

NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ GIẢI PHÓNG ASENI RA NƯỚC NGẦM - MÔ PHỎNG CÁC QUÁ TRÌNH KHỬ YẾM KHÍ TỰ NHIÊN TRONG CÁC TẦNG NGẦM NƯỚC

TRẦN HỒNG CÔN, NGUYỄN THỊ HẠNH

Khoa Hóa học, Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội

Summary

In recent several, years there were publications of arsenic contamination in groundwater. This event actuated us to study and explain the mechanism of arsenic releasing into groundwater of aquifers under alluvial plains. Understanding of this mechanism could make clear of the relations between solid phase (arsenic-bearing material) and water phase (arsenic dissolvable) in earth crust layers.

The investigation was implemented at the laboratory model imitated natural anaerobic conditions similar those in the aquifers with present of $Fe(OH)_3$, MnO_2 and AsO_4^{3-} as co-precipitated compounds. The results were obtained after 56 days continues study. Following the running time, Mn^{2+} was released firstly and then Fe^{2+} and arsenic were done about some days later when mainly part of MnO_2 was reduced. The decrease of iron and arsenic concentration in water phase was determined as consequence of the forming of FeS and $FeAsS$ in experimental system. The results also showed the relations between species of concerning elements and their interaction in the system.

Mở đầu

Năm 1993, Đặng Văn Can [1] trong một chuyến khảo sát tại vùng núi thượng nguồn sông Mã đã phát hiện thấy trong nước của một vài

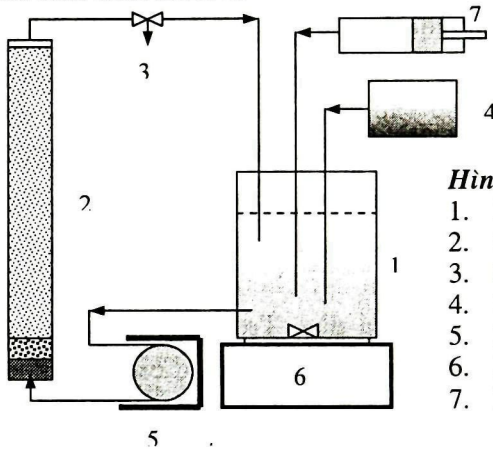
con suối hàm lượng asen cao khác thường. Các khảo sát tiếp theo cho thấy đây là vùng có sự phân bố khá nhiều loại khoáng chứa asen - arsenopyrit và pyrit giàu asen. Quá trình phong hóa các loại quặng giàu asen đã cung cấp asen cho các dòng suối chảy qua khu vực này. Sản phẩm asenat sau phong hóa một phần tạo các kết tủa, một phần bị hấp phụ lên những hạt sét phù sa và các hạt hidroxit sắt (III) vừa hình thành. Các hạt chất rắn này sẽ được các dòng sông mang về bồi đắp nên các đồng bằng. Đây chính là nguyên nhân tích lũy asen trong các tầng phù sa bồi tích và giải phóng ra asen trong nước ngầm [2]. Ở Việt Nam, đặc biệt là khu vực phía Bắc có mỏ pyrit rất lớn ở phía Tây Bắc cách Hà Nội khoảng 60 km và rất nhiều các điểm mỏ vàng rải rác; trong đó khoáng arsenopyrit phân bố khá dày. Trong nhiều năm gần đây việc khai thác vàng diễn ra rất mạnh và trên một diện rộng khắp khu vực vùng núi phía Bắc. Các khoáng giàu asen được đưa lên và phân tán rộng trên mặt đất. Nếu quá trình phong hóa như đã nhắc tới ở trên là nguyên nhân thật sự cung cấp asen cho các dòng sông thì đây quả thực sẽ là một thảm họa. Năm 1999, khi tiến hành phân tích hàm lượng asen trong nước sông Hồng cho thấy chúng dao động trong khoảng 20 - 35 $\mu\text{g/L}$; có khi lên tới 90 $\mu\text{g/L}$ và trong bùn phù sa lên tới 38 mg/kg [3].

Năm 1997, sau khi phát hiện thấy nguồn nước ngầm của một số giếng khoan kiểu UNICEF tại Hà Nội có hàm lượng asen khá cao, từ năm 1998 chúng tôi đã tiến hành khảo sát tương đối hệ thống và đã có kết quả về sự nhiễm asen trong nước ngầm khu vực Hà Nội [4]. Về cơ chế của sự giải phóng asen ra nước ngầm, một số tác giả đã đưa ra các giả thuyết như sự oxi hóa các khoáng arsenopyrit có trong các tầng đất ngầm nước [5, 6, 7]; sự trao đổi giữa anion photphat và asenat [8] hay sự khử asenat [9, 10] nhưng cũng còn nhiều tranh luận xung quanh vấn đề này [2].

