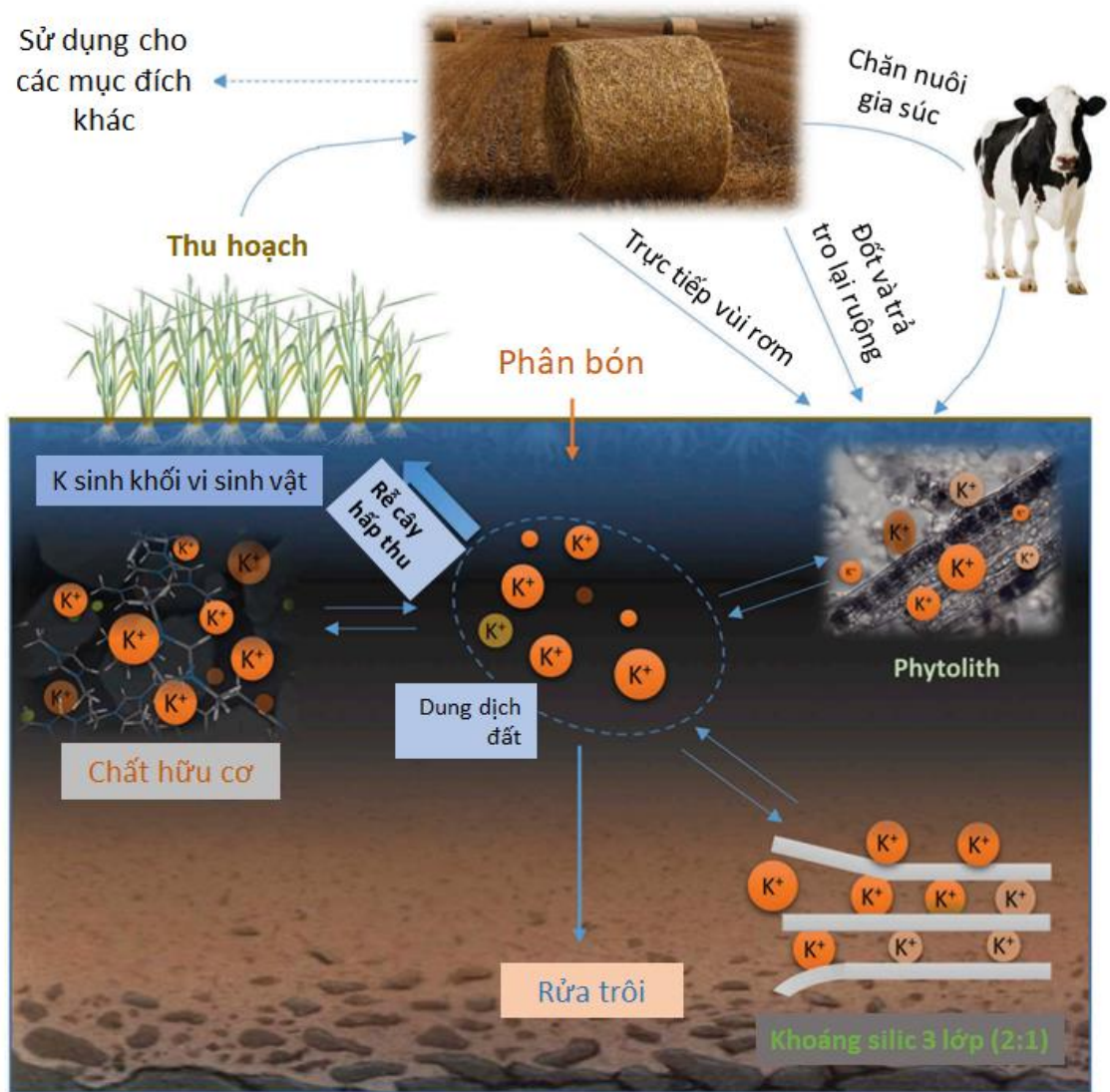
3.5.2. Tiềm năng là giải pháp quản lý kali trong đồng ruộng

Hậu quả của nền nông nghiệp thâm canh hiện đại là sự mất cân bằng dinh dưỡng trong đất, bao gồm cả sự thiếu hụt kali do thu hoạch cây trồng mà không được bổ sung thông qua phân bón. Quặng kali được sử dụng để sản xuất phân kali phân bố không đồng đều trên toàn cầu, hầu hết tập trung chủ yếu ở một số quốc gia ở Bắc bán cầu (Canada, Nga, Belarus và Đức). Nhiều nước đang phát triển nhập khẩu hoàn toàn phân kali, do đó, tự cung tự cấp phân kali thương mại là một vấn đề lớn ở các nước đang phát triển như Việt Nam. Trong bối cảnh này, các nguồn cung cấp kali thay thế có tương lai đầy hứa hẹn ở các nước đang phát triển, nơi phân bón kali thương mại được nhập khẩu để tăng năng suất cây trồng. Tái chế phụ phẩm nông nghiệp làm nguồn dinh dưỡng cho cây trồng là cách tận dụng mang lại nhiều lợi ích không chỉ cho đồng ruộng mà còn cho người nông dân. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng phụ phẩm từ cây ngũ cốc tích lũy silic như rơm rạ, lúa mì và lúa mạch thường chứa một lượng kali đáng kể, có thể được sử dụng như một nguồn dinh dưỡng tái cung cấp cho đất. Trong sinh khối khô của rơm rạ và lúa mì, lượng kali được báo cáo lên đến 9 – 17 kg tấn⁻¹ (Rakshit *et al.*, 2017). Bã cây trồng có thể được sử dụng làm nguồn cung cấp kali theo nhiều cách khác nhau như ủ phân và làm tro hoặc biochar. Tuy nhiên, các nghiên cứu tiềm năng ứng dụng của các loài này trong nông nghiệp mới chỉ tập trung vào tính chất cũng như giá trị của silic, các đặc tính và tiềm năng của kali trong vật liệu giàu phytolith vẫn đang là vấn đề bị bỏ ngỏ. Đặc biệt, gần như chưa có nghiên cứu nào về tiềm năng của các dạng vật liệu giàu phytolith và kali có nguồn gốc từ các cây hoang dã như guột, lau, dương xỉ.

Cây tích lũy silic như lúa, mía, ngô, sậy, dương xỉ, guột phát triển cấu trúc phytolith, đồng thời với đó là sự cô lập/nhốt giữ của chất hữu cơ (Parr và Sullivan, 2005) và các chất dinh dưỡng (Nguyen và *et al.*, 2015; Trinh và *et al.*, 2017). Do đó nó trở nên có lợi để hấp thụ cacbon. Ở một số mức độ, phytolith có thể hoạt động như một bể chứa và nguồn chất dinh dưỡng (Song và *et al.*, 2013). Kali xuất hiện ở khắp các cơ quan của thực vật nên nó có thể bị nhốt giữ/cô lập trong các khoảng hổng của cấu trúc phytolith (hình thành dạng K-phytolith), và K-phytolith có thể chiếm tới 10% phytolith (Nguyen *et al.*, 2015). Trong các hệ sinh thái nông nghiệp ngũ cốc, có từ 50 - 75% tổng

sinh khối còn lại dưới dạng tàn dư sau khi thu hoạch, tương đương với hàng trăm triệu tấn K-phytolith tồn dư lại đồng ruộng. Lượng K-phytolith này có thể là nguồn kali thay thế phân bón cho cây trồng. Tuy nhiên, số phận của dạng kali phụ thuộc vào số phận của phytolith. K-phytolith tuần hoàn/luân chuyển trong đất trồng lúa đã cho thấy phần nào tiềm năng của dạng kali này như dạng vật liệu chậm tan tự nhiên thông qua sự phân giải từ từ của phytolith rơm rạ.

Việc chôn vùi rơm rạ hoặc đốt và sau đó trả lại tro vào đất trồng lúa là những biện pháp điển hình cho phép silic ở dạng phytolith (hoặc sản phẩm đốt cháy) và các chất trong nó được tuần hoàn. Vì đốt rơm rạ làm cho một phần các nguyên tố trong rơm rạ trở nên sẵn có cho cây trồng, nên việc đốt này có ý nghĩa trong việc bổ sung các nguyên tố dinh dưỡng và silic có lợi cho các vụ sau (Seyfferth và nnk, 2013). Ngoài ra, nguồn phytolith trong đất trồng lúa cũng được bổ sung. Ví dụ, ở hệ thống canh tác lúa vùng đồng bằng Sông Hồng (ĐBSH), khoảng 10 đến 12 tấn ha⁻¹ rơm rạ chứa ~ 7% silic trong chất khô hàng năm được trả lại cho đất (Nguyen và nnk, 2016), duy trì nguồn phytolith trong đất. Lượng silic nguồn gốc phytolith tích lũy trung bình của các mẫu đất ở ĐBSH là 1,92 ± 1,05 g kg⁻¹. Sự thay đổi trong tuần hoàn của các sản phẩm phụ từ lúa gạo như rơm rạ và trấu, tỷ lệ rửa trôi và các đặc tính hóa lý của đất (Nguyen và nnk, 2016) có thể là những yếu tố chính đối với mức độ tích lũy phytolith khác nhau từ 0,58 đến 4,69 g kg⁻¹ được quan sát thấy trong đất ở ĐBSH. Bởi vì kali chiếm khoảng 2% trong rơm rạ và phytolith tro rơm rạ chứa tới ~ 9,5% kali (Nguyen và nnk, 2019), sự tích tụ phytolith tro rơm rạ rất có thể là một nhóm kali quan trọng đối với đất, và lượng K-phytolith này không nên bị bỏ quên trong việc quản lý kali đồng ruộng. Hình 3.26 minh họa sự đóng góp của K-phytolith như một nguồn kali rắn, cùng với kali từ chất hữu cơ (OM) và khoáng sét trong chu trình kali của đất.



Hình 3.26: Mô hình mô tả vai trò của K-phytolith trong đất trồng lúa.

Kali trong tro thực vật được biết đến từ lâu, và nó thường được hiểu là dạng muối khoáng hòa tan ngay trong nước. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu của luận án về kali trong các loài thực vật giàu phytolith đã cho thấy một “số phận” khác của kali. Thực tế là lượng kali hòa tan ngay chỉ chiếm một phần của tổng lượng kali trong tro. Phần còn lại có thể nằm trong phytolith và chỉ có thể xác định được khi phân hủy (phá vỡ) cấu trúc phytolith. Do vậy, K-phytolith có tiềm năng lớn để sản xuất vật liệu kali nhả chậm và cung cấp giải pháp quản lý kali đồng ruộng.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

1. Ở các thực vật tích lũy silic như lúa, guột, dương xỉ phytolith có thể hình thành các mảng lớn trên thành tế bào, hoặc ở giữa các khoảng gian bào. Vị trí phân bố của phytolith ở mỗi loài thực vật không giống nhau, chúng có thể được hình thành nhiều ở lá (như ở lúa, guột) hoặc hình thành nhiều ở hệ mạch (như dương xỉ). Phytolith có cấu trúc xen kẽ với chất hữu cơ, các thành phần này bị biến đổi trong quá trình tách phytolith bằng phương pháp tro hóa khô dẫn đến những thay đổi về đặc tính hóa học bề mặt như sự xuất hiện của các nhóm C=O vòng thơm, hay sự biến đổi của Si thành các dạng tinh thể bền vững (crystobalite và tridymite). Thành phần hóa học của dạng (tro) phytolith bị tác động của nhiệt độ nhiệt phân, ví dụ (tro) phytolith nguồn gốc rom rạ chủ yếu gồm Si (2,21 – 17,3%) và chất hữu cơ (14,5 – 19,25%) các nguyên tố khác như K, Ca, Mg và P được phát hiện với hàm lượng nhỏ.

2. Đặc tính hòa tan của (tro) phytolith (thể hiện ở tốc độ và mức độ hòa tan) cho thấy xu hướng hòa tan chậm theo thời gian ở tất cả các loài nghiên cứu. Tuy nhiên, lượng silic hòa tan rất khác nhau ở mỗi loài và thậm chí khác nhau giữa các mẫu của cùng loài. Lượng silic hòa tan cao nhất phát hiện ở các mẫu phytolith lá ngô (69,1 mg g⁻¹) và thấp nhất là các mẫu guột (12 mg g⁻¹). Một số yếu tố tác động đến quá trình hòa tan phytolith bao gồm đặc tính hóa học của phytolith, hàm lượng CO₂ và nhiệt độ môi trường. Trong đó, CO₂ có tác động kìm hãm sự hòa tan của phytolith thông qua tác động làm giảm pH dung dịch và tăng ζ. Nhiệt độ ngược lại có tác dụng thúc đẩy sự hòa tan phytolith tương tự như cách nó làm tăng sự hòa tan silic vô định hình khác.

3. Ở các loài thực vật trong nghiên cứu này, hàm lượng K-phytolith phân tích dao động từ 24,8 ± 14,8 (lá mía) đến 98,8 ± 17,4 mg g⁻¹ (rom rạ). Lượng K-phytolith chiếm > 45% tổng lượng kali. Xu hướng giải phóng K-phytolith khá tương đồng với Si, trong đó, giải phóng cao nhất là 28,9 mg g⁻¹ (ở phytolith từ lá ngô) và thấp nhất là 0,8 mg g⁻¹ (ở phytolith từ lá mía), tương ứng với khoảng từ 12,7 đến 51% lượng kali tổng số trong phytolith. Nghiên cứu đã quan sát thấy tương quan thuận giữa silic và K-phytolith với giá trị (R² > 0,8). Các kết quả này cho thấy vai trò của phytolith như một màng bảo vệ phần kali bên trong, và chỉ khi phytolith hòa tan mới giải phóng kali. Yếu

tổ môi trường như CO₂ đã làm thay đổi mức độ giải phóng K-phytolith. Xu hướng trái ngược của sự hòa tan phytolith và sự giải phóng kali trong điều kiện có CO₂ cho thấy có nhiều cơ chế kiểm soát sự giải phóng kali. Một mặt CO₂ làm giảm sự giải phóng kali bị cô lập/nhốt giữ bằng ngăn cản tốc độ hòa tan của phytolith; mặt khác, nó tạo điều kiện cho việc giải phóng các cation bằng tăng cường trao đổi ion với H⁺. Như vậy, CO₂ có thể được xem là một yếu tố sẽ đẩy nhanh quá trình giải phóng chất dinh dưỡng từ phytolith.

