KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU BƯỚC ĐẦU VỀ KHẢ NĂNG SỬ DỤNG BAZAN PHONG HÓA Ở CÁC ĐẢO LÝ SƠN VÀ CỒN CỎ VÀO VIỆC SẢN XUẤT VẬT LIỆU HẤP PHỤ KIM LOẠI NẶNG TRONG XỬ LÝ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG NƯỚC

NGUYỄN TRUNG MINH, DOÃN ĐÌNH HÙNG

Viện Địa chất, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Chùa Láng, Hà Nội.

Tóm tắt: *Trong bài báo này, các tác giả trình bày một số kết quả nghiên cứu về địa hóa môi trường và khả năng sử dụng bazan phong hóa ở các đảo Cồn Cỏ và Lý Sơn phục vụ cho phát triển bền vững vùng biển và hải đảo Việt Nam. Các đảo này chính là các chóp núi lửa trẻ Kainozoi. Khả năng trao đổi cation của bazan phong hóa ở hai đảo Lý Sơn và Cồn Cỏ cao hơn nhiều so với các bazan phong hóa khác, làm cho ta có thể suy đoán đến khả năng hấp phụ kim loại nặng của bazan phong hóa ở các đảo này, có khả năng dùng làm nguyên liệu chế tạo vật liệu dùng trong việc xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải, phục vụ cho một nhu cầu cấp thiết hiện nay.*

GIỚI THIỆU CHUNG

Trong chiến lược phát triển kinh tế biển, các đảo giữ vai trò quan trọng trong vị thế quân sự, chính trị, du lịch và phát triển kinh tế - xã hội. Nghiên cứu chi tiết và đầy đủ các thông số về địa hóa môi trường các đảo phục vụ cho phát triển bền vững vùng biển và hải đảo Việt Nam là rất cần thiết và cấp bách hiện nay.

Hiện nay, nhiễm bẩn nguồn nước trở thành vấn đề hàng đầu, và nước thải là một đối tượng được quan tâm hết sức bởi tính chất phức tạp và khó xử lý triệt để của nó. Nguồn nước sạch bị nhiễm bẩn chủ yếu là do nước thải không được xử lý, xả vào môi trường nước một cách bừa bãi. Trong các loại ô nhiễm nguồn nước, thì ô nhiễm nước bởi kim loại nặng có tác động rất tiêu cực tới môi trường sống của sinh vật và con người. Nước mặt bị ô nhiễm sẽ lan truyền các chất ô nhiễm vào đất, vào nước dưới đất và các thành phần môi trường liên quan khác.

Việc đưa ra các biện pháp xử lý kim loại nặng trong nước thải sao cho có hiệu quả, hạn chế chi phí đồng thời thân thiện với môi trường là xu hướng cấp thiết trên thế giới hiện nay. Phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp hóa lý dùng trong việc xử lý nước, đã được áp dụng ở nhiều nơi. Những năm gần đây, có nhiều nghiên cứu tập trung vào các vật liệu giá rẻ và có nguồn gốc tự nhiên ứng dụng vào việc xử lý nước thải, như đá granit, than bùn, kaolin, đất sét, carbon hữu cơ, ... Ở nước ta, trong lĩnh vực này bazan nguyên khai và vật liệu chế tạo từ bazan phong hóa Phước Long cho kết quả hấp phụ kim loại nặng và arsen tốt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn bazan phong hóa đảo Lý Sơn và Cồn Cỏ là loại vật liệu dễ khai thác, có nguồn gốc tự nhiên để nghiên cứu khả năng hấp phụ ion kim loại nặng và arsen, nhằm mục đích xử lý nước thải phục vụ cho phát triển bền vững vùng biển và hải đảo ở nước ta.

Bazan đảo Cồn Cỏ (BCC): Ở Quảng Trị, bazan tập trung chủ yếu ở các vùng Vĩnh Linh và Khe Sanh. Kết quả phân tích tuổi đồng vị cho các giá trị 7,8 và 3,3 Tr.n. tương ứng với Miocen - Pliocen sớm. Đảo Cồn Cỏ thực chất là một chóp núi lửa có đường kính ~1 km và nhô cao ~150 m

trên mực nước biển. Thành phần đá ở đây chủ yếu là bazan kiềm thấp Mg. Bazan Cồn Cỏ có tuổi Pleistocen giữa (Q_I^2) - 0,44 Tr.n. (Tung-Yi Lee *và nnk.*, 1996) [4, 5].