Đứng trước sự đe dọa về hiểm họa của tình trạng nhiễm asen trong nước sinh hoạt và ăn uống [4, 6, 11]; bên cạnh việc nghiên cứu tìm ra các giải pháp công nghệ nhằm loại bỏ an toàn asen, chúng tôi cũng quan tâm tới việc tìm hiểu cơ chế thực tế giải phóng asen ra môi trường nước trong điều kiện một nước nhiệt đới như ở Việt Nam.

Quá trình thực nghiệm

Để nghiên cứu cơ chế của quá trình giải phóng arsen ra nước ngầm, chúng tôi đã thiết kế và lắp đặt một thiết bị thử nghiệm khép kín như trên hình 1.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị nghiên cứu

1. Bình chứa nước và các vi chất
2. Cột yếm khí
3. Khóa lấy mẫu
4. Bộ khử oxy không khí
5. Bơm nhu động - tuần hoàn
6. Máy khuấy từ
7. Bơm bổ sung dinh dưỡng và vi chất

Cột yếm khí cao 700 mm, đường kính 45 mm được cấu tạo bởi 3 lớp. Lớp thứ nhất dày khoảng 50 mm chứa chất mùn được lấy từ tầng đất mặt nhằm tạo nguồn vi sinh vật và một phần chất hữu cơ. Lớp thứ hai dày 50 mm là một lớp sỏi hạt to đường kính 2 - 5 mm. Lớp thứ ba dày 600 mm chứa cát sạch được trộn với 0,001% As (so với khối lượng cát khô) dưới dạng AsO_4^{3-} đồng kết tủa với 0,1% Fe ở dạng $Fe(OH)_3$ và 0,005% Mn ở dạng MnO_2 và được bảm 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 như trên bảng 1 [12].

Bảng 1. Thành phần của pha nước

Thành phần	Nồng độ (M)
Canxi	$1,0 \cdot 10^{-3}$
HCO_3^-	$2,4 \cdot 10^{-3}$
NO_3^-	$3,0 \cdot 10^{-4}$
SO_4^{2-}	$5,2 \cdot 10^{-3}$
Na-glutamat	$1,2 \cdot 10^{-3}$
PO_4^{3-}	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Mg^{2+}	$6,0 \cdot 10^{-5}$

Bảng 2. Phương pháp phân tích

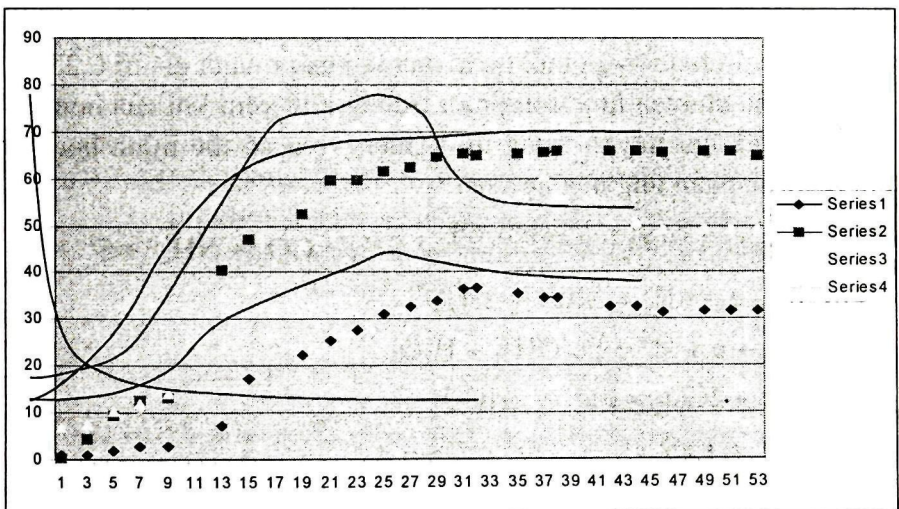
Thành phần	PP Phân tích
Asen	AAS - HVG
Fe, Mn	AAS
NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+	Colorimetry
SO_4^{2-}	Đo độ đục
S^{2-}	Colorimetry (xanh metylen)
Oxi hòa tan	Iodometry

Để quá trình yếm khí được bảo đảm, chúng tôi sử dụng bơm nhu động bơm nước từ bình chứa (1) vào cột yếm khí (2) theo lối từ đáy cột, qua tầng mùn, tầng sỏi, tầng cát chứa As, FeOOH, MnO₂ rồi quay trở lại bình chứa.

Mẫu nước được lấy đều đặn sau những khoảng thời gian liên tiếp cách nhau là 24 giờ ở phía đầu cột nhờ một khóa ba thông (3) và được đem phân tích các chỉ tiêu cần thiết. Lượng mẫu lấy ra sẽ làm giảm áp suất trong hệ thống. Áp suất được điều hòa bằng cách cho không khí vào sau khi đã khử hết oxi qua bộ khử (4). Các chỉ tiêu phân tích được thực hiện theo các phương pháp được công bố trong “Standard Methods for Examination of Water and Waste water” [13] và TCVN [15].

Kết quả và thảo luận

Thí nghiệm được nghiên cứu liên tục trong vòng 56 ngày đêm. Sự biến thiên nồng độ theo thời gian trong pha nước của Fe, Mn, As được thể hiện trên hình 2 và của SO₄²⁻, S²⁻, As thể hiện trên hình 3.

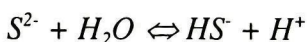
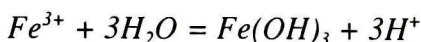
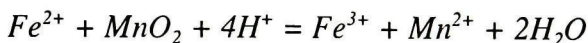
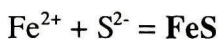
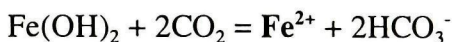
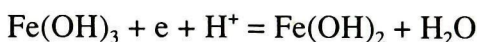
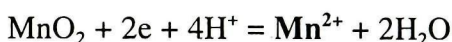


Hình 2. Sự biến thiên nồng độ theo thời gian của Fe, Mn và As trong pha nước.
 Series 1: Tổng Fe (mg/L); Series 2: Mn (10⁻¹mg/L); Series 3: Tổng As (10⁻³mg/L);
 Series 4: DO (10⁻¹mgO₂/L)

Từ đồ thị trên hình 2 ta có thể thấy rằng quá trình khử MnO₂ về Mn²⁺ đã bắt đầu xảy ra sớm nhất; ngay từ ngày thứ 3 (khi DO đã giảm

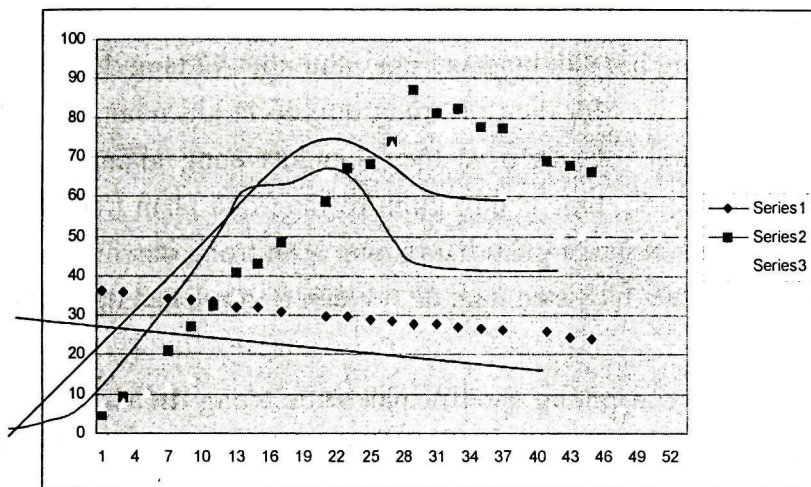
xuống chỉ còn 2,4 mg/L) và sau đó hàm lượng Mn^{2+} trong pha nước tăng dần do MnO_2 vẫn tiếp tục bị khử. Đến ngày thứ 31 trở đi thì hàm lượng mangan hầu như không tăng nữa. Đây có thể là lượng mangan đưa vào từ đầu đã được chuyển hết về Mn^{2+} .

Nồng độ của Fe những ngày đầu tăng rất chậm; chứng tỏ quá trình giải phóng Fe dưới dạng Fe^{2+} trong điều kiện vẫn còn một hàm lượng lớn MnO_2 bên cạnh là rất hạn chế mặc dù ở đó môi trường đã là môi trường yếm khí ($DO \leq 0,2$ mg/L). Sự khử Fe(III) bắt đầu tăng rõ rệt sau khoảng 14 ngày; khi đó lượng Mn^{2+} đã được giải phóng hơn 80% ra môi trường nước. So với quá trình giải phóng Fe^{2+} thì hầu như trong vòng 2 tuần đầu quá trình khử yếm khí ưu tiên cho sự giải phóng Mn^{2+} . Điều này phù hợp cả về mặt thế oxi hóa của cặp MnO_2/Mn^{2+} lớn hơn nhiều so với cặp $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ trong môi trường nước có pH xung quanh 7 [12] và cả về mặt động học của quá trình phản ứng oxi hóa khử khi có mặt cả Fe(III) và MnO_2 . Qua giai đoạn tăng nhanh từ ngày thứ 14 đến ngày thứ 31, hàm lượng Fe^{2+} sau đó lại giảm dần rồi hầu như không đổi ở giai đoạn cuối. Khi nồng độ Fe^{2+} bắt đầu giảm thì đồng thời trong hệ thống cũng xuất hiện kết tủa màu đen của FeS. Tổng nồng độ sunphua trong pha nước xác định được tại thời điểm này là xung quanh giá trị $0,25 \cdot 10^{-6}$ M. Các cơ chế chuyển hóa trong môi trường khử yếm khí của hợp chất sắt, mangan và lưu huỳnh trong thí nghiệm trên có thể minh họa một phần bằng các phản ứng hóa học sau:

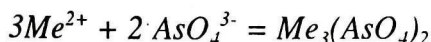
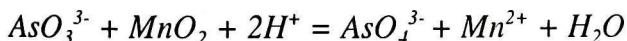
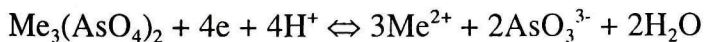


Sự giải phóng asen như trên hình 2 cho thấy nó xảy ra gần như song song với sự giải phóng của Fe(II). Giả thiết cho rằng khởi nguồn của hầu hết asen trong pha rắn (như trong các tầng đất phù sa bồi tích tự

nhiên) tồn tại dưới dạng asenat và chủ yếu được hấp phụ trên các hạt sắt(III) hydroxit. Khi Fe(III) bị khử về Fe(II) và tan ra dưới dạng muối bicacbonat thì đồng thời asen(V) cũng bị khử về asen(III) và tan vào nước là hoàn toàn hợp lý. Đồng thời cũng như đối với Fe²⁺, khi hàm lượng MnO₂ trong môi trường còn cao thì quá trình oxi hóa trở lại của AsO₃³⁻ tạo thành AsO₄³⁻ và tái kết tủa asenat cũng hoàn toàn có thể xảy ra.



Hình 3. Sự biến thiên nồng độ sunphat, sunphua và asen trong pha nước theo thời gian.
 Series 1: Sunphat, (mg/L) ; Series 2: Sunphua, (10⁻¹mg/L);
 Series 3.: Asen, (10⁻³mg/L)



Sau ngày thứ 31, nồng độ của asen giảm trong khi nồng độ Fe(II) cũng giảm, ở đây như chúng tôi đã nhắc tới, hoàn toàn không phải do quá trình khử Fe(III) dừng lại mà có mối liên quan đến sự tạo thành FeS và Fe₂AsS. Kết quả phân tích định tính phân kết tủa màu đen hình thành trong hệ thống cho thấy có cả ba thành phần Fe, As và S và theo

kết quả phân tích bán định lượng thì hàm lượng S trong mẫu trung bình gấp khoảng 1000 lần so với As.

Những quá trình trên chứng tỏ sự gắn bó hữu cơ giữa các hợp chất của asen, sắt và mangan nếu chúng có mặt đồng thời trong một môi trường giới hạn. Các mối quan hệ giữa chúng đã quyết định sự tồn tại và hành vi của các dạng tồn tại của chúng trong môi trường.

Khác với Fe, Mn và As, trong pha nước nồng độ ion sunphat giảm ngay sau ngày đầu, sau đó cứ giảm dần gần như tuyến tính. Đồng thời tổng sunphua cũng bắt đầu tăng sau ngày thứ nhất và tăng đều cho tới khoảng ngày thứ 31. Một điều rất trùng hợp đó là khi nồng độ Fe(II) giảm thì đồng thời tổng asen và tổng sunphua cũng giảm. Sự hình thành sắt sunphua đã được chứng minh rõ ràng qua phân tích kết tủa màu đen của FeS. Song sự giảm hàm lượng asen trong pha nước thì do tạo thành asenua sắt hay asen, như đã nói đến ở trên, chưa được chứng minh cụ thể.

Như vậy sự giải phóng asen ra pha nước trong điều kiện có sự phân hủy yếm khí các hợp chất hữu cơ như trong lòng đất ở các tầng ngậm nước (aquifer) liên quan mật thiết với hàm lượng MnO_2 trong đất, với quá trình khử Fe(III) về Fe(II) và hàm lượng sunphua hình thành. Khi hàm lượng MnO_2 trong đất cao thì quá trình khử sắt cũng như việc giải phóng asen bị ức chế rõ rệt. Một thực tế chúng tôi đã gặp khi khảo sát mức độ nhiễm kim loại nặng trong nước ngầm khu vực Hà Nội đó là gần như có một quy luật là nơi nào hàm lượng sắt cao thì hàm lượng asen trong nước cũng cao và nơi nào hàm lượng mangan cao thì hàm lượng sắt thấp và hàm lượng asen cũng thấp (tham khảo trên bảng 3). Điều này gần như phù hợp với những kết quả nghiên cứu của chúng tôi. Đây mới chỉ là giả thuyết; thực tế còn rất nhiều các mối quan hệ và những điều kiện phức tạp khác ảnh hưởng đến những cân bằng giữa các pha trong các tầng ngậm nước. Chính những cân bằng này đã quyết định sự tồn tại của các ion trong nước ngầm.

**Bảng 3. Hàm lượng trung bình của sắt, mangan và asen
trong nước ngầm tại 8 bãi giếng chính ở Hà Nội
(số liệu phân tích năm 1999)**

Bãi giếng HL K. loại (mg/L)	MD	NH	NSL	LY	YP	PV	HD	TM
Tổng Fe	0.310	0.622	1.203	2.149	4.776	4.496	8.329	5.640
Mn ²⁺	0.951	1.627	0.858	0.366	0.379	0.112	0.128	0.264
Tổng asen	0.036	0.041	0.402	0.061	0.396	0.342	0.264	0.062

Ghi chú: MD: Mai Dịch; NH: Ngọc Hà; NSL: Ngô Sỹ Liên; LY: Lương Yên; YP: Yên Phụ; PV: Pháp Vân; HD: Hạ Đình; TM: Tương Mai.

Qua 56 ngày đêm nghiên cứu trên hệ thống thực nghiệm mô phỏng một cách đơn giản quá trình khử yếm khí trong các tầng ngầm nước tự nhiên dưới lòng đất; bằng các kết quả phân tích các thành phần chính và các thành phần liên quan, chúng tôi mạnh dạn nêu ra một cách sơ lược các cơ chế khử các hợp chất oxit, hydroxit hay muối ít tan của sắt, mangan và asen thành các hợp chất dễ tan hơn trong nước. Đồng thời các quá trình kết tủa, tái tạo cũng như các mối quan hệ giữa chúng cũng được thảo luận. Chúng tôi hy vọng đây là những tư liệu bước đầu hữu ích cho những ai quan tâm đến vấn đề này.

Tài liệu tham khảo

1. Đặng Văn Can. Preliminary assessment of the distribution, removal and accumulation of arsenic in hydrothermal depend bearing high arsenic content, *Scientific Technical Communication on Geology*. Department of Geology and Minerals of Vietnam, Hanoi 2001 (53-57).
2. J. M. McArthur, P. Ravenscoft, S. Safiulla, M. F. Thirlwall.

Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh, *Water Resources Research*, Vol. 37, No 1, January 2001 (109-117).

3. Lê Văn Hội. *Luận án tốt nghiệp*, Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 2000.
4. Michael Berg, Hong Con Tran et al. Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat, *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, No. 13, 2001 (2621-2626).
5. S. Mallick, N. R. Rajagopal. Groundwater development in the arsenic-affected alluvial belt of West Bengal - Some question. *Curr. Sci.*, 70, 1966 (956-958).
6. B. K. Mandal, T. R. Chowdhury, G. Samanta, D. Mukherjee, C. R. Chanda, K. C. Saha, D. Chakraborti. Impact of safe water for drinking on five families for 2 years in West Bengal, India, *Sci. Total Environ.*, 218, 1998 (185-201).
7. S. K. Acharyya. Comment on Nickson et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater, *Nature*, 401, 1999 (545).
8. P. Bhattacharya, D. Chatterjee, G. Jacks. Occurrence of arsenic-contaminated groundwater in alluvial aquifers from the Delta Plain, eastern India: Options for a safe drinking water supply, *Water Res. Dev.*, 13, 1997 (79-92).
9. R. T. Nickson, J. M. McArthur, W. G. Burgess, P. Ravenscroft, K. Z. Ahmed, M. Rahman. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater, *Nature*, 395, 1998 (338).
10. R. T. Nickson, J. M. McArthur, W. G. Burgess, P. Ravenscroft, K. Z. Ahmed. Mechanism of arsenic poisoning of groundwater in Bangladesh and West Bengal, *App. Geochem.*, 15, 2000 (403-413).
11. Kris Christen. The arsenic threat worsens, *Environmental Science & Technology*, July 1, 2001 (286 A-291 A).

