

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA ASEN VÀ MỘT SỐ THÀNH PHẦN CƠ BẢN TRONG NƯỚC NGẦM TRÊN THIẾT BỊ MÔ PHỎNG MÔI TRƯỜNG YẾM KHÍ TỰ NHIÊN

Đến Tòa soạn 21-01-2010

BÙI DUY CAM¹, TRẦN HỒNG CÔN¹, NGUYỄN THỊ KIM DUNG²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

ABSTRACT

In this work, the biochemical reduction of minerals containing iron, manganese and arsenate releasing arsenic, iron and manganese to water environment in anerobic conditions was investigated on the equipment imitated reductive process in underground equifer. The results showed close relationship between decrease of organic substances and desolved oxygen concentration with logical changing of arsenic, manganese, iron, sulfate, nitrate, phosphate, ammonia and H⁺ concentration in water and solid phases as well as transferring of their existing forms. The results of the work contributed to bring out the polluting mechanism of arsenic, manganese and other toxic substances in several groundwater resources.

I - MỞ ĐẦU

Asen là nguyên tố phân bố rộng rãi trong vỏ trái đất với hàm lượng trung bình khoảng 2mg/kg, có mặt trong đất, đá, nước, không khí ở dạng vết [1]. Asen là thành phần của 200 khoáng vật khác nhau [2].

Asen luôn biến đổi dạng tồn tại của nó tùy thuộc vào môi trường xung quanh. Asen có mặt trong các nguồn nước thông qua sự hòa tan khoáng vật, quặng tự nhiên trong những điều kiện cụ thể, sự lan truyền trong dòng chảy, các quá trình cân bằng hóa - lý giữa các pha, hoặc do tác động của con người như các hoạt động khai thác, đốt nhiên liệu hóa thạch và các hoạt động sản xuất, sử dụng hóa chất diệt cỏ, thuốc trừ dịch hại, thuốc diệt côn trùng... chứa asen. asen có mặt trong nước ngầm có thể do nhiều nguyên nhân. Tuy nhiên sự chuyển hóa của một số khoáng vật chứa asen ngay trong lòng đất là nguyên nhân chính được nhiều nhà

khoa học tập trung nghiên cứu [3, 4]. Các kim loại nặng như mangan, trong những năm gần đây đã được liệt vào danh sách các chất có khả năng gây ung thư cao [5 - 8]. Chính vì vậy mà việc kiểm soát nồng độ asen, mangan và tìm ra cơ chế ô nhiễm của chúng trong các nguồn nước là điều cần thiết để có thể ngăn ngừa và giảm thiểu tác hại của nó.

Những khảo sát thực tế đều cho thấy nồng độ asen và mangan trong các nguồn nước ngầm có quan hệ mật thiết với hàm lượng các khoáng có chứa asen và mangan như arsenopyrit (FeAsS), orpiment (As₂S₃), realgar (AsS), scorodite (FeAsO₄), MnAsO₄, pyrolusite (MnO₂).... Để làm sáng tỏ cơ chế giải phóng asen và mangan từ các loại khoáng vật trên ra môi trường nước ở điều kiện yếm khí tự nhiên, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các quá trình trên trong thiết bị mô phỏng tại phòng thí nghiệm.

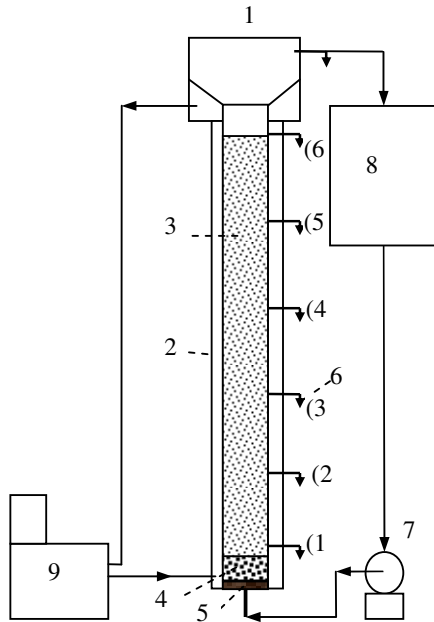
II - THỰC NGHIỆM

Lắp đặt và vận hành thí nghiệm

Để nghiên cứu cơ chế giải phóng arsen, mangan, sắt trong nước ngầm chúng tôi sử dụng

cột mô phỏng quá trình yếm khí trong lòng đất như trên hình 1 với dòng nước thấm qua có thành phần gần giống như nước tự nhiên.