Vị trí lấy mẫu ở lớp phong hoá: x: 17˚9'5" B; y: 107˚20'29" Đ. Lớp bazan phong hóa dày từ 1 đến 3 m là lớp phong hóa màu hồng đến đỏ trên đá bazan Cồn Cỏ. Sản phẩm phong hoá chủ yếu là đất đỏ, thành phần khoáng vật gồm goethit, magnetit, montmorillonit, illit, kaolinit, chlorit, thạch anh, felspat (xem Bảng 2); thành phần hoá học gồm chủ yếu Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2 (chiếm tới 83%) (xem Bảng 1).

Bazan đảo Lý Sơn (BLS): Bazan Lý Sơn hay còn gọi là Cù Lao Ré nằm trong nhóm các lớp phủ bazan hẹp nằm rải rác dọc bờ biển ở vùng mũi Ba Làng An và Cù Lao Ré.

Bazan Lý Sơn phân bố ở phía tây của Cù Lao Ré, gồm 3 chóp núi lửa chính có đường kính hàng trăm mét và độ cao tương ứng là 20, 74 và 130 m. Tuổi tuyệt đối của bazan nhóm Quảng Ngãi - Cù Lao Ré có giá trị từ 16,8 đến 1,8 Tr.n [4, 5].

Vị trí lấy mẫu bazan phong hóa: x: 15˚23'11" B; y: 109˚8'3" Đ. Lớp bazan phong hóa dày từ 1 đến 3 m, là lớp phong hóa màu hồng đến đỏ trên đá bazan Lý Sơn. Sản phẩm phong hoá chủ yếu là đất đỏ, thành phần khoáng vật gồm goethit, magnetit, montmorillonit, illit, kaolinit, chlorit, thạch anh, felspat (xem Bảng 2); thành phần hoá học gồm chủ yếu Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2 (chiếm tới 78,68%) (xem Bảng 1).

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thành phần hoá học

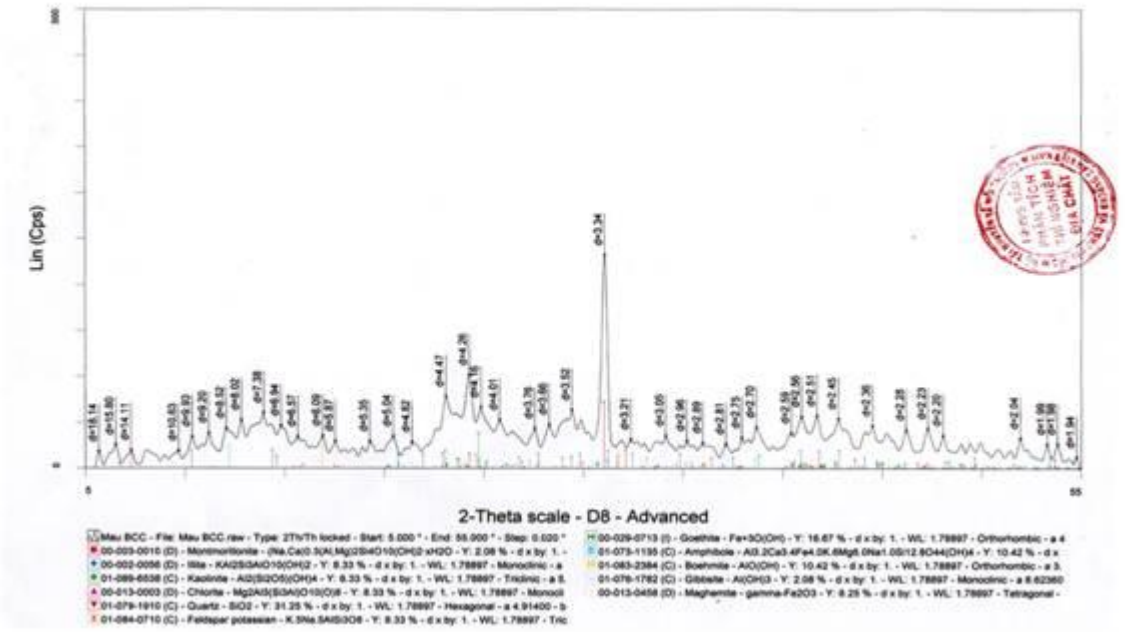
Bảng 1. **Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu bazan phong hóa đảo Cồn Cỏ (BCC) và Lý Sơn (BLS) bằng phương pháp XRF (tại Viện Địa chất).**

