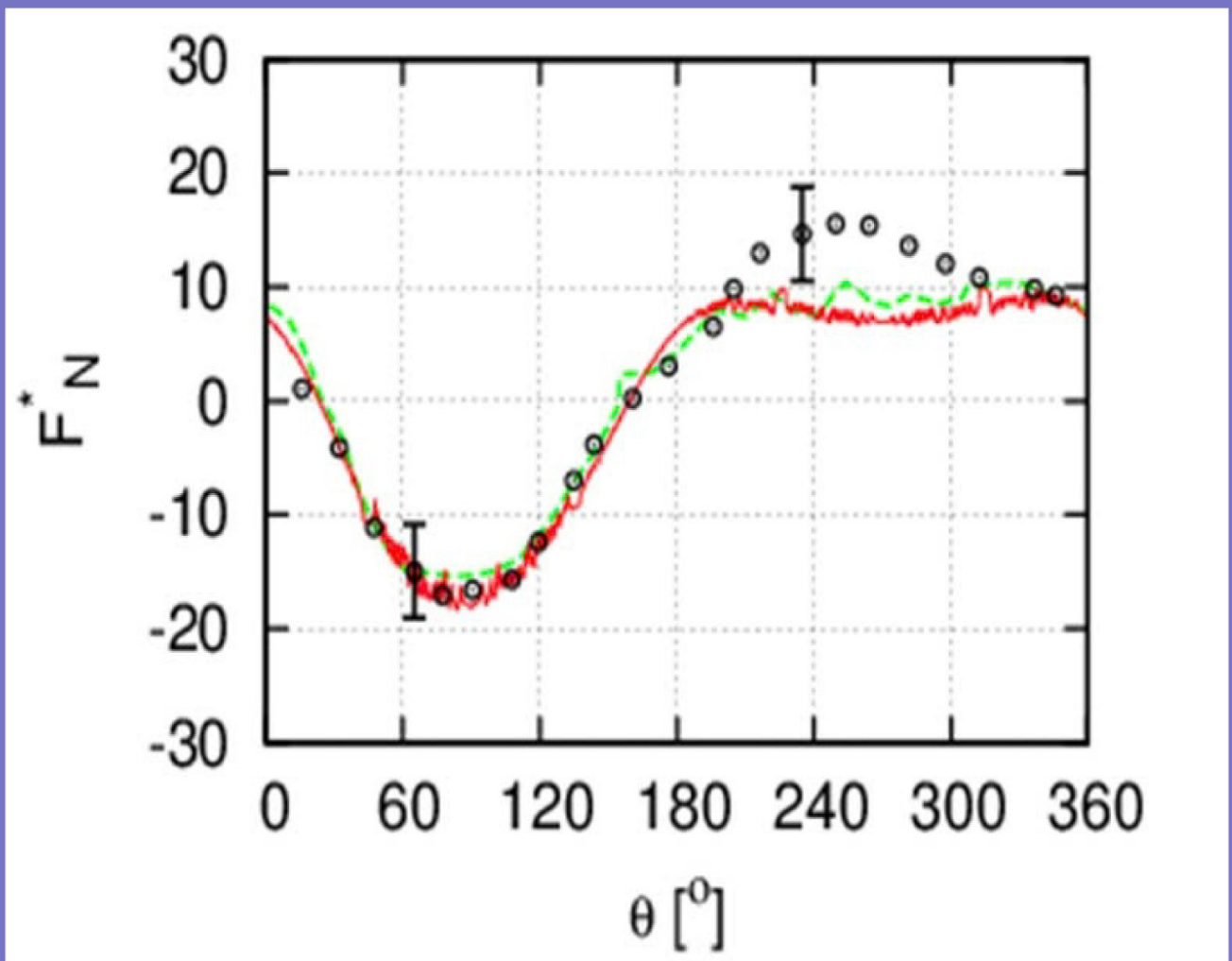
Vol. 65, Issue 5 10 - 2024

ISSN 1859 - 1469

JOURNAL OF MINING AND EARTH SCIENCES

http://jmes.humg.edu.vn



Hanoi University of Mining and Geology

JOURNAL OF MINING AND EARTH SCIENCES
Vol. 65, Issue 5
10 - 2024
Hanoi University of Mining and Geology

Đọc trực tuyến tại: https://tapchi.humg.edu.vn

TẠP CHÍ KHOA HỌC KỸ THUẬT MỎ - ĐỊA CHẤT

TẬP 65, KỲ 5 – 2024

MỤC LỤC

1. Nghiên cứu phương pháp mô phỏng turbine trục đứng trong không gian 2 chiều dựa trên lý thuyết của mô hình Actuator Cylinder Nguyễn Văn Thịnh	**1**
2. Tổng quan dự báo độ rỗng thành hệ bằng kỹ thuật máy học dựa trên dữ liệu khoan thực Lê Quang Duyến	**10**
3. Nghiên cứu lắng đọng bùn thải xưởng tuyển rửa của các Công ty Nhôm thuộc TKV bằng bể lắng lamella phòng thí nghiệm Phạm Văn Luận, Lê Việt Hà, Phạm Thanh Hải, Nhữ Thị Kim Dung, Nguyễn Bá Phong, Nguyễn Vũ Hoàng	**21**
4. Đánh giá độ chính xác của áp suất đo được trên mặt sóng xung kích lan truyền trong môi trường nước của mô hình nổ thực nghiệm Trần Đức Việt, Đàm Trọng Thắng	**31**
5. Xây dựng chương trình ứng dụng cho hệ thống cảnh báo nguy cơ ngập lụt các vùng ven biển: Nghiên cứu thí điểm tại tỉnh Quảng Nam Nguyễn Gia Trọng, Bùi Ngọc Quý, Phạm Ngọc Quang, Nguyễn Văn Cương, Nguyễn Thanh Phương, Vũ Sơn Tùng	**41**
6. Ứng dụng dữ liệu địa không gian và kỹ thuật học máy trong dự báo nguy cơ cháy rừng, thử nghiệm tại khu vực phía tây tỉnh Nghệ An Đoàn Thị Nam Phương, Trịnh Lê Hùng, Nguyễn Văn Trung, Lê Thị Thu Hà, Lê Văn Phú	**50**
7. Xây dựng bình đồ ảnh trực giao bằng công nghệ LiDAR kết hợp chụp ảnh số tại sân bay Tân Sơn Nhất, thành phố Hồ Chí Minh Bùi Thị Hồng Thắm, Nguyễn Viết Nghĩa, Nguyễn Trung Anh, Trịnh Thị Hoài Thu	**61**
8. Nghiên cứu xác định hệ số khuếch tán $Ca(OH)_2$ trong bê tông theo thời gian ở môi trường nước biển nhân tạo Ngô Xuân Hùng, Bulgakov B. I.	**73**
9. Lựa chọn địa điểm chôn lấp chất thải rắn đô thị sử dụng công nghệ địa không gian: trường hợp nghiên cứu điểm tại thành phố Tuy Hòa và vùng lân cận Nguyễn Thị Diễm My, Nguyễn Thị Hạnh Tiên, Đỗ Thị Nhung, Đặng Đỗ Lâm Phương, Phạm Văn Mạnh	**82**
10. Phương pháp thực nghiệm xác định hệ số trễ của Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trong đới không bão hòa nước trong thành tạo bở rời vùng đất Mẫn Xá và Châu Khê tỉnh Bắc Ninh Đặng Đức Nhận, Vũ Thị Hiên, Mai Đình Kiên, Nguyễn Văn Khánh, Nguyễn Văn Lâm, Trần Vũ Long, Dương Thị Thanh Thủy, Đào Đức Bằng, Kiều Thị Vân Anh	**97**
11. Nghiên cứu, ứng dụng phương pháp cấu trúc bề mặt đơn giản trong thiết kế cửa thăm bể lắng lamella Nguyễn Đăng Tấn, Phạm Văn Luận	**109**