Cột yếm khí cao 700 mm, đường kính 50 mm được cấu tạo bởi 3 lớp:



Ghi chú:

1. Cột yếm khí
2. Lớp vỏ bảo ôn
3. Tầng cát và các khoáng chất
4. Tầng sỏi phong hóa
5. Lớp mùn đất
6. (1) □ (6) Các van lấy mẫu
7. Bơm nước nhu động
8. Bình điều hòa
9. Thiết bị điều nhiệt

Hình 1: Sơ đồ thiết bị nghiên cứu

- Lớp thứ nhất dày 5 mm chứa chất mùn được lấy từ tầng đất mặt nhằm tạo nguồn vi sinh vật và một phần chất hữu cơ.

- Lớp thứ 2 dày 50 mm là một lớp sỏi hạt to đường kính 2- 5 mm.

- Lớp thứ 3 dày 600 mm chứa cát sạch được

trộn với 0,001% arsen ở dạng arsenat, 0,1% sắt ở dạng Fe(III) hydroxit và 0,005% mangan ở dạng MnO₂ đồng kết tủa và được bám trên bề mặt của các hạt cát.

Pha nước được mô phỏng theo thành phần gần đúng của nước tự nhiên và có thành phần chính như trên bảng 2.

Bảng 2: Thành phần nền của pha nước (nước mưa ngấm qua đất) [9]

Thành phần	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Hữu cơ
Nồng độ, M	1,0.10 ⁻³	6,0.10 ⁻⁵	2,4.10 ⁻³	3,0.10 ⁻⁴	5,2.10 ⁻³	6,0.10 ⁻⁶	175 mg/L

Để bảo đảm điều kiện yếm khí, chúng tôi sử dụng bơm nhu động bơm nước từ bình chứa vào cột yếm khí theo chiều từ lớp mùn đất qua lớp sỏi phong hóa, lớp cát chứa khoáng chất rồi quay lại bình chứa kín khí với tốc độ di chuyển

của nước trong cột là 8,5 cm/h. Tiến hành thí nghiệm trong vòng 50 ngày đêm và các chỉ tiêu O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, HCO₃⁻, Fe, Mn và As được lấy mẫu phân tích liên tục từ các vị trí khác nhau dọc theo cột.

Các phương pháp phân tích [10]