Chỉ tiêu	Hàm lượng		Chỉ tiêu	Hàm lượng	
	BCC (%)	BLS (%)		BCC (%)	BLS (%)
Al_2O_3	20,01	20,58	P_2O_5	0,124	0,198
Fe_2O_3	17,96	20,77	Cr_2O_3	0,0633	0,0618
SiO_2	42,12	34,29	CuO	0,013	0,016
CaO	0,134	0,331	ZnO	0,0192	0,0237
MgO	0,37	0,405	ZrO_2	0,0413	0,0322
TiO_2	2,937	3,041	SO_3	0,0877	0,0493
MnO	0,106	0,219	NiO	0,0498	-
K_2O	0,814	0,198	MKN	14,88	19,6
Na_2O	0,055	0,06	Tổng	99,784	99,875

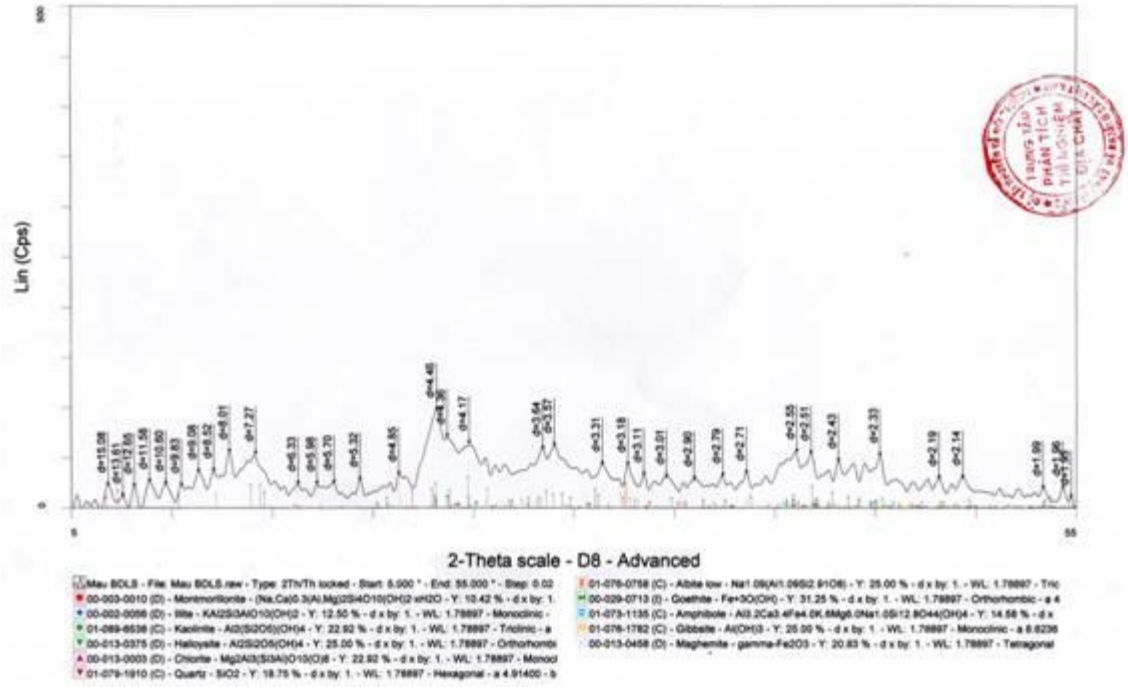
Ghi chú: MKN: Mất khi nung

2. Thành phần khoáng vật

Thành phần (hoá học) chính của bazan phong hóa ở các đảo Cồn Cỏ và Lý Sơn chủ yếu là Al_2O_3, Fe_2O_3 và SiO_2, theo tổng khối lượng chiếm tới gần 40%, trong đó Al_2O_3 và Fe_2O_3 là thành phần chính của các khoáng vật hematit, goethit, illit và kaolinit. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích roengen (XRD) (Hình 1, Bảng 2): các khoáng vật goethit, montmorillonit và kaolinit chiếm tới 46-64%. Đây là các khoáng vật có ích cho quá trình trao đổi, hấp phụ kim loại nặng và arsen.