Available online at website: https://jmes.humg.edu.vn

JOURNAL OF MINING AND EARTH SCIENCES

Volume 65, Issue 5 – 2024

TABLE OF CONTENTS

1. A methodology for modelling the vertical-axis turbine in two-dimensional (2D) based on the theory of actuator cylinder model Thinh Van Nguyen	**1**
2. A review of research on reservoir porosity prediction by machine learning based on real-time drilling data Duyen Quang Le	**10**
3. Study on sedimentation of tailings sludge from bauxite processing plant of TKV's Aluminum Companies by lamella thickener Luan Van Pham, Ha Viet Le, Hai Thanh Pham, Dung Kim Thi Nhu, Phong Ba Nguyen, Hoang Vu Nguyen	**21**
4. Evaluating the accuracy of pressure measurements on the surface of shock waves propagating in an underwater environment of experimental explosion models Viet Duc Tran, Thang Trong Dam	**31**
5. Developing an application within the coastal flood risk warning system: Pilot study in Quang Nam province Trong Gia Nguyen, Quy Ngoc Bui, Quang Ngoc Pham, Cuong Van Nguyen, Phuong Thanh Nguyen, Tung Son Vu	**41**
6. Forest fire risk prediction using geospatial data and machine learning techniques, a case study in the western region of Nghe An province Phuong Nam Thi Doan, Hung Le Trinh, Trung Van Nguyen, Ha Thu Thi Le, Phu Van Le	**50**
7. Establishment of orthophoto map using Lidar technology combined with digital photography at Tan Son Nhat Airport, Ho Chi Minh City Tham Hong Thi Bui, Nghia Viet Nguyen, Anh Trung Nguyen, Thu Hoai Thi Trinh	**61**
8. Determining the diffusion coefficient of $Ca(OH)_2$ in concrete with age in an artificial seawater environment Hung Xuan Ngo, Bulgakov B. I.	**73**
9. Landfill site selection for municipal solid waste using the geospatial technique: a case study in Tuy Hoa city and surrounding areas My Diem Thi Nguyen, Tien Hanh Thi Nguyen, Nhung Thi Do, Phuong Lam Do Dang, Manh Van Pham	**82**
10. A batch experiment for determining retardation factors of Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+} in unsaturated zone of unconsolidated formation in Man Xa and Chau Khe communes, Bac Ninh province Nhan Duc Dang, Hien Thi Vu, Kien Dinh Mai, Khanh Van Nguyen, Lam Van Nguyen, Long Vu Tran, Thuy Thanh Thi Duong, Bang Duc Dao, Anh Van Thi Kieu	**97**
11. Research and application of the simple structural surface (SSS) method for designing the cone window of lamella settling tank Tan Dang Nguyen, Luan Van Pham	**109**

Journal of Mining and Earth Sciences
Website: https://jmes.humg.edu.vn

A batch experiment for determining retardation factors of Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+} in unsaturated zone of unconsolidated formation in Man Xa and Chau Khe communes, Bac Ninh province

Nhan Duc Dang [1], Hien Thi Vu [2], Kien Dinh Mai [2], Khanh Van Nguyen [2], Lam Van Nguyen [1], Long Vu Tran [3], Thuy Thanh Thi Duong [3], Bang Duc Dao [3,*], Anh Van Thi Kieu [3]

[1] *Vietnam Association of Hydrogeology, Hanoi, Vietnam*
[2] *Institute for Nuclear Science and Technology, Hanoi, Vietnam*
[3] *Hanoi University of Mining and Geology, Hanoi, Vietnam*

ARTICLE INFO

Article history:
Received 28th Feb. 2024
Revised 03rd July 2024
Accepted 20th Aug. 2024

Keywords:
Clay-loam soil,
Heavy metals ions Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+},
Retardation factor,
Unsaturated zone.

ABSTRACT

This paper presents the results of a batch equilibrium adsorption experiment aimed at determining the retardation factors (R) of four heavy metal ions Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+}due to their adsorption on soil particles in an unsaturated zone. The experiments were carried out using clay-loam soil samples collected from Man Xa commune, Yen Phong district and Chau Khe commune, Tu Son city, Bac Ninh province, at two depths of 0÷15 cm and 15÷30 cm from the ground surface. The experimental adsorption procedure is followed by the equilibrium adsorption method. Results obtained showed that the adsorption of the 4 ions on soil particles in the two study areas is linear and followed the Freundlich model. This allows one to estimate the retardation factors of the 4 ions based on a model that includes the equilibrium adsorption coefficient (K_d), soil bulk density (ρ_B) and soil porosity (θ). The R values of the four ions in the soils of Man Xa and Chau Khe vary from 2.30÷16.27 depending on the nature of the adsorbate. Ion Pb^{2+} possesses the highest R value for Man Xa soil. The adsorption of Pb^{2+} is suggested to be followed by both physical and chemo-adsorption mechanisms, it participated in an ion-exchange process with protonium ion of goethite present in the soil, making the R value of the species to be different.

Copyright © 2024 Hanoi University of Mining and Geology. All rights reserved.

*Corresponding author
E - mail: daoducbang@humg.edu.vn
DOI: 10.46326/JMES.2024.65(5).10

Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Mỏ - Địa chất
Trang điện tử: https://tapchi.humg.edu.vn

Phương pháp thực nghiệm xác định hệ số trễ của Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trong đới không bão hòa nước trong thành tạo bở rời vùng đất Mẫn Xá và Châu Khê tỉnh Bắc Ninh

Đặng Đức Nhận [1], Vũ Thị Hiên [2], Mai Đình Kiên [2], Nguyễn Văn Khánh [2], Nguyễn Văn Lâm [1], Trần Vũ Long [3], Dương Thị Thanh Thủy [3], Đào Đức Bằng [3,*], Kiều Thị Vân Anh [3]

[1] *Hội Địa chất Thủy văn Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam*
[2] *Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân, Hà Nội, Việt Nam*
[3] *Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Hà Nội, Việt Nam*

THÔNG TIN BÀI BÁO

Quá trình:
Nhận bài 28/02/2024
Sửa xong 03/7/2024
Chấp nhận đăng 20/8/2024

Từ khóa:
Các ion kim loại nặng Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+},
Đới không bão hòa nước,
Hệ số trễ,
Thực nghiệm.

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả xác định hệ số trễ (R) của bốn ion kim loại nặng là Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} do hiệu ứng hấp phụ trên bề mặt các hạt đất trong đới không bão hòa nước bằng phương pháp thực nghiệm. Thực nghiệm được tiến hành với loại đất sét pha lấy từ xã Mẫn Xá, huyện Yên Phong và phường Châu Khê, thành phố Từ Sơn, tỉnh Bắc Ninh ở hai độ sâu 0÷15 cm và 15÷30 cm từ mặt đất. Quy trình thực nghiệm hấp phụ được tiến hành theo phương pháp hấp phụ cân bằng. Các kết quả thực nghiệm về hấp phụ các ion kim loại của đất phù hợp với mô hình hấp phụ Freundlich. Ngoài ra các kết quả thực nghiệm cũng cho thấy hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên các hạt đất của hai vùng nghiên cứu là tuyến tính. Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm về hấp phụ, hệ số R của bốn ion trên nền đất Mẫn Xá và Châu Khê đã được xác định theo mô hình có tính đến các thông số dung trọng của đất (ρ_B), độ lỗ rỗng của đất (θ) và hệ số cân bằng hấp phụ (K_d). Giá trị R của bốn ion nghiên cứu biến đổi từ 2,30÷16,27 tùy thuộc vào bản chất của các ion. Ion Pb^{2+} có giá trị R cao nhất trong đất Mẫn Xá vì cơ chế hấp phụ Pb^{2+} được cho là khác biệt so với ba ion còn lại. Cơ chế hấp phụ của Pb^{2+} không chỉ đơn thuần là hấp phụ vật lý mà Pb^{2+} còn tham gia vào quá trình trao đổi ion với khoáng goethite có trong đất làm tăng giá trị R.

© 2024 Trường Đại học Mỏ - Địa chất. Tất cả các quyền được bảo đảm.

*Tác giả liên hệ
E - mail: daoducbang@humg.edu.vn
DOI: 10.46326/JMES.2024.65(5).10

1. Mở đầu

Ô nhiễm kim loại nặng (KLN), ví dụ như As, Cd, Hg, Pb, Ni, Zn,… trong môi trường đất, nước và không khí là mối quan tâm lớn của các nhà khoa học cũng như quản lý môi trường trên thế giới (Batool và nnk., 2018; Sharma và nnk., 2022; Das và nnk., 2023; Piwowarska và nnk., 2024). Kim loại nặng trong môi trường rất khó phân hủy, chúng có tác hại đối với môi trường và sức khỏe con người (Gupta và nnk., 2001; Sall và nnk., 2020, Osae và nnk., 2023). Kim loại nặng trong môi trường có nguồn gốc phát sinh tự nhiên như As nhưng chủ yếu là từ các nguồn nhân sinh như rác thải từ các khu công nghiệp, từ bãi thải phế liệu của các làng nghề tái chế kim loại mầu, từ giao thông hoặc từ phân bón kể cả phân bón vô cơ và hữu cơ.