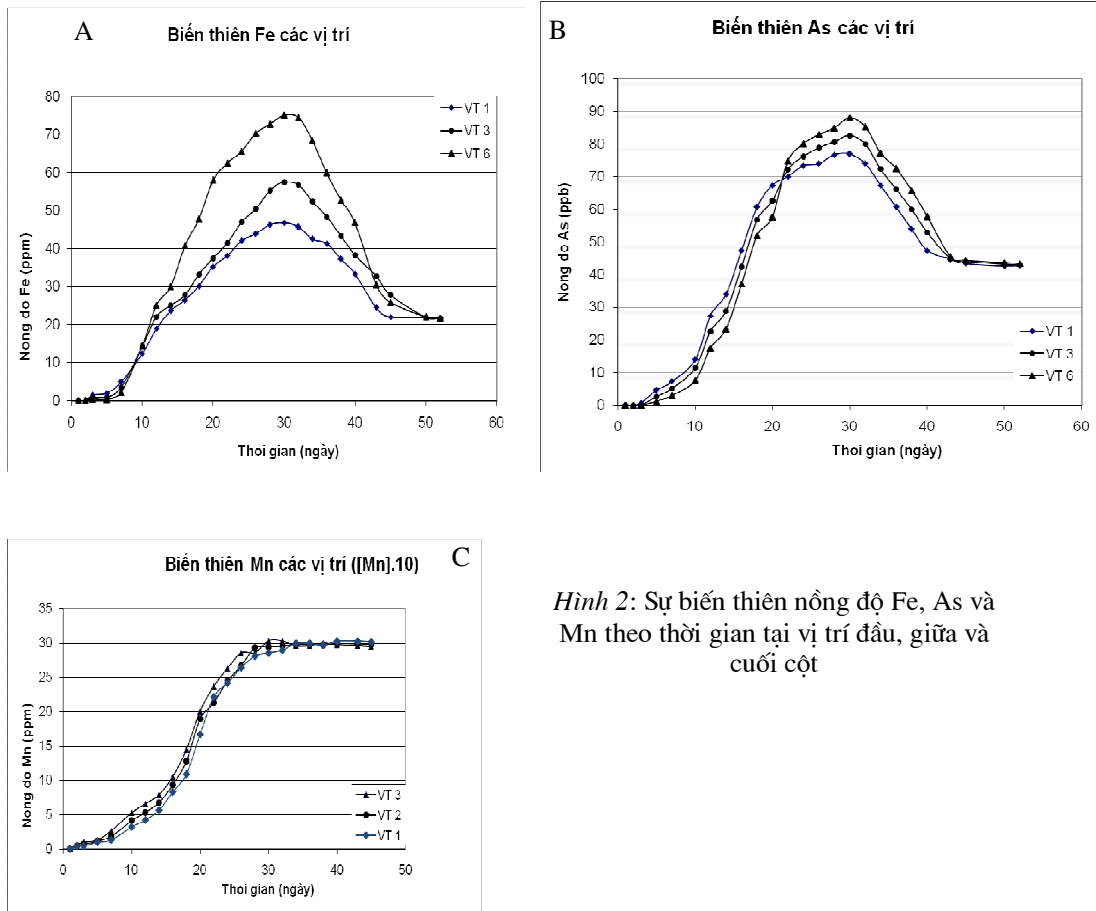
Chỉ tiêu	Phương pháp
Fe(II)	Phổ UV-VIS với thuốc thử o-phenantroline
Asen	AAS-HVG/Thủy ngân brpmua
NH ₄ ⁺	Nesler
NO ₃ ⁻	Griss
SO ₄ ²⁻	UV-VIS với thuốc thử thorine
Phosphat	UV-VIS với phức dị đa molybdophosphat, ascorbic axit

HCO ₃ ⁻	Chuẩn độ axit - bazơ
DO	Điện cực chọn lọc DO
ROP	Đo thể chuyên dụng

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Biến thiên nồng độ Fe, As, Mn trong pha nước tại các vị trí khác nhau trên cột

Sự biến thiên nồng độ theo thời gian trong pha nước của Fe, As, Mn tại các vị trí khác nhau được thể hiện trên hình 2.



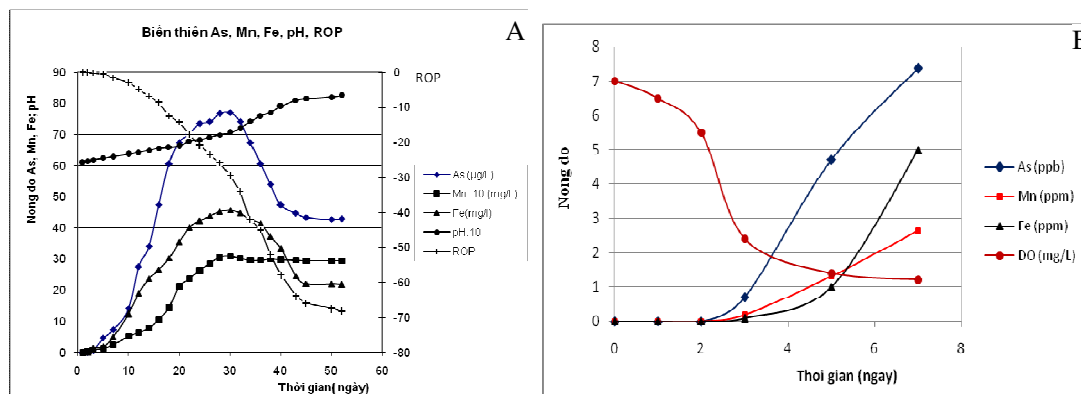
Hình 2: Sự biến thiên nồng độ Fe, As và Mn theo thời gian tại vị trí đầu, giữa và cuối cột