(a)- Mẫu BCC



(b)- Mẫu BLS

Hình 1. *Giản đồ phân tích roengen (XRD - tại Trung tâm Phân tích thí nghiệm Địa chất); mẫu bazan phong hóa đảo (a) Cồn Cỏ, (b) Lý Sơn*.

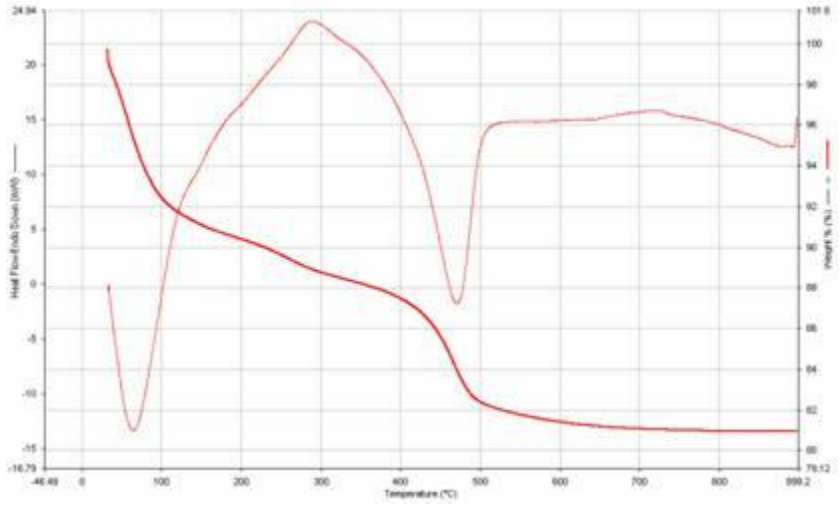
Bảng 2. **Kết quả phân tích roengen (XRD) tại Trung tâm Phân tích thí nghiệm Địa chất**

	Thành phần khoáng vật và khoảng hàm lượng (~%)

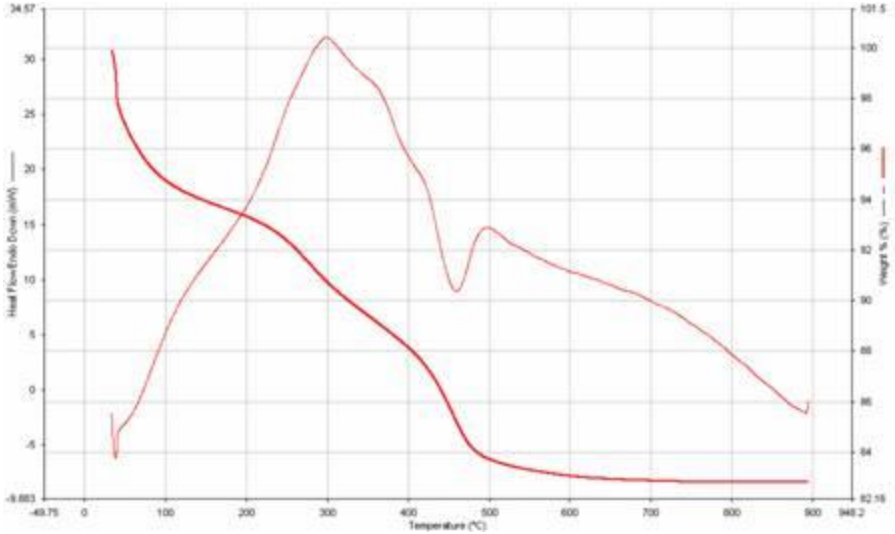
Ký hiệu mẫu	Goethit	Mag-netit	Mont-moril-lonit	Illit	Kaoli-nit	Chlorit	Thạch anh	Felspat	Khoáng vật khác
BCC	16-18	4-6	6-8	14-16	20-22	5-7	12-14	4-6	Pyrophyllit, amphibol, boemit vô định hình
BLS	14-16	5-7	6-8	11-13	21-23	4-6	ít	4-6	Amphibol, boemit vô định hình, gibbsit