Theo thông báo của Giang (2022) thì bãi lưu giữ thải phế liệu của làng nghề tái chế nhôm Mẫn Xá, xã Văn Môn, huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh trung bình hàng ngày nhận 30÷40 tấn phế thải từ các lò tái chế nhôm. Hàm lượng KLN như Fe, Cu, Ni, Pb trong đất khu vực này vượt 1,5÷16 lần so với quy định của QCVN 03-MT: 2015/BTNMT (2015). Nghiên cứu của Hoàng (2018) về hiện trạng ô nhiễm KLN từ bãi chôn lấp rác thải, chủ yếu là rác thải sinh hoạt, Kiêu Kỵ, Gia Lâm, Hà Nội cho thấy hàm lượng As và Cd trong đất gần kề bãi chôn lấp vượt 1,5÷2 lần so với quy định của QCVN 03-MT: 2015/BTNMT. Càng gần khu vực chôn lấp hàm lượng KLN càng tăng. Ở khoảng cách 5 m đến mép bãi chôn lấp hàm lượng Cr, Pb và Zn chỉ bằng khoảng 50% so với tại rìa bãi chôn lấp. Vì vậy, vấn đề phát tán ô nhiễm KLN từ các bãi chôn lấp hoặc chứa rác thải theo diện rộng và chiều sâu tầng đất rất cần được quan tâm nghiên cứu.

Trong đới không bão hòa nước, vật chất tan trong nước không vận động đồng hành cùng với dòng nước ngấm theo cột đất mà chúng bị chi phối bởi một số yếu tố đặc trưng của đất. Tốc độ vận động của vật chất tan trong dòng nước ngấm chậm hơn so với tốc độ di chuyển của nước do tác động của hiệu ứng hấp phụ trên bề mặt các hạt đất. Ngoài hiệu ứng hấp phụ, vật chất trong quá trình vận động cùng dòng nước ngấm còn bị chi phối bởi hiệu ứng phân tán cũng làm chậm tốc độ dịch chuyển và phân bố vật chất trong nước ngấm theo phẫu diện đất. Hiệu ứng hấp phụ của đất đối với vật chất tan trong nước ngấm, trong đó có các tác nhân ô nhiễm như kim loại nặng, được đặc trưng bởi hệ số trễ R (Retardation factor). Hệ số trễ (R) của vật chất tan trong dòng nước ngấm và di chuyển cùng nước ngấm theo phẫu diện tầng đất được định nghĩa là tỷ số giữa tốc độ di chuyển mặt tiền dòng nước ngấm và tốc độ di chuyển mặt tiền của vật chất đó (https:// byjus.com/ chemistry/ rf-value). Giá trị của R phản ánh vật chất ưa pha rắn là đất, nếu R>1 hay ưa pha nước, nếu R<1. Đây là do ảnh hưởng của quá trình phân bố vật chất giữa pha lỏng là nước và pha rắn là các hạt đất. Để xác định mức độ phân tán/lan truyền vật chất tan trong nước ngấm theo phẫu diện tầng đất, một số mô hình đã được xây dựng, trong đó có tính đến hệ số trễ (R) và hệ số phân tán thủy động lực (D) nhằm dự báo mức độ lan truyền ô nhiễm trên khu vực có nguồn điểm phát sinh ô nhiễm. Mặt khác, hệ số R cũng được xác định riêng rẽ ở quy mô phòng thí nghiệm bằng kỹ thuật hấp phụ theo mẻ (Allison và Allison, 2005; EPA, 2004; Kumar, 2019), bằng phương pháp sử dụng cột thấm (EPA, 1999) và phương pháp mô hình hóa quy mô hiện trường (EPA, 1999). Giá trị hệ số R xác định bằng các phương pháp kể trên đều thông qua giá trị hệ số cân bằng hấp phụ hay còn được gọi là hằng số phân bố (K_d) của KLN giữa pha nước và pha rắn là các loại đất có tính chất vật lý, hóa lý và hóa học khác nhau.

Phương pháp hấp phụ theo mẻ quy mô phòng thí nghiệm là sử dụng dung dịch có chứa KLN pha trong nước sạch với nồng độ ban đầu (C_0, mg/mL) nhất định. Lấy một thể tích dung dịch V (mL) khuấy đều với m (g) đất đã sấy khô và nghiền đến cỡ hạt <2 mm với các khoảng thời gian t . Tại các thời điểm t lấy 1÷2 mL mẫu huyền phù, lọc nước khỏi đất rồi xác định nồng độ KLN còn lại trong pha nước (C_t, mg/L). Hàm lượng KLN đã hấp phụ trên đất ở thời điểm t (q_t, mg/g) được tính theo công thức (Allison và Allison, 2005):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)\,x\,V}{m}, mg/g \qquad (1)$$

Khi thời gian hấp phụ đủ dài để hấp phụ đạt cân bằng, tức là nồng độ C_t không đổi theo thời gian, thì giá trị C_t và q_t trong biểu thức (1) được thay, tương ứng, bằng C_e và q_e (nồng độ KLN trong pha nước và hàm lượng KLN trong đất ở trạng thái cân bằng). Hằng số cân bằng hấp phụ K_d được tính theo công thức (2) (Allison và Allison, 2005; Chabi và nnk., 2022).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e)x\,V}{mxC_e}, L/g \quad (2)$$

Nếu hấp phụ tuân theo mô hình tuyến tính, tức là q_e tỷ lệ thuận với C_e ($q_e = K_d\,x\,C_e$) thì hệ số R được tính theo công thức (3) (Van, 1981; Van và Wierenga, 2003) :

$$R = 1 + K_d x \frac{\rho_B}{\theta} \quad (3)$$

Trong đó: K_d, ρ_B và θ - hằng số cân bằng hấp phụ, dung trọng của đất (g/cm^3) và hàm lượng ẩm tương đối trong đất (cm^3/cm^3).

Nếu hấp phụ không tuân theo mô hình tuyến tính thì hệ số R được tính theo công thức (Chabi và nnk., 2022).

$$R = 1 + K_d x \frac{\rho_B}{n_e} \quad (4)$$

Trong đó: K_d và ρ_B - tương tự như ký hiệu của biểu thức (3), n_e - độ lỗ rỗng hữu hiệu của đất (cm^3 lỗ rỗng/cm^3 thể tích tổng số của mẫu đất).

Phương pháp xác định hệ số R bằng kỹ thuật hấp phụ theo mẻ có ưu điểm nổi bật là thực nghiệm được tiến hành nhanh chóng với nhiều ion KLN trong các môi trường hóa học khác nhau. Thiết bị rẻ tiền, dễ chế tạo. Nhược điểm chính của phương pháp là độ lặp lại của kết quả thực nghiệm thường là kém vì thành phần vật chất của mẫu đất rất không đồng đều (Chabi và nnk., 2022).

Phương pháp xác định hệ số R bằng kỹ thuật cột thấm là dùng cột nhồi đất có kích thước hạt <2 mm, có dung trọng và độ lỗ rỗng đã biết, được lèn chặt đến mức dung trọng đất trong cột thấm bằng hoặc gần bằng dung trọng của mẫu hiện trường, rồi cho dung dịch có nồng độ KLN (C_0, mg/L) có tính hấp phụ cùng với một ion chỉ thị không có tính hấp phụ với nồng độ C_0^{tr} (nồng độ ban đầu C_0 của tracer), thường là ion Cl^- đi qua cột. Đường cong thoát nồng độ (BTC: Break Through Curve) KLN và ion chỉ thị được quan trắc. Đường cong thoát nồng độ là mối tương quan giữa nồng độ KLN cũng như ion chỉ thị trong dòng nước chảy qua cột đất theo thời gian. Trên cơ sở BTC của ion chỉ thị xác định vận tốc nước chảy theo lỗ rỗng của đất trong cột (ν_p, cm/h) và BTC của KLN xác định vận tốc di chuyển của ion KLN (ν_c, cm/h). Theo định nghĩa thì giá trị hệ số R sẽ được tính theo công thức (Chabi và nnk., 2022):

$$R = \frac{\nu_p}{\nu_c} = \frac{t_c}{t_{tr}} \quad (5)$$

Trong đó: t_c và t_p - thời gian ion KLN (contaminant) và thời gian ion chỉ thị (tracer) bắt đầu xuất hiện (ló ra) khỏi cột đất.

Vì thực nghiệm được tiến hành bằng cột nhồi đất nên giá trị R xác định bằng cột thấm có thể đưa ngay vào mô hình mô tả quá trình di chuyển của KLN theo cột đất trong đới không bão hòa nước. Nhược điểm chính của phương pháp cột thấm là hệ thiết bị thí nghiệm thường đắt tiền, thời gian thực nghiệm kéo dài và có nhiều yếu tố bất định ảnh hưởng đến độ chính xác của kết quả thực nghiệm (EPA, 2004).