Từ kết quả trên hình 2 cho thấy trong những ngày đầu cả asen, sắt và mangan đều xuất hiện đầu tiên ở vị trí số 1, sau đó là ở các vị trí tiếp theo và theo quy luật là ở vị trí đầu (1) cao hơn vị

trí giữa (3) và vị trí giữa cao hơn vị trí cuối cột (6). Nhưng đối với sắt (hình 2A), sau ngày thứ 8-9 thì quy luật trên đảo chiều; có nghĩa là ở vị trí 1 trở nên thấp hơn vị trí 3 và ở vị trí 3 thấp hơn ở vị

trí 6 và khoảng chênh lệch của nồng độ Fe^{2+} giữa các vị trí tăng dần cho đến ngày thứ 30. Hiện tượng trên chứng tỏ rằng trong khoảng 1 tuần đầu, khi lượng oxi hòa tan trong hệ thống còn từ 6,5 đến 1,0 mg/L thì vẫn còn quá trình chuyển đổi thuận nghịch giữa Fe(II) và Fe(III) xảy ra. Một phần Fe(II) sau khi bị khử lại chuyển về Fe(III) và kết tủa trở lại. Nhưng sau khoảng 30 ngày, khi DO đã xuống dưới 1,0 mg/L thì không còn quá trình thuận nghịch ấy nữa và nồng độ Fe(II) tăng dần trong pha nước. Từ sau ngày thứ 9 đến ngày thứ 30, sự tích lũy và tăng dần nồng độ

theo dòng chảy của sắt trong pha nước thể hiện rất rõ rệt. ở thời điểm ngày thứ 30, tại vị trí đầu cột nồng độ Fe(II) là 46,8 mg/L thì ở giữa cột là 57,5 mg/L và cuối cột là 75,2 mg/L. Sau ngày thứ 30 đến ngày thứ 50 nồng độ Fe(II) bắt đầu giảm nhanh. Đây là quá trình kết tủa của Fe(II) sunfua và asenua khi DO trong cột chỉ còn đo được ở giá trị nhỏ hơn 0,1 mg/L, pH lớn hơn 7, giá trị ROP nhỏ hơn -30,2 mV, nồng độ asen cũng bắt đầu giảm (như trên hình 3A,B) và nồng độ sunfua lên tới giá trị cực đại là hơn 60 mg/L (như trên hình 5).



Hình 3: Sự biến thiên theo thời gian của ROP, DO, pH, asen, mangan, sắt tại vị trí số 1

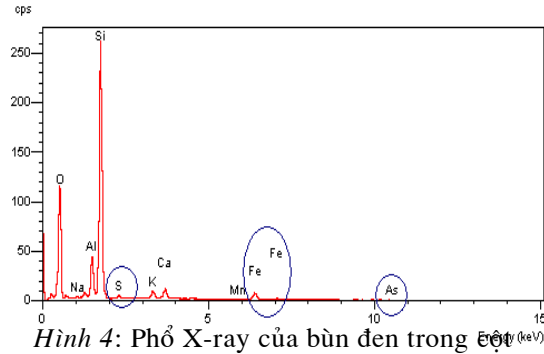
Với asen (như trên hình 2B), quy luật về quá trình tăng nồng độ và sự chênh lệch nồng độ giữa các vị trí trên cột cũng giống như sắt; nhưng sự đổi chiều giữa các vị trí chỉ xảy ra từ ngày thứ 20 đến ngày thứ 30 khi DO đo được là dưới 0,3 mg/L, ROP dưới -30,2 mV, pH trên 6,8 và sắt và mangan đã bị khử tới trên 80%. Như vậy đối với asen quá trình oxi hóa khử thuận nghịch kéo dài hơn so với sắt (khoảng 20 ngày). Điều này hoàn toàn phù hợp vì khi trong cột còn một lượng đáng kể MnO_2 và $FeOOH$ thì mặc dầu kết tủa asenat đã bị khử về asenit tan vào pha nước; song khi gặp các phân tử MnO_2 chúng có thể bị oxi hóa và kết tủa trở lại hoặc khi gặp các hạt $FeOOH$, xác suất bị hấp phụ và giữ lại là rất lớn.