3. Kết quả phân tích nhiệt TGA

Phân tích tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm, Viện Hóa Công nghiệp VN, cho kết quả các mẫu bazan Cồn Cỏ và Lý Sơn như sau:



Hình 2. *Giản đồ phân tích nhiệt TGA mẫu bazan Cồn Cỏ*



Hình 3. *Giản đồ phân tích phân tích nhiệt TGA mẫu bazan Lý Sơn*

Bảng 3. **Kết quả xác định mất khối lượng theo nhiệt độ của các mẫu bazan Cồn Cỏ và Lý Sơn**

Tên mẫu	Nhiệt độ (°C)	Mất khối lượng Δm(%)
BCC	65,6°C	-10,71%
	471,9°C	-7,38%
BLS	37,5°C	-6,00%
	456,3°C	-10,52%

Như vậy, cả 2 mẫu bazan phong hóa Cồn Cỏ và Lý Sơn đều có 2 vị trí mất khối lượng ở nhiệt độ gần nhau: trên giản đồ có một đỉnh ở nhiệt độ thấp dưới 100°C, bắt đầu từ trên 37,5°C tới 65,7°C (tương ứng với quá trình mất nước của goethit và khoáng vật sét có trong mẫu) trong bazan phong hóa - đây là giai đoạn mất nước trên bề mặt vật liệu (coi như độ ẩm của mẫu). Giai đoạn mất nước thứ 2 ở nhiệt độ 450-470°C - mất nước cấu trúc của các khoáng vật có mặt trong mẫu như geothit, kaolinit, v.v. trong đá bazan phong hóa (mất nước hydrat), tương ứng với sự chuyển hóa cấu trúc. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu thành phần khoáng vật.

4. Xác định điểm điện tích không (pH_{PZC}) của đá bazan bằng dung dịch muối NaCl

Với các nguyên liệu khoáng dùng làm chất hấp phụ ion kim loại nặng, ngoài các thông số cần xác định như: dung lượng hấp phụ, năng lượng hoạt hoá, thời gian bán phản ứng, bậc phản ứng, ... còn cần xác định một thông số thực nghiệm quan trọng là điểm điện tích không PZC (đôi khi còn được gọi là điểm đẳng điện pI: isoelectric point).

Trong khoa học về bề mặt, PZC là một cơ sở quan trọng, xác định được bề mặt của khoáng vật có điện tích dương ở giá trị pH nhỏ hơn pH_{PZC} thì bề mặt đó có thể hấp phụ anion. Mặt khác, bề mặt khoáng vật có điện tích âm ở giá trị pH lớn hơn pH_{PZC} thì bề mặt có thể hấp phụ cation (có thể xem chi tiết về pH_{PZC} ở tài liệu đã công bố trước đây [2, 4]).

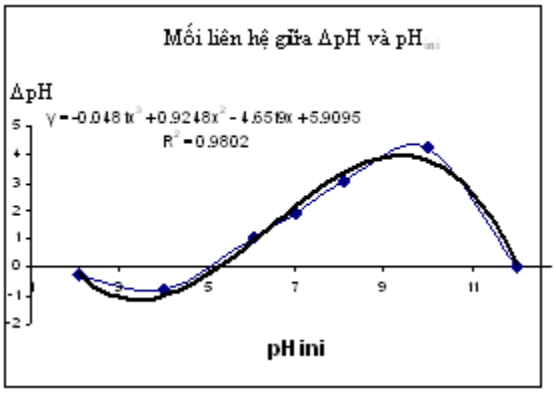
Một vật liệu là tập hợp của các khoáng vật khác nhau, vì vậy điểm PZC của vật liệu đó là kết quả đo tổng hợp của cả hỗn hợp đó. Kết quả này chỉ có thể biết được bằng phương pháp đo thực nghiệm.

Tiến hành thí nghiệm: Dung dịch NaCl - 0,1 M và NaCl - 0,01 M:

- Nhiệt độ dung dịch: 25°C ± 0,5°C.
- Mẫu: bazan cỡ hạt 0,16-0,2 mm.
- Lắc trong máy lắc ổ nhiệt: 48 giờ.
- Để lắng, lọc sạch huyền phù bằng giấy lọc cellulos acetat cỡ 0,45 μm và máy hút chân không.
- Đo các giá trị pH: pH_i - ban đầu, và pH_f - sau thí nghiệm.

Sau đó vẽ đồ thị về sự phụ thuộc ΔpH vào pHi (chi tiết phương pháp có thể xem [2].

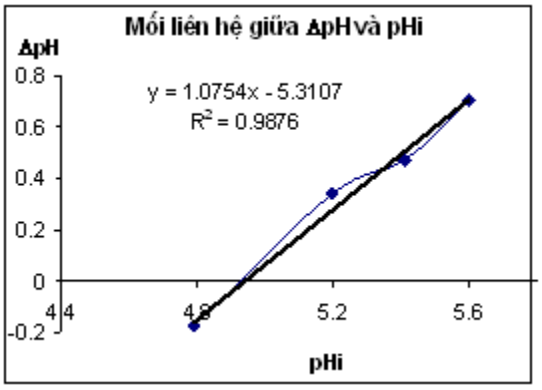
a. Bazan (phong hoá) Đảo Cồn Cỏ



Hình 4. *Đồ thị xác định sơ bộ điểm điện tích không của bazan phong hóa đảo Cồn Cỏ bằng dung dịch muối NaCl 0,1 M.*

Hệ số tương quan $R^2 = 0,9802$ đối với đường cong ở Hình 4 (nét mờ) xấp xỉ 1, chứng tỏ đường thực nghiệm ở cả 2 đồ thị phù hợp tương đối tốt với đường lý thuyết (nét đậm). Từ đây, ta tính được vị trí cắt trục hoành ở khoảng 4,6-5,2.

Để có kết quả chính xác hơn, chúng tôi đã tiếp tục tiến hành xác định chính xác điểm điện tích không bằng cách chia nhỏ khoảng cách pHi từ 4,6 đến 5,2. Tương tự như thí nghiệm trên ta có đồ thị kết quả sau:

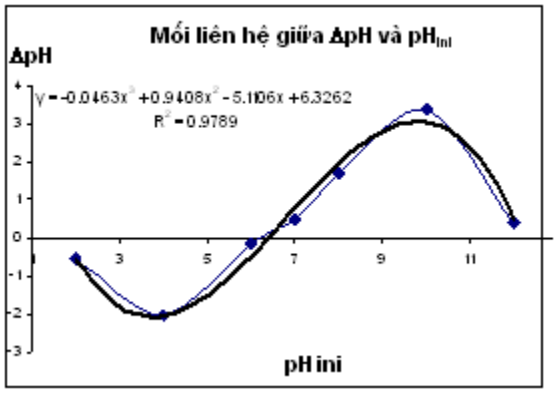


Hình 5. *Đồ thị xác định chính xác điểm điện tích không của bazan phong hóa đảo Cồn Cỏ bằng dung dịch muối NaCl 0,1 M.*

Trong dải pH nhỏ từ 4,6 đến 5,6 ta thấy rõ đồ thị của ΔpH phụ thuộc tuyến tính với pH ban đầu với hệ số tương quan $R^2 = 0,9876$ rất gần với 1. Suy ra, pH cắt tại vị trí 4,94 hoàn toàn nằm trong khoảng xác định sơ bộ trên.

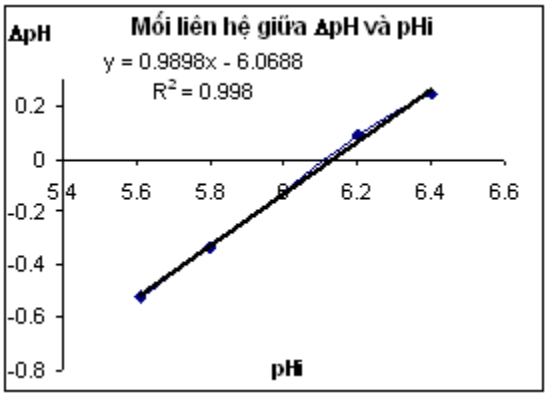
Như vậy pH_{PZC} của bazan phong hóa Cồn cỏ là 4,94 ± 0,04.

b. Bazan (phong hoá) đảo Lý Sơn:



Hình 6. *Đồ thị xác định sơ bộ điểm điện tích không của bazan phong hóa đảo Lý Sơn bằng dung dịch muối NaCl 0,1 M.*

Nếu xét đường cong ở Hình 6 là đường bậc ba thì ta đều thu được hệ số tương quan R^2 tương đối lớn là $R^2 = 0,9789$. Vì vậy, có thể chấp nhận ΔpH phụ thuộc tuyến tính với pHi trong khoảng pHi từ 5,6 đến 6,4. Chúng tôi đã tiếp tục tiến hành xác định chính xác điểm điện tích không bằng cách chia nhỏ khoảng pH: 5,6-6,4. Tương tự như thí nghiệm trên ta có đồ thị kết quả sau:



Hình 7. *Đồ thị xác định chính xác điểm điện tích không của bazan phong hóa đảo Lý Sơn bằng dung dịch muối NaCl 0,1 M.*

Với đồ thị ứng với dung dịch NaCl 0,1 M khoảng pH: 5,6-6,4 đường biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH với pH_{ini} ban đầu là đường tuyến tính với $R^2 = 0,998$ và cắt trục hoành ở $pH_{PZC} = 6,13$. Như vậy, pH_{PZC} của bazan phong hóa Lý Sơn là $pH_{PZC} = 6,13 \pm 0,04$.

5. Khả năng trao đổi cation của bazan phong hóa ở các đảo Lý Sơn và Cồn Cỏ

Dung lượng cation trao đổi (CEC) là dung lượng hấp phụ cation của bazan phong hóa đảo Lý Sơn và Cồn Cỏ. Có nhiều phương pháp xác định CEC khác nhau của các tác giả. Hiện nay trên thế giới thường tiến hành đo CEC theo một trong những phương pháp sau: phương pháp acetat ammoni (pH = 7,0), phương pháp chlorur bary 0,5N-trietanolamin (pH = 8,0), phương pháp acetat natri (pH = 8,2), phương pháp acetat lithi (pH = 7,0). Mỗi phương pháp đều có những mặt ưu điểm và nhược điểm. Lựa chọn phương pháp cho phù hợp với từng loại đất là một việc cần thiết trong nghiên cứu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp acetat ammoni, do nó có những ưu điểm sau:

- Có độ đệm hai chiều cao, độ pH của dung dịch hầu như không thay đổi trong quá trình trao đổi cation và pha loãng;

- Ion bão hòa NH_4^+ là ion biểu kiến, được xác định dễ dàng và chính xác bằng phương pháp Kjendhal

Nguyên lý:

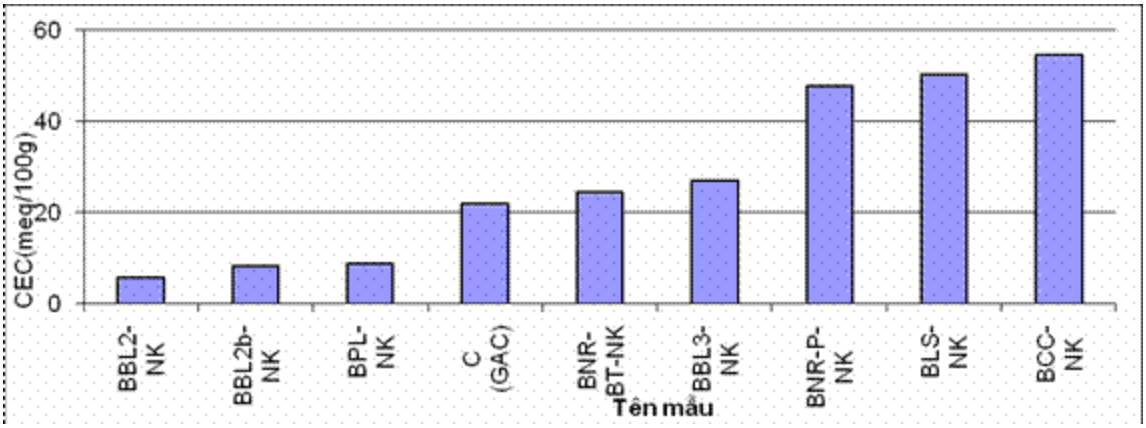
- Là phương pháp sử dụng acetat ammoni 1 M (pH = 7,0 đối với đất có pH_{H2O} <6,8 và pH = 8,2 đối với đất có pH_{H2O} >6,8) làm dung dịch bão hòa cation.

- NH_4^+ sẽ đẩy hết cation trong tầng hấp thu của đất và làm no toàn bộ khả năng hấp thu của đất.

- Định lượng N bằng phương pháp Kjendhal.

Bazan phong hóa nguyên khai đảo Cồn Cỏ (BCC-NK): có khả năng trao đổi cation rất lớn CEC = 54,47 meq/100 g, vì vậy rất thuận lợi cho việc chế tạo các vật liệu hấp phụ, xử lý kim loại nặng.

Bazan phong hóa nguyên khai đảo Lý Sơn (BLS-NK): có khả năng trao đổi cation rất lớn CEC = 50,18 meq/100 g.



Hình 8. *Đồ thị thể hiện khả năng trao đổi cation CEC của một số bazan phong hóa xác định bằng phương pháp acetat ammoni.*

KẾT LUẬN

1. Bazan phong hóa Cồn Cỏ có điểm điện tích không pH_{PZC} = 4,94, tương đối thấp, và bazan đảo Lý Sơn có điểm điện tích không pH_{PZC} = 6,13 là giá trị trung bình, thấp hơn hoặc gần bằng với pH của nước thải có chứa kim loại nặng; vì vậy, rất thuận lợi cho việc chế tạo các vật liệu hấp phụ, xử lý nước thải bị ô nhiễm kim loại nặng.

2. Khả năng trao đổi cation của bazan phong hóa cả hai đảo Lý Sơn và Cồn Cỏ cao hơn nhiều so với một số bazan phong hóa khác (Hình 8), điều này cho thấy khả năng hấp phụ kim loại nặng của các bazan phong hóa ở các đảo này sẽ lớn, hệ quả là có khả năng tốt để làm nguyên liệu chế tạo vật liệu trong việc xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải, phục vụ cho nhu cầu tại chỗ.

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại nặng của các bazan phong hóa của các đảo Cồn Cỏ và Lý Sơn đang tiếp tục được nghiên cứu và sẽ công bố trong các công trình tiếp theo.

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự tài trợ của Chương trình khoa học công nghệ trọng điểm cấp nhà nước.

VĂN LIỆU

1. LBR, 2006. Railsback's some fundamentals of mineralogy and geochemistry. *LBR 8150 point zero charge 05 9/2006.*

2. Nguyễn Trung Minh, Nguyễn Đức Chuy, Nguyễn Thu Hoà, Lê Quốc Khuê, Cù Sỹ Thắng, Nguyễn Thị Thu, Nguyễn Kim Thường, Nguyễn Trung Kiên, Đoàn Thị Thu Trà, Phạm Tích Xuân, Cù Hoài Nam, 2009. Kết quả bước đầu xác định điểm điện tích không của bazan Phước Long, Tây Nguyên bằng phương pháp đo pH. *TC Địa chất, A/313 : 47-55. Hà Nội*.

3. Nguyen Trung Minh, Cu Sy Thang, Nguyen Thi Thu, Nguyen Kim Thuong, Doan Thu Tra, Nguyen Trung Kien, Nguyen Duc Chuy, Murari Prasad, Seong-Taek Yun, 2010. Uptake capacity of Zn^{2+} by natural Vietnamese basalt and their application for waste-water treatment. *Advances in Geosciences (ADGEO)*.

4. Phạm Tích Xuân, Nguyễn Trọng Yêm, 1999. Đặc điểm hoạt động núi lửa Kainozoi muộn Việt Nam. *TC Các Khoa học về TĐ, 21/2 : 128-135. Hà Nội.*

5. Phạm Tích Xuân, Nguyễn Hoàng, 2002. Đặc điểm thành phần thạch học và nguyên tố chính trong bazan Kainozoi muộn tại Việt Nam. *TC Các Khoa học về TĐ, 24/1 : 33-42. Hà Nội.*