Phương pháp mô hình hóa quy mô hiện trường là áp dụng một mô hình vận chuyển vật chất đã định với các thông số quan trắc về nước dưới đất đã thu thập được để xác định hệ số R. Cụ thể các thông số đầu vào của mô hình cần biết là nồng độ các KLN tại nguồn phát thải, ngày KLN xâm nhập vào tầng đất, hướng và tốc độ dòng chảy của nước dưới đất, nồng độ KLN trong nước tại giếng quan trắc, khoảng cách giữa điểm phát thải và giếng quan trắc, hệ số phân tán và số hạng nguồn phát thải KLN. Với phương pháp thực nghiệm này cũng phải xác định BTC của KLN tại giếng quan trắc. Hệ số R được xác định theo biểu thức (5), với tốc độ vận chuyển của nước chảy theo lỗ rỗng (ν_p) được tính theo định luật Darcy (EPA, 1999):

$$\nu_p = \frac{\nu_d}{n_e} \quad (6)$$

Trong đó: ν_d và n_e - vận tốc chảy theo Darcy (hệ số dẫn lưu) và độ lỗ rỗng hữu hiệu.

Phương pháp mô hình hóa quy mô hiện trường được tiến hành trong điều kiện gần với thực tế nhất vì nồng độ ô nhiễm được đo trực tiếp tại giếng quan trắc. Các điều kiện địa chất cũng đúng với thực tế. Nhược điểm của phương pháp này là mô hình sử dụng để tính R cần phải có một số giả thiết như tốc độ dòng chảy, hướng dòng chảy phải đồng đều. Những giả thiết này trong nhiều trường hợp là không hiện thực.

Ở Việt Nam đã có một số nghiên cứu xác định hệ số R của arsen trong tầng chứa nước Holocene và Pleistocene. Nguyen và nnk. (2014) tiến hành thực nghiệm hấp phụ arsen theo mẻ trên sa lắng tầng Holocene ven sông Hồng, gần bãi giếng Nam

Dư, trong phòng thí nghiệm. Van và nnk. (2013) tiến hành xác định hệ số R của arsen trong tầng chứa nước Pleistocene khu vực Vạn Phúc, Hà Nội trực tiếp ngoài hiện trường. Tuy nhiên, As là nguyên tố dễ thay đổi hóa trị phụ thuộc vào điều kiện địa tầng. Asen hóa trị V (As(V)) hấp phụ mạnh trên khoáng goethite (FeOOH) trong đới không bão hòa nước và hầu như không tan vào pha nước. Tuy nhiên, trong tầng bão hòa nước nếu có mặt các hợp chất hữu cơ, điều kiện môi trường trở nên môi trường khử, thì As(V) rất dễ bị khử bởi các hợp chất hữu cơ chuyển sang hóa trị III (As(III)) có độ linh động cao và tan vào pha nước. Thực nghiệm xác định R của As trong phòng phải tiến hành trong buồng kín (glove box) với môi trường khí nitơ, tương đối phức tạp (Nguyen và nnk., 2014).

Các ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} là các ion bền ở trạng thái số hóa trị II và trạng thái hóa trị này không bị thay đổi trong quá trình dịch chuyển từ đới không bão hòa xuống đới bão hòa nước. Trạng thái hóa trị của các ion kể trên cũng không thay đổi nếu trong địa tầng có các tác nhân oxy-hóa khử như các hợp chất hữu cơ. Chính vì vậy mà tính chất hấp phụ và giải hấp phụ (tan từ đất/sa lắng vào nước) là rất khác so với quá trình hấp phụ của As. Số liệu về hệ số trễ của KLN trong các loại đất còn rất ít được công bố trên các tạp chí khoa học để tham khảo phục vụ công tác dự báo lan truyền ô nhiễm từ các nguồn điểm.

Mục đích của nghiên cứu này là bằng thực nghiệm trong phòng xác định hệ số trễ (R) của bốn ion kim loại Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trong đới không bão hòa nước. Phương pháp thực nghiệm là phương pháp hấp phụ cân bằng. Theo chúng tôi được biết thì đây là lần đầu tiên bộ số liệu về hệ số trễ của bốn ion KLN nghiên cứu lần đầu tiên được công bố đối với loại đất sét pha Việt Nam.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là đất sét pha lấy từ khu vực bãi thải của làng nghề tái chế nhôm Mẫn Xá, huyện Yên Phong và từ một bãi chứa chất thải ở phường Châu Khê, thành phố Từ Sơn, tỉnh Bắc Ninh. Mẫu đất được lấy ở hai độ sâu 0÷15 và 15÷30 cm từ mặt đất. Đất nghiên cứu có thành phần cơ giới tính theo phần trăm như sau: cát:bùn:sét 28,0:33,2:38,8. Theo sơ đồ phân loại đất của Bộ Nông nghiệp Hoa kỳ (https://stormwater.pca. state.mn.us/) thì đất nghiên cứu thuộc loại đất sét pha (clay-loam).

2.2. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ (động học) quá trình hấp phụ

Thực nghiệm xác định động học quá trình hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên hai loại đất được tiến hành theo Hướng dẫn của Hội Thử nghiệm và Vật liệu Hoa Kỳ (ASTM, 2016), gồm hai bước: Bước 1: Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ (động học quá trình hấp phụ); Bước 2: Xác định mô hình hấp phụ làm cơ sở tính giá trị R.

Các mẫu đất được sấy khô ở 40^{o}C đến khối lượng không đổi, nhẹ tay nghiền mẫu sử dụng cối và chầy sứ đến cỡ hạt qua rây lỗ 2 mm để loại bỏ các hạt sạn và rễ cỏ. Mẫu được ngâm rửa sạch hầu như hoàn toàn Ni, Zn, Cd và Pb bằng nước khử ion nóng. Mức độ sạch KLN của mẫu đất được kiểm tra bằng kỹ thuật khối phổ cảm ứng plasma (ICP MS) trên thiết bị PlasmaQuant (Analytik Jena, CH LB Đức) phân tích nồng độ KLN trong nước sau 5 lần ngâm rửa.

Dung dịch chứa đồng thời các muối nitrat Ni, Zn, Cd và axetat Pb loại sạch cho phân tích (PA, từ Trung Quốc và Merck, Đức) với nồng độ 45 ppm (mg/L) được pha trong dung dịch $CaCl_2$ 0,1 M, tương đương dung dịch nước trong đất (ASTM, 2016). Nồng độ dung dịch ban đầu là 45 mg/L được quyết định trên cơ sở số liệu phân tích nồng độ các ion kim loại Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trong nước mặt lấy từ hai vùng nghiên cứu dao động từ 12÷45 mg/L. Nồng độ tối đa là Zn^{2+} và tối thiểu là Cd^{2+}. Để phép phân tích có độ lặp lại tốt đã chọn mức nồng độ trung bình cho tất cả các ion là 45 mg/L. Nồng độ các ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trong dung dịch được xác định bằng kỹ thuật ICP MS trên thiết bị PlasmaQuant (Analytik Jena, CH LB Đức). Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với bốn ion trên là 1 µg/L (1 ppb). Độ lặp lại của phép phân tích không sai lệch quá ±7%.

Dung lượng hấp phụ theo thời gian (q_t) của mẫu đất được tính theo công thức (1) với C_0=45 mg/L, V =100 mL và m = 3 g.

2.3. Xác định độ rỗng trong đất

Độ rỗng các lớp đất 0÷15 và 15÷30 cm từ mặt đất được xác định theo TCVN 5301:1995-Chất lượng đất-hồ sơ đất.

Độ rỗng của lớp đất (*n)* được xác định theo công thức:

$$n = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P} \quad (7)$$

Trong đó: n - độ rỗng của đất (%); ρ_B- dung trọng (g/cm^3); ρ_P- khối lượng riêng của đất (g/cm^3).

Phương pháp xác định dung trọng và khối lượng riêng của đất ($\rho_B$và ρ_P) tuân theo, tương ứng, TCVN 6860:2012/BKHCN và TCVN 11399:2016/BKHCN.

2.4. Xác định độ tuyến tính của quá trình hấp phụ

Thí nghiệm được tiến hành với bốn giá trị nồng độ ban đầu C_0 như nhau của bốn ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} là 60, 45, 30 và 15 mg/L trong dung dịch $CaCl_2$ 0,1M và thời gian hấp phụ đủ dài để đạt cân bằng. Sau thời gian hấp phụ đạt cân bằng mẫu huyền phù được tách khỏi cặn đất bằng ly tâm và phân tích xác định nồng độ các ion kim loại còn lại trong dung dịch (không bị hấp phụ), tức là nồng độ C_e. Hàm lượng q_e được tính theo công thức (1), thay giá trị C_t bằng giá trị C_e. Hằng số cân bằng hấp phụ (K_d) đối với mỗi giá trị nồng độ ban đầu được tính bằng công thức (2) (Allison và Allison, 2005; Tao và nnk., 2021; Chabi và nnk., 2022).

Mối tương quan giữa giá trị K_d và nồng độ ban đầu (C_0) của ion bị hấp phụ phản ánh quá trình hấp phụ là tuyến tính hay phi tuyến tính. Một cách khác là dựa vào một số thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ để thảo luận về mức độ tuyến tính của quá trình hấp phụ (xem phần 3, Kết quả và thảo luận).

2.5. Xác định mô hình/đẳng nhiệt hấp phụ

Mô hình hấp phụ hay còn gọi là đẳng nhiệt hấp phụ (adsorption isotherm) vì mô hình được xây dựng ở điều kiện nhiệt độ không đổi đối với mọi nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ. Mô hình hấp phụ là mối tương quan giữa dung lượng hấp phụ của đất (q_e) và nồng độ các ion kim loại trong dung dịch (C_e) ở trạng thái cân bằng khi C_0 thay đổi. Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (q_e) được tính theo công thức (1) khi đó C_t được thay bằng giá trị nồng độ các ion kim loại ở thời điểm cân bằng (sau thời gian đủ dài để đạt cân bằng) và là C_e (e: equivalent). Hấp phụ kim loại trên hạt đất thường tuân theo mô hình hoặc Freundlich hoặc Langmuir. Mô hình hấp phụ Freundlich được biểu diễn bằng biểu thức (8) (Uygur và nnk., 2017; Swenson và Studie, 2019; Núñez, 2022):

$$q_e = K_f . C_e^{\beta} \quad (8)$$

Trong đó: q_e là dung lượng hấp phụ của đất ở trạng thái cân bằng (mg/g); K_f (L/g) là hằng số hấp phụ Freundlich thể hiện năng lực hấp phụ của mẫu đất; C_e là nồng độ KLN trong dung dịch ở trạng thái cân bằng (mg/L); β là hệ số thể hiện cường độ của quá trình hấp phụ.

Biểu thức (8) được chuyển sang dạng đường thẳng bằng cách lấy logarit:

$$Lnq_e = LnK_f + \beta \times LnC_e \quad (9)$$

Như vậy, sự phụ thuộc giữa Lnq_e và LnC_e là đường thẳng, điểm cắt trục tung có giá trị là LnK_f, hệ số góc của đường thẳng Lnq_e và LnC_e có giá trị là β.

Mô hình hấp phụ Freundlich được khẳng định là phù hợp nếu hệ số tương quan (R^2) của đường làm khớp lý thuyết (Biểu thức (9)) với giá trị thực nghiệm gần với 1. Trong trường hợp hấp phụ là tuyến tính, q_e tỷ lệ thuận với C_e, thì hệ số β trong biểu thức (8 và 9) bằng hoặc rất gần với 1.

Mô hình hấp phụ Langmuir được mô tả bằng biểu thức (10) (Uygur và nnk., 2017; Swenson và Stadie, 2019; Núñez, 2022):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \, x \, K_L} \quad (10)$$

Trong đó: C_e và q_e - nồng độ và hàm lượng KLN trong dung dịch và trên bề mặt các hạt đất tại thời điểm cân bằng; q_m - dung lượng hấp phụ cực đại của các ion nghiên cứu, đặc trưng cho trạng thái khi các tâm hấp phụ trên bề mặt các hạt đất đã được lấp đầy bởi các ion bị hấp phụ; K_L - hệ số hấp phụ Langmuir đặc trưng cho năng lượng hấp phụ của ion bị hấp phụ.

Mô hình hấp phụ Langmuir (biểu thức (10)) là quan hệ tuyến tính giữa giá trị C_e/q_e và C_e, khi đó hệ số góc của đường thẳng là đại lượng $1/q_m$ và điểm cắt trục tung là đại lượng $1/q_m$xK_L.

2.6. Xác định hệ số trễ (R)

Nếu quá trình hấp phụ là tuyến tính thì hệ số trễ (R) đối với các ion nghiên cứu trong tầng

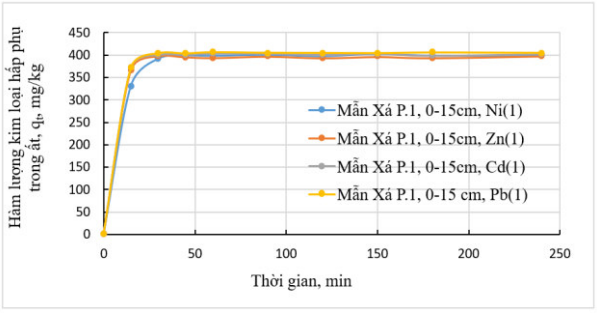
không bão hòa nước được tính theo công thức (3) (Van, 1981; Van và Wierenga, 2003). Nếu quá trình hấp phụ không tuân theo mô hình tuyến tính thì hệ số R được tính theo công thức (4) (Chabi và nnk., 2022).

3. Kết quả và thảo luận

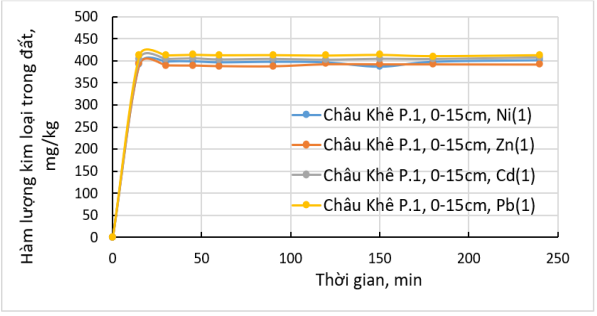
3.1. Động học hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên bề mặt các hạt đất vùng Mẫn Xá và Châu Khê

Kết quả thực nghiệm xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ trên đất lấy từ hai địa phương Mẫn Xá và Châu Khê được trình bày trong các Hình 1 và 2.

Các kết quả về động học hấp phụ của 4 ion nghiên cứu với lớp đất 15÷30 cm là tương tự như các kết quả trình bày trên Hình 1 và 2. Các kết quả thu được cho thấy sau 60 phút tiếp xúc, dung lượng hấp phụ của đất đối với tất cả bốn ion thí nghiệm đều đạt cân bằng. Giá trị dung lượng hấp phụ của đất lấy từ hai vị trí, ở hai độ sâu đều đạt khoảng 400 mg/kg đất nếu trong dung dịch nước trong đất nồng độ các ion KLN nghiên cứu là 45 mg/L, không phụ thuộc vào vị trí địa lý khu vực lấy mẫu. Điều này cho thấy đất Mẫn Xá và Châu Khê có thành phần khoáng chất có tính hấp phụ là tương đồng nhau.



Hình 1. Động học hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên mẫu đất Mẫn Xá (0÷15 cm).



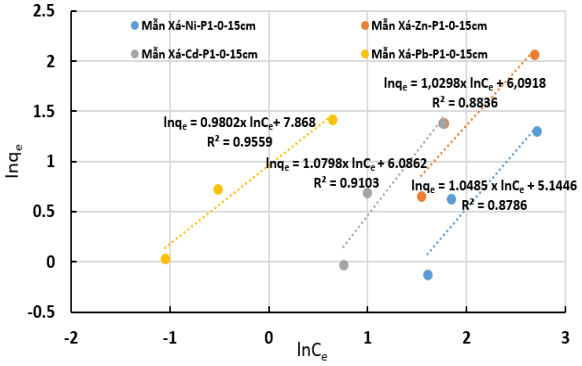
Hình 2. Động học hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên mẫu đất Châu Khê (0÷15 cm).

3.2. Mô hình và các thông số hấp phụ của mô hình

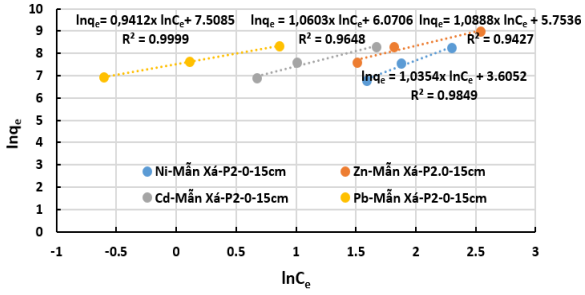
Các Hình 3÷6 trình bày đường làm khớp giá trị thực nghiệm theo mô hình hấp phụ Freundlich của bốn ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất Mẫn Xá và Châu Khê ở độ sâu 0÷15 cm từ bề mặt.

Vị trí số 1 ở Mẫn Xá có tọa độ là 21^{0}10'12" (N); 105^{0}56'11"(E), vị trí số 2 cách vị trí 1 khoảng 30 m. Tọa độ vị trí số 1 ở Châu Khê là 21^{0}06'46"N, 105^{0}55'41"E và số 2 cách vị trí 1 khoảng 30 m.

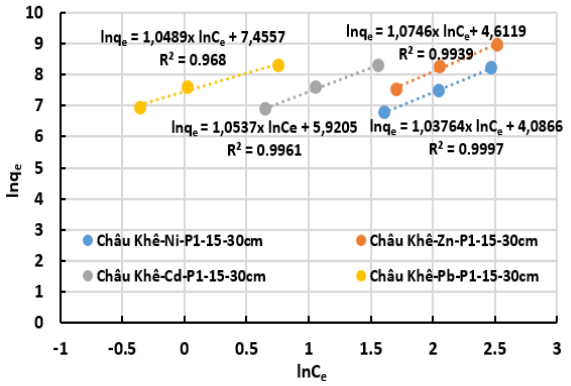
Kết quả trình bày trên các Hình 3÷6 đối với lớp đất 0÷15 cm lấy từ Mẫn Xá (2 vị trí) và Châu Khê (2 vị trí) đều cho thấy giá trị thực nghiệm khớp tốt với mô hình hấp phụ Freundlich với giá trị R^2 >0,80 (từ 0,884÷0,999, Hình 3÷6), trong khi đó số liệu thực nghiệm làm khớp với mô hình hấp phụ Langmuir đều có giá trị R^2 <0,8 (các hình không trình bày ở đây). Điều này có nghĩa là hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên hai loại đất lấy từ



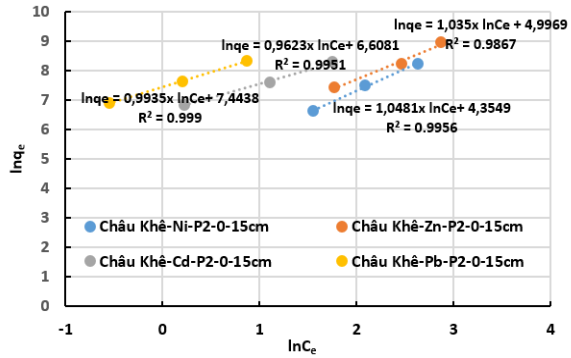
Hình 3. Đẳng nhiệt hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất Mẫn Xá (vị trí 1, 0÷15 cm) theo mô hình Freundlich (Biểu thức (9)).



Hình 4. Đẳng nhiệt hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất Mẫn Xá (vị trí 2, 0÷15 cm) theo mô hình Freundlich (Biểu thức (9)).



Hình 5. Đẳng nhiệt hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất Châu Khê (vị trí 1, 0-15 cm) theo mô hình Freundlich (Biểu thức (9)).



Hình 6. Đẳng nhiệt hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất Châu Khê (vị trí 2, 0÷15 cm) theo mô hình Freundlich.

Mẫn Xá và Châu Khê đều tuân theo mô hình hấp phụ Freundlich. Các thực nghiệm với lớp đất 15÷30 cm ở hai địa điểm lấy mẫu cũng cho kết quả tương tự như đối với lớp đất 0÷15 cm (đồ thị không trình bày ở đây). Giá trị các thông số K_f và β biểu thức 8 và 9) của quá trình hấp phụ các ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất lấy từ hai địa danh ở hai độ sâu khác nhau được tổng hợp và trình bày trong Bảng 1 và 2.

Bảng 1. Giá trị K_f và β của quá trình hấp phụ các ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất Mẫn Xá.

Vị trí	Ion	Chiều sâu 0÷15 cm		Chiều sâu 15÷30 cm	
		K_f(L/g)	β	K_f(L/g)	β
Mẫn Xá: Vị trí 1	Ni	171,75	1,05	175,38	0,97
	Zn	442,23	1,03	485,92	0,94
	Cd	439,77	1,08	568,13	0,98
	Pb	2612,47	0,98	2375,24	1,04
Mẫn Xá:	Ni	136,79	1,04	136,23	0,99
	Zn	315,34	1,09	370,05	0,93
	Cd	432,96	1,06	410,57	0,95
Vị trí 2	Pb	1823,57	0,94	2143,62	1,05

Bảng 2. Giá trị K_f và β của quá trình hấp phụ các ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất Châu Khê.

Vị trí	Ion	Chiều sâu 0÷15 cm		Chiều sâu 15÷30 cm	
		K_f(L/g)	β	K_f(L/g)	β
Châu Khê: Vị trí 1	Ni	146,16	1,04	159,54	1,06
	Zn	112,49	1,07	100,68	1,06
	Cd	618,40	1,05	372,61	1,03
	Pb	7666,07	1,05	1729,78	0,97
Châu Khê: Vị trí 2	Ni	177,86	1,05	139,29	1,02
	Zn	147,96	1,04	80,26	1,03
	Cd	741,11	0,96	831,01	1,04
	Pb	709,32	0,99	874,58	0,96

Kết quả trình bày trong Bảng 1 và 2 cho thấy năng lực hấp phụ của đất đối với 4 ion nghiên cứu thể hiện qua giá trị hệ số K_f ở hai địa bàn nghiên cứu là có sự khác biệt rõ rệt. Năng lực hấp phụ ion Pb^{2+} của đất ở hai nơi là mạnh hơn nhiều so với ba ion còn lại. Giá trị K_f của ion chì với đất Mẫn Xá cao từ 1823 đến 2612 (L/g) (Bảng 1) và với đất Châu Khê là từ 709 đến 7666 (L/g) (Bảng 2). Sự khác biệt đáng kể về giá trị năng lực hấp phụ (K_f) của ion chì ở các tầng đất có thể là do thành phần hóa học của hai lớp đất là khác nhau. Kết quả trình bày trong Bảng 1 và 2 cho thấy cường độ hấp phụ, giá trị hệ số f, của các ion nghiên cứu đều xấp xỉ bằng 1. Điều này cho thấy hấp phụ của các ion nghiên cứu tuân theo mô hình tuyến tính.

Một số nghiên cứu về cơ chế hấp phụ ion chì trên đất (Gomes và nnk., 2002; Papini và nnk., 2002) và vật liệu tổng hợp (than hoạt tính, hoặc tannin biến tính (Zhan và Xuan, 2003) cho thấy cơ chế hấp phụ Pb^{2+} trên các vật liệu kể trên không những chỉ là hấp phụ vật lý, tức là do lực điện tĩnh giữa ion dương của Pb^{2+} với bề mặt tích điện âm của chất hấp phụ mà Pb^{2+} còn tham gia vào cả quá trình trao đổi ion, tức là hấp phụ theo cơ chế hóa học (chemosorption) với một số nhóm chức của vật liệu hấp phụ. Hấp phụ hóa học có cường độ mạnh hơn so với hấp phụ vật lý.

Một loạt thí nghiệm độc lập của nhóm tác giả về hấp phụ Pb^{2+} từ dung dịch $CaCl_2$ 0,1M chứa axetat chì ($Pb(CH_3COO)_2$) nồng độ 45 ppm đã được tiến hành với đất cát lấy từ Bình Thuận. Kết quả cho thấy theo thời gian tiếp xúc, độ pH của dung dịch giảm từ 7,25 ở thời điểm ban đầu xuống 6,96 sau 4 giờ tiếp xúc (nhớ rằng độ pH được tính

theo thang logarith cơ số 10 của nồng độ ion H^+). Điều này được giải thích là Pb^{2+} đã tham gia vào quá trình trao đổi ion với H^+ trong thành phần khoáng goethite (FeOOH) của đất làm tăng nồng độ H^+ (giảm pH) trong pha nước. Cơ chế hấp phụ hóa học qua trao đổi ion của Pb^{2+} cũng có thể áp dụng đối với đất sét Mẫn Xá và Châu Khê vì trong đất luôn có thành phần khoáng goethite.

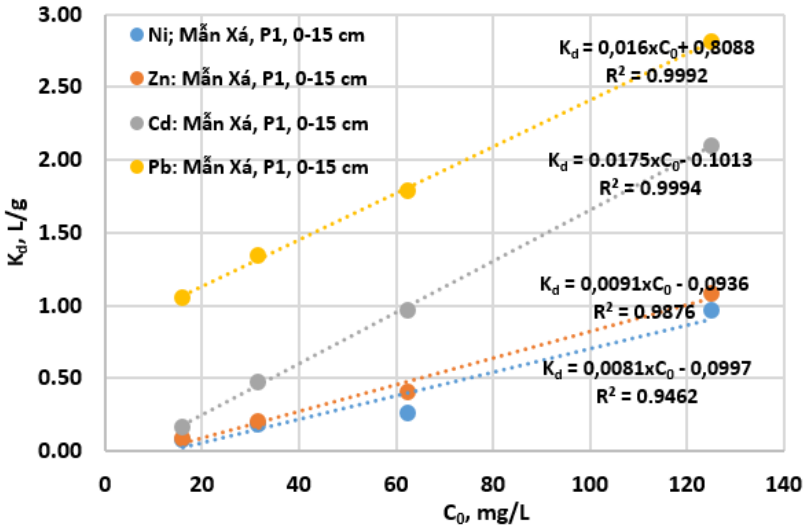
3.3. Độ tuyến tính hấp phụ các ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên bề mặt các hạt đất vùng nghiên cứu

Hình 7 trình bày sự phụ thuộc giữa giá trị K_d và C_0 của bốn ion nghiên cứu minh chứng cho quá trình hấp phụ của chúng trên đất là tuyến tính. Đây là cơ sở tính R áp dụng công thức (3).

3.4. Xác định hệ số trễ của các ion Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trong đới không bão hòa nước

Đất Mẫn Xá, lớp đất bề mặt (0÷15 cm) có: $\rho_{B,1}$= 1,6 g/cm^3; θ_1 = 0,37; Lớp đất từ 15 đến 20 cm có $\rho_{B,2}$ = 1,8 g/cm^3; θ_2 = 0,28; K_d trung bình của Ni^{2+} đối với lớp đất mặt với nồng độ C_0 là 15, 30, 45 và 60 mg/L là 1,257 (cm^3/g) và đối với lớp đất 15-30 cm là 0,403. Giá trị hệ số trễ R trung bình đối với Ni^{2+} trong đất Mẫn Xá ở lớp đất mặt sẽ là R_1 = 1+ (1,6x1,257)/0,37= 6,44 (công thức (3)). Hệ số trễ trung bình của Ni^{2+} trong đất Mẫn Xá lớp đất 15÷20 cm sẽ là: R_2 = 1+(1,8x0,403)/0,28 = 3,59. Bảng 3 trình bày kết quả xác định giá trị R của Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trong đất Mẫn Xá và Châu Khê ở các lớp đất 0÷15 và 15÷20 cm.

Kết quả trình bày trong Bảng 3 cho thấy giá trị hệ số trễ của các ion *Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+}* trong đất đới không bão hòa nước ở thí nghiệm cân bằng hấp phụ có khoảng dao động khá lớn, từ 1,44 đến 16,27 tùy thuộc vào loại đất và bản chất của các ion kim loại. Ion *Pb^{2+}*có hệ số trễ cao nhất trong đất Mẫn Xá, từ 12,30 đến 16,27, nhưng với đất Châu Khê hệ số trễ của Pb^{2+} cũng chỉ trong khoảng giá trị hệ số trễ của các ion nickel, kẽm và cadimi là 3-4 (Bảng 3).



Hình 7. Hấp phụ tuyến tính của các ion Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên các hạt đất vùng Mẫn Xá thể hiện qua sự phụ thuộc tuyến tính giữa giá trị K_d và nồng độ ban đầu C_0 của các ion trong dung dịch. Hệ số tương quan giữa K_d và C_0 đều cao hơn 0,94 (Almalike và nnk. 2020) nghiên cứu quá trình hấp phụ Cd và Pb trên một số loại đất ở Iraq cũng nhận thấy mối quan hệ giữa hệ số phân bố của hai ion kim loại giữa pha nước và đất là tuyến tính. Cơ chế hấp phụ tuyến tính được một số tác giả, ví dụ như Jothi và nnk. (2013) giải thích là do Cd và Pb có động năng chuyển khối mạnh từ pha nước vào đất. Cùng với kết quả trình bày trên Hình 7, các kết quả trình bày trên các Hình 3÷6 và Bảng 1÷2 cho thấy hệ số góc β của mô hình hấp phụ Freundlich rất gần 1 (Bảng 1÷2), đây là bằng chứng minh chứng đẳng nhiệt hấp phụ Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trên đất nghiên cứu (biểu thức (8, 9)) trong trường hợp này là tuyến tính. Với các kết quả như đã trình bầy, hệ số trễ R đã được tính theo công thức (3).

Bảng 3. Giá trị hệ số trễ của Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} và Pb^{2+} trong đất Mẫn Xá và Châu Khê ở hai lớp đất 0÷15 và 15÷20 cm.

Ion kim loại	Địa danh lấy mẫu đất	Lớp đất, cm	$\rho_{B,1}$, g/cm^3	$\rho_{B,2}$, g/cm^3	θ_1	θ_2	K_d (tb), cm^3/g	R
Ni^{2+}	Mẫn Xá	0÷15	1,6		0,37		1,257	6,44
	Mẫn Xá	15÷20		1,8		0,28	0,403	3,59
	Châu Khê	0÷15	1,5		0,37		0,108	1,44
	Châu Khê	15÷20		1,6		0,35	0,102	1,47
Zn^{2+}	Mẫn Xá	0÷15	1,6		0,37		0,464	3,00
	Mẫn Xá	15÷20		1,8		0,28	0,343	3,21
	Châu Khê	0÷15	1,5		0,37		0,312	2,30
	Châu Khê	15÷20		1,6		0,35	0,310	2,35
Cd^{2+}	Mẫn Xá	0÷15	1,6		0,37		0,440	2,90
	Mẫn Xá	15÷20		1,8		0,28	0,568	4,65
	Châu Khê	0÷15	1,5		0,37		0,618	3,51
	Châu Khê	15÷20		1,6		0,35	0,373	2,71
Pb^{2+}	Mẫn Xá	0÷15	1,6		0,37		2,612	12,30
	Mẫn Xá	15÷20		1,8		0,28	2,375	16,27
	Châu Khê	0÷15	1,5		0,37		0,709	3,87
	Châu Khê	15÷20		1,6		0,35	0,729	4,33

Như đã trình bày trong mục 3.2, Pb^{2+} hấp phụ theo hai cơ chế là cơ chế vật lý và cơ chế trao đổi ion, do vậy có thể thấy thành phần khoáng vật, ví dụ goethite (FeOOH), có vai trò quan trọng đối với hấp phụ Pb^{2+}. Có thể trong đất Châu Khê thành phần goethite thấp hơn so với trong đất Mẫn Xá nên hệ số trễ của Pb^{2+} trong đất Mẫn Xá cao hơn hệ số R của đất Châu Khê. Kết quả của nghiên cứu này cho thấy ion chì phát tán chậm vào môi trường nước từ nguồn ô nhiễm điểm nếu thành tạo địa chất có thành phần khoáng vật goethite cao. Các ion nickel, kẽm và cadmi có tốc độ phát tán từ nguồn điểm nhanh hơn so với ion chì, tuy nhiên hệ số trễ cũng khá cao (Bảng 3) nên kiến trúc các bồn chứa thải cần có lớp bảo vệ có hệ số thấm thấp.

4. Kết luận

Hệ số trễ của 4 ion kim loại nặng *Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}và Pb^{2+}* trong lớp đất đới không bão hòa nước đã được xác định bằng phương pháp hấp phụ cân bằng đối với loại đất sét lấy từ hai khu vực Mẫn Xá, huyện Yên Phong và Châu Khê, thành phố Từ Sơn, tỉnh Bắc Ninh. Điểm mới của nghiên cứu này so với các nghiên cứu tương tự là dung dịch nước thấm không phải là nước cất mà là dung dịch $CaCl_2$0,1M, được cho là tương đương dung dịch nước trong đất. Điều này cho phép cố định được lực ion của nước thấm, tức là yếu tố môi trường hấp phụ của các ion KLN được kiểm soát.

Các kết quả cho thấy quá trình làm trễ các ion kim loại nặng do hấp phụ trên bề mặt hạt đất ít phụ thuộc vào hàm lượng hữu cơ trong đất. Đối với Pb^{2+}, hệ số trễ trong đất Mẫn Xá có hệ số trễ R cao hơn (R >10) so với hệ số R của ba ion còn lại (R <6) . Có thể thành phần khoáng vật, ví dụ như goethite trong đất với các gốc H^+ có năng lực trao đổi ion đã tham gia trao đổi với ion Pb^{2+} làm tăng hệ số trễ. Các ion kim loại Ni^{2+}, Zn^{2+}và Cd^{2+} không có năng lực trao đổi ion với các gốc H^+ trong thành phần goethite và chỉ tham gia vào quá trình hấp phụ vật lý nên chúng di chuyển nhanh hơn theo dòng nước ngấm.

Vấn đề còn tồn tại trong nghiên cứu này là chưa làm sáng tỏ được nguyên nhân hệ số trễ của ion Pb^{2+} trong đất lại cao hơn so với giá trị hệ số R của các ion Ni^{2+}, Zn^{2+} và Cd^{2+}. Do vậy, trong tương lai cần có nghiên cứu sâu hơn về cơ chế hấp phụ của ion chì trên các loại đất có thành phần khoáng chất khác nhau, đặc biệt là khoáng goethite.

Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ kinh phí của đề tài khoa học cấp Nhà nước mã số ĐTĐLCN.86/21 do PGS.TS. Nguyễn Văn Lâm làm chủ nhiệm, tập thể tác giả xin chân thành cám ơn.

Đóng góp của các tác giả

Đặng Đức Nhận, Nguyễn Văn Lâm - phương pháp luận nghiên cứu, kiểm tra, đánh giá kết quả thí nghiệm, viết bản thảo; Đào Đức Bằng, Trần Vũ Long, Dương Thị Thanh Thủy, Kiều Thị Vân Anh -

khảo sát thực địa, lấy mẫu; Mai Đình Kiên, Vũ Thị Hiên, Nguyễn Văn Khánh - gia công mẫu, thí nghiệm, phân tích mẫu nước. Tập thể tác giả cùng nhau phân tích dữ liệu thu được và đánh giá các kết quả nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

Allison, J. D., & Allison, T. L. (2005). Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. *US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development*.

Almalike, L. B., AL-Asadi, A. A., Abdullah, A. S. (2020). Adsorption of lead and cadmium ions onto soils: Isotherm models, and thermodynamic studies. *J Sci* 33(4):702-717. doi: 10.35378/ gujs. 650923.

ASTM - D4646-16. (2016). Standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments, *ASTM International, West Conshohocken*, PA, 2016, www.astm.org.

Batool, F., Akbar, J., Iqbal, S., Noreen, S., Abbas Bukhari, S. N. (2018). Study of isothermal, kinetic, and thermodynamic parameters for adsorption of cadmium: An overview of linear and nonlinear approach and error analysis. *Bioinorg Chem Appl* 2018: 3463724. doi: 10.1155/2018/3463724.

Chabi, D. S., Tiejun, W., Mikouendanandi, M. R., Brice, E., Yibin, D., Yutao, Z. (2022). A review of the distribution coefficient (Kd) of some selected heavy metals over the last decade (2012-2021). *J Geosci and Environ Prot 10*: 199-242. www.scirp.org/journal/ gep.

Das, S., Sultana, K. W., Ndhlala, A. R., Mondal, M., and Chandra, I. (2023). Heavy metal pollution in the environment and its impact on health: Exploring green technology for remediation. *Environ Health Insights* 17: 1178630 2231 201259. Doi:10.1177/117863022312 01259.

EPA (1999). Understanding variation in partition coefficient, Kd values (Vol. I).

EPA (2004). Understanding variation in partition coefficient, Kd values (Vol. III).

Giang, A. (2022). Làng tái chế, cơ sở tái chế gây ô nhiễm môi trường: Để lại nhiều hệ lụy. Tạp Chí Điện tử: Môi trường và Cuộc sống (https://moitruong.net.vn/lang-tai-che-co-so-tai-che-gay-o-nhiem-moi-truong-bai-2-de-lai-nhieu-he-luy-45851.html. Truy cập ngày 2/6/2024.

Gomes, P. C., Fontes, M. P. F., Da Silva, A. G., De Mendonça, E., Netto, A. R. (2001). Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci Soc Am J* 65(4) :1115-21. doi.org/10.2136/sssaj2001. 65411 15x.

Gupta, V. K., Gupta, M., Sharma, S. (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water Research* 35(5):1125-1134. doi: 10.1016/s00 43-1354(00)00389-4.

Hoàng, N. H. (2018). Ô nhiễm kim loại nặng từ bãi chôn lấp rác thải đến môi trường đất: Bãi chôn lấp Kiêu Kỵ, Gia Lâm, Hà Nội. *T/c Khoa học ĐHQG Hà Nội: Các khoa học Trái đất và Môi trường* 34(2): 86-94. Doi: 10.25073/2588-1094/vnuees.4249.

Jothi, R. S., Hidayathulla, K. T., Pugazhlenthi, M., Thirumurugan, V. (2013). Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from industrial waste water using Calotropis Procera roots. *Intl J Eng Sci Invent* 2(4): 01-06.

Kumar, A., Rout, S., Pulhani, V., & Kumar, A. V. (2019). A review on distribution coefficient (Kd) of some selected radionuclides in soil/sediment over the last three decades. *J Radioanal and Nucl Chem* 323. 13-26. doi.org /10. 1007/s10967-019-06930-x.

Nguyen, T. H. M., Dieke, P., Pham, T. K. T., Soren J., Pham, H. V., and Flemming, L. (2014). Adsorption and desorption of arsenic to aquifer sediment on the Red River floodplain at Nam Du, Vietnam. *Geochim Cosmochim Acta* 142: 587-600 doi:10.1016/j.gca.2014.07.014.

Núñez, J. E. V., Pineda, A. S., Ballesteros, N., Pérez, J. A. V. and Zachrisson, I. A. R. (2022). Isotherms of adsorption of heavy metals in soils and sediments of the La Villa River basin-Panamá. *Intl J of Plant & Soil Sci*. 34(3): 60-74.

Osae, R., Nukpezah, D., Darko, D. A., Koranteng, S. S., Mensah, A. (2023). Accumulation of heavy

metals and human health risk assessment of vegetable consumption from a farm within the Korle lagoon catchment. *Heliyon* 9: e16005. doi: 10.1016/j.heliyon.2023. 316005.

Papini, M. P., Bianchi, A., Majone, M., and Beccari, M. (2002). Equilibrium modeling of lead adsorption onto a "Red Soil" as a function of the liquid-phase composition. *Ind Eng Chem Res* 41(8): 1946-1954. doi: 10.1021/ ie010594u.

Piwowarska, D., Kiedrzyńska, E., and Jaszczyszyn, K. (2024). A global perspective on the nature and fate of heavy metals polluting water ecosystems, and their impact and remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1-23. doi: 10.1080/10643389. 2024.2317112.

QCVN 03-MT: 2015/BTNMT. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về giới hạn cho phép của một số kim loại nặng trong đất. Bộ TNMT, 2015.

Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Gningue-Sall, D., Aaron, S. E., Aaron, J. J. (2020). Toxic heavy metals: Impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environ Sci Pollut Res* 27: 29927-29942. doi: 10.1007/s11356-020-09354-3.

Sharma, A., Katnoria, J. K., Kaur, M., Nagpa, A. K. (2022). Heavy metal pollution: A Global pollutant of rising concern. doi: 10.4018/978-1-4666-9734-8.ch001.

Swenson, H., and Studie, N. P. (2019). Langmuir's theory of adsorption: A centennial Review. Langmuir 35(16):5409-5426. doi: 10.1021/ acs.langmuir.9b00154.

Tao, C., Tianxing, D., Yan, M. (2021). Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. J Molecular Liquids 322: 11498. doi.org/10. 1016/ j.molliq.2020.114980.

TCVN 11399:2016. Tiêu chuẩn kỹ thuật quốc gia: Chất lượng đất-Phương pháp xác định khối lượng và độ xốp. Bộ KH&CN, 2016.

TCVN 5301:1995. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia: Chất lượng đất-Hồ sơ đất. Bộ TNMT, 1995

TCVN 6860:2001. Tiêu chuẩn kỹ thuật quốc gia: Chất lượng đất-Phương pháp xác định khối lượng theo thể tích nguyên khối khô. Bộ KH&CN, 2001.

Uygur, V., Karaduman, M. A., Kececi, M., Sukusu, E., Mujdeci, M. (2017). Competitive adsorption of heavy metals in different soils. *Fresenius Environ Bull,* 26(10): 6205-6211.

Van, G. A., Bostick, B. C., Pham, T. K. T., Vi, M. L., Nguyen, N. M., Phu, D. M., Pham, H. V., Radloff, K., Aziz, Z., Mey, J. L., Stahl, M. O., Harvey, C. F., Oates, P., Weinman, B., Stengel, C., Felix, F. F., Kipfer, R., and Berg, M. (2013). *Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer Nature* 501: 204-208. doi: 10.1038/nature 12444.

Van, G. M. T. (1981). Non-equilibrium solute transport parameters from miscible displacement experiments. *Research report No.119. US DoA. Sci & Edu Admin.* US Salinity Lab, Riverside, California.

Van, G. M. T., and Wierenga, P. J. (2003). Solute Dispersion Coefficients and Retardation Factors. http://www.researchgate.net/ publication/313045737.

Zhan, X. M., Xuan, Z. (2003). Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Res*. 37: 3905-3912. doi:10.1016/S0043-1354(03)00312-9.