Quá trình dôn và tích lũy để tăng dần nồng độ asen ở các vị trí tiếp theo xuôi theo

chiều dòng chảy chỉ xảy ra trong thời gian ngắn (khoảng 10 ngày); sau đó là quá trình giảm nồng độ ở cả 3 vị trí. Quá trình giảm nồng độ asen xảy ra song song và trùng hợp với quá trình giảm nồng độ của Fe(II) và sunfua. Điều này chứng tỏ một phần asen(III) đã chuyển về asenua và kết tủa dưới dạng sắt asenua cùng với sắt sunfua (như trên phổ EDS ở hình 3). Trên phổ EDS, sắt và lưu huỳnh lớn gấp hàng nghìn lần asen nên thấy rất rõ; song dấu hiệu của sắt asenua cũng đã xuất hiện. Khi phân tích hóa học asen trong bùn cho thấy lượng asen chiếm khoảng 0,1%.

Quá trình giải phóng mangan tại các vị trí theo thời gian thể hiện trên hình 2C cho thấy nồng độ tăng tương đối đều đặn tại mọi vị trí và không có hiện tượng đổi chiều giữa các vị trí. Sự bổ sung nồng độ từ vị trí trước cho vị trí sau thể hiện rất rõ ràng đó là nồng độ

mangan ở vị trí sau luôn lớn hơn vị trí trước theo chiều dòng chảy và khi hầu hết lượng MnO_2 đã bị khử hết về Mn^{2+} thì tại mọi vị trí, nồng độ Mn^{2+} cũng hầu như không thay đổi nữa. Điều này có thể giải thích do trong điều kiện thế oxi hóa khử giảm trong cột khiến quá trình khử MnO_2 thành Mn^{2+} liên tục xảy ra và thế oxi hóa khử của cặp MnO_2/Mn^{2+} là cao nhất trong hệ thống nên không thể có hiện tượng chuyển hóa thuận nghịch như cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} hay AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} .



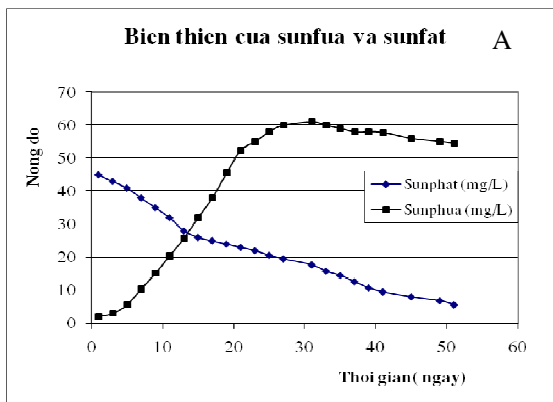
Hình 4: Phổ X-ray của bùn đen trong cột

2. Sự biến thiên của sunfua - sunfat và amoni - nitrat theo thời gian

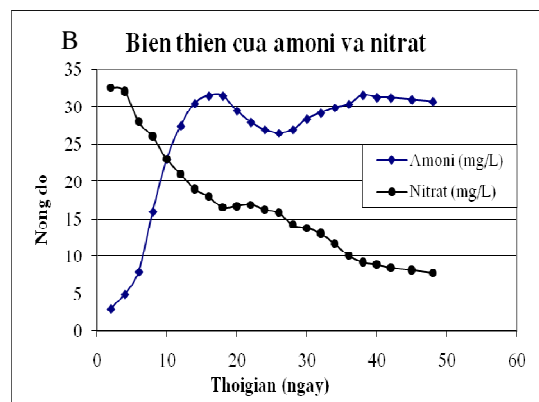
Mẫu theo dõi sự biến thiên của sunfua-sunfat và amoni-nitrat được lấy từ vị trí giữa cột. Kết quả mô tả trên hình 5 cho thấy cùng với các quá trình khử sắt, arsen và mangan như trình bày ở phần trên, sunfat và nitrat cũng bị khử về sunfua và amoni. Nhưng ở đây (hình 5) trong tương quan giữa sunfua và sunfat, sự giảm dần nồng độ của sunfat gần như tuyến tính và không tương đương với sự biến thiên nồng độ của sunfua trong pha nước. Điều này có thể lý giải như sau: Sunfat ban đầu đưa vào trong cột đã không hoàn toàn ở dạng tự do mà một phần đã bị kết tủa hoặc hấp phụ chuyển về

dạng không tan. Khi sun phát bị khử về sunfua thì ion sunfats lại tiếp tục được tan vào dung dịch nước để đạt được giá trị cân bằng tại thời điểm có những điều kiện tương ứng. Chính vì vậy mà ta thấy 30 ngày đầu, nồng độ sunfua tăng rất nhanh và giảm dần trong những ngày tiếp theo, nhưng nồng độ sunfat vẫn giảm đều.