4. Sinh khối giàu silic và kali thông qua các điều chỉnh trong quá trình nhiệt phân (như thay đổi nhiệt độ và hàm lượng oxy trong quá trình) có thể trở thành các vật liệu (Sichar) để ứng dụng như một dạng phân kali nhả chậm, có tiềm năng thay thế cho phân kali hóa học. Bên cạnh kali, vật liệu Sichar còn có khả năng chứa đựng và giải phóng một số nguyên tố dinh dưỡng khác như Ca, Mg, P, tuy nhiên, mức độ giải phóng các nguyên tố này thấp hơn kali. Nhìn chung, vật liệu Sichar có tiềm năng rất lớn để một mặt giải quyết được vấn đề dư thừa phụ phẩm sinh khối, mặt khác tạo ra được các sản phẩm nhả chậm dinh dưỡng cung cấp cho cây trồng.

KIẾN NGHỊ

Luận án đã nghiên cứu được đặc điểm hình thái, cấu trúc của phytolith có nguồn gốc từ một số loài thực vật giàu silic như rom rạ, dương xỉ và guột. Luận án cũng phân tích được đặc tính hòa tan của phytolith và khả năng giải phóng K-phytolith cũng như đánh giá một số yếu tố lý hóa ảnh hưởng đến sự hòa tan phytolith và giải phóng K-phytolith. Luận án đã nghiên cứu tiềm năng ứng dụng của vật liệu giàu silic và kali trong lĩnh vực nông nghiệp. Tuy nhiên, để có thể khai thác được tiềm năng của vật liệu giàu K-phytolith, luận án đề xuất một số hướng nghiên cứu với vật liệu này như sau:

1) Tiếp tục nghiên cứu động thái hòa tan và giải phóng các nguyên tố dinh dưỡng từ phytolith lá ngô, lá mía, lau, guột, dương xỉ và lau.

2) Tiếp tục nghiên cứu cơ chế giải phóng các nguyên tố dinh dưỡng khác từ phytolith như P, Ca, Mg...

3) Nghiên cứu tạo các sản phẩm nhả chậm dinh dưỡng (Si, K, P) từ vật liệu Sichar để ứng dụng trong thực tế sản xuất.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

Công bố quốc tế

1. Nguyen, T.H, **Nguyen, T.Q.A.**, Vu, T.T.T., Duong, T.L., Nguyen, N.M. (2022). “Potassium in silicon-rich biomass wastes: A perspective of slow-release potassium sources”. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*. 16(5), 1159–1164. (Q1; IF: 4,102).
2. **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, M.A., Nguyen, T.M., Nguyen, T.H., Duong, T.L., Dinh, M.V., Nguyen, M.P., Dultz, S., Nguyen, N.M. (2022). “The regulatory role of CO₂ on nutrient releases from rice-straw phytoliths”. *Biogeochemistry*. 160, 35–47. (Q1; IF: 4,825).
3. Nguyen, N.M., **Nguyen, T.Q.A.**, Dultz, S., Tsubota, T., Duong, T.L., Nguyen, M.A., Pham, T.T.N. (2022). “Thermal induced changes of rice straw phytolith in relation to arsenic release: A perspective of rice straw under open burning”. *Journal of Environmental Management*, 304, 114294. (Q1; IF: 6,79).
4. **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, M.A., Nguyen, N.L., Nguyen, X.H., Tran, M.T., Tran, D.P., Dultz, S., Nguyen, N.M. 2021. “Effect of CO₂ and temperature on dissolution of phytolith”. *Science of the Total Environment*, 772, 145469. (Q1; IF: 7,963).
5. **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, M.A., Phạm, T.T.N., Nguyen, X.H., Dang, T.Q., Tran, M.T., Nguyen, D.A., Tran, D.P., Nguyen, N.M. 2020. “CO₂ can decrease the dissolution rate of ashed phytoliths”. *Geoderma*, 385, 114835. (Q1; IF: 6,114)
6. Nguyen, N.M., Dam, T.N.T., **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, M.A., Nguyen, N.L., Duong, T.L., Dang, T.Q., Tran, T.T. (2021). “Arsenic in rice straw phytoliths: Encapsulation and release of arsenic in rice-straw phytolith”. *Applied Geochemistry*, 127, 104907. (Q1; IF: 3,524).
7. Nguyen, M.A., Pham, T.T.N., Nguyen, N.L., **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, X.H., Nguyen, D.D., Tran, M.T., Nguyen, D.A., Tran, D.P., Nguyen, N.M. (2021). “Silicic acid increases dispersibility of micro-sized biochars”. *Colloids & Surface A*, 617, 126381 (Q2; IF: 4,539).
8. **Nguyen, T.Q.A.**, Bui, A.T., Mai, T.N., Tran, T.H., Tran, V.S., Nguyen, H.N., Tsubota, T., Shinogid, Y., Dultz, S., Nguyen, N.M. (2020). “Release kinetics of

potassium from silica-rich fern derived biochars”. *Agronomy Journal*, 112(3), 1713–1725. (Q1; IF: 2,240)

9. Mai, T.N., Nguyen, M.A., Pham, T.T.N., **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, T.T., Do, L.C., Nguyen, H.N., Dultz, S., Nguyen, N.M. (2020). “Colloidal interactions of micro-sized biochar and a kaolinitic soil clay”. *Science of the Total Environment*, 738, 139844. (Q1; IF: 7,963)
10. **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, N.M. (2019). “Straw phytolith for less hazardous open burning of paddy straw”, *Scientific Reports*, 9, 20043. (Q1; IF: 4,379)
11. Nguyen, X.H., Nguyen, T.V., Tran, T.C., **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, T.L., Bui, T.K.A., Dultz, S., Ta Yeong, W., Nguyen, N.M. (2019). “Characterization and implication of phytolith-associated potassium in rice straw and paddy soils”. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 65(10), 1354–1369. (Q2; IF: 3,092)

Công bố trong nước

12. **Nguyễn Thị Quỳnh Anh**, Hoàng Nguyễn Bình, Nguyễn Ngọc Minh. (2021). “Nghiên cứu một số đặc điểm hình thái, cấu trúc và thành phần hóa học của phytolith trong một số loài thực vật giàu silic”. *Tạp chí Môi trường*, chuyên đề Khoa Môi trường-ĐHKHTN HN, 13–17.

Hội thảo quốc tế

13. Mai, T.N., Pham, T.T.N., **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, T.N.A., Nguyen, M.A., Bach, T.H.N., Do, L.C., Nguyen, T.T., Nguyen, H.N., Dultz, S., Nguyen, N.M. (2020). “Colloidal dynamics of soil clay under the effect of fine-sized biochars: Implication for biochar amendment towards preventing clay loss and soil erosion”. EGU2020-6481.SSS12.7.
14. **Nguyen, T.Q.A.**, Nguyen, N.M., Rice straw phytolithic biochar as a platform for loading and serving as nutrients for soil and crops. VCESS 2021.

Sách chuyên khảo

15. Nguyễn Ngọc Minh (CB), Nguyễn Thị Quỳnh Anh, Mai Thị Nga, Phạm Văn Quang, Đàm Thị Ngọc Thân, Nguyễn Ngọc Tú, Đinh Mai Vân. (2022). *Phytolith: Sự hình thành và ứng dụng trong lĩnh vực nông nghiệp*. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tổng: 15 công trình

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng việt:

1. Trần Quốc Toàn (2016). *Chế tạo và nghiên cứu động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của một số loại phân bón nhả chậm*. Luận án tiến sĩ hóa học. Học viện Khoa học và công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tài liệu tiếng anh:

2. Albert, R. M., Ruíz, J. A., & Sans, A. (2016). “PhytCore ODB: A new tool to improve efficiency in the management and exchange of information on phytoliths”. *Journal of Archaeological Science*, 68, 98–105.
3. Alexandre, A., Basile-Doelsch, I., Delhaye, T., Borshneck, D., Mazur, J. C., Reyerson, P., & Santos, G. M. (2015). “New highlights of phytolith structure and occluded carbon location: 3-D X-ray microscopy and NanoSIMS results”. *Biogeosciences*, 12(3), 863–873.
4. Ball, T. B., Davis, A. L., Evett, R. R., Ladwig, J. L., Tromp, M., Out, W. A., & Portillo, M. (2016). “Morphometric analysis of phytoliths: Recommendations towards standardization from the International Committee for Phytolith Morphometrics”. *Journal of Archaeological Science*, 68, 106–111.
5. Bhat, M. A., Shakoor, S. A., Badgal, P., & Soodan, A. S. (2018). “Taxonomic demarcation of setaria pumila (Poir.) Roem. & Schult., S. verticillata (L.) P. Beauv., and S. Viridis (L.) P. Beauv. (cenchrinae, paniceae, panicoideae, poaceae) from phytolith signatures”. *Frontiers in Plant Science*, 9(June).
6. Buján, E. (2013). “Elemental composition of phytoliths in modern plants (Ericaceae)”. *Quaternary International*, 287, 114–120.
7. Cabanes, D., Weiner, S., & Shahack-Gross, R. (2011). “Stability of phytoliths in the archaeological record: a dissolution study of modern and fossil phytoliths”. *Journal of Archaeological Science*, 38(9), 2480–2490.
8. Carnelli, A. L., Madella, M., & Theurillat, J.P. (2001). “Biogenic Silica Production in Selected Alpine Plant Species and Plant Communities”. *Annals of Botany*, 87(4), 425–434.
9. Carnelli, A. L., Theurillat, J.-P., & Madella, M. (2004). “Phytolith types and type-frequencies in subalpine–alpine plant species of the European Alps”. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 129(1), 39–65.
10. Carter, J. A. (2007). *PHYTOLITHS* (S. A. B. T.-E. of Q. S. Elias (Ed.); 2257–2265). Elsevier.
11. Casey, W. H., Kinrade, S. D., Knight, C. T. G., Rains, D. W., & Epstein, E. (2004). “Aqueous silicate complexes in wheat, *Triticum aestivum* L”. *Plant, Cell and Environment*, 27(1), 51–54.
12. Choi, J. H., Kimoto, K., & Ichikawa, Y. (2012). “Quartz dissolution experiments at various pH, temperature and stress conditions: CLSM and ICP-AES

- investigations”. *Environmental Earth Sciences*, 66(8), 2431–2440.
13. Collura, L. V., & Neumann, K. (2017). “Wood and bark phytoliths of West African woody plants”. *Quaternary International*, 434, 142–159.
 14. Conley, D. J. (2002). “Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle”. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 68–168–8.
 15. Cooke, J., & Leishman, M. R. (2011). “Is plant ecology more siliceous than we realise?”. *Trends in Plant Science*, 16(2), 61–68.
 16. Doncheva, S., Poschenrieder, C., Stoyanova, Z., Georgieva, K., Velichkova, M., & Barceló, J. (2009). “Silicon amelioration of manganese toxicity in Mn-sensitive and Mn-tolerant maize varieties”. *Environmental and Experimental Botany*. 65(2–3), 189–197.
 17. Eksambekar, S. (2009). “Review of Phytolith Research: Scope and Applications”. *Korean Journal of Quaternary Research*, 23(2), 1–12.
 18. Elbaum, R., Melamed-Bessudo, C., Tuross, N., Levy, A. A., & Weiner, S. (2009). “New methods to isolate organic materials from silicified phytoliths reveal fragmented glycoproteins but no DNA”. *Quaternary International*, 193(1–2), 11–19.
 19. Epstein, E. (1999). Silicon. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 50, 641–664.
 20. Esteban, I., De Vynck, J. C., Singels, E., Vlok, J., Marean, C. W., Cowling, R. M., Fisher, E. C., Cabanes, D., & Albert, R. M. (2017). “Modern soil phytolith assemblages used as proxies for Paleoscape reconstruction on the south coast of South Africa”. *Quaternary International*, 434, 160–179.
 21. Ford, R. C., Wurzbarger, N., Hendrick, L. R., & Teskey, O. T. (2006). *Soil DIC uptake and fixation in Pinus taeda seedlings and its C contribution to plant tissues and ectomycorrhizal fungi*. Heron Publishing—Victoria, Canada Soil.
 22. Fraysse, F., Pokrovsky, O. S., & Meunier, J.D. (2010). “Experimental study of terrestrial plant litter interaction with aqueous solutions”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(1), 70–84.
 23. Fraysse, F., Pokrovsky, O. S., Schott, J., & Meunier, J.D. (2006). “Surface properties, solubility and dissolution kinetics of bamboo phytoliths”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(8), 1939–1951.
 24. Fraysse, F., Pokrovsky, O. S., Schott, J., & Meunier, J. D. (2009). “Surface chemistry and reactivity of plant phytoliths in aqueous solutions”. *Chemical Geology*, 258(3–4), 197–206.
 25. Gao, G., Jie, D., Liu, L., Liu, H., Gao, Z., Li, D., & Li, N. (2018). “Phytolith characteristics and preservation in trees from coniferous and broad-leaved mixed forest in an eastern mountainous area of Northeast China”. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 255, 43–56.

26. Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. (2000). “Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H₄SiO₄ in the range of 0° to 350°C at P(sat)”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13), 2295–2307.
27. Gutiérrez-Castorena, M. del C. (2018). *Chapter 6 - Pedogenic Siliceous Features. Interpretation Of Micromorphological Features Of Soils And Regoliths* (Second E. Mees (Eds.); 127–155). Elsevier.
28. Hammond, K. E., Evans, D. E., & Hodson, M. J. (1995). “Aluminium/silicon interactions in barley (*Hordeum vulgare* L.) seedlings”. *Plant and Soil*, 173(1), 89–95.
29. Hart, J. P., & Brumbach, H. J. (2009). “On pottery change and northern Iroquoian origins: An assessment from the Finger Lakes region of central New York”. *Journal of Anthropological Archaeology*, 28(4), 367–381.
30. Hodson, M. J., & Evans, D. E. (2020). “Aluminium-silicon interactions in higher plants: An update”. *Journal of Experimental Botany*, 71(21), 6719–6729.
31. Hodson, M. J., Parker, A. G., Leng, M. J., & Sloane, H. J. (2008). “Silicon, oxygen and carbon isotope composition of wheat (*Triticum aestivum* L.) phytoliths: Implications for palaeoecology and archaeology”. In *Journal of Quaternary Science*, 23(4) 331–339.
32. Hodson, M. J., Parr, J. F., Sullivan, L. A., Currie, H. A., Perry, C. C., & Zurro, D. (2018). “Phytolith occluded carbon and silica variability in wheat cultivars”. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 100(7), 165–171.
33. Hodson, M. J., & Sangster, A. G. (2002). “X-ray microanalytical studies of mineral localization in the needles of white pine (*Pinus strobus* L.)”. *Annals of Botany* 89(4), 367–374.
34. Hodson, M. J., White, P. J., Mead, A., & Broadley, M. R. (2005). “Phylogenetic variation in the silicon composition of plants”. *Annals of Botany*, 96(6), 1027–1046.
35. International Code for Phytolith Nomenclature (ICPN) 2.0. (2019). *Annals of Botany*, 124(2), 189–199.
36. Keller, C., Guntzer, F., Barboni, D., Labreuche, J., & Meunier, J.-D. (2012). “Impact of agriculture on the Si biogeochemical cycle: Input from phytolith studies”. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11), 739–746.
37. Klotzbücher, T., Marxen, A., Jahn, R., & Vetterlein, D. (2016). “Silicon cycle in rice paddy fields: insights provided by relations between silicon forms in topsoils and plant silicon uptake”. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 105(2), 157–168.
38. Kögel-Knabner, I., Amelung, W., Cao, Z., Fiedler, S., Frenzel, P., Jahn, R., Kalbitz, K., Kölbl, A., & Schloter, M. (2010). “Biogeochemistry of paddy soils”. *Geoderma*, 157(1), 1–14.
39. Kumar, S., Soukup, M., & Elbaum, R. (2017). “Silicification in grasses: Variation

- between different cell types”. *Frontiers in Plant Science*, 8(March).
40. Li, P., Song, A., Li, Z., Fan, F., & Liang, Y. (2015). “Silicon ameliorates manganese toxicity by regulating both physiological processes and expression of genes associated with photosynthesis in rice (*Oryza sativa* L.)”. *Plant and Soil*, 397(1/2), 289–301.
 41. Li, Z., & Delvaux, B. (2019). “Phytolith-rich biochar: A potential Si fertilizer in desilicated soils. *GCB Bioenergy*, 11(11)”, 1264–1282.
 42. Li, Z., Song, Z., & Li, B. (2013). “The production and accumulation of phytolith-occluded carbon in Baiyangdian reed wetland of China”. *Applied Geochemistry*, 37, 117–124.
 43. Liu, L., Jie, D., Liu, H., Gao, G., Gao, Z., Li, D., Li, N., Qiao, Z., & Guo, J. (2016). “Response of phytoliths in *Phragmites australis* to environmental factors in northeast China”. *Ecological Engineering*, 92, 119–131.
 44. Ma, J. F. (2004). “Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses”. *Soil Science and Plant Nutrition*, 50(1), 11–18.
 45. Ma, J. F., & Takahashi, E. (2002). “Silicon-accumulating plants in the plant kingdom”. *Soil, Fertilizer, and Plant Silicon Research in Japan*, 63–71.
 46. Ma, J. F., & Yamaji, N. (2006). “Silicon uptake and accumulation in higher plants”. *Trends in Plant Science*, 11(8), 392–397.
 47. Ma, J. F., & Yamaji, N. (2015). “A cooperative system of silicon transport in plants”. *Trends in Plant Science*, 20(7), 435–442.
 48. Madella, M., Alexandre, A., & Ball, T. (2005). “International code for phytolith nomenclature 1.0”. *Annals of Botany*, 96(2), 253–260.
 49. Mai, N. T., Nguyen, N. H., Tsubota, T., Shinogi, Y., Dultz, S., & Nguyen, M. N. (2019). “Fern *Dicranopteris linearis*-derived biochars: Adjusting surface properties by direct processing of the silica phase”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123937.
 50. “Maier, M., Schack-Kirchner, H., Hildebrand, E. E., & Holst, J. (2010). Pore-space CO₂ dynamics in a deep, well-aerated soil”. *European Journal of Soil Science*, 61(6), 877–887.
 51. Malik, M. A., Wani, A. H., Mir, S. H., Rehman, I. U., Tahir, I., Ahmad, P., & Rashid, I. (2021). “Elucidating the role of silicon in drought stress tolerance in plants”. *Plant Physiology and Biochemistry*, 165, 187–195.
 52. Mazumdar, J. (2011). “Phytoliths of pteridophytes”. *South African Journal of Botany*, 77(1), 10–19.
 53. Yamaji, N., Mitatni, N., & Ma, J. F. (2008). “A Transporter Regulating Silicon Distribution in Rice Shoots”, *The Plant Cell*, 20, 1381–1389.
 54. Neumann, K., Fahmy, A. G., Müller-Scheeßel, N., & Schmidt, M. (2017).

- “Taxonomic, ecological and palaeoecological significance of leaf phytoliths in West African grasses”. *Quaternary International*, 434, 15–32.
55. Nguyen, M. N., Dultz, S., & Guggenberger, G. (2014). “Effects of pretreatment and solution chemistry on solubility of rice-straw phytoliths”. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(3), 349–359.
 56. Nguyen, A. M., Tran, C. T., Nguyen, V. T., Vu, T. T. T., Nguyen, L. N., Dultz, S., & Nguyen, M. N. (2021). “Effects of rice-straw derived phytoliths on the surface charge properties of paddy soils”. *Geoderma*, 400, 115234.
 57. Nguyen, A. T. Q., Bui, T. A., Mai, N. T., Tran, H. T., Tran, S. V., Nguyen, N. H., Tsubota, T., Shinogi, Y., Dultz, S., & Nguyen, M. N. (2020). “Release kinetics of potassium from silica-rich fern-derived biochars”. *Agronomy Journal*, January, 1–13.
 58. Nguyen, A. T. Q., Nguyen, A. M., Pham, N. T. T., Nguyen, H. X., Dang, Q. T., Tran, T. M., Nguyen, A. D., Tran, P. D., & Nguyen, M. N. (2021). “CO₂ can decrease the dissolution rate of ashed phytoliths”. *Geoderma*, 385, 114835.
 59. Nguyen, H. X., Nguyen, V. T., Tran, C. T., Nguyen, A. T. Q., Nguyen-Thanh, L., Bui, A. T. K., Dultz, S., Wu, T. Y., & Nguyen, M. N. (2019). “Characterization and implication of phytolith-associated potassium in rice straw and paddy soils”. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 65(10), 1354–1369.
 60. Nguyen, M. N., Dultz, S., Meharg, A., Pham, Q. V., Hoang, A. N., Dam, T. T. N., Nguyen, V. T., Nguyen, K. M., Nguyen, H. X., & Nguyen, N. T. (2019). “Phytolith content in Vietnamese paddy soils in relation to soil properties”. *Geoderma*, 333, 200–213.
 61. Nguyen, M. N., Dultz, S., Picardal, F., Bui, A. T. K., Pham, Q. V., Dam, T. T. N., Nguyen, C. X., Nguyen, N. T., & Bui, H. T. (2016). “Simulation of silicon leaching from flooded rice paddy soils in the Red River Delta, Vietnam”. *Chemosphere*, 145, 450–456.
 62. Nguyen, M. N., Dultz, S., Picardal, F., Bui, A. T. K., Van Pham, Q., & Schieber, J. (2015). “Release of potassium accompanying the dissolution of rice straw phytolith”. *Chemosphere*, 119, 371–376.
 63. Nguyen, T. N., Nguyen, M. N., McNamara, M., Dultz, S., Meharg, A., & Nguyen, V. T. (2019). “Encapsulation of lead in rice phytoliths as a possible pollutant source in paddy soils”. *Environmental and Experimental Botany*, 162(February), 58–66.
 64. Nishimura, S., Yonemura, S., Minamikawa, K., & Yagi, K. (2015). “Seasonal and diurnal variations in net carbon dioxide flux throughout the year from soil in paddy field”. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(1), 63–76.
 65. Okuda, M., Shulmeister, J., & Flenley, J. R. (2002). “Vegetation changes and their climatic implication for the late Pleistocene at Lake Poukawa, Hawkes Bay, New Zealand”. *Global and Planetary Change*, 33(3), 269–282.
 66. Opalinska, B., & Cowling, S. A. (2015). “Modelling the movement of biogenic

- silica from terrestrial vegetation to riverine systems within the continental USA”. *Ecological Modelling*, 312, 104–113.
67. Parr, J. F., & Sullivan, L. A. (2005). “Soil carbon sequestration in phytoliths”. *Soil Biology and Biochemistry*, 37(1), 117–124.
68. Pavlovic, J., Kostic, L., Bosnic, P., Kirkby, E. A., Nikolic, M., Windeatt, J. H., Syahrudin, Denich, M., Becker, M., Hartati, W., Vlek, P. L. G., Hosseinpour, I., Soriano, C., Almeida, M. S. S., Evert, R. F., Eichhorn, S. E., Edition, T., Abioghli, H., Hamidi, A., ... Viers, J. (2019). “Generation of crystalline silica from sugarcane burning”. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 11(2), 289–299.
69. Pearsall, D. M. (2016). “The Phytoliths in the Flora of Ecuador project: Perspectives on phytolith classification, identification, and establishing regional phytolith databases”. *Journal of Archaeological Science*, 68, 89–97.
70. Piperno, D. R. (1988). *3 - Phytolith Morphology*, pp. 50–108. Academic Press.
71. Piperno, D. R. (2009). “Identifying crop plants with phytoliths (and starch grains) in Central and South America: A review and an update of the evidence”. *Quaternary International*, 193(1), 146–159.
72. Piperno, D. R. (2016). “Phytolith radiocarbon dating in archaeological and paleoecological research: a case study of phytoliths from modern Neotropical plants and a review of the previous dating evidence”. *Journal of Archaeological Science*, 68, 54–61.
73. Prychid, C. J., Rudall, P. J., & Gregory, M. (2003). “Systematics and biology of silica bodies in monocotyledons”. *Botanical Review*, 69(4), 377–440.
74. Rakshit, A., Abhilash, P. C., Singh, H. B., & Ghosh, S. (2017). “Adaptive soil management: From theory to practices”. *Adaptive Soil Management: From Theory to Practices, January 2019*, 1–571.
75. Rashid, I., Mir, S. H., Zurro, D., Dar, R. A., & Reshi, Z. A. (2019). “Phytoliths as proxies of the past Earth-Science Reviews Phytoliths as proxies of the past”. *Earth-Science Reviews*, 194(May), 234–250.
76. Sánchez-Cañete, E. P., Barron-Gafford, G. A., & Chorover, J. (2018). “A considerable fraction of soil-respired CO₂ is not emitted directly to the atmosphere”. *Scientific Reports*, 8(1), 1–11.
77. Santos, G. M., Alexandre, A., Southon, J. R., Treseder, K. K., Corbineau, R., & Reyerson, P. E. (2012). “Possible source of ancient carbon in phytolith concentrates from harvested grasses”. *Biogeosciences*, 9(5), 1873–1884.
78. Seyfferth, A. L., Kocar, B. D., Lee, J. A., & Fendorf, S. (2013). “Seasonal dynamics of dissolved silicon in a rice cropping system after straw incorporation”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123, 120–133.
79. Shakoor, S. A., Bhat, M. A., & Mir, S. H. (2014). “Phytoliths in Plants: A

- Review”. *Journal of Botanical Sciences*, 3(1), 10–24.
80. Shakoor, S. A., Bhat, M. A., & Soodan, A. S. (2016). “Taxonomic demarcation of *Arundo donax* L. and *Phragmites karka* (Retz.) Trin. ex Steud. (Arundinoideae, Poaceae) from phytolith signatures”. *Flora*, 224, 130–153.
81. Sharma, R., Kumar, V., & Kumar, R. (2019). “Distribution of phytoliths in plants: a review”. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 3(2), 123–148.
82. Skjemstad, J. O., Waters, A. G., Hanna, J. V., & Oades, J. M. (1992). “Genesis of podzols on coastal dunes in southern queensland. IV. nature of the organic fraction as seen by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy”. *Australian Journal of Soil Research*, 30 (5), 667–681.
83. ISRIC, 2017, Soilgrids.org, https://soilgrids.org/#/?lon=105.86837768554688&lat=20.675832539187283&zoom=10&layer=geonode:taxnwr_b_250m&showInfo=1
84. Sommer, M., Kaczorek, D., Kuzyakov, Y., & Breuer, J. (2006). “Silicon pools and fluxes in soils and landscapes - A review”. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169 (3), 310–329.
85. Song, Z., Liu, H., Strömberg, C. A. E., Wang, H., Strong, P. J., Yang, X., & Wu, Y. (2018). “Contribution of forests to the carbon sink via biologically-mediated silicate weathering: A case study of China”. *Science of The Total Environment*, 615, 1–8.
86. Song, Z., McGrouther, K., & Wang, H. (2016). “Occurrence, turnover and carbon sequestration potential of phytoliths in terrestrial ecosystems”. *Earth-Science Reviews*, 158, 19–30.
87. Steinmann, P., & Shotyk, W. (1997). “Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland)”. *Chemical Geology*, 138(1), 25–53.
88. Street-Perrott, F. A., Barker, P. A., Swain, D. L., Ficken, K. J., Wooller, M. J., Olago, D. O., & Huang, Y. (2007). “Late Quaternary changes in ecosystems and carbon cycling on Mt. Kenya, East Africa: a landscape-ecological perspective based on multi-proxy lake-sediment influxes”. *Quaternary Science Reviews*, 26(13), 1838–1860.
89. Tran, C. T., Mai, N. T., Nguyen, V. T., Nguyen, H. X., Meharg, A., Carey, M., Dultz, S., Marone, F., Cichy, S. B., & Nguyen, M. N. (2018). “Phytolith-associated potassium in fern: characterization, dissolution properties and implications for slash-and-burn agriculture”. *Soil Use and Management*, 34(1), 28–36.
90. Tran, T. T. T., Nguyen, T. T., Nguyen, V. T., Huynh, H. T. H., Nguyen, T. T. H., & Nguyen, M. N. (2019). “Copper encapsulated in grass-derived phytoliths: Characterization, dissolution properties and the relation of content to soil properties”. *Journal of Environmental Management*, 249(September), 109423.
91. Trinh, T. K., Nguyen, T. T. H., Nguyen, T. N., Wu, T. Y., Meharg, A. A., &

- Nguyen, M. N. (2017). “Characterization and dissolution properties of phytolith occluded phosphorus in rice straw”. *Soil and Tillage Research*, 171(March), 19–24.
92. Tripathi, D. K., Vishwakarma, K., Singh, V. P., Prakash, V., Sharma, S., Muneer, S., Nikolic, M., Deshmukh, R., Vaculík, M., & Corpas, F. J. (2021). “Silicon crosstalk with reactive oxygen species, phytohormones and other signaling molecules”. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124820.
93. Strömberg, A. E. C., Werdelin, L., Friss, M. E., Sarac, G., “The spread of grass-dominated habitats in Turkey and surrounding areas during the Cenozoic: phytolith evidence”. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 250(1-4), 18–49.
94. Strömberg, A. E. C., Di Stilio, S. V., Song Z. (2016), “Functions of phytoliths in vascular plants: an evolutionary perspective”. *Functional Ecology*, 30(8), 1286–1297.
95. Tubana, S. B., Babu, T., & Datnoff, L. E. (2016). “A review of silicon in soils and plants and its role in US agriculture: History and future perspectives”, *Soil Science*, 181(9/10), 393–411
96. Wallis, L. (2003). “An overview of leaf phytolith production patterns in selected northwest Australian flora”. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 125(3), 201–248.
97. Wang, Y., Xiao, X., Xu, Y., & Chen, B. (2019). “Environmental Effects of Silicon within Biochar (Sichar) and Carbon-Silicon Coupling Mechanisms: A Critical Review”. *Environmental Science and Technology*, 53(23), 13570–13582.
98. Wen, C., Lu, H., Zuo, X., & Ge, Y. (2018). “Advance of research on modern soil phytolith”. *Science China Earth Sciences*, 61(9), 1169–1182.
99. Xiao, X., Chen, B., & Zhu, L. (2014). “Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures”. *Environmental Science and Technology*, 48(6), 3411–3419.
100. Zucol, A. F., Brea, M., & Scopel, A. (2005). “First record of fossil wood and phytolith assemblages of the Late Pleistocene in El Palmar National Park (Argentina)”. *Journal of South American Earth Sciences*, 20(1), 33–43.
101. Zurro, D., García-Granero, J. J., Lancelotti, C., Madella, M., Roy, B., Patra, S., Sanyal, P., Norsuraya, S., Fazlena, H., Norhasyimi, R., Anala, R., Nambisan, P., Kameník, J., Mizera, J., Řanda, Z., Zuo, X., Lu, H., Huan, X., Jiang, L., ... Eksambekar, S. P. (2020). “Generation of crystalline silica from sugarcane burning”. *Quaternary International*, 11(2), 1–10.

PHỤ LỤC 1

Các nghiên cứu chọn lọc về phytolith từ năm 1835 đến 1986

Năm	Tác giả	Đối tượng nghiên cứu phytolith	Kết quả chính
1835	Struver	Thực vật.	Nghiên cứu tiền đề
1841 1846 1854	Ehrenberg	Đất.	Các mẫu từ H.M.S Beagle thu thập bởi by Charles Darwin. Hệ thống phân loại đầu tiên Thuật ngữ “Phytolithera” lần đầu xuất hiện.
1855	Gegory	Thực vật và đất.	Các nghiên cứu nhấn mạnh về hình dạng và vị trí của các tế bào phytolith.
1875	Hohnel	<i>Panicum miliaceum</i> (common millet), <i>Sorghum vulgare</i> (sorghum), <i>Avena sativa</i> (oat) <i>Triticum spelta</i> (spelt wheat) <i>Hordeum vulgare</i> (six rowed barley) <i>Secale cereale</i> (rye).	Detailed discussion on morphology of epidermal cells, prickle hair and bristle hairs
1896	Grob	Nhiều họ thực vật bao gồm cây một lá mầm, cây hai lá mầm và dương xỉ.	Các nghiên cứu nhấn mạnh về hình dạng và vị trí của các tế bào phytolith.
1886	Guntz	130 loài cỏ, tre, hệ sinh thái savan và các đồng cỏ ôn đới.	Các nghiên cứu nhấn mạnh về hình dạng và vị trí của các tế bào phytolith. Đặc biệt các cấu trúc phytolith ở lá.
1899	Formanek	<i>Oryza sativa</i> , <i>Hordeum</i> , <i>Lolium temulentum</i> , <i>Avena fatua</i> , <i>Avena sativa</i> , <i>Panicum miliaceum</i> ,	Nghiên cứu sự silic hóa ở lá các họ cỏ.

		<i>Triticum repens, Setaria viridus, Triticum repens.</i>	
1908	Mobius	<i>Chrysobalanaceae, Dilleniaceae, Palme, Orchidaceae, Urticaceae, Hymenophyllaceae</i> và họ dương xỉ <i>Trichomanes</i> .	Nghiên cứu sự silic hóa ở lá các họ cỏ.
1929	Netolitzky	<i>Podostemaceae, Chrysobalanaceae, Burseraceae, Palme, Musaceae, Cannaceae.</i>	Nghiên cứu sự silic hóa ở lá các họ cỏ.
1963	Leeper, Nichollos and Wadham	Trầm tích khoáng thực vật	Nghiên cứu sự silic hóa ở lá các họ cỏ.
1937	Tyuria	Trầm tích	
1956	Usov	Trầm tích	
1956	Parfenova	Trầm tích	
1956	Yarilova	Trầm tích	
1960	Metcalf	<i>Gramineae</i>	Phân loại phytolith theo các họ cỏ; Chloridoid, Festucoid, Panicoid.
1969	Sangster and Parry	<i>Oryza sativa, Cynodon dactylon and Sieglingia decumbens</i>	Nghiên cứu phytolith hình sừng bò bằng phương pháp nuôi cấy thực vật và kính hiển vi quang học.
1970	Sangster	<i>Oryza sativa, Cynodon dactylon and Sieglingia decumbens</i>	Nghiên cứu phytolith lá bằng phương pháp nuôi cấy thực vật và kính hiển vi quang học.

1973	Soni and Parry	<i>Oryza sativa</i> Linn.	Nghiên cứu lá bắc phát hoa bằng phân tích vi mô thăm dò điện tử.
1977	Parry and Kelso	<i>Saccharum officinarum</i>	Nghiên cứu phytolith rễ sử dụng kính hiển vi điện tử quét, vi phân tích đầu dò điện tử và kính hiển vi phân tích Corinth.
1981	Wadham and Parry	<i>Oryza sativa</i> Linn.	Đã nghiên cứu thân và lá bắc bằng kính hiển vi điện tử quét, phân tích vi mô đầu dò điện tử.
1982	Bennett	<i>Hordeum sativum</i> , <i>Avena sativa</i> và <i>Triticum aestivum</i>	Nghiên cứu rễ bằng cách sử dụng phân tích vi mô thăm dò điện tử.
1986	Hodson and Parry	<i>Phalaris canariensis</i>	Nghiên cứu rễ, thân và lá bằng phương pháp nuôi cấy thực vật, sử dụng kính hiển vi ánh sáng, kính hiển vi điện tử quét và phân tích vi mô đầu dò điện tử.

PHỤ LỤC 2

So sánh các phương pháp chiết xuất phytolith từ thực vật

Phương pháp chiết	Ưu điểm	Nhược điểm	Tài liệu tham khảo
<p>Tro hóa khô: đốt cháy các mẫu (từ 450 đến 600 °C) cho đến khi tất cả chất hữu cơ bị khử thành tro.</p> <p>Sau đó, xử lý bằng HCl và HNO₃ để loại bỏ vật liệu còn sót lại.</p>	<p>Chung nhất.</p> <p>Giữ lại một số khía cạnh của hình thức phytolith tốt hơn.</p> <p>Không yêu cầu giám sát liên tục.</p>	<p>Sử dụng nhiều công sức khi phân tích kích thước, mật độ và mô hình phân bố bằng kính hiển vi trường sáng, một số thay đổi hình thái có thể xảy ra đối với một số phytolith silic hóa nhẹ khi nhiệt độ vượt quá 600 °C.</p> <p>Khả năng lây nhiễm chéo mẫu.</p>	<p>Powers and Gilbertson (1987); Powers nnk. (1989)</p>
<p>Phương pháp oxy hóa ướt:</p> <p>Dùng các dung dịch có tính oxi hóa như HNO₃, H₂SO₄, HClO₄</p> <p>Các mẫu có thể được xử lý trước bằng HCl và / hoặc xử lý sau với H₂O₂</p>	<p>Thích hợp để đo lượng silic dồi dào trong mô thực vật.</p> <p>Cấu trúc phytolith ít bị hư hỏng.</p>	<p>Theo dõi thường xuyên, điều chỉnh hóa chất cho phù hợp với từng mẫu riêng lẻ và quá trình ly tâm tốn nhiều thời gian.</p> <p>Không tốt để phân tích mô hình phân bố của các thể silic</p>	<p>Jones and Milne (1963); Rovner (1971, 1972); Hayward and Parry (1980)</p>
<p>Phân hủy bằng vi sóng có điều áp</p>	<p>Nhanh chóng, rẻ tiền, tránh nhiễm chéo</p>	<p>Chỉ có thể xử lý các mẫu nhỏ (0,25 g thay vì 5–10 g thông thường)</p>	<p>Parr nnk. (2001); Parr (2002)</p>

PHỤ LỤC 3

Quy trình phân tích đặc tính lý hóa học và đặc tính bề mặt K-Sichar

C có định được xác định theo quy trình tiêu chuẩn D1762-84, do Hiệp hội Vật liệu và Thử nghiệm Hoa Kỳ (ASTM) thiết lập. Mỗi 2 g mẫu K-Sichar thu được từ các phương pháp nhiệt phân khác nhau được làm khô ở 105 °C, sau đó xử lý nhiệt trong một chén có nắp đậy ở 950 °C trong 6 phút, khối lượng mất đi tương ứng với chất bay hơi được ghi lại. Sau đó, các mẫu được nung lại trong một chén nung hờ ở 750 °C trong 6 giờ, và các vật liệu còn lại sau khi nung tương ứng với các phần tro. C có định được nội suy bằng cách lấy khối lượng của các mẫu ban đầu trừ đi khối lượng chất bay hơi và tro.

Để xác định hàm lượng K trong các K-Sichar, mỗi 0,25 g mẫu được cân và sau đó chuyển vào các bình áp suất Teflon. Một thể tích gồm 2 mL HNO₃ 36 M và 6 mL HCl 12 M (Sigma-Aldrich) được thêm vào và để yên qua đêm. Sau đó, các mẫu được phân hủy bằng hệ thống vi sóng (Mar6, CEM Corporation). Nhiệt độ được nâng lên 180 °C và giữ trong 40 phút. Các chất phân hủy được làm nguội đến nhiệt độ phòng và sau đó được pha loãng chính xác thành 50 mL bằng nước DI. Cuối cùng, các mẫu được phân tích tổng hàm lượng K bằng cách sử dụng máy đo quang ngọn lửa (PFP7-Jenway). K có thể được bao bọc trong phytolith và do đó có khả năng chống lại tác động của axit mạnh. Vì vậy, chiết kiềm bằng cách sử dụng Na₂CO₃ 1% đã được thực hiện bổ sung. Mỗi 100 mg mẫu K-Sichar được trộn với 100 mL Na₂CO₃ 1% trong bình polyetylen dung tích 100 mL. Lắc nhẹ các bình rồi đặt vào nồi cách thủy đã được làm nóng đến 85 °C trong 6 giờ. Phần nổi phía trên được tách ra bằng cách ly tâm và gạn, và K trong dung dịch được phân tích bằng phương pháp quang kế ngọn lửa. Một thí nghiệm đối chứng cũng được thực hiện trong cùng điều kiện để xác minh khả năng gây nhiễu. K chiết xuất được từ Na₂CO₃ (K_{Na2CO3}) được chỉ định cho phần K được bao bọc trong phytolith. Các đặc tính hóa học bề mặt của các mẫu K-Sichar được kiểm tra bằng cách sử dụng máy quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDS, Oxford ISIS 300) kết hợp với SEM (JEOL 5410LV).

Diện tích bề mặt được đo bằng thiết bị BELSORP MINI II, trong khi phân tích trọng lượng nhiệt (TGA) được thực hiện ở tốc độ gia nhiệt 5 °C phút⁻¹ bằng thiết bị

Macro-TGA (CIRAD). SC của các K-Sichar học thu được từ các phương pháp nhiệt phân khác nhau được định lượng bằng phương pháp chuẩn độ polyelectrolyte trong máy dò điện tích hạt (PCD 05, Mütek). Huyền phù được chuẩn bị bằng cách trộn 20 mg mỗi mẫu với 10 mL dung dịch HCl 0,05 M hoặc NaOH theo tỷ lệ khác nhau để thu được các giá trị pH mục tiêu khác nhau từ 3 đến 11 ở cùng cường độ ion 0,05 M. Các huyền phù được trộn đều trong 15 s và sau đó được chuyển vào ống chuẩn độ PCD. Việc chuẩn độ các điện tích âm với polyDADMAC polyelectrolyte cation được kết thúc ở điểm điện tích bằng không (pzc), tại đó thế điện động bằng không. Quang phổ quang điện tử Xray (XPS) là một kỹ thuật phân tích nhạy cảm với bề mặt và dữ liệu dựa trên XPS được mong đợi để hình dung sự tích hợp giữa chất hữu cơ và các pha silica vô cơ trên quy mô phân tử. Các mẫu K-Sichar được phân tích bằng XPS bằng máy quang phổ AXIS-NOVA (SHIMADZU / KRATOS) với bức xạ $AlK\alpha$ đơn sắc (15 kV 10 mA).

PHỤ LỤC 4

Thông tin về địa điểm thu thập mẫu

TT	Tọa độ		Địa điểm	Loại đất
	Vĩ độ	Kinh độ		
<i>Rom</i>				
1	21°11'20"N	104°14'26"E	Bắc Yên, Sơn La	Ferralic Acrisols
2	21°11'2"N	104°12'10"E	Mai Sơn, Sơn La	Ferralic Acrisols
<i>Mía</i>				
3	21°51'48"N	105°48'27"E	Chợ Mới, Bắc Kạn	Ferralic Acrisols
4	22°42'26"N	106°26'45"E	Quảng Uyên, Cao Bằng	Ferralic Acrisols
5	22°50'59"N	105°56'58"E	Thông Nông, Cao Bằng	Lithosols và Ferralic
6	23°07'53"N	105°10'04"E	Yên Minh, Hà Giang	Lithosols, Chromic
7	22°16'32"N	104°53'31"E	Bắc Quang, Hà Giang	Ferralic Acrisols
8	21°38'10"N	105°44'12"E	Đại Từ, Thái Nguyên	Ferralic Acrisols
9	21°37'38"N	103°55'36"E	Mường La, Sơn La	Ferralic Acrisols
10	22°23'14"N	103°11'25"E	Tam Đường, Lai Châu	Ferralic Acrisols
11	22°12'30"N	103°11'12"E	Sìn Hồ, Lai Châu	Ferralic Acrisols
12	21°51'3"N	103°7'20"E	Mường Chà, Điện Biên	Ferralic Acrisols
<i>Ngô</i>				
13	21°53'45,5"N	105°48'05"E	Chợ Mới, Bắc Kạn	Ferralic Acrisols
14	22°21'08,3"N	105°53'20"E	Ngân Sơn, Bắc Kạn	Ferralic Acrisols
15	22°29'32,6"N	106°04'00"E	Ngân Sơn, Bắc Kạn	Ferralic Acrisols
16	22°41'31,4"N	106°23'01"E	Quảng Uyên, Cao Bằng	Ferralic Acrisols
17	22°49'10,7"N	105°57'54"E	Thông Nông, Cao Bằng	Lithosols và Ferric
18	23°07'53,0"N	105°10'04"E	Yên Minh, Hà Giang	Lithosols, Chromic
19	23°03'55,1"N	105°00'08"E	Quản Bạ, Hà Giang	Lithosols, Chromic
20	21°26'47"N	103°2'41"E	TP Điện Biên, Điện Biên	Ferralic Acrisols
21	21°31'27"N	103°19'4"E	Mường Ảng, Điện Biên	Ferralic Acrisols
22	21°33'51"N	103°29'53"E	Tuần Giáo, Điện Biên	Ferralic Acrisols
<i>Dương xỉ</i>				

23	22°26'2"N	106°0'37"E	Ngân Sơn, Bắc Kạn	Ferralic Acrisols
24	22°56'8"N	106°33'42"E	Bảo Lâm, Cao Bằng	Ferralic Acrisols
<i>Lau</i>				
25	21°18'2"N	104°27'57"E	Bắc Yên, Sơn La	Ferralic Acrisols
26	21°05'50,7"N	104°10'37"E	Mai Sơn, Sơn La	Ferralic Acrisols
37	21°11'22"N	104°14'26"E	Bắc Yên, Sơn La	Ferralic Acrisols
<i>Guột</i>				
28	21°3'50"N	104°14'3"E	Yên Châu, Sơn La	Ferralic Acrisols
29	20°47'6"N	104°43'46"E	Vân Hồ, Mộc Châu	Ferralic Acrisols

(ISRIC, 2017)

PHỤ LỤC 5

Hàm lượng silic và kali trong sinh khối khô lá ngô, lá mía, rơm, lau, guột

TT	Lá ngô		Rơm		Lá mía		Lau		Guột		Dương xỉ	
	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K
	<i>mg g⁻¹</i>											
1	41,2	44,5	27,3	73,2	33,9	11,7	19,4	78,5	13,7	3,6	12,2	12,5
2	29,8	91,5	35,3	88,3	19,5	65,5	12,6	56,4	23,4	7,3	12,6	12,0
3	28,3	64,7			37,4	18,8	16,9	36,0	19,3	7,2	11,8	12,3
4	16,6	10,5			16,4	28,4			13,9	5,2	16,7	17,7
5	5,1	97,4			18,9	59,1			12,1	8,1	21,9	24,0
6	8,9	45,4			26,4	49,0			22,1	3,7	18,1	17,8
7	22,0	28,8			18,0	21,4						
8	37,9	55,5			23,5	23,6						
9	19,7	14,1			25,2	16,5						
10	32,2	114,1			18,8	57,2						
11	33,0	102,4			17,8	34,3						

PHỤ LỤC 6

Động học hòa tan phytolith và giải phóng silic

Ngày	19-N10				19-N11				19-N12				20-N10				20-N12				
	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	
	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	11,2	19,4	0,4	1,4	11,7	19,8	0,6	0,9	15,1	16,2	1,6	1,7	15,7	1,8	1,3	0,7	21,7	16,9	0,1	0,3	
2	17,3	21,1	1,4	0,6	18,7	22,3	1,6	1,1	28,0	16,2	1,5	1,6	21,8	1,7	0,6	0,3	28,2	17,9	0,5	0,8	
3	23,3	22,3	1,0	1,1	24,9	24,0	2,2	0,5	38,6	18,3	2,3	0,6	26,5	1,7	0,4	0,4	33,1	18,4	1,3	1,2	
4	30,2	23,3	2,7	0,3	31,3	24,2	2,9	1,2	41,7	19,4	3,5	0,7	31,9	2,0	0,5	0,7	35,5	17,9	0,2	1,1	
5	35,3	24,5	3,4	0,0	35,0	26,1	5,4	0,7	51,9	20,3	0,4	0,3	34,5	2,3	0,9	0,9	38,0	18,9	1,2	0,9	
6	37,2	25,3	1,6	0,6	38,5	26,6	4,2	0,2	57,3	20,6	0,3	1,7	37,5	2,5	0,7	0,3	38,9	18,4	0,8	0,9	
8	42,4	25,8	3,4	0,8	42,0	27,7	5,0	0,7	59,6	20,9	5,9	1,3	38,8	2,4	0,7	0,1	39,8	18,9	1,4	0,6	
10	46,3	26,9	3,5	1,2	48,7	28,2	4,3	0,4	67,1	21,8	6,9	0,6	40,0	2,4	0,5	0,6	41,3	19,2	0,8	0,9	
14	47,7	23,7	1,8	7,5	51,1	28,4	5,1	1,0	68,0	22,7	4,3	0,5	41,5	2,5	0,7	0,8	41,8	19,5	1,6	1,0	
18	42,7	27,1	9,0	1,9	58,1	28,9	4,7	1,9	68,0	21,5	2,9	2,3	42,1	2,8	0,2	0,7	42,8	19,7	0,3	1,1	
22	43,1	27,5	9,5	2,1	56,9	28,4	5,1	1,7	69,1	22,1	4,5	1,7	43,7	2,8	1,6	0,5	43,7	19,9	0,9	0,2	
Ngày	20-N2				20-N3				20-N4				20-N5				19-N7				
	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	
	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	22,4	1,5	2,1	0,2	21,6	1,2	1,2	0,4	23,9	6,9	0,3	0,9	19,1	6,2	5,6	2,2	19,9	7,2	3,1	0,5	
2	30,6	1,4	2,6	0,4	29,0	1,2	2,2	0,6	32,3	6,8	0,7	1,1	25,8	6,9	7,6	1,5	26,1	7,1	4,0	0,8	
3	35,9	1,5	2,7	0,1	34,3	1,3	2,5	0,5	38,5	7,3	0,9	0,7	25,1	5,6	1,7	1,0	31,0	7,8	3,4	0,3	
4	40,3	1,7	4,2	0,3	39,9	1,6	3,2	0,2	43,1	7,1	0,5	1,0	27,9	6,0	1,8	1,5	35,1	8,2	4,4	0,4	
5	43,8	1,6	3,5	0,5	42,8	3,4	2,3	3,1	45,6	5,8	0,8	3,8	29,6	6,0	1,9	1,3	36,5	8,5	4,4	0,6	

6	46,2	1,5	4,3	0,6	44,6	1,6	2,1	0,4	48,6	8,2	0,8	1,1	31,2	6,1	2,2	1,7	39,2	8,8	3,4	0,4
8	46,7	1,8	3,7	0,4	46,6	1,5	3,4	0,2	49,0	7,8	0,9	0,4	31,9	6,4	2,0	1,2	39,3	8,7	3,9	0,7
10	48,2	1,9	5,1	1,1	47,1	1,8	3,3	0,1	50,5	7,9	1,0	0,2	32,3	6,6	1,9	1,9	41,0	9,0	3,4	0,9
14	48,9	1,9	3,6	0,6	49,2	1,8	3,1	0,4	50,3	7,9	1,5	0,4	33,4	6,6	1,9	1,9	42,2	9,5	3,2	0,2
18	49,9	2,0	4,3	0,2	49,6	1,9	3,0	0,5	51,4	8,1	1,5	0,4	33,7	4,9	2,1	4,4	42,3	9,3	3,0	0,4
22	50,8	2,1	4,1	0,6	52,9	2,0	0,3	0,4	52,1	10,1	0,9	3,6	34,1	7,2	2,5	1,2	41,9	9,4	5,1	0,7
Ngày	19-R4				19-R5				19-L1				19-L2				19-L3			
	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K
	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	9,9	10,6	2,7	0,9	10,6	14,6	4,1	3,3	8,1	8,2	0,9	1,1	14,5	60,9	1,5	7,6	5,2	6,0	0,8	1,4
2	12,1	10,9	1,4	1,9	19,1	16,9	3,2	1,3	13,2	8,1	1,3	0,6	20,6	64,2	0,4	4,7	8,0	7,8	0,4	2,6
3	17,9	12,5	2,0	0,7	27,5	18,6	3,3	1,1	17,7	10,1	1,6	2,3	25,1	65,7	0,4	3,2	11,9	6,9	1,1	1,1
4	21,4	13,1	2,0	0,6	30,9	18,9	3,9	1,1	21,9	11,0	1,0	1,9	28,2	65,0	2,3	6,2	14,9	7,1	0,8	1,1
5	24,3	12,1	3,1	1,3	34,4	18,7	4,8	2,9	24,6	10,6	1,7	2,2	30,5	66,8	1,5	4,0	16,8	7,4	2,1	0,8
6	27,3	13,4	2,2	0,7	38,3	18,9	5,5	1,4	27,1	11,8	1,0	1,4	32,8	64,4	0,6	2,6	18,0	8,1	3,1	3,0
8	31,6	13,5	3,2	0,7	43,4	20,5	6,8	1,5	30,6	15,6	2,6	1,0	35,9	69,2	1,0	6,1	21,1	8,4	3,2	0,9
10	36,9	14,6	2,7	1,1	48,5	19,7	6,4	1,0	34,0	16,2	3,6	1,7	35,7	66,7	1,2	3,7	25,8	9,0	0,9	0,9
14	38,4	14,2	0,9	1,3	49,5	21,1	8,2	2,2	36,4	16,4	2,5	0,9	38,2	73,4	1,8	9,3	28,2	9,0	3,2	1,2
18	38,5	13,9	3,3	1,4	46,6	21,1	4,0	0,8	37,5	15,5	2,3	0,9	37,3	67,3	4,5	2,9	28,0	8,1	7,1	1,0
22	36,9	13,3	4,8	1,0	44,9	19,8	3,9	1,5	38,2	17,3	2,0	0,8	35,8	67,3	5,8	5,0	27,4	8,9	6,3	0,6
Ngày	20-M1				20-M6				20-M8				19-M6				19-M7			
	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K
	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	11,6	2,3	2,1	0,4	15,8	3,9	1,8	0,8	25,3	6,9	2,2	0,5	7,4	0,5	1,9	0,4	6,2	6,9	1,4	0,6
2	15,8	2,6	1,3	0,7	22,4	4,3	1,7	0,6	33,8	7,4	1,6	0,8	12,0	0,5	3,0	0,2	10,3	7,8	1,7	0,1

3	19,3	2,6	1,7	1,0	27,2	4,8	2,0	0,3	38,8	7,7	3,1	0,9	17,7	0,5	3,2	0,2	13,4	9,0	2,7	0,5
4	21,4	3,0	2,4	0,7	31,1	4,9	2,4	0,5	43,8	8,5	2,7	0,8	25,9	0,5	6,3	0,2	16,9	8,8	1,9	0,5
5	23,8	3,3	1,1	0,4	32,7	5,1	1,6	1,3	49,3	8,4	0,7	0,4	30,6	0,9	2,4	0,1	19,5	9,6	2,6	0,7
6	25,5	3,6	1,6	0,7	34,6	5,4	2,8	0,4	50,6	8,3	0,8	0,7	29,3	0,7	0,6	0,4	20,7	10,0	2,9	0,8
8	27,0	3,6	2,0	0,7	35,5	5,2	2,7	0,7	50,9	8,7	2,4	0,8	34,4	0,4	3,7	0,4	23,7	10,2	3,2	1,4
10	27,3	3,9	1,6	0,5	35,3	5,8	2,0	0,2	52,9	8,6	1,3	0,8	39,2	0,6	2,4	0,2	28,5	10,9	4,3	0,2
14	27,8	4,1	1,6	1,3	36,7	5,5	2,6	1,0	53,1	8,7	1,6	0,6	45,2	0,7	6,0	0,3	28,8	11,0	4,4	1,0
18	28,2	4,9	2,3	1,2	37,2	5,9	2,8	0,5	54,6	8,9	1,7	0,6	48,9	0,8	6,6	1,0	26,2	11,5	5,9	2,2
22	28,8	4,8	2,1	0,4	38,0	6,0	2,6	1,0	54,6	8,8	2,1	1,3	48,1	0,6	8,2	0,3	26,2	11,4	5,1	1,4

Ngày	19-M8				19-M9				20-M11				20-M14				20-M15			
	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K
	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	8,2	1,9	0,9	0,2	5,1	1,2	0,7	0,5	18,8	5,1	0,4	0,7	22,3	3,9	0,7	0,6	21,2	3,1	0,7	0,4
2	12,8	1,9	1,1	0,2	7,6	1,6	0,4	0,6	26,9	5,8	1,1	0,6	30,2	4,6	1,0	0,5	28,7	3,5	0,2	0,5
3	16,7	2,3	2,3	0,4	9,6	1,4	1,0	0,3	32,2	6,1	0,4	0,9	36,2	4,8	1,4	0,6	34,2	3,3	0,3	0,6
4	22,8	2,5	0,3	0,2	11,9	1,6	0,8	0,5	36,6	6,0	0,9	0,4	42,2	4,9	0,6	0,5	39,3	3,5	1,0	0,5
5	22,9	2,8	7,2	0,6	17,1	2,1	5,7	0,4	40,4	6,4	0,6	0,2	44,3	6,3	4,0	3,6	41,7	3,7	0,6	0,7
6	29,6	2,5	1,5	0,3	14,9	1,7	0,7	0,4	43,1	6,2	0,6	0,3	47,6	4,9	0,8	1,1	44,3	3,8	1,4	1,0
8	33,5	2,6	0,0	0,4	17,4	2,0	1,2	0,7	44,4	6,5	0,6	0,7	49,4	5,4	1,4	0,8	45,3	4,0	1,5	0,2
10	37,0	2,9	4,6	0,2	17,7	1,9	3,2	0,6	45,7	7,1	1,2	0,9	49,2	5,4	1,2	0,7	46,8	4,2	1,3	0,4
14	39,8	2,9	1,3	0,2	20,1	2,3	1,3	0,5	47,4	6,9	1,6	0,2	50,3	5,5	0,9	0,6	47,8	4,1	1,2	0,6
18	36,6	3,1	9,3	1,2	22,1	2,3	0,4	1,0	47,9	6,8	1,1	1,3	50,9	6,0	1,6	1,1	47,8	4,8	1,7	0,8
22	34,3	2,6	9,7	0,9	22,7	2,1	1,5	0,8	47,7	6,7	1,6	0,5	52,0	5,5	1,0	1,0	48,6	5,6	1,3	1,9

Ngày	19G14				19G15																
	Si	K	Si	K	Si	K	Si	K													

	TB	TB	SD	SD	TB	TB	SD	SD												
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0												
1	6,4	3,4	1,3	1,1	1,9	1,3	0,8	1,1												
2	4,8	3,7	0,4	1,0	3,2	2,4	0,8	1,1												
3	7,1	4,7	2,0	1,0	3,6	2,4	0,8	1,1												
4	8,3	4,4	1,1	1,1	5,7	2,5	1,1	1,2												
5	9,5	4,3	1,7	1,0	6,9	2,8	1,0	0,9												
6	10,6	4,4	0,9	1,1	7,9	2,9	1,0	1,1												
8	10,7	4,7	1,3	1,1	8,0	3,4	1,1	0,9												
10	10,8	4,7	1,4	1,1	8,1	3,3	1,0	1,3												
14	11,1	5,2	2,2	1,2	8,2	3,7	1,1	0,9												
18	11,2	5,4	1,4	1,0	8,4	3,9	1,1	0,9												
22	11,5	5,5	1,8	0,9	8,4	4,0	1,1	1,0												

PHỤ LỤC 7

Si, K giải phóng từ phytolith nguồn gốc rơm rạ nhiệt phân ở các nhiệt độ 300, 500, 700 và 900°C dưới tác dụng của CO₂

Ngày	Phyt300				Phyt500				Phyt700				Phyt900			
	Trung bình		SD		Trung bình		SD		Trung bình		SD		Trung bình		SD	
	<i>Có CO₂</i>	<i>Không CO₂</i>	<i>Có CO₂</i>	<i>Không CO₂</i>	<i>Có CO₂</i>	<i>Không CO₂</i>	<i>Có CO₂</i>	<i>Không CO₂</i>	<i>Có CO₂</i>	<i>Không CO₂</i>	<i>Có CO₂</i>	<i>Không CO₂</i>	<i>Có CO₂</i>	<i>Không CO₂</i>	<i>Có CO₂</i>	<i>Không CO₂</i>
	K (mg g⁻¹)															
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	23,29	30,12	2,13	2,01	28,13	23,29	0,28	3,83	16,95	13,73	2,01	2,29	6,25	1,95	0,38	0,24
2	29,07	30,82	1,22	1,59	30,22	38,59	2,00	4,12	17,80	18,22	2,29	0,28	7,97	5,00	0,24	1,40
3	30,03	33,58	6,71	2,42	30,80	42,77	0,99	2,37	23,98	22,52	0,28	2,00	8,65	7,15	1,40	1,78
4	31,68	34,85	6,79	1,30	31,97	45,75	5,15	3,83	27,95	23,03	2,00	0,99	10,08	9,86	1,78	0,24
5	32,48	34,68	5,70	1,43	32,57	45,34	6,74	4,12	32,63	21,81	0,99	2,00	10,13	12,24	2,61	1,40
6	33,91	37,30	5,78	0,66	33,38	46,07	8,97	2,37	42,77	23,62	5,30	0,99	10,28	11,76	3,52	1,78
	Si (mg g⁻¹)															
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	2,92	10,96	1,59	2,00	9,90	16,77	1,30	1,22	11,50	16,61	0,38	2,37	7,19	11,52	5,70	1,43
2	4,04	18,08	2,42	0,99	13,88	27,21	1,43	6,71	12,85	29,58	0,24	3,83	10,94	19,24	5,78	0,66
3	5,26	24,45	1,30	2,37	14,93	37,36	2,37	6,79	15,93	39,87	1,40	0,24	10,29	27,77	2,29	0,28
4	5,60	30,07	1,43	3,83	16,26	42,10	3,83	4,12	22,33	45,04	0,24	1,78	17,85	34,35	0,28	2,00
5	7,53	32,55	1,59	6,79	17,54	45,32	2,29	2,37	22,99	48,01	1,40	6,71	16,59	39,18	2,00	0,99
6	6,96	35,45	2,42	1,43	18,03	48,25	0,28	3,83	23,18	49,87	1,78	4,12	17,87	41,99	3,83	4,12

PHỤ LỤC 8

Ảnh hưởng của sục CO₂ lên pH và ζ của các phytolith rơm rạ

TT	Phyt300				Phyt500				Phyt700				Phyt900			
	pH	SD	ζ (mV)	SD	pH	SD	ζ (mV)	SD	pH	SD	ζ (mV)	SD	pH	SD	ζ (mV)	SD
1	9,9	0,015	-671,0	3,7	9,7	0,029	-709,3	5,0	10,0	0,010	-669,8	3,0	9,7	0,011	-600,8	14,3
2	9,9	0,010	-664,6	2,6	9,6	0,017	-711,8	3,8	10,0	0,005	-674,5	0,5	9,7	0,005	-597,0	2,4
3	9,8	0,024	-656,0	4,8	9,6	0,021	-708,5	5,7	9,9	0,021	-686,3	7,5	9,7	0,011	-599,5	1,7
4	9,7	0,042	-649,0	1,4	9,5	0,026	-707,0	6,7	9,9	0,021	-701,0	4,2	9,7	0,015	-596,3	1,1
5	9,6	0,054	-640,0	4,3	9,4	0,022	-701,5	5,4	9,8	0,019	-680,3	1,9	9,7	0,004	-595,0	1,2
6	9,4	0,043	-633,6	2,1	9,3	0,026	-700,8	8,7	9,8	0,017	-683,5	1,7	9,6	0,013	-593,5	0,9
7	9,3	0,021	-632,0	4,2	9,3	0,022	-690,3	2,4	9,7	0,063	-688,0	6,1	9,6	0,026	-593,5	1,7
8	9,3	0,013	-629,6	1,4	9,2	0,012	-678,8	5,4	9,6	0,024	-681,3	1,8	9,5	0,009	-586,3	1,8
9	9,2	0,004	-631,0	4,3	9,1	0,014	-686,8	6,4	9,5	0,018	-672,5	2,3	9,5	0,015	-581,5	3,4
10	9,2	0,004	-622,6	1,4	9,1	0,017	-705,8	1,9	9,4	0,021	-668,5	1,1	9,4	0,018	-575,3	2,9
11	9,2	0,006	-615,4	3,1	9,0	0,015	-680,3	11,0	9,4	0,017	-663,5	1,7	9,4	0,011	-574,0	1,4
12	9,2	0,007	-616,4	7,1	9,0	0,013	-673,5	4,9	9,3	0,018	-658,8	4,3	9,3	0,014	-565,8	1,5
13	9,2	0,010	-613,4	5,7	8,9	0,019	-683,0	3,1	9,3	0,009	-657,3	1,5	9,2	0,008	-556,3	2,5
14	9,1	0,038	-609,4	2,0	8,9	0,004	-664,8	5,1	9,3	0,010	-651,8	1,9	9,2	0,018	-550,0	2,3
15	9,0	0,026	-601,2	1,5	8,8	0,011	-690,0	5,1	9,2	0,017	-652,8	2,2	9,1	0,019	-539,0	2,1
16	9,0	0,021	-594,4	2,9	8,8	0,018	-677,0	3,7	9,2	0,017	-661,8	3,5	9,1	0,018	-540,5	1,1
17	8,9	0,016	-590,4	3,0	8,7	0,018	-684,5	3,3	9,1	0,012	-670,0	3,2	9,0	0,018	-538,3	2,6
18	8,8	0,016	-597,6	3,8	8,7	0,015	-670,8	3,9	9,1	0,004	-657,5	4,6	9,0	0,016	-535,0	5,7
19	8,7	0,028	-582,4	2,9	8,6	0,019	-667,0	3,2	9,0	0,011	-642,8	1,1	8,9	0,018	-529,3	1,5
20	8,7	0,017	-576,6	2,2	8,5	0,019	-661,5	7,8	9,0	0,016	-639,8	2,0	8,8	0,013	-517,8	6,0
21	8,6	0,019	-571,2	0,7	8,5	0,023	-634,3	7,3	8,9	0,015	-637,5	5,2	8,8	0,018	-519,3	2,7
22	8,5	0,019	-566,0	5,6	8,4	0,011	-633,8	2,2	8,9	0,009	-636,8	6,1	8,7	0,019	-514,3	1,8

23	8,5	0,023	-559,4	2,1	8,4	0,019	-619,8	4,5	8,8	0,012	-635,5	2,1	8,7	0,013	-509,8	1,8
24	8,4	0,017	-557,0	3,3	8,3	0,012	-609,8	6,9	8,8	0,019	-628,8	2,4	8,6	0,022	-508,5	3,2
25	8,3	0,020	-551,4	2,2	8,3	0,018	-595,5	1,1	8,7	0,017	-624,8	1,5	8,6	0,017	-501,5	1,8
26	8,3	0,013	-551,4	18,5	8,2	0,019	-588,3	3,0	8,7	0,010	-627,8	5,4	8,4	0,140	-489,8	11,8
27	8,2	0,011	-517,0	4,0	8,1	0,018	-587,5	1,5	8,6	0,011	-635,8	11,8	8,2	0,005	-475,3	0,8
28	8,2	0,005	-519,4	2,2	8,1	0,018	-583,0	1,2	8,6	0,011	-615,3	1,8	8,2	0,019	-468,3	0,4
29	8,1	0,008	-515,2	1,7	8,0	0,016	-583,8	0,8	8,6	0,008	-621,5	2,7	8,1	0,011	-467,3	0,8
30	8,1	0,026	-531,2	5,5	8,0	0,011	-583,0	1,4	8,5	0,011	-630,0	2,5	8,1	0,004	-475,5	6,1
31	8,0	0,014	-534,2	2,6	7,9	0,016	-577,8	1,1	8,5	0,009	-634,8	2,3	8,1	0,015	-474,5	5,9
32	8,0	0,007	-524,6	2,8	7,9	0,018	-573,8	0,8	8,5	0,015	-628,5	4,5	8,0	0,005	-462,8	4,8
33	7,9	0,004	-516,2	4,6	7,8	0,016	-571,8	2,3	8,4	0,008	-613,3	2,5	8,0	0,015	-455,8	1,8
34	7,9	0,036	-506,2	0,7	7,7	0,013	-566,8	0,8	8,4	0,018	-601,3	10,8	8,0	0,004	-450,5	1,7
35	7,8	0,007	-508,2	0,7	7,7	0,012	-570,3	1,5	8,3	0,005	-596,8	9,4	7,9	0,004	-449,3	1,9
36	7,8	0,006	-519,6	3,9	7,6	0,016	-564,8	1,9	8,3	0,009	-607,8	2,9	7,9	0,029	-443,3	1,6
37	7,8	0,010	-524,4	2,3	7,6	0,012	-554,3	2,9	8,3	0,008	-607,5	1,7	7,9	0,008	-439,5	0,9
38	7,8	0,007	-517,0	1,8	7,5	0,016	-553,0	0,7	8,2	0,010	-605,3	1,9	7,8	0,017	-435,0	1,9
39	7,7	0,012	-510,6	2,6	7,5	0,013	-550,0	1,2	8,2	0,013	-603,3	2,9	7,8	0,000	-434,3	4,2
40	7,7	0,014	-507,6	1,5	7,4	0,015	-537,8	3,3	8,1	0,013	-601,8	2,9	7,8	0,005	-430,3	0,8
41	7,6	0,014	-507,8	3,2	7,4	0,008	-528,5	2,1	8,1	0,005	-602,8	1,3	7,7	0,010	-431,5	2,7
42	7,6	0,044	-510,2	1,5	7,3	0,015	-525,3	1,3	8,1	0,005	-599,0	1,9	7,7	0,004	-435,0	2,5
43	7,5	0,004	-519,0	1,1	7,3	0,014	-522,5	0,5	8,0	0,004	-589,0	4,3	7,6	0,015	-438,5	3,4
44	7,5	0,007	-518,8	2,0	7,2	0,013	-521,3	1,6	8,0	0,007	-584,0	0,7	7,6	0,015	-445,8	2,2
45	7,4	0,006	-511,6	1,0	7,2	0,004	-518,5	0,9	8,0	0,004	-578,8	2,0	7,6	0,011	-438,3	1,1
46	7,4	0,014	-507,0	1,1	7,2	0,005	-516,8	1,1	8,0	0,005	-576,8	3,5	7,5	0,004	-436,0	1,9
47	7,4	0,017	-507,6	1,4	7,1	0,005	-514,5	1,1	8,0	0,007	-560,8	3,3	7,5	0,013	-429,8	1,8
48	7,3	0,008	-501,2	2,0	7,1	0,007	-517,5	0,5	7,9	0,007	-556,0	0,7	7,4	0,004	-429,3	6,3
49	7,3	0,010	-502,0	1,1	7,1	0,005	-516,5	1,1	7,9	0,004	-552,0	2,1	7,4	0,004	-430,0	1,2

50	7,2	0,012	-502,0	1,4	7,1	0,008	-523,8	4,1	7,8	0,009	-555,3	3,1	7,4	0,000	-424,8	1,8
51	7,2	0,014	-498,0	0,9	7,1	0,008	-523,3	2,6	7,8	0,007	-545,5	1,5	7,4	0,007	-421,5	1,1
52	7,2	0,012	-494,6	0,5	7,0	0,011	-501,8	7,0	7,7	0,011	-552,5	4,7	7,4	0,022	-419,3	0,8
53	7,1	0,010	-490,0	0,9	7,0	0,008	-489,8	2,0	7,7	0,016	-555,0	2,1	7,3	0,000	-416,5	1,1
54	7,1	0,012	-487,2	1,9	7,0	0,008	-487,5	0,5	7,6	0,018	-548,8	1,5	7,3	0,004	-412,0	1,2
55	7,1	0,005	-481,0	1,4	6,9	0,004	-489,0	1,2	7,6	0,015	-541,0	1,2	7,3	0,004	-411,0	1,4
56	7,0	0,005	-481,2	1,7	6,9	0,008	-487,8	1,3	7,5	0,012	-537,3	1,1	7,3	0,007	-414,5	1,5
57	7,0	0,004	-479,2	0,7	6,9	0,008	-507,3	10,0	7,5	0,017	-538,3	0,8	7,3	0,025	-402,8	3,3
58	7,0	0,008	-479,0	0,6	6,9	0,005	-520,3	6,1	7,5	0,016	-535,0	2,2	7,2	0,000	-400,0	1,2
59	7,0	0,010	-474,2	1,7	6,9	0,007	-519,3	1,1	7,4	0,011	-539,5	5,2	7,2	0,004	-399,3	2,0
60	7,0	0,007	-470,2	1,7	6,8	0,004	-515,0	0,7	7,4	0,007	-543,8	2,8	7,2	0,005	-399,5	2,3
61	6,9	0,005	-467,0	1,3	6,8	0,007	-509,3	3,3	7,3	0,016	-536,0	1,6	7,2	0,005	-402,0	2,9
62	6,9	0,006	-464,6	2,4	6,8	0,005	-506,3	1,3	7,3	0,005	-528,5	1,1	7,2	0,008	-397,3	2,6
63	6,9	0,006	-460,2	1,8	6,8	0,005	-506,5	2,1	7,3	0,005	-519,0	2,9	7,2	0,004	-396,5	1,1
64	6,9	0,005	-458,4	1,5	6,8	0,005	-504,8	0,8	7,3	0,004	-524,0	2,4	7,1	0,004	-398,8	1,5
65	6,9	0,004	-455,6	1,0	6,8	0,004	-507,5	0,5	7,2	0,008	-526,0	1,2	7,1	0,000	-394,3	1,9
66	6,9	0,000	-453,4	1,4	6,8	0,004	-508,0	1,2	7,2	0,011	-526,5	1,8	7,1	0,000	-398,5	3,5
67	6,9	0,000	-451,0	1,4	6,7	0,004	-507,0	0,7	7,2	0,008	-525,5	2,3	7,1	0,004	-401,5	0,9
68	6,8	0,005	-447,4	1,4	6,7	0,005	-507,5	1,7	7,1	0,011	-509,0	2,3	7,1	0,005	-399,5	0,5
69	6,8	0,005	-444,4	1,0	6,7	0,005	-505,0	1,4	7,1	0,008	-501,8	2,2	7,1	0,004	-397,5	2,5
70	6,8	0,004	-441,2	1,2	6,7	0,005	-502,3	1,5	7,0	0,032	-500,8	0,8	7,1	0,005	-393,3	1,1
71	6,8	0,004	-439,4	1,0	6,7	0,004	-502,8	6,5	7,0	0,005	-500,5	1,5	7,0	0,004	-391,0	1,4
72	6,8	0,000	-437,8	2,3	6,7	0,000	-513,3	4,5	7,0	0,004	-500,3	2,9	7,0	0,000	-392,8	1,3
73	6,8	0,004	-435,8	1,2	6,7	0,005	-508,8	1,9	7,0	0,004	-499,0	2,1	7,0	0,004	-392,5	2,1
74	6,8	0,004	-431,6	1,4	6,7	0,000	-510,5	1,5	7,0	0,008	-496,3	4,7	7,0	0,005	-391,3	1,9
75	6,7	0,004	-428,0	0,6	6,7	0,000	-508,0	1,2	6,9	0,007	-489,8	1,3	7,0	0,004	-388,3	1,6
76	6,7	0,004	-430,4	2,2	6,7	0,004	-503,5	3,4	6,9	0,007	-486,3	3,6	7,0	0,005	-385,8	0,8

77	6,7	0,005	-428,6	1,0	6,7	0,000	-497,8	0,4	6,9	0,008	-489,3	3,3	7,0	0,000	-384,5	1,5
78	6,7	0,004	-427,4	1,2	6,7	0,000	-495,5	0,5	6,9	0,005	-492,3	0,8	7,0	0,004	-384,0	0,0
79	6,7	0,000	-423,4	1,0	6,7	0,005	-493,8	2,3	6,9	0,008	-488,0	1,4	7,0	0,004	-393,0	7,1
80	6,7	0,004	-422,8	1,3	6,7	0,000	-495,5	1,1	6,8	0,007	-485,0	1,0	6,9	0,004	-374,5	1,8
81	6,7	0,004	-423,8	1,2	6,6	0,004	-495,8	0,8	6,8	0,008	-483,3	1,5	6,9	0,004	-377,3	1,9
82	6,7	0,000	-423,0	1,4	6,6	0,000	-491,5	2,7	6,8	0,005	-479,8	1,5	6,9	0,005	-379,5	0,5
83	6,7	0,004	-419,6	1,6	6,6	0,004	-489,5	1,5	6,8	0,005	-484,5	3,6	6,9	0,005	-389,5	5,3
84	6,7	0,005	-415,0	1,1	6,6	0,004	-489,5	1,1	6,8	0,004	-488,5	1,1	6,9	0,005	-397,3	1,3
85	6,7	0,000	-411,6	2,2	6,6	0,000	-488,0	0,7	6,7	0,007	-489,3	0,4	6,9	0,004	-396,5	3,2
86	6,7	0,000	-409,2	1,7	6,6	0,005	-488,8	0,8	6,7	0,007	-488,8	1,3	6,9	0,004	-394,3	3,4
87	6,6	0,005	-403,6	3,0	6,6	0,004	-487,3	0,4	6,7	0,005	-490,3	2,2	6,9	0,004	-402,0	2,0
88	6,6	0,004	-401,2	1,3	6,6	0,000	-487,5	0,9	6,7	0,004	-485,5	2,3	6,9	0,000	-394,8	2,7
89	6,6	0,005	-397,8	1,3	6,6	0,005	-489,0	3,9	6,7	0,005	-481,3	1,6	6,8	0,000	-388,8	2,4
90	6,6	0,004	-392,6	2,7	6,6	0,000	-488,5	5,2	6,7	0,005	-476,0	4,3	6,8	0,000	-392,3	1,1
91	6,6	0,004	-385,4	1,9	6,6	0,000	-482,5	0,5	6,7	0,004	-476,8	1,8	6,8	0,000	-389,3	1,6
92	6,6	0,005	-384,4	2,4	6,6	0,000	-482,0	2,3	6,6	0,000	-472,5	1,1	6,8	0,004	-386,5	2,1
93	6,6	0,004	-388,8	1,7	6,6	0,004	-486,5	8,4	6,6	0,004	-470,0	0,7	6,8	0,000	-388,0	2,5
94	6,6	0,006	-385,8	1,5	6,6	0,000	-493,8	0,8	6,6	0,005	-469,3	1,5	6,8	0,005	-376,3	3,1
95	6,5	0,004	-381,0	1,4	6,6	0,004	-494,5	1,5	6,6	0,004	-474,5	1,1	6,8	0,000	-381,8	2,9
96	6,5	0,006	-381,8	1,2	6,6	0,000	-494,5	2,3	6,6	0,004	-472,8	1,5	6,8	0,005	-389,0	1,2
97	6,5	0,005	-380,2	1,3	6,6	0,000	-490,5	1,1	6,6	0,004	-467,5	4,2	6,8	0,000	-386,5	0,5
98	6,5	0,005	-378,0	0,9	6,6	0,000	-484,0	2,2	6,6	0,004	-458,0	0,7	6,8	0,004	-386,3	0,4
99	6,5	0,005	-373,4	1,5	6,6	0,000	-484,0	1,2	6,6	0,000	-454,3	1,9	6,8	0,000	-385,8	1,3
100	6,5	0,005	-371,6	1,0	6,5	0,005	-481,8	2,3	6,6	0,005	-455,8	1,1	6,8	0,000	-384,8	0,4
101	6,5	0,004	-370,0	1,4	6,5	0,000	-480,3	0,8	6,6	0,004	-456,5	1,1	6,8	0,005	-384,5	0,5
102	6,5	0,000	-366,6	2,4	6,5	0,000	-480,5	1,5	6,5	0,004	-456,5	1,1	6,8	0,000	-383,8	0,8
103	6,5	0,004	-360,2	1,7	6,5	0,000	-478,8	0,8	6,5	0,005	-452,3	1,5	6,8	0,004	-377,3	0,8

104	6,4	0,005	-361,0	1,4	6,5	0,005	-477,3	1,1	6,5	0,004	-448,0	1,6	6,8	0,000	-380,0	1,6
105	6,4	0,004	-360,8	1,7	6,5	0,000	-479,0	0,7	6,5	0,004	-447,8	0,8	6,8	0,000	-384,0	1,2
106	6,4	0,000	-359,4	1,9	6,5	0,000	-478,5	2,7	6,5	0,004	-444,8	1,1	6,8	0,004	-383,0	1,9
107	6,4	0,005	-361,8	2,5	6,5	0,000	-477,0	0,7	6,5	0,004	-443,3	0,8	6,8	0,000	-379,5	1,7
108	6,4	0,004	-360,4	1,9	6,5	0,004	-476,0	1,0	6,5	0,005	-443,5	1,1	6,8	0,000	-379,5	1,5
109	6,4	0,000	-360,4	1,9	6,5	0,000	-473,5	1,1	6,5	0,000	-439,5	1,1	6,8	0,000	-378,8	0,4
110	6,4	0,004	-359,2	1,2	6,5	0,000	-476,5	2,1	6,5	0,004	-438,5	2,3	6,8	0,000	-378,8	1,1
111	6,4	0,005	-353,6	2,7	6,5	0,004	-479,3	1,1	6,5	0,005	-442,0	1,6	6,8	0,000	-376,0	0,7
112	6,4	0,000	-354,4	2,2	6,5	0,000	-477,0	1,6	6,5	0,000	-439,8	1,5	6,8	0,000	-380,5	1,5
113	6,4	0,004	-357,2	1,2	6,5	0,000	-470,3	5,1	6,4	0,005	-438,5	0,5	6,8	0,000	-384,0	1,2
114	6,4	0,004	-354,4	1,0	6,5	0,004	-465,0	0,7	6,4	0,000	-435,0	1,6	6,8	0,000	-384,8	2,4
115	6,4	0,000	-353,0	1,4	6,5	0,000	-461,8	0,4	6,4	0,004	-440,5	1,1	6,8	0,000	-380,5	2,9
116	6,4	0,004	-350,4	1,4	6,5	0,000	-459,0	1,9	6,4	0,000	-436,5	3,2	6,8	0,000	-383,5	1,1
117	6,4	0,000	-349,4	1,9	6,5	0,004	-457,3	1,1	6,4	0,004	-428,0	1,9	6,8	0,000	-385,8	2,3
118	6,4	0,000	-349,0	1,9	6,5	0,000	-462,3	1,5	6,4	0,000	-424,5	1,1	6,8	0,000	-384,8	2,7
119	6,4	0,000	-348,0	0,8	6,5	0,000	-461,0	1,6	6,4	0,000	-427,3	3,1	6,8	0,000	-381,0	1,0
120	6,4	0,000	-348,0	1,0	6,5	0,000	-459,5	0,5	6,4	0,000	-429,5	0,5	6,8	0,000	-386,5	1,5

PHỤ LỤC 9

Tính chất hòa tan phytolith dưới ảnh hưởng của thời gian, nồng độ CO₂ và nhiệt độ

Nhiệt độ (°C)	Ngày	Si (mg g ⁻¹)									
		0% CO ₂					5% CO ₂				
		#1	#2	#3	TB	SD	#1	#2	#3	TB	SD
20	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	9,08	10,17	9,31	9,52	0,57	7,71	7,65	8,23	7,86	0,32
	2	19,92	20,03	23,04	21,00	1,77	11,90	12,97	13,22	12,70	0,70
	3	24,49	24,16	24,06	24,24	0,23	14,99	15,69	15,52	15,40	0,36
	4	31,01	30,18	23,99	28,39	3,84	16,69	17,14	17,59	17,14	0,45
	5	29,47	32,71	26,97	29,72	2,88	17,50	18,38	19,46	18,45	0,98
	6	30,65	33,47	28,09	30,73	2,69	18,53	19,67	21,21	19,81	1,34
30	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	24,40	23,24	24,29	23,98	0,64	11,96	12,46	13,29	12,57	0,67
	2	34,75	31,23	32,04	32,67	1,84	19,65	19,98	19,79	19,81	0,17
	3	45,82	36,61	39,91	40,78	4,67	23,23	23,78	24,38	23,79	0,58
	4	41,52	41,22	42,65	41,80	0,75	25,20	27,89	26,94	26,67	1,36
	5	45,39	44,77	45,08	45,08	0,31	29,32	31,61	30,11	30,35	1,16
	6	47,88	46,16	47,61	47,22	0,93	29,69	32,87	30,93	31,16	1,60
40	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	35,98	33,24	35,72	34,98	1,51	23,51	26,18	26,83	25,51	1,76
	2	50,82	51,35	53,60	51,92	1,48	29,70	32,57	33,77	32,01	2,09
	3	58,80	56,28	54,27	56,45	2,27	30,61	33,43	36,25	33,43	2,82
	4	64,47	64,41	64,13	64,34	0,18	39,95	36,99	38,90	38,61	1,50
	5	66,18	66,93	64,77	65,96	1,10	40,73	41,57	41,88	41,39	0,60
	6	66,51	65,18	68,68	66,79	1,77	42,85	42,50	42,11	42,49	0,37
50	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	62,88	63,75	62,49	63,04	0,64	43,99	46,70	43,29	44,66	1,80
	2	68,83	70,02	69,15	69,34	0,62	53,55	56,83	53,32	54,57	1,96
	3	72,47	70,54	69,38	70,79	1,56	62,85	62,59	63,20	62,88	0,31
	4	74,56	71,24	72,95	72,92	1,66	64,75	67,54	68,48	66,92	1,94
	5	74,86	74,57	74,64	74,69	0,15	69,92	70,02	70,01	69,99	0,05
	6	76,32	76,64	78,03	77,00	0,91	67,10	72,91	72,78	70,93	3,32
		10% CO ₂					15% CO ₂				
20	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	6,10	5,40	5,78	5,76	0,35	3,35	3,86	3,75	3,65	0,27
	2	10,00	9,15	9,15	9,44	0,49	4,30	4,58	4,67	4,52	0,19
	3	11,49	10,55	11,10	11,05	0,48	6,59	7,06	6,68	6,78	0,25
	4	12,96	10,86	12,33	12,05	1,08	11,06	9,43	9,45	9,98	0,93

	5	14,05	13,05	13,04	13,38	0,58	12,16	13,01	11,20	12,12	0,91
	6	18,89	17,10	16,98	17,65	1,07	13,08	14,15	14,21	13,81	0,64
30	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	12,13	12,23	12,00	12,12	0,12	8,65	8,32	8,45	8,47	0,16
	2	16,06	16,51	16,60	16,39	0,29	12,50	12,44	13,09	12,68	0,36
	3	17,61	19,31	19,22	18,71	0,96	15,98	15,87	16,00	15,95	0,07
	4	19,47	21,97	20,96	20,80	1,26	17,04	16,49	17,05	16,86	0,32
	5	23,21	24,69	24,77	24,22	0,88	18,35	17,24	17,94	17,84	0,56
	6	29,58	24,74	24,95	26,42	2,74	19,77	20,71	19,01	19,83	0,85
40	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	18,89	18,63	21,43	19,65	1,55	16,39	17,54	16,18	16,70	0,73
	2	23,94	29,47	28,34	27,25	2,92	17,29	19,88	20,91	19,36	1,87
	3	26,10	26,12	28,71	26,98	1,50	18,78	24,03	24,25	22,35	3,10
	4	26,36	31,16	31,06	29,53	2,74	19,31	24,90	24,44	22,88	3,10
	5	35,98	28,61	33,03	32,54	3,71	20,33	25,44	24,69	23,49	2,76
	6	36,13	31,54	33,68	33,78	2,30	21,73	24,03	24,77	23,51	1,59
50	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	33,28	35,05	37,46	35,27	2,10	30,42	32,75	30,32	31,16	1,37
	2	45,67	47,34	47,31	46,77	0,96	42,32	33,22	39,01	38,18	4,60
	3	49,27	48,88	51,62	49,92	1,48	43,83	40,58	44,86	43,09	2,24
	4	51,62	47,37	52,42	50,47	2,71	49,82	45,99	46,05	47,29	2,19
	5	53,00	51,07	53,16	52,41	1,16	44,12	46,94	47,66	46,24	1,87
	6	56,41	53,84	56,64	55,63	1,56	47,24	47,71	53,57	49,51	3,52

PHỤ LỤC 10

Tính chất hòa tan của các phytolith thu được từ dải nhiệt độ nhiệt phân 300 đến 900°C với nồng độ CO₂ và nhiệt độ môi trường

Nhiệt độ nhiệt phân (°C)	Ngày	20°C – 15% CO ₂					50°C – 0% CO ₂				
		<i>Si (mg g⁻¹)</i>					<i>Si (mg g⁻¹)</i>				
		#1	#2	#3	TB	SD	#1	#2	#3	TB	SD
300	1	5,46	5,35	5,35	5,39	0,06	36,76	36,76	37,17	36,89	0,24
	2	8,01	8,27	8,38	8,22	0,19	44,47	47,46	47,16	46,36	1,65
	3	8,92	9,08	9,10	9,04	0,10	50,49	52,57	51,50	51,52	1,04
	4	9,67	9,61	9,46	9,58	0,11	52,63	55,60	54,88	54,37	1,55
	5	9,86	9,98	10,03	9,96	0,09	52,92	60,37	56,35	56,55	3,73
	6	10,44	10,58	10,33	10,45	0,13	64,55	64,26	59,39	62,73	2,90
400	1	9,36	9,00	9,60	9,32	0,30	47,53	49,77	46,25	47,85	1,78
	2	17,96	17,36	17,54	17,62	0,31	59,80	61,48	60,37	60,55	0,85
	3	20,73	18,86	20,61	20,07	1,04	60,35	64,26	63,33	62,65	2,04
	4	20,91	20,19	21,09	20,73	0,48	64,12	66,22	64,85	65,06	1,07
	5	23,38	21,51	22,65	22,51	0,94	64,53	67,68	65,83	66,01	1,58
	6	24,58	22,71	24,94	24,08	1,19	66,36	67,99	67,47	67,27	0,83
500	1	6,83	7,19	7,49	7,17	0,33	46,46	44,60	42,28	44,44	2,09
	2	13,93	14,11	13,75	13,93	0,18	53,80	58,76	56,11	56,22	2,48
	3	15,61	16,22	15,55	15,79	0,37	57,63	61,50	59,87	59,67	1,94
	4	16,40	16,82	16,34	16,52	0,26	60,64	63,14	61,92	61,90	1,25
	5	17,36	17,36	17,66	17,46	0,17	59,74	63,86	62,95	62,18	2,17
	6	17,60	18,38	18,20	18,06	0,41	62,94	65,25	64,70	64,30	1,21

600	1	2,80	3,16	5,63	3,86	1,54	44,62	43,55	40,62	42,93	2,07
	2	5,69	5,39	6,59	5,89	0,63	60,01	58,59	57,01	58,54	1,50
	3	6,53	6,89	6,65	6,69	0,18	61,92	65,85	62,40	63,39	2,14
	4	6,89	6,95	6,83	6,89	0,06	78,79	67,32	67,74	71,28	6,50
	5	7,19	7,31	7,07	7,19	0,12	67,31	70,29	71,51	69,70	2,16
	6	7,31	7,25	7,25	7,27	0,03	72,53	72,79	73,96	73,09	0,76
700	1	8,55	8,36	8,26	8,39	0,15	55,32	53,27	49,44	52,68	2,98
	2	16,34	15,77	14,67	15,59	0,85	68,66	63,66	65,42	65,91	2,54
	3	17,80	17,32	16,31	17,14	0,76	70,73	73,01	73,30	72,35	1,41
	4	18,86	18,54	19,13	18,84	0,30	73,63	74,00	74,68	74,10	0,53
	5	19,32	19,29	18,95	19,18	0,21	70,89	75,19	75,12	73,73	2,46
	6	20,05	19,29	19,94	19,76	0,41	78,47	81,05	79,42	79,64	1,30
800	1	9,19	9,49	9,78	9,48	0,29	57,15	56,36	53,19	55,56	2,10
	2	19,12	19,67	20,27	19,68	0,57	78,28	75,29	77,89	77,15	1,63
	3	21,48	22,29	22,77	22,18	0,65	86,23	85,52	85,52	85,75	0,41
	4	24,74	22,83	24,87	24,14	1,14	87,72	88,10	87,56	87,79	0,28
	5	24,10	25,17	25,42	24,90	0,70	85,23	87,00	91,23	87,82	3,08
	6	24,38	26,29	27,34	26,00	1,50	91,24	92,73	95,53	93,17	2,18
900	1	5,83	5,31	5,49	5,54	0,26	38,29	37,31	37,97	37,85	0,50
	2	11,54	11,14	11,23	11,30	0,21	51,68	51,31	53,27	52,09	1,04
	3	13,10	12,81	13,58	13,16	0,39	53,72	57,76	59,50	56,99	2,97
	4	14,62	13,46	14,54	14,20	0,65	61,45	62,22	63,54	62,40	1,06
	5	14,73	14,31	15,14	14,73	0,41	60,11	66,08	66,60	64,26	3,61
	6	15,48	14,83	14,48	14,93	0,51	67,57	68,28	70,40	68,75	1,47

PHỤ LỤC 11

Nồng độ kali thu được từ các chất chiết khác nhau

Nhiệt độ nung (°C)	Kali (mg g ⁻¹)					
	<i>Chiết nước DI</i>		<i>Chiết cường thủy</i>		<i>Chiết Na₂CO₃</i>	
	TB	SD	TB	SD	TB	SD
200	0,54	0,56	4,39	0,39	4,79	0,57
300	2,47	0,47	6,85	0,89	6,75	0,82
400	4,29	0,29	9,41	1,46	8,57	0,75
500	4,74	0,88	11,07	1,60	10,80	0,76
600	5,46	0,81	9,12	1,53	10,80	0,76
700	5,17	0,84	7,15	1,14	9,96	0,92
800	4,55	0,73	5,74	0,29	10,10	0,58
900	3,81	0,91	10,21	1,81	9,69	0,95

PHỤ LỤC 12

Sự giải phóng kali từ Schar thu được từ các nhiệt độ nhiệt phân khác nhau theo thời gian (1–14 ngày)

Ngày	Nồng độ kali (mg L ⁻¹)															
	200°C		300°C		400°C		500°C		600°C		700°C		800°C		900°C	
	TB	SD	TB	SD	TB	SD	TB	SD	TB	SD	TB	SD	TB	SD	TB	SD
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,05	0,30	3,68	0,54	4,85	0,40	6,29	0,24	7,41	0,88	7,44	0,59	6,37	0,49	4,89	0,34
2	1,03	0,30	4,57	0,45	6,79	0,36	7,82	0,48	9,00	0,88	8,56	0,98	7,49	0,42	6,92	0,38
3	1,09	0,21	4,84	0,79	7,58	0,43	8,83	0,21	9,68	1,15	9,22	0,91	8,24	0,64	7,52	0,14
4	1,06	0,34	4,89	0,77	8,34	0,33	9,93	0,31	10,17	1,09	9,56	0,94	8,86	0,59	7,91	0,55
5	1,03	0,27	4,96	1,00	8,24	0,94	10,19	0,27	9,91	1,33	9,73	1,59	8,79	1,05	8,18	0,79
6	1,08	0,23	4,90	0,98	8,57	0,71	10,34	0,27	10,50	1,50	10,18	1,29	8,80	1,21	8,30	0,89
7	1,09	0,14	4,93	0,95	8,57	0,57	10,48	0,27	10,91	1,61	10,34	1,67	9,10	1,47	8,57	1,13
14	1,11	0,16	5,01	0,51	8,66	0,06	9,71	0,14	10,57	0,48	10,26	1,16	9,81	0,65	8,59	0,48

PHỤ LỤC 13

Giải phóng kali từ Schar tạo ở các nhiệt độ nhiệt phân khác nhau liên quan đến diện tích bề mặt và điện tích bề mặt

Nhiệt độ	BET	SCD	SC	Nồng độ K (mg L ⁻¹)							
°C	m ² g ⁻¹	μmol m ⁻²	μmol g ⁻¹	Ngày 1	Ngày 2	Ngày 3	Ngày 4	Ngày 5	Ngày 6	Ngày 7	Ngày 14
200	10	-0,0900	-0,80	1,05	1,03	1,09	1,06	1,03	1,08	1,09	1,11
300	10	-0,0800	-0,90	3,68	4,57	4,84	4,89	4,96	4,90	4,93	5,01
400	12	-0,0745	-0,95	4,85	6,79	7,58	8,34	8,24	8,57	8,57	8,66
500	235	-0,0045	-1,08	5,99	7,48	8,31	9,08	8,99	9,23	9,47	9,08
600	387	-0,0027	-1,10	7,41	9,00	9,68	10,17	9,91	10,50	10,91	10,57
700	496	-0,0025	-1,26	7,44	8,56	9,22	9,56	9,73	10,18	10,34	10,26
800	702	-0,0024	-1,74	6,37	7,49	8,24	8,86	8,79	8,80	9,10	9,81
900	524	-0,0035	-1,89	5,38	6,30	6,76	7,05	7,08	7,48	7,62	7,87

PHỤ LỤC 14

K, Ca, Mg, P giải phóng từ phytolith nguồn gốc rơm rạ nung ở các nhiệt độ 400, 600 và 800°C

Ngày	400°C		600°C		800°C	
	TB	SD	TB	SD	TB	SD
K (mg g⁻¹)						
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	43,20	7,77	31,39	1,82	30,25	2,83
2	46,22	5,56	34,44	6,65	38,19	5,45
3	48,55	4,55	37,06	0,94	41,82	1,86
4	48,22	3,30	40,94	1,99	45,62	3,01
5	55,84	8,34	38,62	1,60	52,97	7,57
6	52,53	3,79	43,72	4,33	52,81	10,69
Ca (mg g⁻¹)						
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	8,89	12,63	1,45	1,32	9,00	5,20
2	5,33	0,87	4,46	1,54	13,04	1,15
3	10,17	1,98	4,57	2,43	14,53	2,25
4	12,59	3,41	8,13	1,56	18,72	1,31
5	11,38	1,30	10,76	1,24	22,59	3,73
6	14,71	0,94	10,59	0,21	24,84	4,88
Mg (mg g⁻¹)						
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,06	0,51	0,57	0,22	1,00	0,24
2	2,05	0,43	2,38	0,78	2,49	0,07
3	3,16	0,21	3,46	0,31	3,25	0,28
4	3,61	0,58	4,43	0,50	4,21	0,59
5	4,75	0,84	4,64	0,15	6,60	1,14
6	4,67	0,67	4,90	0,12	7,28	1,07
P (mg g⁻¹)						
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,61	0,38	1,00	0,42	0,05	0,06
2	0,99	0,21	1,27	0,63	0,18	0,01
3	1,09	0,30	1,61	0,20	0,44	0,18
4	1,12	0,09	1,78	0,20	0,57	0,09
5	1,44	0,12	1,79	0,44	1,04	0,10
6	1,34	0,25	1,85	0,44	1,06	0,31