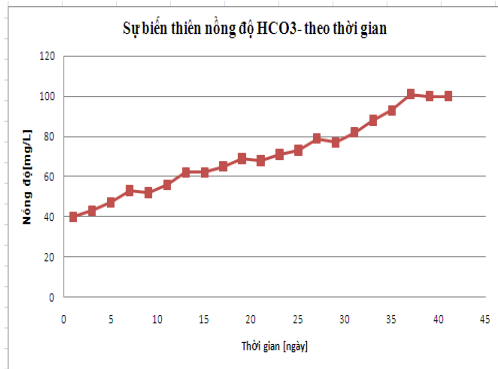
Quá trình giảm dần của nồng độ sunfua từ sau ngày thứ 30 gần như trùng hợp với sự giảm của nồng độ Fe^{2+} và arsen trong pha nước. Cùng với các dữ liệu trên, có thể khẳng định rằng đã có sự hình thành các hợp chất ít tan của sắt(II) với sunfua và asenua. Thành phần của các hợp chất này là FeS , Fe_3As_2 hay $Fe_xAs_yS_z$ cần được nghiên cứu tiếp tục.



Hình 5: Sự biến thiên sunfua và sunfat



Hình 6: Sự biến thiên amoni và nitrat



Hình 7: Sự biến thiên nồng độ HCO₃⁻

Tương quan giữa nồng độ amoni và nitrat trong quá trình chuyển hóa nitrat về amoni như trên hình 5 chứng tỏ không đơn giản mà phức tạp hơn nhiều so với các quá trình chuyển hóa khác. Trong môi trường yếm khí, với các chủng vi khuẩn khác nhau, nitrat có thể được chuyển hóa về nitrit, nitơ nguyên tố hay amoni. Như vậy amoni không phải là sản phẩm duy nhất mà nitơ có thể bị mất dưới dạng khí N₂ đi ra khỏi hệ thống qua cửa điều hòa áp suất trong cột.

3. Sự biến thiên của nồng độ bicacbonat và photphat

Sự phân hủy yếm khí các cacbonhydrat ở pha axit đầu tiên sẽ sinh ra một lượng lớn CO₂. Cùng với các quá trình chuyển hóa phức tạp của các phân tử khác, nồng độ HCO₃⁻ tăng liên tục trong suốt thời gian từ ngày thứ 2 cho đến ngày thứ 36 của quá trình nghiên cứu như trên hình 7. Sự hiện diện của ion bicacbonat đã giúp cho Fe(II) cũng như Mn(II) hòa tan trong môi trường nước một cách dễ dàng.

Với nồng độ photphat đầu vào là 6,0.10⁻⁶ M tương đương khoảng 0,5 mg/L, trong suốt quá trình khảo sát, nồng độ photphat chỉ giảm đôi chút ban đầu, sau đó hầu như không biến đổi. Lý giải cho trường hợp này ở đây vẫn chưa rõ ràng. Chúng tôi sẽ có kết quả nhiều hơn khi nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ photphat tới các quá trình chuyển hóa trong cột.

Từ các kết quả trên cho thấy quá trình đầu tiên và cần thiết cho các phản ứng chuyển hóa tiếp theo là quá trình phân hủy

cacbonhydrat của các vi sinh vật yếm khí; chúng lấy oxi hòa tan và oxi từ các gốc axit và các hợp chất chứa oxi khác nhau tạo ra môi trường khử và giàu bicacbonat. Đây là nguyên nhân và tiền đề cho sự giải phóng Fe²⁺, Mn²⁺ và H₃AsO₃ tan vào pha nước từ các hợp chất ít tan ban đầu là FeOOH, MnO₂ và các kết tủa asenat của các kim loại khác nhau. ở điều kiện khử sâu hơn (giá trị ROP dưới -30 mV), khi hình thành ion sunfua và asenua thì quá trình kết tủa các hợp chất sắt(II) với các ion này xảy ra và kéo theo sự giảm nồng độ của các ion nói trên. Trong thí nghiệm này, cacbonhydrat đưa vào là glucozơ hoàn toàn tan trong nước và với nồng độ 175 mg/L lớn hơn rất nhiều so với tự nhiên, nên môi trường khử được tạo ra rất nhanh đã rút ngắn được thời gian chuyển hóa của các quá trình nói trên (trong vòng 2 tháng). Trong thực tế, khi các chất hữu cơ ở các tầng phù sa bồi tích chủ yếu nằm trong các vật chất hữu cơ khó phân hủy còn lại từ xác các động thực vật với khối lượng không đáng kể, các quá trình chuyển hóa xảy ra rất chậm, có thể kéo dài hàng trăm năm hoặc lâu hơn. Bên cạnh đó sự phức tạp của môi trường thực khiến các quá trình đan xen lẫn nhau. Bằng quá trình mô phỏng và có lập trong một hệ thống khép kín, một số quá trình chuyển hóa cơ bản mới được làm rõ.

IV - KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu quá trình chuyển hóa của một số nhân tố cơ bản trên thiết bị mô phỏng môi trường yếm khí tự nhiên đã cho thấy một cái nhìn rõ ràng về sự xuất hiện, tồn tại của một số thành phần chính trong pha nước. Yếu tố cần thiết đầu tiên là sự có mặt của thành phần cacbonhydrat với các vi sinh vật yếm khí phân hủy chúng. Các quá trình sinh hóa tiếp theo sẽ chuyển hóa các chất ít tan trong pha rắn thành các chất tan đi vào pha nước. Trong các thành phần nghiên cứu ở thí nghiệm này, Mn²⁺ xuất hiện trước tiên trong pha nước do MnO₂ được khử đầu tiên khi môi trường bắt đầu có tính khử. Trong quá trình khử Fe(III) về Fe(II) và As(V) về As(III) có sự oxi hóa chuyển hóa ngược lại khi MnO₂ và FeOOH còn tồn tại đáng kể trong

môi trường. Khi môi trường có tính khử sâu hơn, đã hình thành các kết tủa của Fe(II) với ion sunfua và asenua. Quá trình này đã làm giảm đáng kể nồng độ của sắt và asen trong pha nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến các quá trình chuyển hóa trên đã được nghiên cứu và công bố ở công trình tiếp theo; trong đó nồng độ chất hữu cơ, photphat, silicat, sunfat và bicacbonat được quan tâm trước tiên.

Công trình này được hỗ trợ một phần từ nguồn kinh phí nghiên cứu khoa học - công nghệ của Đại học Quốc gia, Hà Nội thông qua đề tài trọng điểm mã số QG.09.07.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jerome O. Nriagu. Arsenic in environment, Part I: Cycling and characterization, John Wiley and Son (1994).
2. Julio B. Fernander, Buqui D. Desai V. N. Kamat Dalat. Manganese dioxide- A Review of Battery Chemical. Part II. Solid state and electrochemiscal properties of manganese dioxide.
3. Con H. Tran, Hanh T. Nguyen, at al. Investigation of Arsenic Releasing from Solid Phase into Water in the Earth's Crust. The Proceeding of the Fifth Inter. Conf. on Arsenic Exposure and Health Effects, San Diego, CA, USA (2002).
4. Phạm Thị Kim Trang và cộng sự. Bước đầu nghiên cứu sự ô nhiễm asen trong nước ngầm ngoại thành Hà Nội, Kỷ yếu Hội nghị khoa học liên ngành về Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội 2002, tr. 65-71.
5. Tran Hong Con, Dong Kim Loan, Chu Thi Thu Hien. Heavy metals in water environment. The analysis and assessment for Hanoi area. The Proceedings of The First National Conference on Chem., Phys., Bio. Analytical Science, Hanoi Sep. 2000.
6. Tran Hong Con, Dong Kim Loan, et al. Investigation of heavy metals pollution in Hanoi groundwater. The Proceedings of The First National Conference on Chem., Phys., Bio. Analytical Science, Hanoi Sep. 2000.
7. TCVN. Các tiêu chuẩn Nhà nước Việt Nam về môi trường, tập 1: Chất lượng nước. Hà Nội 1995, 2002.
8. Hubert L. Barnes. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, New York 1997 (59-64, 76-82).
9. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Edition (1995).
10. Xiaoguang Meng, Sunbaek Bang and George P. Korfiatic. Water Resources, Vol. 34 (4) (2000).

Liên hệ: **Bùi Duy Cam**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Đại học Quốc gia Hà Nội
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội.