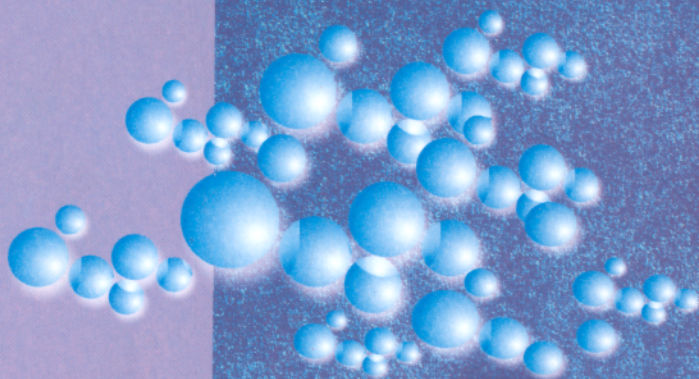


LÂM NGỌC THỤ
TRẦN THỊ HỒNG

HÓA HỌC NƯỚC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

LÂM NGỌC THỤ
TRẦN THỊ HỒNG

HOÁ HỌC NƯỚC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Trên hành tinh của chúng ta cũng như trên bất kỳ một thiên thể nào trong vũ trụ, ở đâu có nước mới có sự sống. Nước ngọt là yếu tố không thể thiếu trong sự phát triển kinh tế, xã hội của mọi quốc gia. Theo đà phát triển của nền văn minh nhân loại, nhu cầu nước ngọt cho sinh hoạt, sản xuất, công, nông nghiệp ngày càng tăng.

Điều cần nhấn mạnh là toàn bộ lượng nước cấp cho sinh hoạt, nông nghiệp, công nghiệp, dịch vụ... sau khi được sử dụng đều trở thành nước thải và bị ô nhiễm ở các mức độ khác nhau, cuối cùng đều được thải vào môi trường.

Ngoài ra, do mất rừng, suy giảm lớp thực vật che phủ mặt đất, lượng nước ngọt ngày càng dễ bị mất do bốc hơi và do hạ mức nước ngầm. Như vậy khối lượng nước ngọt có thể được sử dụng hiện nay chủ yếu từ sông hồ và một phần nước ngầm đã rất hạn chế lại còn bị cạn kiệt dần về khối lượng và suy giảm về chất lượng.

Những điều trình bày trên đây chứng tỏ nước là tài nguyên vô cùng quý giá đối với con người. Sự phát triển bền vững cuộc sống của nhân loại cần phải gắn liền với bảo vệ tài nguyên nước.

Hà Nội ngày 24 tháng 12 năm 2005

Các tác giả

Chương 1

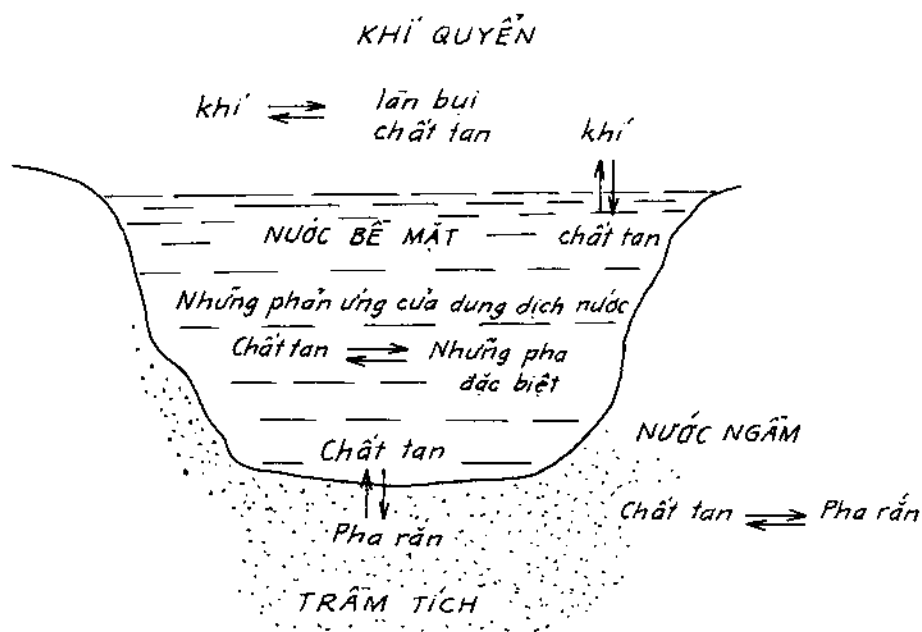
MỞ ĐẦU

1.1. LĨNH VỰC CỦA HOÁ NƯỚC

Hoá nước liên quan tới các phản ứng hoá học và các quá trình ảnh hưởng tới sự phân bố và sự tuần hoàn (chu kỳ) các chất hoá học trong nước tự nhiên. Mục tiêu của hoá nước là phát triển Cơ sở lý thuyết về tính chất hoá học của các hệ nước đại dương, nước cửa sông, cửa biển, nước sông, nước hồ, nước ngầm và nước đất, đồng thời mô tả các quá trình trong công nghệ nước. Hoá học nước được xây dựng chủ yếu trên Cơ sở hoá học nhưng nó cũng chịu ảnh hưởng của các khoa học khác, đặc biệt là địa chất học và sinh học.

Chủ đề của giáo trình này là sử dụng những định luật cơ bản của hoá lý để xác định những biến số thích hợp quyết định thành phần của những hệ nước tự nhiên. Hình như sinh viên hoá không hoàn toàn nhận thức được rằng, nắm chắc những định luật hoá lý không phải chỉ để ứng dụng trong phòng thí nghiệm hoá học mà còn để điều chỉnh hướng của những phản ứng xảy ra trong tự nhiên. Trong chu trình thủy học, nước liên tục tương tác với trái đất. Những biến đổi tích lũy về địa chất đạt được nhờ những quá trình về thời tiết, sụt lở đất, sự tạo thành đất và trầm tích. Những quá trình đó được hoàn thành trọn vẹn trong thiên nhiên trên quy mô lớn giống như sự nối tiếp của những động tác riêng biệt được thực hiện trong một phép phân tích hoá học. Những quá trình cơ sở như hoà tan và kết tủa, oxi hoá và khử, axit – bazơ hoá và tương tác tạo phức đều giống như trong tự nhiên và trong phòng thí nghiệm. Năm 1965 Sillen đã phát triển hệ khí quyển – đại dương của trái đất đến tầm vĩ mô, ở đó, trong các phép chuẩn các cặp axit – bazơ và oxi hoá khử các axit bay hơi từ bên trong trái đất được chuẩn bằng các bazơ của đá, còn các chất khử bay hơi được chuẩn bằng oxi sinh ra trong hệ khí sinh quyển.

Trong khi giáo trình này nghiên cứu một số đề mục tương tự như những đề mục trong hoá phân tích nó cũng cố gắng bàn luận về cấp độ không gian và thời gian của những phản ứng trong tự nhiên như là những khác biệt rất rõ ràng của chúng với những phản ứng trong phòng thí nghiệm. Ví dụ như trong hóa phân tích, những kết tủa (thường là những hợp chất mêtal bền và hoạt tính) được tạo thành từ những dung dịch quá bão hoà mạnh, kim loại trong khi đó trong hệ nước tự nhiên pha rắn thường được tạo thành ở điều kiện quá bão hoà nhẹ; thường tinh thể lớn lên và già đi và có thể tiếp tục trải qua một thời gian địa chất. Hiện tượng xen giữa các mặt đặc biệt quan trọng bởi vì qua quá trình hóa học thường xảy ra chỉ tại một pha và không tiếp tục.



Hình 1.1. Những môi trường nước tự nhiên được hoá nước quan tâm.

Hệ nước tự nhiên chứa bao gồm rất nhiều tập hợp vô cơ và thường được xen vào một pha khí cho pha nước; chúng hầu như thường xuyên sinh ra một phần của sinh quyển. Vì vậy môi trường nước tự nhiên khá phức tạp, ít gặp trong phòng thí nghiệm. Để lựa chọn những biến số thích hợp rất có lợi cho so sánh hệ lý tưởng với hệ đã được lý tưởng hoá.

MÔ HÌNH

Để giải quyết vấn đề phức tạp của hệ nước tự nhiên chúng ta sử dụng những mô hình được đơn giản hoá và có thể thực hiện được để minh họa những yếu tố cần được điều chỉnh chủ yếu phục vụ kiểm tra thành phần hoá học của

nước tự nhiên. Nói chung những mô hình này phải liên kết thành phần nước với thành phần khí quyển và trầm tích. Một mô hình không cần thiết phải hiện thực đến trọn vẹn để trở thành dùng được. Một mô hình có ích sẽ dẫn tới sự khái quát hoá có hiệu quả và khả năng hiểu sâu sắc bản chất của các quá trình hóa học nước và nâng cao khả năng mô tả và đánh giá hệ nước tự nhiên. Những mô hình là những sự đơn giản hoá của một thực tế phức tạp hơn nhiều. Trong sự đơn giản hoá chúng ta cố gắng hướng tới khái niệm hoá học. Theo câu nói bất hủ của Albert Einstein "mọi sự vật đều được làm đơn giản đến mức có thể nhưng không phải là đơn giản hóa một cách tầm thường".

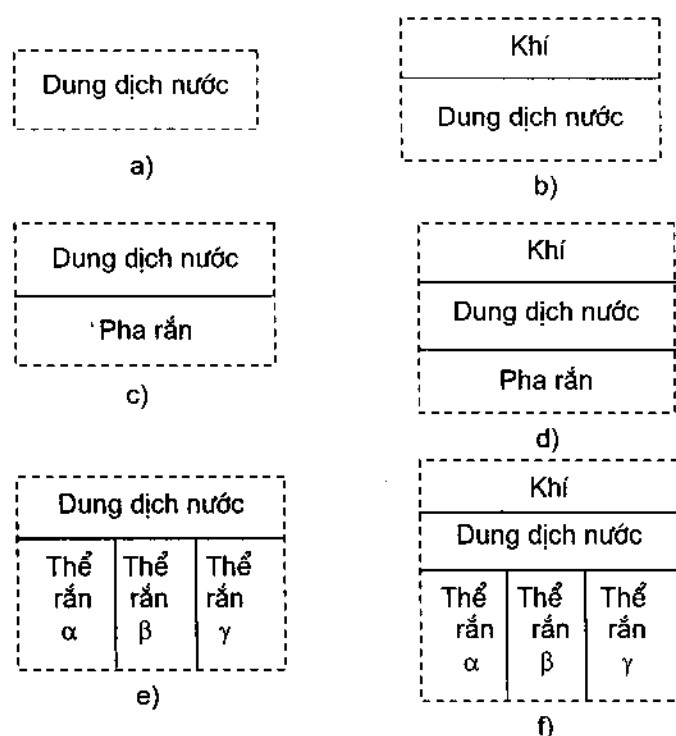
Đường như cân bằng hoá học giúp đỡ có hiệu quả nhất cho quan điểm mô hình, đầu tiên là làm dễ dàng cho sự nhận biết những biến số chìa khoá liên quan đến xác định mối quan hệ vô cơ - nước và mối quan hệ khí quyển - nước bằng cách thiết lập các đường giới hạn của môi trường nước. Năng lượng tự do (mol) (phân tử) Gibbs (hoá thế) mô tả trạng thái nhiệt động bên, đặc trưng cho hướng và mức độ quá trình đạt tới cân bằng.

Những mâu thuẫn giữa cân bằng tổng hợp đã được dự đoán và số liệu của hệ thực cho ta khả năng hiểu sâu sắc những trường hợp phản ứng hoá học quan trọng không đồng nhất trong đó những điều kiện không cân bằng chiếm ưu thế hoặc những dữ kiện phân tích của hệ không đủ chính xác hoặc đặc trưng. Mỗi mâu thuẫn đều kích thích sự nghiên cứu và hoàn thiện mô hình hiện hữu.

Bằng cách so sánh những hợp phần thật của nước biển (trầm tích + biển + không khí) với một mô hình trong đó những cấu tử liên quan (các chất vô cơ, các chất hơi) được cho phép đạt tới cân bằng thật, Sillen (1961) đã là mẫu mực cho việc ứng dụng những mô hình cân bằng để phác thảo những nét quan trọng nhất của những hợp phần hoá học của hệ đó. Sự phân tích của ông đã chỉ rõ rằng, trái với quan điểm truyền thống, pH của đại dương không phải được đệm chủ yếu bằng hệ cacbonat ; những kết quả của ông cho phép đề nghị rằng, những cân bằng dị thể của các silicat vô cơ bao gồm cả hệ đệm pH chủ yếu trong nước đại dương. Tiếp cận đó đã cung cấp một cơ sở định lượng hơn cho đề nghị của Forchhammer 100 năm trước đây rằng, lượng các nguyên tố trong nước biển không tỷ lệ thuận với lượng các nguyên tố mà nước sông đổ vào biển mà tỷ lệ ngược với sự dễ dàng tạo các hợp chất khó tan của các nguyên tố trong nước biển dưới những tác dụng hoá học chung của biển cả. Mặc dù nước nội địa đại diện cho những hệ tạm thời mau qua hơn so với biển, những mô hình cân bằng cũng có ích để lý giải những sự kiện quan sát được. Chúng ta có thể thu được một số giới hạn về những chiều hướng biến đổi thành phần hoá học cả trong những hệ động học cao và có thể phỏng đoán loại các chất tan và các pha rắn mà chúng ta mong đợi.

Những mô hình nhiệt động của nhiều loại hệ trong toàn bộ hệ nước tự nhiên được minh họa ở hình 1.2. Mỗi mô hình đều được dùng để đánh giá những điều kiện cân bằng toàn cầu, từng phần và từng địa phương đối với tương tác nước, không khí và trầm tích.

Thật ra nước tự nhiên là những hệ động và mở với đầu vào và đầu ra có khối lượng và năng lượng biến đổi, trạng thái cân bằng cho chúng đã được xây dựng. Mô hình trạng thái bền vững phản ánh điều kiện thời gian không đổi của một hệ phản ứng có thể thường xuyên được xem như một bản sao đã được lý tưởng hóa của một hệ nước tự nhiên mở. Khái niệm năng lượng tự do không làm giảm tầm quan trọng trong những hệ động so với những hệ cân bằng. Dòng năng lượng từ thể hoặc năng lượng cao hơn chuyển về thấp hơn dẫn tới chu trình thủy học và hoá địa (Mason, 1966; Morowitz, 1968). Nguồn năng lượng hiện đại nhất là nguồn bức xạ mặt trời.



Hình 1.2. Mô hình phần tỷ lệ nhiệt động nhiều loại bao gồm toàn bộ những hệ nước tự nhiên:

a) mô hình pha dung dịch nước; b) mô hình pha dung dịch nước và pha khí; c) mô hình pha dung dịch nước và pha rắn; d) mô hình pha 3 pha nước, khí, rắn; e) mô hình pha dung dịch nước cộng với một số pha rắn; f) mô hình nhiều pha rắn, dung dịch nước và pha khí.

HỆ SINH THÁI

Trong nước tự nhiên, sinh vật và môi trường vô sinh có quan hệ tương tác với nhau. Vì đầu vào liên tục của năng lượng mặt trời (quang hợp) rất cần thiết

để duy trì sự sống, những hệ sinh thái không bao giờ cân bằng. Hệ sinh thái có thể được coi như một đơn vị của môi trường bao gồm sự tổ chức sinh học để tạo ra toàn bộ các sinh vật tương tác với môi trường hoá lý. Trong một hệ sinh thái, dòng năng lượng có entropy âm được phản ánh trên cấu trúc dinh dưỡng đặc trưng và dẫn tới những chu trình vật chất bên trong hệ (Odum 1969). Trong một hệ sinh thái cân bằng, một trạng thái bền của quá trình sản sinh và phân hủy các chất hữu cơ cũng như của sản sinh và tiêu thụ O_2 được duy trì.

Phân bố các chất hoá học trong nước và sự trầm tích chịu ảnh hưởng mạnh của sự tương tác các chu trình hỗn hợp và các chu trình sinh học (Buftle và De Vitre, 1994). Những phép đo đồng vị phóng xạ thường được sử dụng để thiết lập thang thời gian cho một số trong những quá trình đó. Một cách tương tự, việc đánh giá những phân đoạn của những đồng vị bền giúp ta lý giải định lượng những quá trình và chu trình sinh hoá và môi trường.

NHỮNG CHU TRÌNH SINH HOÁ

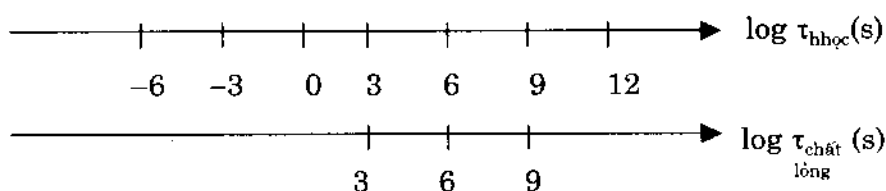
Ngày nay người ta đã thừa nhận rộng rãi rằng, Trái Đất là một hệ sinh địa hoá khổng lồ (Schlesinger, 1991). Trong hệ đó khí quyển, nước của trái đất và những hồ kết lắng giống như hoạt tính của sinh quyển. Những chu trình toàn cầu của nước, cacbon, nitơ, photpho và lưu huỳnh gắn liền với nhau và chịu ảnh hưởng của mức độ hiểu biết và của các hoạt động của con người. Những chu trình của các nguyên tố phụ như Hg và Pb được đánh giá là gây rối loạn cao trong thời gian ngắn. Những chu trình sinh địa hoá xảy ra ở các cấp độ địa phương, vùng và toàn cầu (Bidoglio và Stumm, 1994) giải thích cấp độ của những chu trình ấy sẽ trở nên dễ dàng nếu sử dụng khái niệm quá độ thích hợp của cân bằng hợp thức (cho những phản ứng hoàn chỉnh) như trạng thái bền, và những mô hình động học (phụ thuộc vào thời gian).

ĐỘNG HỌC

Hiểu biết của chúng ta về những hệ nước tự nhiên cho đến gần đây bị giới hạn rất nhiều do thiếu những thông tin động học về những phản ứng chuẩn trong nước, trong trầm tích, và tại các mặt phân cách (mặt tiếp xúc). Trước đây trong hoá học khí quyển (Seinfeld, 1986) và gần đây hơn trong hoá học nước (Brezonik, 1993) đã nói tới sự tăng nhanh của những thông tin về tốc độ và cơ chế của những phản ứng là trung tâm của hoá học môi trường.

Kết quả là giờ đây chúng ta có khả năng tốt hơn để đánh giá thang thời gian đặc trưng của những phản ứng hoá học trong môi trường và so sánh chúng với ví dụ như, thời gian lưu trú (tồn tại) trong hệ đang được quan tâm.

Sơ đồ thang thời gian hoá học so với thang thời gian chất lỏng được dẫn ra dưới đây.



Chúng ta muốn phân biệt những phản ứng nhanh và những phản ứng chậm được phân quyết theo thang thời gian của dòng chất lỏng (trong hồ, trong sông hoặc trong nước ngầm). Những phản ứng nhanh được mô tả tốt bằng mô hình cân bằng (những phản ứng thuận nghịch) hoặc bằng mô hình hợp thức (những phản ứng không cân bằng). Sự mô tả động học (nghĩa là phụ thuộc vào thời gian) là cần thiết khi có thể so sánh $\tau_{hhọc}$ với $\tau_{chất lỏng}$.

NƯỚC LÀ NGUỒN TÀI NGUYÊN - HỆ DUY TRÌ SỰ SỐNG

Hóa học nước là đặc biệt quan trọng vì nước là nguồn tài nguyên thiết yếu cho con người. Chúng ta quan tâm đến chất lượng và sự phân bố nước, không quan tâm đến lượng nước vì nước là nguồn tài nguyên rất phong phú trên Trái Đất. Hệ sinh thái có tính thích ứng và tính đệm chống lại những biến đổi, tuy vậy hoạt động của con người đang ngày càng có ảnh hưởng rất lớn đến những chu trình hóa học trên phạm vi toàn cầu (Schlesinger, 1991) cũng như những chu trình hóa học và thủy văn địa phương và vùng. Chất lượng nước địa phương, vùng và nước ngầm bị xấu đi do con người thải vào những chất độc. Để phục hồi những hệ đó đòi hỏi phải có hiểu biết sâu sắc về hóa học, sinh học và thủy văn. Trong phạm vi hóa học, những tiến bộ nhằm nâng cao chất lượng nước đòi hỏi sự kết hợp cả hóa lý, hóa vô cơ, hóa hữu cơ và hóa học mặt tiếp xúc.

Bảo vệ môi trường nước không phải bằng cách tránh ảnh hưởng của con người đến môi trường nước. Kiểm tra nhiễm bẩn nước và bảo vệ nguồn nước đòi hỏi kỹ thuật xử lý nước thải nhiều hơn. Ở đây chúng ta thấy cần thiết đặt ra một số câu hỏi.

- Đánh giá như thế nào khả năng hấp phụ của đại dương ?
- Chúng ta có thể làm tăng độ phì nhiêu của đại dương được không ?
- Cân bằng sinh thái giữa quang hợp và hoạt tính hô hấp để làm giàu chất dinh dưỡng có thể giúp nhân loại có được nguồn nước trong lành hơn phù hợp với cuộc sống ?

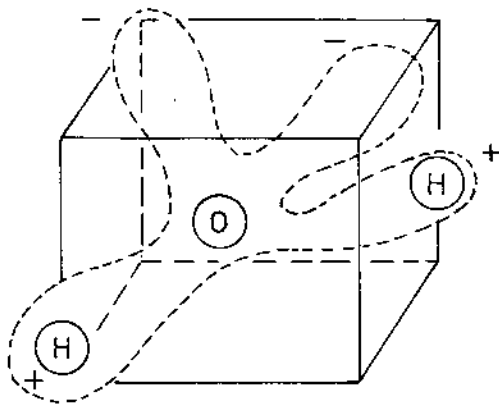
Để trả lời những câu hỏi đó phải hoàn thiện hơn nhiều những kiến thức về hoá học nước.

Khoa học cần phải chuẩn bị cơ sở cho sự hoà hợp giữa con người và tự nhiên chứ không phải giành ưu thế. "Con người làm chủ thiên nhiên không phải bằng sức mạnh mà bằng sự hiểu biết" (Bronowski, 1965).

1.2. DUNG MÔI NƯỚC

Nước là một chất lỏng có nhiều đặc tính lý thú khác với nhiều chất lỏng khác. Nước có điểm sôi và nhiệt hoá hơi rất cao; nước đá có điểm chảy nóng chảy cũng rất cao. Tỷ trọng cực đại của nước lỏng ở gần 4°C không phải là điểm đóng băng và như vậy là nước đã nở ra khi đóng băng. Nước có sức căng bề mặt rất cao và là một dung môi tuyệt vời cho muối và các phân tử phân cực, nước có hằng số điện môi lớn nhất trong số các chất lỏng. Những tính chất bất thường đó là do đặc tính lưỡng cực quan trọng của phân tử nước. Trên hình 1.3 (Horne, 1969) vẽ đám mây điện tử của góc phân tử nước là kết quả của sự lai hoá của các điện tử s và p dẫn tới sinh ra hai quỹ đạo liên kết giữa nguyên tử O và 2 nguyên tử H, và hai quỹ đạo sp^3 phản liên kết. Như vậy là phân tử nước có mật độ điện tích âm cao ở gần nguyên tử oxi và mật độ điện tích dương cao ở gần các proton. Đó là một phân tử lưỡng cực.

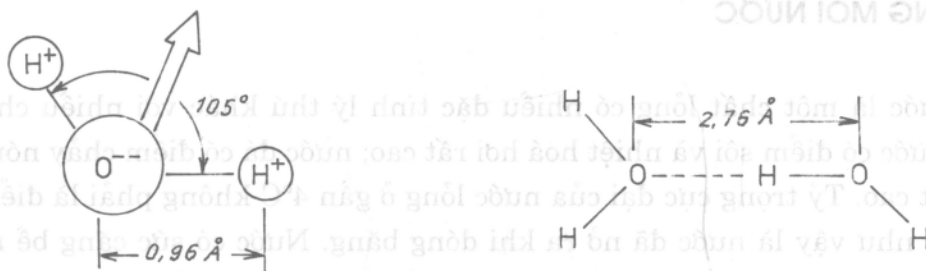
Hình 1.4 (Horne, 1969) chỉ rõ góc 105° đo được giữa liên kết hidro và hướng của momen lưỡng cực. Momen lưỡng cực đo được của nước là 1,844 debye (1 đơn vị debye = $3,336 \cdot 10^{-30}$ cm). Momen lưỡng cực của nước tạo ra cho nước những tính chất đặc biệt ở trạng thái lỏng. Độ dài liên kết O-H trong phân tử H_2O là 0,96 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10}\text{m}$). Tương tác lưỡng cực - lưỡng cực giữa hai phân tử nước tạo thành một liên kết hidro nó có bản chất tĩnh điện. Khoảng cách của liên kết hidro đo được là 2,76 Å hoặc 0,276 nm (hình 1.4).



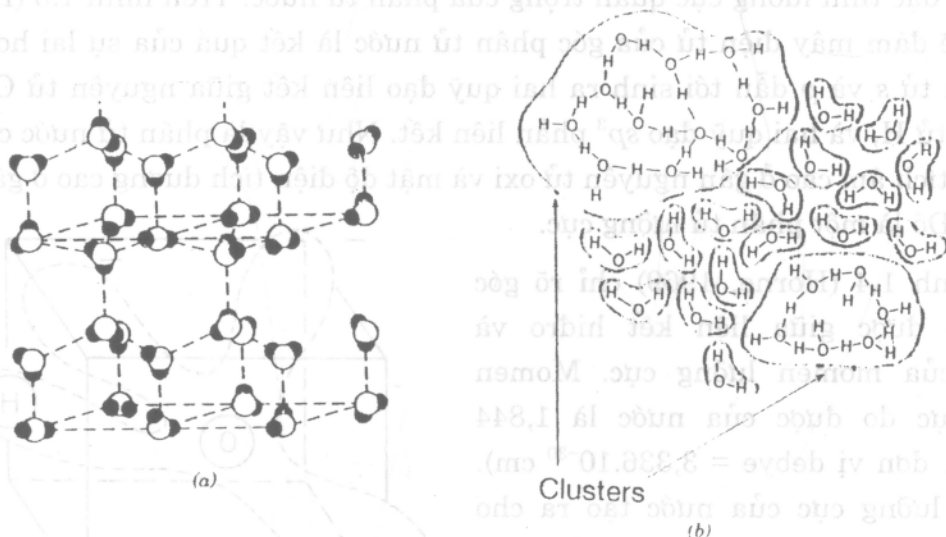
Hình 1.3. Mô tả những đám mây điện tử trong phân tử H_2O (Horne, 1969).

Cấu trúc liên kết hidro của nước đã được trình bày ở hình 1.5a và một trong các mô hình đã được đề nghị cho cấu trúc của nước ở trạng thái lỏng được dẫn ra ở hình 1.5b. Trong cấu trúc nước đá tứ diện mở, mỗi nguyên tử oxi liên

kết với 4 nguyên tử oxi ở bên cạnh bằng liên kết hidro. Năng lượng của mỗi liên kết H được xác định bằng khoảng 20 kJ mol^{-1} (năng lượng liên kết cộng hoá trị 20 lần lớn hơn). Liên kết hidro có năng lượng thấp nhưng chúng rất nhiều trong nước đá và trong nước. Khi nóng chảy, nước đã mất cấu trúc mở liên kết hidro với một số phần nóng chảy và như vậy thể tích của nước lỏng giảm xuống, đạt tới cực tiểu ở 4°C . Cao hơn nhiệt độ đó sự giãn nở nhiệt chiếm ưu thế do đó tỷ trọng giảm.



Hình 1.4. Cấu trúc phân tử nước và liên kết hidro.



Hình 1.5. a) Cấu trúc tứ diện liên kết hidro mở của nước đá (Gray, 1973)

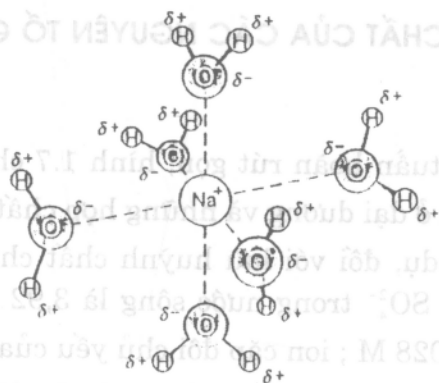
b) Mô hình tập hợp thoáng qua của nước lỏng (Nemethy và Scheraga, 1962).

Trên hình 1.5b là mô hình "tập hợp thoáng qua" được hình dung như là một tập hợp lớn của nước liên kết hidro được bao quanh bằng nước không tập hợp, chúng không tương tác với các phân tử nước bên cạnh bằng lực lưỡng cực - lưỡng cực. Thời gian sống của những tập hợp được xác định vào khoảng 100 picogiây (ps) dài hơn so với chu kỳ của một dao động phân tử là 0,1 ps. Tính bền của liên kết hidro trong nước lỏng là chìa khóa để hiểu những tính chất vật lý

của nước cũng như tính chất dung môi tồi đối với các chất tan không phân cực, kỵ nước. Khi chất tan là hợp chất ion, tương tác hút giữa ion và phân tử nước làm thuận lợi cho sự hoà tan. Khi chất tan là phân tử không phân cực, cấu trúc liên kết hiđro của nước không làm thuận lợi cho sự hoà tan.

1.3. CÁC HỢP CHẤT CHẤT TAN

Sự hoà tan các chất tan là hợp chất ion và hợp chất có khả năng ion hoá vào nước là thuận lợi nhờ các liên kết ion - lưỡng cực giữa các ion và nước. Hình 1.6 minh họa ion natri hiđrat hoá $\text{Na}^+(\text{aq})$, làm ví dụ, khi hoà tan NaCl vào nước. Na^+ được bao quanh bằng 6 phân tử nước ở các vị trí của bát diện. Năng lượng của liên kết ion - lưỡng cực phụ thuộc vào kích thước và điện tích của ion. Điện tích càng cao và bán kính của ion càng nhỏ càng thuận lợi cho liên kết. Ở xa ion trung tâm các phân tử nước được cấu trúc (sắp xếp) nhờ tương tác lưỡng cực - lưỡng cực phụ thêm vào. Bằng cách tương tự ion $\text{Cl}^-(\text{aq})$ tương tác với dung môi nước để tạo thành liên kết ion - lưỡng cực với phía hiđro (điện tích âm định xứ) của H_2O hướng ion trung tâm.



Hình 1.6. Ion natri hiđrat hoá Na^+ trong dung dịch nước, những phân tử H_2O tạo các liên kết ion - lưỡng cực tới ion kim loại trung tâm. Nước phối trí bát diện tới ion natri (Gray, 1973).

Sự hoà tan các phân tử có cực trong nước cũng thuận lợi nhờ tương tác lưỡng cực-lưỡng cực. Sự solvat hoá những phân tử có cực làm cho chúng bền (vững) trong dung dịch. Những phân tử không phân cực khó tan trong nước vì năng lượng đòi hỏi để bẻ gãy và cấu tạo lại liên kết hiđro của nước là không thuận lợi.

DẠNG ĐẶC TRƯNG

Dạng hoá học đặc biệt mà một nguyên tố tồn tại trong nước ở dạng đó được gọi là dạng đặc trưng của nó. Ví dụ, một nguyên tố có thể có mặt dưới dạng một ion hiđrat hoá đơn giản, một phân tử, một phức với một ion hoặc một phân tử khác. Từ những điều nói trên, những ion trần trụi hoặc những phân tử trần trụi không thể tồn tại trong nước ít nhất chúng cũng phải là dạng solvat hoá. Những loại của một nguyên tố được phân biệt với nhau nhờ tính hợp thức, nhờ cấu trúc và năng lượng. Thêm vào đó, cho các loại trong pha nước, có loại có thể phân biệt các nguyên tố trong các pha khác nhau, ví dụ như các loại pha khí, các pha rắn hoặc trong trạng thái hấp thụ và trên cơ sở kích thước hạt. Trong không khí, ví dụ như: các dạng đặc trưng trải rộng trên chất lỏng là khí và aerosol (Seinfeld, 1986). Khái niệm về dạng đặc trưng hoá học là điều rất cốt yếu dẫn tới cân bằng và hướng động học của hoá học nước.

NỒNG ĐỘ VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ QUAN TRỌNG TRONG NƯỚC

Dưới dạng một bảng tuần hoàn rút gọn, hình 1.7 cho nồng độ nước sông, nước biển, thời gian cư ngụ ở đại dương và những hợp chất chính yếu của một số nguyên tố quan trọng. Ví dụ, đối với lưu huỳnh chất chiếm ưu thế là sunfat, SO_4^{2-} , $-\log M$ của nồng độ SO_4^{2-} trong nước sông là 3,92 ; nồng độ tổng số của SO_4^{2-} trong nước sông là 0,028 M ; ion cặp đôi chủ yếu của SO_4^{2-} trong nước biển là $\text{NaSO}_4^-(\text{aq})$; thời gian lưu trú trong đại dương là 8 triệu năm.

4,5 H H ₂ O -1,74 -1,74							He 8,8
6,3 Li Li ⁺ 4,6	Be Be(OH) ⁺ (?) 9,2	7,0 B H ₃ BO ₃ , B(OH) ₄ ⁻ 3,39	4,9 C HCO ₃ ⁻ 2,64 3,0	6,3 N N ₂ , NO ₃ ⁻ 1,97	4,5 O H ₂ O, O ₂ -1,74 -1,74	5,7 F F ⁻ , MgF ⁺ 4,17 5,3	Ne 8,15
7,7 Na Na ⁺ 0,33 3,57	7 Mg Mg ²⁺ , (MgSO ₄) 1,27 3,77	2 Al Al(OH) ₄ ⁻ 7,1	3,8 Si H ₄ SiO ₄ 4,15 3,8	4 P HPO ₄ ²⁻ (MgPO ₄ ⁻) 5,3	6,9 S SO ₄ ²⁻ (NaSO ₄ ⁻) 1,55 3,92	7,9 Cl Cl ⁻ 0,26 3,66	Ar 6,96
6,7 K K ⁺ 1,99 4,23	5,9 Ca Ca ²⁺ (CaSO ₄) 1,99 3,42	Thời gian lưu trú ở đại dương, log năm Chất tồn tại chủ yếu Nồng độ trong nước, - log M Nồng độ trong nước sông, -log M		As HAsO ₄ ²⁻ 7,3	4 Se SeO ₃ ²⁻ 8,6	8 Br Br ⁻ 3,08	Kr 8,6
	6,6 Sr Sr ²⁺ 4,06					6 I I ⁻ , IO ₃ ⁻ 6,3	
	4,5 Ba Ba ²⁺ 6,8						

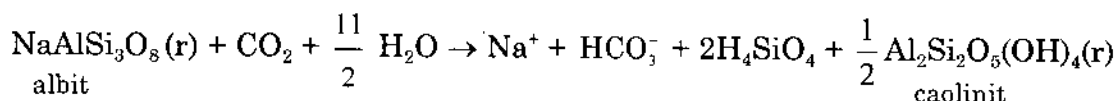
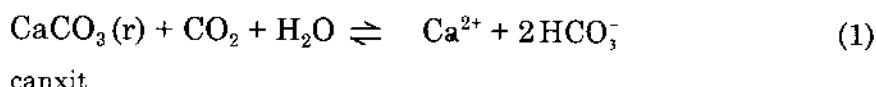
Hình 1.7. Một số trong số những nguyên tố quan trọng nhất trong nước tự nhiên:
Nồng độ của chúng trong nước sông, nước biển và thời gian lưu trú trong nước biển.

Chương 2

CACBON ĐIOXIT HOÀ TAN

2.1. MỞ ĐẦU

Các hợp phần vô cơ hoà tan trong nước ngọt và nước biển đều có nguồn gốc từ khoáng thạch và khí quyển. Cacbon dioxit từ khí quyển sinh ra một axit, axit này phản ứng với các bazơ của khoáng thạch. Nước cũng có thể mất cacbon hoà tan cho sự kết lắng (trầm tích) do các phản ứng kết tủa. Những phản ứng hoà tan và kết tủa tiêu biểu với $\text{CaCO}_3(\text{r})$ và feldspat là:



Bảng 2.1. Cacbon trong đá trầm tích, trong thủy quyển, trong khí quyển và sinh quyển^(a)

Vị trí	Tổng số trên trái đất (10^{18} mol C)	Tổng số trên trái đất (đơn vị CO_2 khí quyển A_0)
Trầm tích		
Cacbonat	1530	24700
Cacbon hữu cơ	570	9200
Đất		
Cacbon hữu cơ	0,065	1,05
Đại dương		
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	0,018	0,3
HCO_3^-	2,6	42

Tiếp bảng 2.1

1	2	3
CO_3^{2-}	0,33	5,3
Hữu cơ chết	0,23	3,7
Hữu cơ sống	0,007	0,01
Thuộc về khí quyển		
CO_2 (A_0)	0,062	1,0
Các loại nước	C_T (M) ^(b)	Độ kiềm (đ.lg.l^{-1}) ^(c)
Nước biển	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \div 2,6 \cdot 10^{-3}$
Nước sông thông thường	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$
Nước sông, dãy đặc trưng	$10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$
Nước ngầm, dãy đặc trưng	$5 \cdot 10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$
Mỹ		
Nước mưa, dãy đặc trưng	$10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$	$0 - 4 \cdot 10^{-5(d)}$
CO_2 khí quyển = 0,0355% theo thể trong không khí ẩm ;		
$P_{\text{CO}_2} = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$		

a) So sánh với hình 5.1.

b) $C_T = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$ (những nhà hải dương học thường dùng ký hiệu ΣCO_2).

c) Độ kiềm, dung lượng trung hoà axit được diễn tả bằng mol proton trên lít hoặc đương lượng gam trên lít.

d) Một số loại nước mưa chứa axit vô cơ tới $10^{-3} \text{ đ.lg.l}^{-1}$.

Trong những phản ứng này và những phản ứng tương tự, HCO_3^- và CO_3^{2-} (có tính kiềm) được đưa vào hoặc rút ra khỏi nước. CO_2 cũng có thể được cộng thêm vào khí quyển do các hoạt động của núi lửa và quá trình đốt nhiên liệu hoá thạch như than đá, dầu lửa... Cacbon đioxit bị khử trong quá trình quang hoá và sinh ra trong quá trình hô hấp và oxi hoá các chất hữu cơ. Như vậy là CO_2 chiếm một vị trí duy nhất trong quá trình trao đổi hoá sinh giữa nước và sinh khối. Cacbonat tan tham gia vào những phản ứng axit bazơ đồng và dị thể và những phản ứng trao đổi với thạch quyển (lớp vỏ địa cầu) và khí quyển. Những phản ứng này có vai trò quan trọng trong điều chỉnh pH và thành phần của nước tự nhiên. Bảng 2.1 dẫn ra những số liệu về sự phân bố cacbon ở những dạng khác nhau trong khí quyển và sinh quyển.

Trong chương này chúng ta xem xét sự phân bố CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- và CO_3^{2-} trong nước tự nhiên, kiểm tra sự trao đổi CO_2 giữa khí quyển và nước, đánh giá cơ chế đệm của nước ngọt và nước biển, cất nghĩa dung lượng axit của chúng và trung hoà bằng bazơ.

Cần bàn luận một cách thực tế hơn và chú ý để ứng dụng trong các hệ tự nhiên. Sau đây giới thiệu cân bằng tan với CaCO_3 và sẽ trở lại chủ đề đó chi tiết hơn.

Hai mô hình cân bằng lý tưởng - một hệ đóng và một hệ mở vào khí quyển được nhấn mạnh để tính toán sự phân bố các loại cacbonat. Những kết quả thu được được ứng dụng để bàn luận hệ axit bazơ chủ yếu của nước ngọt, nước biển và nước mưa.

Điều đáng lo ngại là con người làm thay đổi chu trình CO_2 tự nhiên do đốt nhiên liệu hoá thạch (than đá và các sản phẩm của dầu mỏ) và phá rừng, kết quả là làm tăng nồng độ CO_2 trong khí quyển. Chúng ta sẽ đánh giá sự axit hoá nước bề mặt và lớp trên mặt của đại dương do sự nâng cao CO_2 của khí quyển. Chúng ta sẽ xét tới một số yếu tố tốc độ của hệ cacbonat và đặc biệt là động học của những phản ứng hydrat hoá và dehydrat hoá của CO_2 .

2.2. CÂN BẰNG CACBONAT HOÀ TAN (HỆ ĐÓNG)

Đầu tiên chúng ta bàn luận về một hệ đóng đối với khí quyển. Chúng ta chế hóa H_2CO_3 bằng một axit không bay hơi. Xem hình 2.2 để thấy việc tổ chức hệ đóng và hệ mở. Đối với các dung dịch cacbonat trong nước đơn giản, bản chất của sự phụ thuộc lẫn nhau của các nồng độ cân bằng của 6 cấu tử hoà tan: CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ và OH^- có thể được diễn tả đầy đủ bằng một hệ 6 phương trình. Hệ bao gồm 4 phương trình quan hệ (cân bằng hydrat hoá của CO_2 , $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$, hai hằng số phân ly axit của H_2CO_3 và sản phẩm ion của nước) và 2 phương trình bảo toàn nồng độ và trung hoà điện tích (điều kiện ion). Để thuận tiện cho sự giải thích hệ cacbonat trong nước cần đưa ra hằng số tập hợp đối với toàn bộ CO_2 hoà tan, cả phần đã hydrat hoá và phần chưa hydrat hoá. Đối với nồng độ phân tích tổng CO_2 hoà tan ($[\text{H}_2\text{CO}_3]^*$) ta viết $[\text{H}_2\text{CO}_3]^* = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$.

Tóm lại trong hệ gồm có các cấu tử:



$$[\text{H}_2\text{CO}_3]^* = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Các hằng số cân bằng:

$$\frac{CO_2(aq)}{[H_2CO_3^*]} = K \quad (1)$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = K_1 \quad (2)$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} \quad (2a)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 \quad (3)$$

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad (4)$$

Điều kiện nồng độ:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

Ion hoá từng phần (phân ion hoá):

$$[H_2CO_3^*] = C_T \alpha_0 \quad ; \quad [HCO_3^-] = C_T \alpha_1 \quad ; \quad [CO_3^{2-}] = C_T \alpha_2$$

$$\alpha_0 = \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)^{-1} \quad (6)$$

$$\alpha_1 = \left(\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]} \right)^{-1} \quad (7)$$

$$\alpha_2 = \left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1 \right)^{-1} \quad (8)$$

Điều kiện proton của các dung dịch tinh khiết (những điểm tương đương):
(nghĩa là của $H_2CO_3^*$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 tương ứng):

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (9)$$

$$[H_2CO_3^*] + [H^+] = [CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (10)$$

$$2[H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [H^+] = [OH^-] \quad (11)$$

Với những giá trị $[H^+]$ tương ứng tại các điểm tương đương:

$$[H^+] = (C_T K_1 + K_{H_2O})^{0.5} \quad (12)$$

$$[H^+] = [K_1 (K_2 + K_{H_2O} / C_T)]^{0.5} \quad (13)$$

$$[H^+] = K_{H_2O} / 2 C_T + [K_{H_2O}^2 / 4 C_T^2 + K_2 K_{H_2O} / C_T]^{1/2} \quad (14)$$

Những giá trị $[H^+]$ tương ứng thích hợp:

$$[H^+] = (C_T K_1)^{0.5} \quad (15)$$

$$[H^+] = (K_1 K_2)^{0.5} \quad (16)$$

$$[H^+] = (K_2 K_{H_2O} / C_T)^{0.5} \quad (17)$$

Chuẩn độ kiềm: $f = C_B / C_T = \alpha_1 + 2 \alpha_2 + ([OH^-] - [H^+]) / C_T \quad (18)$

Chuẩn độ axit: $g = C_A / C_T = 2 - f = 2 \alpha_0 + \alpha_1 - ([OH^-] - [H^+]) / C_T \quad (19)$

Dung lượng trung hoà axit và bazơ:

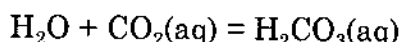
Kiểm hoá: $[Alk] = C_T (\alpha_1 + 2 \alpha_2) + [OH^-] - [H^+] \quad (20)$

Axit hoá: $[Acy] = C_T (\alpha_1 + 2 \alpha_2) + [H^+] - [OH^-] \quad (21)$

Dung lượng đệm hay chỉ số đệm:

$$\beta_{C_T}^{C_B} = 2,3 \{ [H^+] + [OH^-] + C_T [\alpha_1 (\alpha_0 + \alpha_2) + 4 \alpha_2 \alpha_0] \} \quad (22)$$

Cân bằng đối với phản ứng:



nằm khá xa về bên trái và phần rất lớn của CO_2 không phân ly tồn tại dưới dạng $CO_2(aq)$. Nói chung người ta sử dụng "hằng số axit thứ nhất" K_1 là hằng số tập hợp cho quá trình proton phân của $H_2CO_3^*$, nó phản ánh cả phản ứng hydrat hoá và cả sự proton phân của H_2CO_3 thật. Những hằng số axit của H_2CO_3 thật, $K_{H_2CO_3}$ và hằng số axit tập hợp của H_2CO_3 , K_1 , liên hệ với nhau bằng phương trình:

$$K_1 = \frac{K_{H_2CO_3}}{1 + K}$$

ở đây K là hằng số diễn tả cân bằng hydrat hoá (phương trình (1) trên đây). Ở 25°C, K^(*) có giá trị cỡ 650. Như vậy phương trình trên thường được đơn giản thành:

$$K_1 \approx \frac{K_{H_2CO_3}}{K}$$

Nồng độ CO₂(aq) gần bằng nồng độ phân tích của H₂CO₃^{*}, K₁ là hằng số cân bằng được đo bằng thực nghiệm trực tiếp với độ chính xác cao.

Ta xét tới ảnh hưởng của các cân bằng đối với cân bằng cacbonat và sự hoà tan CaCO₃ (canxit, một khoáng vật khá phổ biến).

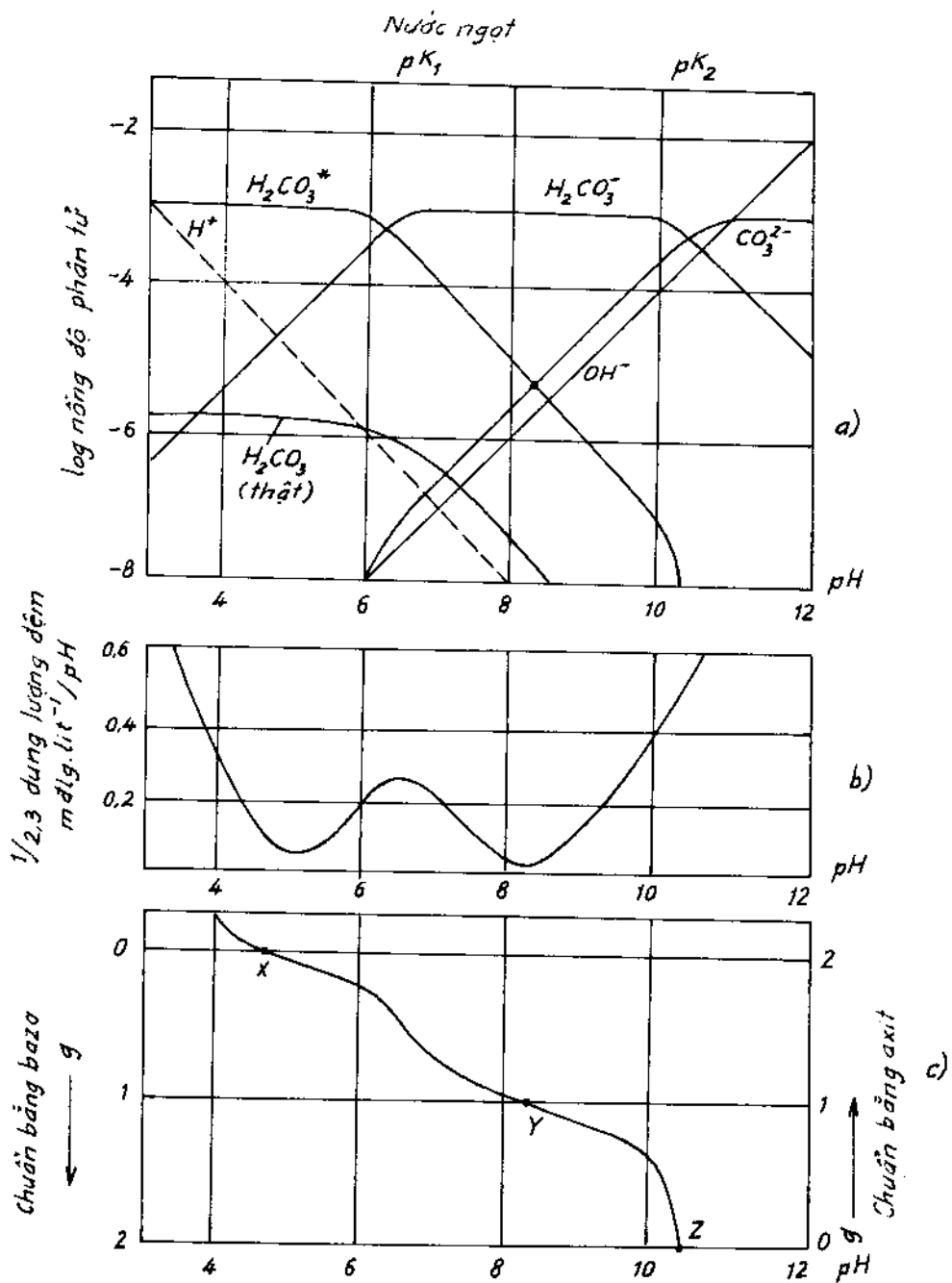
Các số liệu được tóm tắt ở bảng sau:

Phản ứng	- log K (I = 0)						
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	40°C	100°C
CaCO ₃ (r) ⇌ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ (I)	8,35	8,36	8,37	8,39	8,42	8,53	
CaCO ₃ (r) + H ⁺ ⇌ HCO ₃ ⁻ + Ca ²⁺ (II)	-2,2	-2,13	-2,06	-1,99	-1,91	-1,69	
H ₂ CO ₃ [*] ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻ (III)	6,52	6,46	6,42	6,38	6,35	6,35	6,45
CO _{2(aq)} + H ₂ O ⇌ H ₂ CO ₃ [*] (IV)	1,20	1,27	1,34	1,41	1,47	1,64	1,99
HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻ (V)	10,56	10,49	10,43	10,38	10,33	10,22	10,16
H ₂ O ⇌ H ⁺ + HO ⁻ (VI)	14,73	14,53	14,34	14,16	14,0	13,53	11,27

Canxit tan thêm theo (II) nhờ H⁺ tạo thành HCO₃⁻ có -logK lớn (-1,91 ở 25°C, ở 20°C, K = 10²; H⁺ sinh ra do (IV) và (III), log H⁺ do (V) và (VI) sinh ra không đáng kể.

Đồ thị cân bằng đặc trưng cho nước ngọt (xem hình 2.1).

(*) Ở 25°C, giá trị của dãy K từ 350 đến 900. Dãy tương ứng của pK_{H₂CO₃} (axit cacbonic "thật") từ 3,8 đến 3,4.



Hình 2.1. Minh họa sự phân bố cân bằng của cacbonat tan là hàm số của pH

Từ các phương trình (V), (VI) ở bảng trên ta có:

$$[H_2CO_3^*] = C_T \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)^{-1}$$

và những quan hệ sau đây là hợp lý:

I. Khi $pH < pK_1 < pK_2$ thì $\log [H_2CO_3^*] = \log C_T$

$$\frac{d \log [H_2CO_3^*]}{dpH} = 0$$

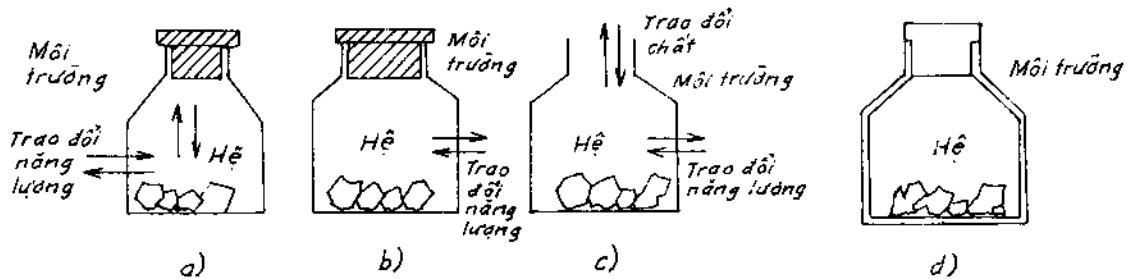
II. Khi $pK_1 < pH < pK_2 \longrightarrow \log [H_2CO_3^*] = pK_1 + \log C_T - pH$

$$\frac{d \log [H_2CO_3^*]}{dpH} = -1$$

III. Khi $pK_1 < pK_2 < pH \longrightarrow \log [H_2CO_3^*] = pK_1 + pK_2 + \log C_T - 2pH$

$$\frac{d \log [H_2CO_3^*]}{dpH} = -2$$

Hình 2.2 minh họa khối lượng đệm trên đồ thị.



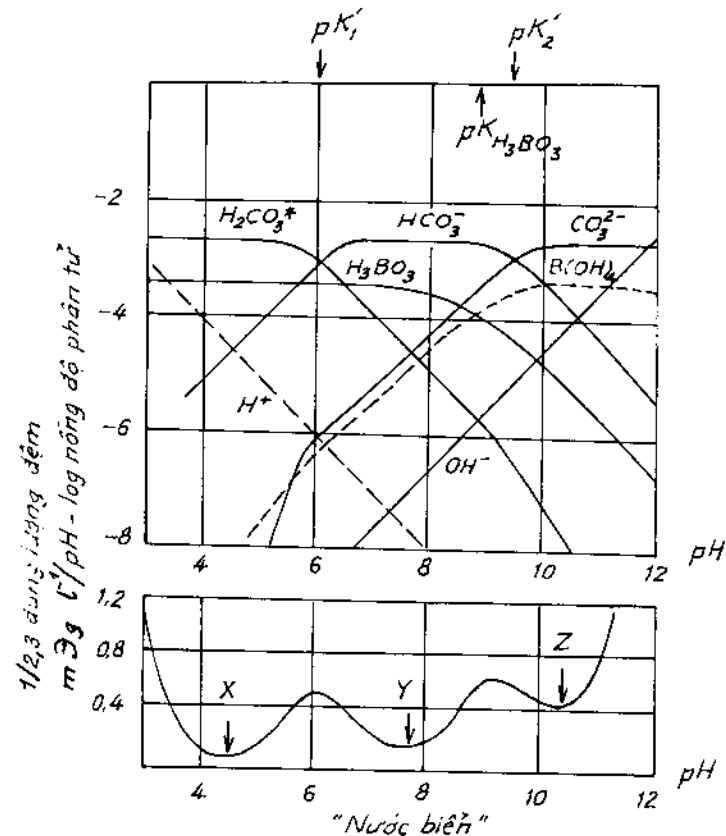
Hình 2.2. Sơ đồ các hệ đại diện: Hệ đóng (a, b); hệ mở (c); hệ cách biệt (d).

Trong hệ (a) chất bay hơi có thể trao đổi giữa nước và pha khí. Tổng lượng vật chất trong hệ được giữ hằng định (không đổi). Trong hệ (b) pha nước bị đóng về phía pha khí, không có sự trao đổi với pha khí, $H_2CO_3^*$ hoặc NH_3 được coi như là những chất không bay hơi. Trong hệ mở (c) có sự trao đổi chất với môi trường; ví dụ như nước ở trong cân bằng với không khí được đặc trưng bằng hằng số áp suất riêng phần của CO_2 (P_{CO_2}). Hệ (d) đại diện cho một hệ cách biệt, không có quá trình trao đổi chất và năng lượng với môi trường (có ngụ ý, hệ như là một bình cách nhiệt).

2.3. HỆ CACBONAT TRONG NƯỚC MỞ ĐỐI VỚI KHÔNG KHÍ

Mô hình rất đơn giản chỉ rõ một số đặc tính hệ cacbonat của nước tự nhiên được thiết lập bằng cách tạo cân bằng nước với pha khí (nghĩa là không khí) chứa CO_2 có áp suất riêng phần được duy trì hằng định giữ dung dịch trong cân

bằng với P_{CO_2} . Mô hình đơn giản này có trong tự nhiên khi CO_2 phản ứng với các bazơ của khoáng vật (với silicat, oxit hoặc cacbonat).



Hình 2.3.

NUỚC BIỂN

Hình 2.3 cho đồ thị cân bằng đối với nước biển ($10^\circ C$) chứa $2,3 \cdot 10^{-3} M$ các chất cacbonat (C_T) được thêm vào $4,1 \cdot 10^{-4} M$ axit boric ($[H_3BO_3] + [B(OH)_4]$). Các giá trị pK liên tiếp tương ứng (được điều chỉnh lại theo hiệu ứng muối) được sử dụng ở $10^\circ C$: $pK_1' = 6,1$, $pK_2' = 9,3$ và $pK_{H_3BO_3}' = 8,8$.

Rõ ràng các đồ thị đối với "nước ngọt" và "nước biển" nói chung tương tự, chỉ khác nhau trong những chi tiết xác thực, ví dụ dung lượng đậm ở pH cao điểm Z. Do hiệu ứng của lực ion nên hằng số axit hiệu dụng của nước biển lớn hơn so với nước ngọt. Giá trị pK' và do đó giá trị pH ở điểm tương đương, đặc biệt là điểm tương đương Y của nước biển thấp hơn so với nước ngọt. Nước biển ngoài CO_2 hoà tan còn có thêm axit boric H_3BO_3 (nồng độ Bo tổng số là $4,1 \cdot 10^{-4} M$). Sự có mặt của axit này không đóng góp rõ rệt cho tính đậm của nước biển. Nước biển ở pH bằng 8,1 dung lượng đậm của nó gần với cực tiểu.

Chương 3

KIM LOẠI VẾT: CHU TRÌNH, SỰ ĐIỀU CHỈNH VÀ VAI TRÒ SINH HỌC

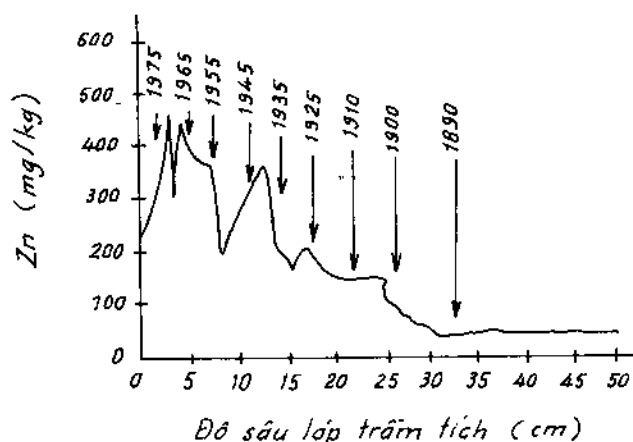
3.1. CHU TRÌNH KIM LOẠI TOÀN CẦU

Quá trình lan truyền kim loại vào khí quyển làm xuất hiện sự cạnh tranh, đôi khi quá lớn và có cả sự huy động tự nhiên. Kim loại được đưa vào khí quyển ở dạng hạt và dạng hơi, là kết quả không phải chỉ của quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch (than, dầu, khí tự nhiên) mà còn là của công nghệ sản xuất xi măng, luyện kim. Những nguyên tố được gọi là *ái khí*, khối của chúng được chuyển qua không khí lớn hơn khối trong các dòng sông suối. Nhiều nguyên tố ái khí bay hơi và có oxit kim loại có điểm sôi tương đối thấp. Người ta đã biết một số trong số những kim loại đó, đặc biệt là những kim loại loại B như Hg, As, Se, Sn và Pb có thể bị metylat hóa và/hoặc là đi vào khí quyển dưới dạng hơi và những kim loại như Hg và có thể là As và Se đã bị bay hơi dưới dạng hơi vô cơ từ quá trình đốt than. Ngược lại những kim loại loại A như Al, Ti, Sn, Mn, Co, Cr, V và Ni được gọi là những kim loại *ái thạch* - bởi vì sự chuyển khối chúng tới các đại dương bằng các dòng sông, suối làm lớn lên quá trình chuyển chúng ngay vào khí quyển.

Nồng độ kim loại vết trong nước lục địa được điều chỉnh bằng sự lắng đọng và rơi xuống từ khí quyển, những quá trình xói mòn (mưa nắng) trên đất và trên nền đá. Vì những con đường mòn đó và những quá trình có ý nghĩa lớn do con người tạo nên sự biến động và sự phân bố những kim loại vết trong phần lớn nguồn nước ngọt tăng lên.

Nước thải sinh hoạt và công nghiệp, bùn thải và những dòng thải từ các đô thị đều đóng góp lượng ô nhiễm kim loại lớn cho môi trường nước. Những dòng thải ấy thường xuất hiện tại các điểm gốc và kết quả là lượng kim loại trong nước trở nên quá mức cục bộ tại đó.

Hàm lượng kim loại nặng trong nước tăng cao là hệ quả của sự phát triển của loài người. Điều này được minh chứng theo số liệu về sự trầm tích (xem hình 3.1).



Hình 3.1.

Đặc biệt, khí quyển đã trở thành phương tiện rất hiệu quả để làm sáng tỏ sự chuyển tải các chất ô nhiễm, vết kim loại vào hệ sinh thái nước. Trên quy mô toàn cầu, hàng năm con đường đó cung cấp hơn 70% chì và vanadi, khoảng 30% Hg và 20% Cd được chuyển vào hệ sinh thái nước. Trong nhiều vùng nông thôn hẻo lánh khí quyển thật sự cung cấp hoàn toàn nguồn kim loại vết cho hệ sinh thái nước. Ví dụ trên 50% tổng lượng vết kim loại đi vào các hồ lớn được chuyển tải qua không khí (Nriagu, 1986).

Nhiều nhà nghiên cứu môi trường, đặc biệt trong những năm gần đây đã thống nhất cho rằng, những kim loại vết Cu, Zn, Ag, Sb, Sn, Hg là các chất độc hại nguy hiểm nhất trên quy mô thế giới và khu vực. Chì là nỗi lo âu cấp tính trên quy mô toàn cầu bởi vì người ta đã chứng minh được vai trò cực kỳ quan trọng của nó đối với tất cả các yếu tố làm giàu và tốc độ vận chuyển kim loại vết.

Các kim loại loại B (các axit Lewis mềm) không chỉ được làm giàu trong môi trường tự nhiên mà còn là các chất có tiềm năng gây độc hại rất nguy hiểm cho môi sinh và sức khỏe con người (do xu hướng phản ứng với các bazơ mềm, nghĩa là với các nhóm -SH, -NH trong các enzym).

Bảng 3.1. Sự phát tán kim loại vết (10^3 tấn/năm), trên phạm vi toàn thế giới từ các nguồn tự nhiên vào khí quyển

Nguyên tố	Hạt đất gió thổi bay	Muối biển dưới dạng bụi nước	Núi lửa	Cháy rừng	Nguồn sinh vật	Tổng số
Sb	0,78	0,56	0,71	0,22	0,29	2,6
As	2,6	1,7	3,8	0,19	3,9	12
Cd	0,21	0,06	0,82	0,11	0,24	1,4
Cr	27,	0,07	15	0,09	1,1	43
Co	4,1	0,07	0,96	0,31	0,66	6,1
Cu	8,0	3,6	9,4	3,8	3,3	28
Pb	3,9	1,4	3,3	1,9	1,7	12
Mn	221	0,86	42	23	30	317
Hg	0,05	0,02	1,0	0,02	1,4	2,5
Mo	1,3	0,22	0,40	0,57	0,54	3,0
Ni	11	1,3	14	2,3	0,73	29
Se	0,18	0,55	0,95	0,26	8,4	10
V	16	3,1	5,6	1,8	1,2	28
Zn	19	0,44	9,6	7,6	8,1	45

3.2. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH DẪN TỚI SỰ HÌNH THÀNH CHUYÊN NGÀNH HOÁ HỌC HỢP

Khả năng xác định chính xác nồng độ kim loại vết và từ đó những hiểu biết của chúng ta về hoá học của những kim loại đó trong hệ biển và nước ngọt đã trải qua một sự thay đổi lớn (* một cuộc cách mạng). Bằng hoặc thậm chí quan trọng hơn sự phát triển các kỹ thuật phân tích có độ nhạy cao và độ chọn lọc lớn là những thành tựu tạo ra điều kiện ứng dụng các kỹ thuật sạch trong lấy mẫu và trong các quá trình trong phân tích mẫu. Nhờ kỹ thuật sạch mà nồng độ của nhiều kim loại vết có hoạt tính sinh học đã được phát hiện ở mức thấp hơn nhiều so với mức mà người ta đã nghĩ trước đây. Bảng 3.2 dưới đây dẫn ra những số liệu tóm tắt về sự phân bố các kim loại vết hoà tan trong nước biển bề mặt.

* FAO 71 Mn 1 – 10 µg/l, Aquatic Chemistry 96 Mn 0,04 – 2,2 µg/l

Bảng 3.2. Phân bố kim loại vết hoà tan trong nước biển bề mặt

Kim loại	Môi trường	Độ mặn, ‰	Nồng độ (nmol/l)
Fe	Thái Bình Dương	35	0,05 - 0,5
	Duyên hải Bắc Carolina (Mỹ)	36	4 - 23
	Vịnh San Francisco	12	6000
Mn	Thái Bình Dương	34 - 36	0,3 - 4
	Duyên hải Massachusetts	30	21
	Cảng mới sông Estuary (Bắc Carolina Mỹ)	24 - 31	16 - 400
Zn	Bắc Thái Bình Dương	32 - 35,6	0,06 - 0,24
	Duyên hải Massachusetts	30	2,4
Cu	Bắc Thái Bình Dương	32 - 35,6	0,4 - 1,4
	Duyên hải Massachusetts	30	4,1
	Vịnh Narragansetts	26 - 32	3,7 - 260
Mo	Trung tâm Thái Bình Dương và Đại Tây Dương		107
	Tây Bắc Thái Bình Dương	33 - 34,5	0,004 - 0,05
Co	Ngoài khơi vịnh San Francisco	33 - 28	0,25 - 1,5

Sau đây chúng tôi xin dẫn ra một số số liệu về nồng độ kim loại nặng ở hồ, sông và đại dương. Nồng độ các ion kim loại hoà tan cực kỳ thấp ($10^{-7} - 10^{-11}$ M). Những số liệu này có được là nhờ các thiết bị hiện đại đã đặc biệt chú ý để loại trừ sự nhiễm bẩn trong quá trình lấy mẫu, bảo quản, lưu trữ và phân tích.

Ca: 0,01 – 23 nM ; Pb: 0,005 – 200 nM

Nồng độ hoà tan của Al (III) ở pH = 6 là 600 nM.

Khả năng xác định những nồng độ siêu thấp những kim loại vết có hoạt tính sinh học như vậy trong nước đại dương và trong nước ngọt đã khuyến khích sự đánh giá lại vai trò của chúng về mối liên quan tới quá trình sản xuất thực vật phù du.

Người ta mong muốn có được khả năng phân tích để phân biệt các chất tan và chất hấp phụ hoặc nhận biết được chất rắn hoặc các vị trí bề mặt (bề mặt chất hữu cơ, oxit Fe (III), nhôm silicat) trong đó ion kim loại có mặt hoặc bị giới hạn. Thường thường những bằng chứng về một dạng đặc biệt của một biến cố là tình huống mà dựa trên sự đánh giá toàn diện cùng với những suy xét kỹ về động học và nhiệt động học có thể có ích.

Người ta vẫn thường dùng phen nhôm (nhôm sunfat) là chất keo tụ để có được nước trong, nhưng gần đây người ta đã phát hiện nếu nồng độ phôm cao trong nước sẽ gây bệnh đãng trí và do đó chất keo tụ mới PAC (polyaluminium hydroxyl chlorua) có công thức chung là $Al_n(OH)_p Cl_s(SO_4)_r$ mà đơn vị cơ bản thường là $Al_8(OH)_{12}^{6+}$ (khác với phen nhôm là phải qua thủy phân mới có được dạng $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$).

NHỮNG KHÓ KHĂN VỀ PHÂN TÍCH

Mặc dù chúng ta có thể có được nhiều mô hình cân bằng hoá học để tiên đoán sự tồn tại của các phức trong nước tự nhiên, nhà phân tích vẫn phải đối mặt với những khó khăn để nhận biết một cách rõ ràng những chất tan khác nhau và để phân biệt giữa nồng độ chất tan với nồng độ các chất cần đặc biệt chú ý phải biết rất chi tiết. Công việc phân tích rất khó khăn bởi vì các chất thường tồn tại ở nồng độ nanomol đến picomol. Điện cực chọn lọc ion (ISE) nếu đủ độ nhạy cũng chỉ cho phép đo được hoạt độ của ion kim loại tự do.

Độ nhạy của điện cực chọn lọc ion chỉ có thể tốt nhất trong dung dịch đậm ion kim loại, nghĩa là ở tổng nồng độ ion kim loại hoàn toàn cao. Ở những điều kiện như vậy, điện cực màng trạng thái rắn có trên thị trường có thể tuân theo phương trình Nerst trong nước ngọt đến pCu 11 – 12.

3.3. PHÂN LOẠI ION KIM LOẠI VÀ HOÁ HỌC VÔ CƠ CỦA SỰ SỐNG

Trước khi bàn luận về lợi ích sinh học, ống dẫn không khí (O_2) qua thảm thực vật, động vật và độc tính, chúng ta sẽ khái quát hơn một chút trên cơ sở những tính chất hoá học của kim loại.

Bảng 3.3. Phân loại ion kim loại

Cation kim loại loại A	Cation kim loại chuyển tiếp	Cation kim loại loại B
Cấu hình điện tử của khí trơ; độ phân cực thấp; "Cấu cứng" (H^+), Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+}	Vỏ điện tử ngoài cùng có từ 1 đến 9 điện tử; không đối xứng cầu, V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}	Số điện tử tương ứng với Ni^0 , Pd^0 và Pt^0 (vỏ điện tử ngoài cùng có 10 hoặc 12 điện tử). Độ âm điện thấp; Độ phân cực cao, "Cấu mềm" Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Ga^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Tl^{3+} , Au^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} .

Bảng 3.4. Axit cứng và mềm theo Pearson (1963)

Axit cứng	Giới tuyến	Axit mềm
Tất cả các cation kim loại loại A cộng thêm Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , UO_2^{2+} , VO_2^{2+} . Và cả những chất như BF_3 , BCl_3 , SO_3 , PSO_2^+ , RPO_2^+ , CO_2 , RCO^+ , R_3C^+	Tất cả các cation kim loại chuyển tiếp hóa trị 2 cộng thêm Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , SO_2 , NO^+ , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$	Tất cả các cation kim loại loại B trừ Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} . Tất cả các nguyên tử kim loại, các kim loại chủ yếu I_2 , Br_2 , ICN , I^+ , Br^+ .
Ưa thích nguyên tử của phối tử: $\text{N} \gg \text{P}$; $\text{O} \gg \text{S}$; $\text{F} \gg \text{Cl}$		$\text{P} \gg \text{N}$; $\text{S} \gg \text{O}$; $\text{I} \gg \text{F}$
Khái quát định tính trên dãy độ bền:		
Cation: Độ bền α (diện tích/bán kính)	Cation: dãy Irving –Williams $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$	
Phối tử $\text{F} > \text{O} > \text{N} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{S}$ $\text{OH}^- > \text{RO}^- > \text{RCO}_2^-$ $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{NO}_3^-$ $\text{PO}_4^{3-} \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{ClO}_4^-$	Phối tử $\text{S} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} = \text{N} > \text{O} > \text{F}$	

Các ion kim loại được chia thành loại A và loại B (xem bảng 3.3). Các ion kim loại loại A tìm kiếm liên kết với oxi trong khi đó các ion loại B có ái lực với các trung tâm N, S. Nieboer và Richardson đã đưa ra nhận xét rằng, tất cả các chất dinh dưỡng đa lượng thuộc loại A còn các kim loại bổ dưỡng vi lượng thuộc về nhóm giới hạn. Ái lực của các nhóm kim loại ấy đối với các phối tử được tóm tắt trong bảng 3.4.

Những ion kim loại loại A thông dụng nhất có tác dụng chủ yếu cho các quá trình sinh hoá là K^+ , Na^+ , Mg^{2+} và Ca^{2+} . Khác với Mg^{2+} , Ca^{2+} được tìm thấy chủ yếu ở các vị trí của tế bào quan trọng. Ca^{2+} liên kết trong protein qua một phức chất đòi hỏi một số liên hợp của các cacbonyl, cacboxilat và các chức ancol chủ yếu. Trong các hệ mô hình như EDTA hoặc NTA, Ca^{2+} được cho rằng có liên kết yếu với nitơ chỉ khi nó được mang tới rất gần và đã liên kết với những trung tâm oxi trong những ligand đó. Mg^{2+} đóng vai trò chủ yếu trong cơ thể sống bởi vì nó làm bền hoá các cấu trúc mềm đặc biệt là các phân tử lớn RNA và DNA. Đó là thành tựu đạt được do tác dụng của ion Mg^{2+} như là ion đối của một phần điện âm của ion photphat. Mg^{2+} là loại A hơn Ca^{2+} . Mg^{2+} được bao quanh trong chlorophin bởi 4 nguyên tử nitơ và một nguyên tử oxi đơn phân. Mặt khác Mg^{2+}

trong phức clorophin tương đối kém bền, nó có thể bị thay thế bằng H^+ từ các axit yếu.

Vai trò quan trọng nhất của kim loại vết giới tuyến trong sinh lý rong biển là chất dinh dưỡng vi lượng chủ yếu. Những chất này như là những đồng nhân tố trong một số enzym (bảng 3.5). Tất cả những trừ Zn và Ni có thể tồn tại ở nhiều hơn một dạng oxi hoá trong tế bào xúc tác cho những phản ứng oxi hoá khử và chuyển điện tử là chức năng chủ yếu của những enzym chứa kim loại vết. Ví dụ như, đặc tính giới hạn của sắt bản thân nó có sức hấp dẫn lớn vì sắt có thể liên kết với số rất lớn các ligand khác nhau và dãy thế oxi hóa khử rất gây ấn tượng mà hệ Fe (II)/Fe (III) có thể đạt được. Fe có mặt ở trung tâm hoạt động của cytochrom và sắt – protein sunfuro (nghĩa là Ferredoxin) mà chúng là cấu tử quan trọng của những chuỗi chuyển điện tử quang hợp và hô hấp. Mangan có ích cho sự nhận điện tử đầu tiên trong khi oxi hoá nước trong hệ quang. Mo (cùng với Fe) là chính yếu để cố định đạm. Cu có ích cho sự chuyển dịch điện tử và xúc tác cho những phản ứng oxi hoá khử với một số phân tử hữu cơ. Zn làm những nhiệm vụ khác cần thiết cho sự thủy phân những este photphat và cho sự hydrat hoá và dehydrat hoá CO_2 .

Những ion loại B độc hơn những ion giới tuyến mà những ion giới tuyến độc hơn những ion loại A. Những ion loại B tỏ ra có hiệu quả nhất tại liên kết với nhóm SH (của cystein, β -mercapito – α -amino propionic axit, $HS \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$) và với những trung tâm nitơ (lysine, histidine).

Bảng 3.5. Một số enzym và protein oxi hoá khử chứa kim loại vết cùng tác dụng

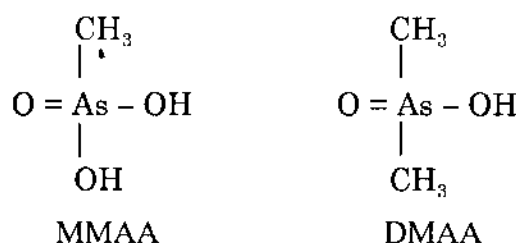
Kim loại	Enzym	Chức năng
Fe	Cytochrom f	Vận chuyển điện tử quang hợp
	Các cytochrom b và c	Vận chuyển điện tử trong quá trình hô hấp và quang hợp
	Ferredoxin	Vận chuyển điện tử trong quá trình quang hợp và cố định đạm
	Sắt-sunfuro protein	Vận chuyển điện tử trong quang hợp và hô hấp
	Catalase	Phân hủy H_2O_2 thành H_2O và O_2
	Peroxidases	Khử H_2O_2 tới H_2O
	Chelatase	Tổng hợp porphyrin và phycobilli protein
Fe và Mo	Nitrogenase	Cố định đạm
	Nitrat, nitrit reductases	Khử nitrat đến amoniac

Tiếp bảng 3.5

Kim loại	Enzym	Chức năng
Mn hoặc Fe	Superoxide dismutase	Lưỡng phân gốc O_2^- đến O_2 và H_2O_2
Mn	Enzym tách O_2	Oxi hoá nước đến O_2 trong quang hợp
Zn	Polymerases, trùng hợp hoá DNA và RNA	Trả lời và mô phỏng axit nucleic
	Anhidrase cacbonic	Hiđrat hoá và dehiđrat CO_2
	Kiểm photphatase	Thủy phân este của photphat
Cu	Plastocyanin	Vận chuyển điện tử quang hợp
	Cytochrom c oxidase	Vận chuyển điện tử mitochondrial
	Ascorbat oxidase	Oxi hoá và khử ascorbic axit
Co	Vitamin B12	Phản ứng chuyển C và H
Ni	Urease	Thủy phân ure

3.4. CÁC HỢP CHẤT CƠ KIM VÀ CƠ Á KIM

Một số kim loại loại A, kim loại giới tuyến Co và tất cả các á kim có thể tạo liên kết nguyên tố - cacbon bền trong nước. Các hợp chất cơ kim của các ion A và của các ion giới tuyến (trừ Co) đều thủy phân khi tiếp xúc với nước. Metyl hoá và alkyl hoá là những phản ứng phổ biến trong các hệ sinh vật; những phản ứng này cũng có thể bắt nguồn một cách vô cơ và tổng quát từ những hợp chất metyl nguyên tố hoặc alkyl nguyên tố. Ví dụ như selenit, selenoamino axit, metylasenit (MMAA) và dimetylasenit (DMAA):



Chu trình asenit được dẫn ra dưới đây (Irgolic và Martell, 1985) có thể được dùng để minh họa cho quan điểm về sự đa dạng của các hợp chất được tạo thành từ asen.

Andreae (1986 a) đã viết một tổng quan về các hợp chất cơ asen trong môi trường. Rapsomanikis (1986) đã đưa ra những dạng khác nhau của cơ chế vận

chuyển hoá metyl quan trọng đối với môi trường. Craig (1986) đã xuất bản một tổng quan về các hợp chất cơ kim trong môi trường. Các kim loại và các á kim tạo thành các hợp chất alkyl (ví dụ metyl thủy ngân) gây một nỗi lo lắng đặc biệt cho con người bởi vì những hợp chất này bay hơi và tích lũy trong tế bào; chúng độc đối với hệ thần kinh trung ương của sinh vật cấp cao. Vì metyl thủy ngân (hoặc những alkyl kim loại khác) có thể được sinh ra với một tốc độ nhanh hơn so với tốc độ chúng bị phân hủy bởi các sinh vật khác. Hợp chất này có thể được tích lũy trong các sinh vật cấp cao như cá. Đó là một trong số ít ví dụ minh họa về sự nâng cao lợi ích sinh vật học của các nguyên tố không quan trọng trong nồng độ độc qua sự chuyển hoá của hệ.

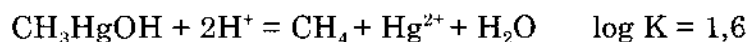
Những hợp chất metyl thủy ngân

Vì vai trò của các alkyl kim loại và á kim trong độc tính của những kim loại nào đó và tầm quan trọng của mỗi dạng trong quá trình chuyển động, tích lũy sinh học và sự vận chuyển của các nguyên tố này. Chúng ta sẽ bàn luận một cách ngắn gọn ở đây về một số tính chất của CH_3Hg^+ và các phức của nó. CH_3Hg^+ tồn tại trong dung dịch nước như là một phức nước $\text{CH}_3\text{-Hg-OH}_2^+$ với một liên kết cộng hóa trị giữa Hg và O. Cation xử sự như là một axit mềm và có ái lực mạnh đối với phản ứng cộng hợp chỉ một ligand (xem bảng 3.5). CH_3Hg^+ tham gia phản ứng phối trí nhanh với S, P, O, N, halogen và C; tốc độ tạo phức Cl^- , Br^- và OH^- cực kỳ nhanh (diffusion controlled). CH_3Hg^+ tồn tại độc lập bởi rất trơ về mặt động học, rất khó bị phân hủy. Loại hợp chất trung hoà của CH_3Hg^+ ái nước, ái mỡ và bay hơi; như vậy chúng có thể dễ dàng đi qua các đường giới tuyến. Những tính chất đó cùng với con đường hướng tới dạng của những phức bền một cách nhanh chóng và sự bền vững đặc biệt của CH_3Hg^+ đặc trưng cho một số tính chất độc cao của metyl thủy ngân (Mason và các cộng sự, 1993) (xem sơ đồ trang sau).

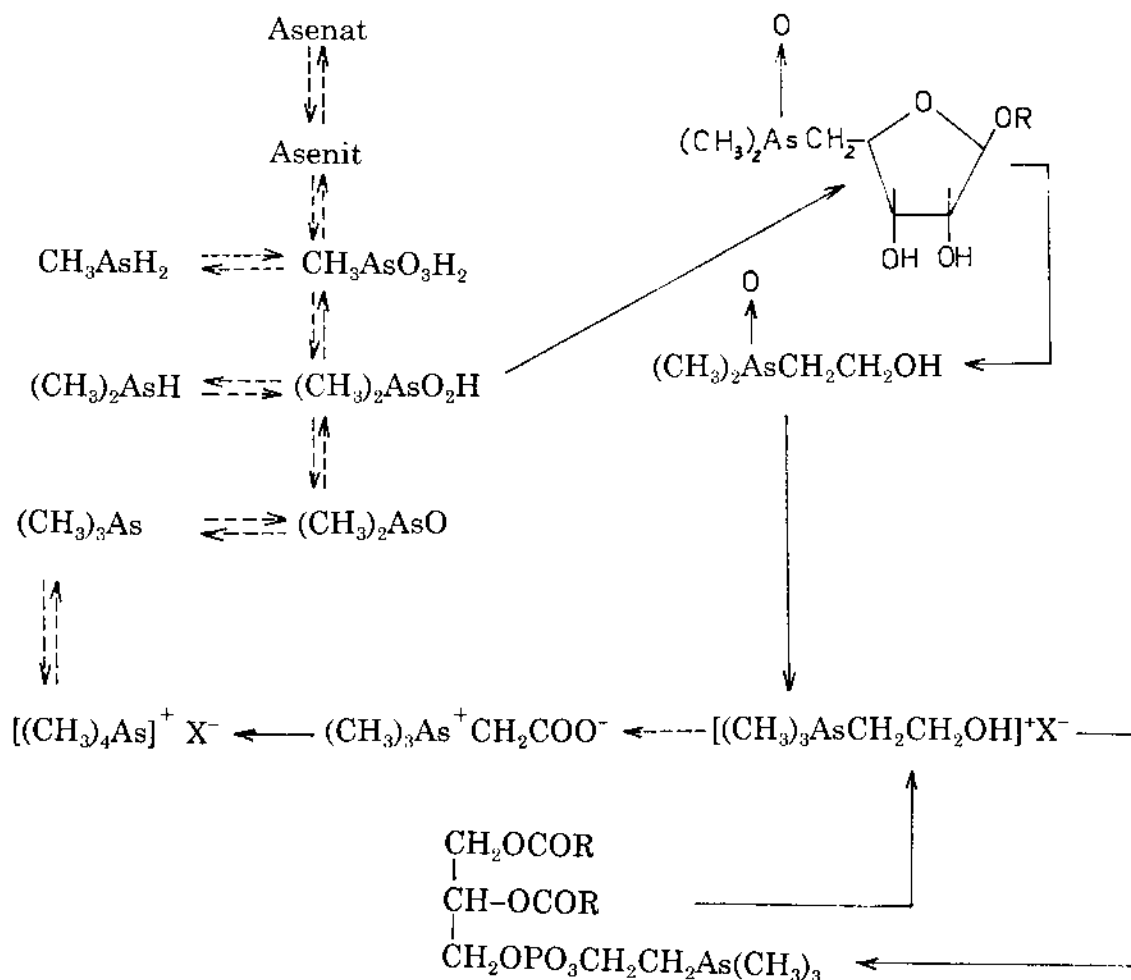
Độ bền nhiệt động của các hợp chất loại CH_3Hg^+ . Lý giải các hằng số cân bằng được dẫn ra trong bảng 3.5 có thể dự đoán dưới những điều kiện nào những hợp chất CH_3Hg^+ được tạo thành (một cách nhiệt động học) và chiếm ưu thế trong nước tự nhiên.

Có thể xây dựng đồ thị tỷ lệ nồng độ cho nước biển ($[\text{Cl}^-] = 0,6 \text{ M}$) và cho nước ngọt ($[\text{Cl}^-] = 2.10^{-4} \text{ M}$) và giả thiết rằng $[\text{CH}_4(\text{aq})] = 10^{-4} \text{ M}$. Đồ thị ở hình sau đây cho phép rút ra những kết luận:

- 1) CH_3HgOH là hợp chất metyl thủy ngân bền trong nước ngọt.
- 2) Những hợp chất metyl thủy ngân, có thể nói một cách nhiệt động học, được tạo thành trong nước tự nhiên chứa CH_4 sẽ bị phân hủy ở pH thấp:



Vì tính trơ của CH_3Hg^+ nên sự phân hủy xảy ra rất chậm. Vì CH_3Hg^+ có thể được tạo thành trong vi môi trường nghĩa là trong một tế bào, chúng còn có mặt tập trung ở pha chính yếu (điều đó dường như mâu thuẫn về mặt động học).



Hình 3.2a

Những hợp chất trialkyl thiếc

R_3Sn^+ là những hợp chất đang còn nghi ngờ có tác dụng sinh thái do độc tính cao đối với các sinh vật nước. Như là những chất làm sơn chống rỉ chúng được đưa trực tiếp vào nước. Sự vận chuyển, sự phân tán, sự tích góp sinh học và lợi ích sinh học của những hợp chất trialkyl thiếc tùy thuộc vào tính đặc

trưng của chúng. Những hợp chất trung hoà, $R_3\text{SnOH}$ và $R_3\text{SnCl}$ tiện lợi hơn được phân chia một phần vào các vật liệu ái mỡ.

Những hợp chất trialkyl chủ yếu là cation ở pH thấp và ở pH > 6,6 là $R_3\text{SnOH}$. Trong nước biển một phần nhỏ (~ 3%) có mặt dưới dạng $R_3\text{SnCl}$.

Sự hấp phụ của các hợp chất trialkyl thiếc trên các vật liệu hữu cơ hoặc các vật liệu chứa cacbon hữu cơ có thể được giải thích bằng sự phân bố của $R_3\text{SnX}$ giữa nước và "tương" hữu cơ (tương tự như sự phân bố giữa nước và octanol). $R_3\text{Sn}^+$ cũng là cation cứng trải qua sự trao đổi cation ở pH thấp với đất sét và được tạo thành ở khoảng pH của nước tự nhiên; những phức bề mặt với bề mặt oxit, ví dụ như, với lớp gipxit (quặng nhôm hidroxit $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3$) cơ bản của caolinit hoặc montmorillonit (Weidenhaupt, 1994).



3.5. HOẠT TÍNH SINH HỌC VÀ ĐỘC TÍNH

Kim loại được phân bố trong quần thể động vật và thực vật theo ái lực axit bazơ theo động học của chúng, theo sự phân bố không gian (nghĩa là theo màng ngăn cách thành những ô nhỏ) và theo tốc độ phân chia. Một mặt của độc tính kim loại, nhưng không phải chỉ có một, là sự liên hợp hoá học của kim loại và phối tử (axit và bazơ Lewis) trong sinh vật. Thành phần chính của tế bào hầu như chỉ là những nhóm cho của S, N và O (bao gồm cả H_2O và những chất tan chính như HCO_3^- , HPO_4^{2-} và OH^-). Những axit là H^+ , những cation kim loại chính yếu (nghĩa là Na, K, Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn và Mo) và có thể là những kim loại độc hại nếu B là các chất độc như Hg, Pb và Tl cũng như những kim loại protein và enzym chủ yếu Fe, Cu và Zn là những kim loại tìm liên kết với lưu huỳnh "mềm-mềm". Proton H^+ có ái lực cao đối với tất cả các nguyên tố S, N và O và do đó pH đóng vai trò quyết định trong liên kết kim loại trong sinh vật. Mg, Ca, Be, Al, Sn, Ge và các lantanit là những kim loại tìm kiếm oxit ("cứng" – "cứng").

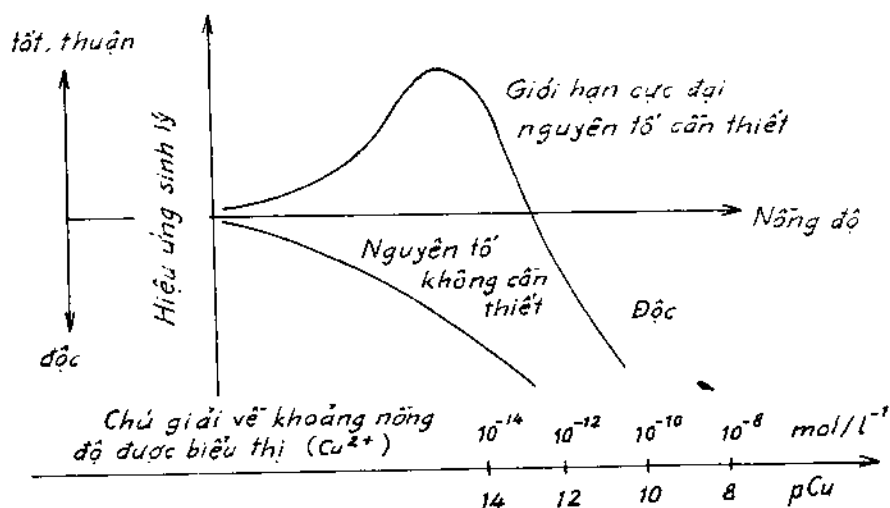
SỰ LIÊN QUAN CỦA HOẠT TÍNH ION KIM LOẠI TỰ DO

Tính chất hoá học của bất kỳ một nguyên tố nào trong môi trường đều phụ thuộc vào bản chất của hợp chất và loại hợp chất của nó. Những hiệu ứng sinh lý, sinh thái và độc chất học của một kim loại thường phụ thuộc nhiều vào cấu trúc đặc trưng; nghĩa là phụ thuộc vào loại hợp chất. Ví dụ như hiệu ứng của Cu đến sự phát triển của rong biển phụ thuộc vào điều kiện, Cu (II) có mặt ở dạng ion Cu^{2+} tự do hoặc có mặt dưới dạng phức cacbonat hoặc phức hữu cơ. Điều đó

đã được minh giải trong một số nghiên cứu về mối quan hệ của hoạt tính ion Cu^{2+} và độc tính của đồng đối với thực vật phù du. Trong các thực nghiệm này hoạt tính của ion đồng đã biến đổi một cách độc lập với nồng độ Cu (II) tổng số được làm thay đổi bằng cách biến đổi nồng độ phức tạo thành và pH, nghĩa là sử dụng đệm pCu.

Chúng ta tập trung xem xét chủ yếu trên các sinh vật đơn bào. Chúng đặc trưng về nhạy cảm: cho chúng tiếp xúc trực tiếp với môi trường nước chỉ được cách biệt bằng màng.

Hình 3.2b minh họa một cách đơn giản sự phụ thuộc sinh lý (sự phát triển hoặc sản phẩm sinh khối) vào nồng độ một nguyên tố chủ yếu. Khoảng nồng độ thấp nhất giới hạn sự phát triển; ở khoảng nồng độ tiếp theo sự phát triển đạt cực đại và ở khoảng nồng độ cao hơn hiệu ứng độc (sự phát triển bị giảm sút) được quan sát thấy. Hình vẽ chỉ rõ những nguyên tố không chủ yếu (ví dụ Pb, Cd) gây ra hiệu ứng sinh lý âm khi nồng độ tăng.



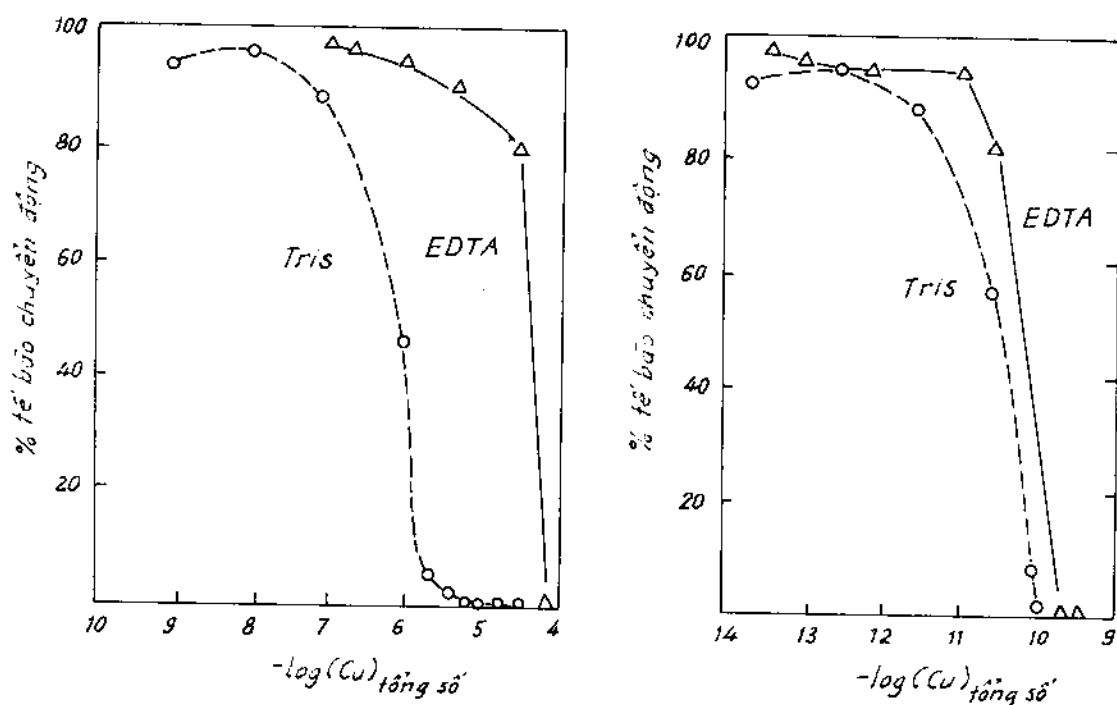
Hình 3.2b. Mối quan hệ giữa nồng độ của một nguyên tố và hiệu ứng sinh học của nó.

Để thấy được khoảng nồng độ "phản ứng" cho tương tác với rong biển người ta dùng thang nồng độ pCu. Khoảng nồng độ đó phụ thuộc vào loại rong biển, sự có mặt của các ion kim loại khác và sự khác nhau trong phản ứng của những ion kim loại khác nhau.

Để chứng tỏ rằng hoạt tính ion tự do của một kim loại là thông số chủ yếu xác định hiệu ứng sinh học của nó cần phải đo những phản ứng sinh học đồng nhất đối với những hoạt tính đồng nhất của một ion kim loại tự do thu được bằng cách liên hợp các thuốc thử tạo chelat và các nồng độ ligand khác nhau.

Ví dụ như, hình 3.3 chỉ rõ những liên hợp nào của những dạng phức đã nêu trên và kim loại tổng số trong kết quả nuôi trồng tảo biển trong phản ứng sinh học đồng nhất đối với hoạt tính của Cu^{2+} . Vậy là, trong những thực nghiệm nhằm nghiên cứu hiệu ứng sinh học của kim loại vết, điều cần thiết trước hết là tính toán đặc trưng kim loại vết trong môi trường. Điều đó thường làm nảy sinh những tính toán cân bằng đối với những hệ đa kim loại và đa phối tử.

Với những giới hạn xác định, có thể mở rộng những quan điểm đó cho những sinh vật cao hơn. Andrews và các cộng sự (1977) đã chỉ rõ rằng, độc tính của Cu (II) đối với loài giáp xác nước ngọt liên quan trực tiếp với hoạt tính của ion đồng tự do mà không phải với hoạt tính của phức đồng hoặc dạng đặc biệt của đồng.



Hình 3.3. Thực nghiệm với những chất tạo phức chelat khác nhau và một khoảng rộng nồng độ kim loại vết chỉ rõ rằng, độc tính kim loại vết và sự thiếu sinh tố được xác định bằng hoạt tính ion kim loại mà không phải là nồng độ tổng số.

Sander và các cộng sự (1983) cũng đã chỉ rõ rằng, hiệu ứng của Cu (II) đến sự phát triển của ấu trùng cua và đến sự chuyển hoá kim loại của chúng với những hệ đệm chelat đồng cần phải được giải thích trên cơ sở hoạt tính của ion Cu^{2+} tự do. Những dữ kiện thu được phát hiện những điều có thể nói trước về những mối quan hệ giữa $[\text{Cu}^{2+}]$ trong nước biển và những quá trình ở mức tế

bào và mức sinh vật. Giống như ống dẫn khí xuất phát từ ion kim loại ngang qua thực vật (ví dụ như từ Al) thường liên quan với hoạt tính của ion kim loại tự do^(*). Những tư liệu khác chỉ rõ rằng, sự tạo phức của những kim loại khác nhau làm giảm độc tính của kim loại đối với sinh vật: ví dụ như, sự làm giảm ống dẫn khí xuất phát từ thủy ngân ở cá khi có mặt EDTA và cystein; sự làm giảm độc tính của đồng và/hoặc kẽm đối với cá do NTA, glycin và axit humic; và sự giảm độc tính của đồng đối với sò, hến do EDTA.

Sự phụ thuộc của độc tính kim loại hoặc lợi ích kim loại đối với sinh vật nước và nồng độ ion kim loại tự do trong dung dịch thật sự là một hiện tượng được phổ biến khá rộng rãi. Sự hiện hữu của một sự phụ thuộc như thế cho phép người ta dự đoán sự biến đổi trong phản ứng của một sinh vật đối với một kim loại đặc thù thông qua sự hiểu biết về sự biến đổi trong hoá nước của kim loại đó. Những biến đổi chẳng hạn như nồng độ tổng số của ion kim loại trong các vấn đề pH, độ kiềm, nồng độ của chất tạo phức tự nhiên, nồng độ của các kim loại cạnh tranh và sự có mặt của tất cả các mặt hấp thụ có thể có ảnh hưởng đến nồng độ của những ion kim loại tự do và do đó ảnh hưởng đến phản ứng của một sinh vật tới một kim loại đặc thù.

Ống dẫn khí kim loại qua tảo

Ống dẫn khí ion kim loại ở thực vật phù du xuất hiện trong hầu hết các trường hợp là quá trình hai giai đoạn làm nảy sinh sự liên kết kim loại của đầm, hồ, sông ở mặt ngoài của tế bào hoặc là bởi các phối tử được giải phóng theo con đường sinh học hoặc bởi các nhóm chức ligand bề mặt. Tiếp theo sau quá trình tạo phức bề mặt kim loại đó được mang qua màng, thường là bằng lực lượng mang phân tử – vào bên trong tế bào. Mô hình ống dẫn khí được mô tả ở đây (hình 3.4) chịu ảnh hưởng lớn của Frausto, Silva và Williams (1991) và những nghiên cứu về mặt cấu trúc của độc tính kim loại và về những bàn luận của Morel và Hudson (1985), Wood và Wang (1985) và Sigg (1987). Về phần nước một cân bằng đã tồn tại giữa những phức luôn biến đổi của chất tan và các ligand bề mặt với ion kim loại tự do. Sự cạnh tranh giữa các phối tử khác nhau đối với H^+ và các ion kim loại khác nhau tạo nên những cân bằng nhiều chiều. Vì các cân bằng này phụ thuộc lẫn nhau nên không có nguyên tố tự do từ cái nhãn "độc" ở những cấp độ liều lượng nhất định (Williams, 1981). Về mặt động

(*) Thường khó phân biệt được bằng thực nghiệm giữa ion kim loại tự do và phức vô cơ ổn định của nó (chúng phụ thuộc lẫn nhau qua những cân bằng). Hoạt tính của ion kim loại tự do có thể được thay thế bằng tổng nồng độ kim loại vô cơ (tổng nồng độ ion kim loại tự do và các nồng độ phức vô cơ).

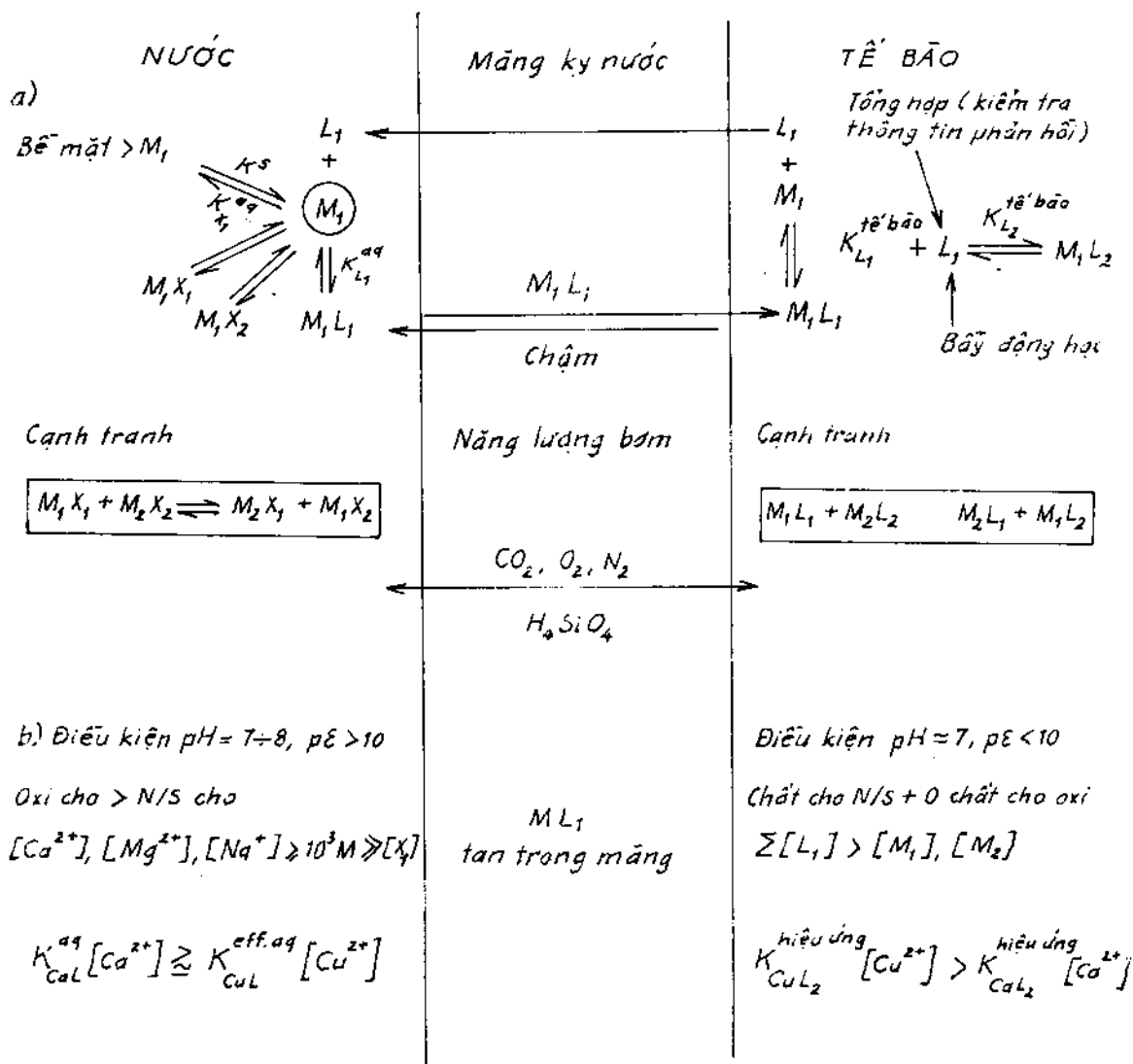
học bao gồm tốc độ của những phản ứng trao đổi ligand, tốc độ của phản ứng và sự giải phóng ligand mang L_1 , và tốc độ chuyển ML_1 qua màng (thường là chuyển nhanh). Nếu sự chuyển vào tế bào chậm so với những quá trình trước cân bằng trên hướng phụ thì lúc đó ống dẫn khí ion kim loại ở tế bào phụ thuộc vào nồng độ ion kim loại tự do. Sự sản sinh và sự giải phóng L_1 , L_2 và sau đó là sự liên quan của các hiện tượng đó với tốc độ phát triển của tảo. Độ lựa chọn của những ion kim loại xác định tạo nên độ lựa chọn của phôi tử L_1 . Những phân tử mang thường là những protein và độ bền của những phức của chúng với những ion kim loại khác nhau tương ứng với trật tự độ bền của Irving – Williams. Những yếu tố lập thể cũng có liên quan đến độ lựa chọn. Nồng độ bền trong tế bào phụ thuộc vào độ hoạt động của phôi tử L_1 trên tốc độ chuyển qua màng và trên tốc độ có thể có của sự chuyển ra ngoài tế bào.

Tầm quan trọng chủ yếu của hoạt tính của ion kim loại tự do khi kiểm tra hiệu ứng sinh học không nhất thiết có nghĩa là những ion kim loại aquo tự do phải hiện thời là những hợp chất hoá học được sinh vật nước chấp nhận (ham thích). Sự thật được phản ánh là, phản ứng hoá học của một kim loại được đo bằng hoạt tính của ion kim loại tự do và hiệu ứng sinh học của kim loại một cách gián tiếp, nhờ các phản ứng hoá học giữa kim loại và những phôi tử tế bào khác nhau (Morel và Hering, 1993).

Những ion kim loại trong tế bào được dùng trong các quá trình sinh hóa hoặc trở thành mắc bẫy ở dạng không hoạt động (nghĩa là phức metallo-thionin) như là cơ chế giải độc. Hiệu ứng độc được quan sát thấy trong tảo khi nồng độ ion kim loại độc trong tế bào đạt tới mức nguy hiểm tiến dần tới nồng độ cực tiểu các kim loại vết chủ yếu trong tế bào. Hệ trở thành "quá ngập lụt" với những ion kim loại độc, nghĩa là lúc đó hệ phản ứng với những enzym nguy hiểm.

Những kim loại độc nói chung được chuyển vào tế bào bằng hệ ống dẫn khí kim loại, chất bổ dưỡng. Các vị trí liên kết trao đổi chất không bao giờ hoàn toàn đặc trưng đối với các kim loại bổ dưỡng đã định trước. Và như vậy là các kim loại bổ dưỡng có thể thay thế một cách cạnh tranh các vị trí đó do kim loại cản trở hay kim loại độc chiếm giữ. Kim loại độc giành được lối vào tới các vị trí trao đổi chất bên trong, trong khi đó ống dẫn không khí của kim loại dinh dưỡng bị ức chế cạnh tranh (Sunda, 1991).

Trong hình 3.4b dung dịch biến đổi ở bên ngoài và bên trong tế bào (pH thế oxy hoá khử pE loại ligand và cation) được so sánh. Trong nước bao quanh oxy cho (bazơ cứng như OH^- , HCO_3^- cacboxilat) mạnh hơn bazơ mềm (NH_3 , HS^-). Những cation kiềm thổ cứng và cation kiềm được đặc trưng ở nồng độ lớn hơn



Hình 3.4. Sơ đồ mô hình ống dẫn khí ion kim loại qua màng của tế bào thực vật phù du. (a) Ion kim loại liên kết với mặt ngoài của tế bào hoặc là nhờ các phối tử được giải phóng bằng con đường sinh học hoặc là nhờ những nhóm chức phối tử (trên) bề mặt tiếp sau là sự tạo phức bề mặt. Kim loại được chuyển - thường là nhờ các phân tử chuyển - tới phía trong của tế bào. Nếu sự vận chuyển vào tế bào chậm so với những quá trình trước cân bằng trên hướng phụ, lúc bấy giờ ống dẫn khí kim loại của tế bào phụ thuộc vào hoạt tính ion kim loại tự do. (b) Dung dịch biến đổi bên ngoài và bên trong tế bào.

nồng độ kim loại vết và ligand nên xu hướng tạo phức Ca và Mg lớn hơn xu hướng tạo phức vết kim loại. Mặt khác ở bên cạnh tế bào những điều kiện khử chiếm ưu thế do đó nồng độ của những bazơ mềm (NH_3 , HS^-) trở thành trội hơn nồng độ của phối tử chứa oxi cho. Nồng độ của ligand lúc đó có thể lớn hơn nồng độ kim loại vết và xu hướng tạo phức với Cu^{2+} lớn hơn so với Ca^{2+} .

Metyl hoá (hoặc alkyl hoá) ion kim loại có thể nâng cao hoạt tính sinh hoá của những nguyên tố không chủ yếu. Ví dụ như, metyl hóa hoặc alkyl hoá Hg (II) dẫn tới kết quả là nâng cao độc tính. Những hợp chất alkyl-Hg, đặc biệt là metyl thủy ngân có mặt trong nước biển dưới dạng hợp chất không mang điện tích, CH_3HgCl và trong nước ngọt là CH_3HgOH - được chấp nhận chắc chắn kết quả là chúng thấm qua màng dễ dàng hơn những hợp chất vô cơ (thủy ngân Hg II^* tích điện bởi vì chúng tan trong lipid nhiều hơn. Mặt khác các hợp chất cơ asenic được đòi hỏi phải mất độc tính trong dây chuyền thực phẩm đối với con người hơn so với asenic vô cơ.

3.6. ION KIM LOẠI LÀ CHẤT DINH DƯỠNG VI LƯỢNG

Như chúng ta đã biết kim loại vết làm nảy sinh những yếu tố phụ của enzym kim loại và protein, trong tất cả các quá trình trao đổi chất của thực vật phù du bao gồm quá trình quang hợp và hô hấp và quá trình tiêu hoá các chất dinh dưỡng đa lượng. Nồng độ tiết diện ngang theo phương thẳng đứng của kim loại vết trong đại dương (hình 3.5) giống như nồng độ của các chất dinh dưỡng đa lượng, nghĩa là chúng bị cạn kiệt trên bề mặt do các ống dẫn không khí của tảo và bị khử từng phần ở những độ sâu lớn dần do sự khoáng hoá.

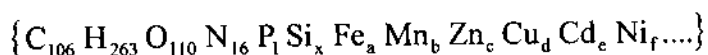
Những loại tương tự ở những tiết diện ngang sâu cũng có thể được quan sát thấy trong hồ mặc dù sự khác nhau về nồng độ theo phương thẳng đứng từ trên xuống thường không rõ ràng, dễ nhận thấy trong hồ như trong đại dương. Nguyên nhân của sự kiện đó là do cột nước trong hồ không cao, quá trình quang hợp và quá trình hô hấp xen lẫn, trùng lặp lên nhau theo phương thẳng đứng, sự trộn lẫn và sự tù hãm làm cho quá trình trở nên đồng hơn so với trong đại dương. Việc tiếp tục đưa những ion kim loại vào lớp trên cao gây khó khăn cho sự quan sát sự cạn kiệt ở lớp trên của hồ.

* $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ cũng có thể thụ động thấm qua vào trong tế bào.

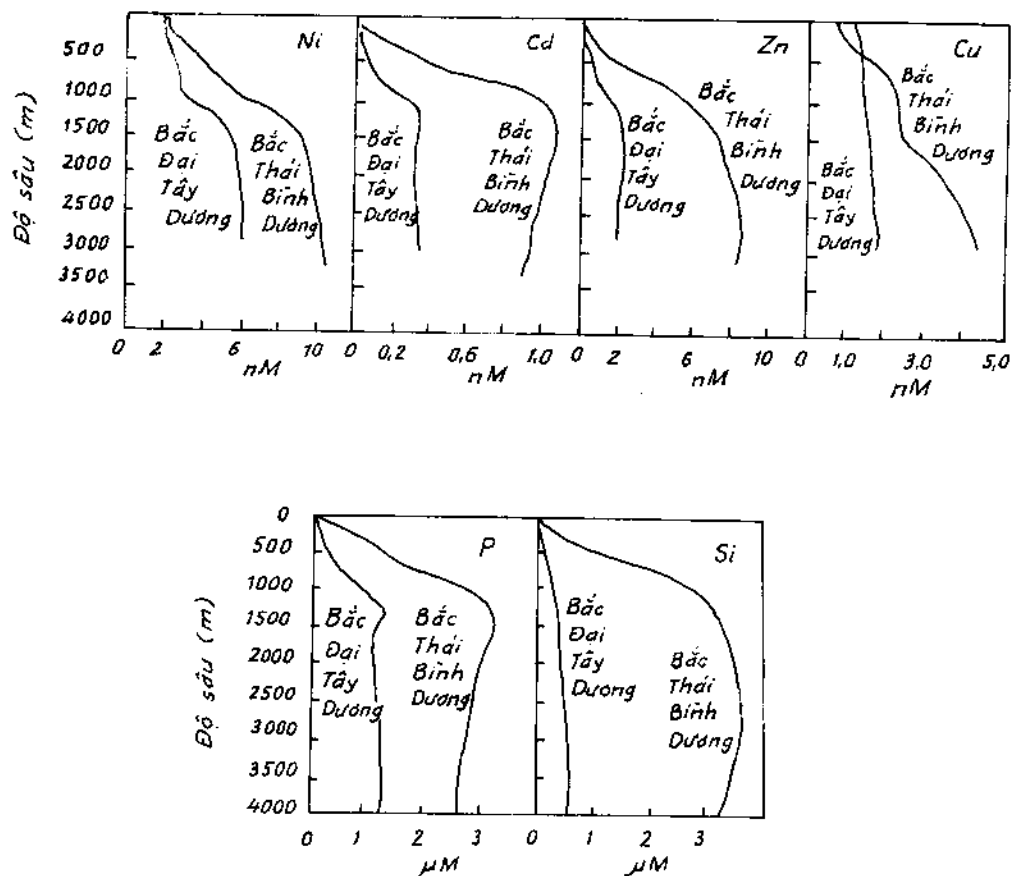
PHÉP TÍNH HỢP THỨC VÙNG ĐỎ (REDFIELD)

Tương tác giữa kim loại vết và thực vật phù du là thuận nghịch; kim loại vết tác động lên cộng đồng tảo nhưng ngược lại cộng đồng này lại có tác động chủ yếu trở lại hoá học kim loại vết. Thực vật phù du trợ giúp cho sự điều chỉnh nồng độ của nhiều kim loại vết là chất dinh dưỡng. Như chúng ta đã biết ở chương 5 (mục 5.10), cơ chế phản hồi thông tin bao gồm cả sự rỉ ra của những ligand tạo phức tương đối đặc trưng có ái lực cao. Hơn nữa những kim loại vết có thể có tác động chủ yếu lên thành phần (những loài sinh vật) của cộng đồng sinh vật. Ống dẫn không khí qua tảo của các chất dinh dưỡng đa lượng và các chất dinh dưỡng nguyên tố vết trong các lớp bề mặt được đi theo sự phục hồi các chất dinh dưỡng đó trở về dung dịch ở lớp nước sâu hơn với sự giảm mức độ vì sinh vật khi hạ thấp các hạt sinh học. Chu trình đó làm giảm nồng độ các chất dinh dưỡng trong nước bề mặt ở tỉ lệ mà chúng đã xuất hiện trong thực vật phù du và làm giàu chúng ở lớp nước sâu hơn cũng ở tỷ số đó. Những tỷ số này đã được tham khảo ở tỷ số Redfield (chương 5). Những mối quan hệ đã được quan sát thấy giữa nồng độ của các chất dinh dưỡng đa lượng và các kim loại vết nói chung (hình 3.5) đã được so sánh với tỷ số Redfield đối với những chất dinh dưỡng chủ yếu (Boyle, 1976 ; Bruland và các cộng sự, 1978 ; Morel và Hudson, 1985 ; Sigg, 1985). Quan điểm đã được công nhận là, những kim loại vết có mặt trong thực vật phù du theo những tỷ lệ tương đối hằng định; một số kim loại đó giới hạn sự phát triển của quần thể động vật và thực vật nước. Morel và các cộng tác viên (1994) chỉ rõ rằng sự đối với những loài tảo biển xác định ống dẫn không khí bicacbonat có thể bị giới hạn bởi sự vận chuyển Zn cũng như HCO_3^- làm xuất hiện enzym kim loại kẽm phân hủy anhydrit cacbonic và nồng độ Zn trong nước biển trở nên đủ thấp hạn chế sự phát triển của thực vật phù du.

Mô hình Redfield cho sự kiểm tra sinh vật học các chất dinh dưỡng tảo chủ yếu sẽ được mở rộng cho nhiều nguyên tố vết theo công thức sau:



Phân tích thành phần của tảo gặp khó khăn bởi vì không dễ dàng tách được tảo khỏi các chất keo và các chất rắn lơ lửng dạng huyền phù. Hơn nữa là những ion kim loại trong cột nước trở nên phức tạp ở những mức độ khác nhau do những ligand hữu cơ tự nhiên. Cần nhiều dữ kiện để rút ra kết luận, có cần những điều kiện hay không và dưới những điều kiện nào tỷ số Redfield sẽ được bảo vệ.



Hình 3.5. Nồng độ tiết diện ngang của photphat, silicat và các nguyên tố vết hòa tan trong đại dương. Ni, Cd, Zn, Cu chỉ rõ đặc điểm cạn kiệt trên bề mặt do ống dẫn không khí qua tảo.

3.7. TƯƠNG TÁC GIỮA KIM LOẠI VẾT VÀ THỰC VẬT PHÙ DU Ở MỨC PHÂN TỬ

Để kim loại vết bị hút (bị thấm) trước hết chúng cần phải liên kết tạo phức với những ligand có mặt trên bề mặt tế bào, nghĩa là có khả năng chuyển phức kim loại tới màng.

Về mặt động học, sơ đồ đơn giản nhất mô tả ống dẫn không khí đó là:



Theo động học enzym Michaelis–Menten, trạng thái bền vững của ML được thể hiện theo phương trình sau:

$$\frac{d[ML]}{dt} = K_f [M] [L] - (K_d + K_{in}) ML = 0 \quad (2)$$

$$[ML]_{ss} = \frac{K_f}{K_d + K_{in}} [M] [L] = K_s^{-1} [M] [L] \quad (3)$$

Vì:

$$L_T = [ML] + [L] \quad (4)$$

$$[ML]_{ss} = \frac{L_T [M]}{K_s + [M]} \quad (5)$$

Tốc độ dẫn không khí V được diễn tả bằng phương trình:

$$V = K_{in} [ML]_{ss} \quad (6)$$

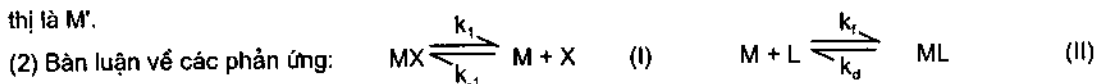
$$\text{Khi } [M] > K_s, V = V_{max}; \text{ nghĩa là: } V_{max} = K_{in} L_T \quad (7)$$

Và tốc độ dẫn không khí V của ion kim loại M vào tế bào được diễn tả bằng phương trình:

$$V = \frac{V_{max} [M]}{K_s + [M]} \quad (8)$$

ở đây V_{max} là tốc độ cực đại, đạt tới khi sự vận chuyển ligand đã hoàn toàn bão hoà (phương trình 7) và $[M]$ là nồng độ ion kim loại trong môi trường bị thấm qua tế bào thông qua ligand tế bào $L^{(1)}$. K_s đã được định nghĩa bằng phương trình (3); là hằng số bán bão hoà, bằng nồng độ ion kim loại mà ở đó một nửa số phân tử được vận chuyển đã được liên kết. K_f , K_d và K_{in} là hằng số tốc độ đã được định nghĩa trong các phương trình (1a) và (1b). Đặc biệt là, K_{in} là hằng số tốc độ của quá trình vận chuyển kim loại qua màng và sự chuyển tiếp sau đó tới tế bào chất.

(1) M có thể có mặt hoặc dưới dạng ion tự do hoặc dưới dạng hợp chất kim loại hoà tan thường được biểu thị là M' .



$$\frac{d[M]}{dt} = 0 = k_1 [MX] - [M] (k_{-1} [X] + k_f [L]) \quad (III) \quad [M]_{ss} = \frac{k_1 [MX]}{k_{-1} [X] + k_f [L]} \quad (IV)$$

$$\text{Nếu } K_f [L] < K_{-1} [X] \text{ thì: } [M]_{ss} \approx \frac{k_1 [MX]}{k_{-1} [X] + k_f [L]} \quad (IV) \quad \text{Và } [M]_{ss} \quad (VI)$$

Ở những điều kiện thông thường, những ligand của ống dẫn không khí bằng kim loại vết còn xa mới đạt tới trạng thái bão hoà trong các loại nước tự nhiên. Hầu hết các ligand còn tự do nên có thể phản ứng với những kim loại chính yếu trong nước ($[M] < K_s$).

Phương trình (8) lúc đó được đơn giản hóa thành:

$$V = \frac{V_{\max} [M]}{K_s} \quad (9)$$

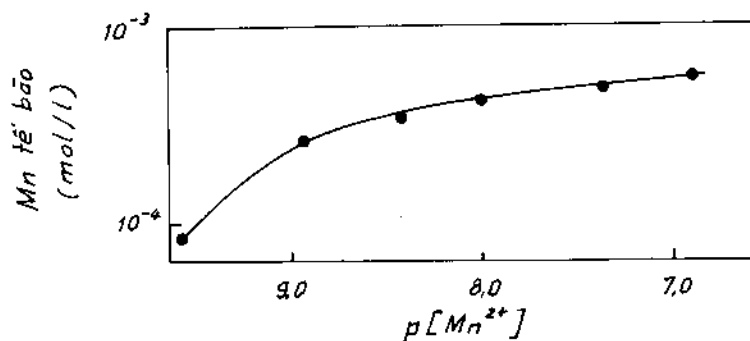
và lúc đó tốc độ dẫn không khí qua ống là một hàm số của nồng độ kim loại.

1. Nếu $K_d \gg K_m$ thì lúc đó có cân bằng giữa kim loại ở biên giới với kim loại được vận chuyển bằng ligand trong nước và do đó có thể suy luận ($K_s \approx K_d/K_f$); tốc độ dẫn không khí qua ống được xác định bằng nồng độ ion kim loại tự do sẽ chậm so với sự thiết lập cân bằng tạo phức của tất cả các phức khác.

2. Mặt khác, nếu $K_m \gg K_d$ ($K_s \approx K_f/K_m$), thì sự vận chuyển lúc này được kiểm tra một cách động học bằng tốc độ tạo thành phức bề mặt ML, và đến lượt nó phức này được giám sát qua sự phân ly của các loại phức ML trong nước (phức hoà tan hoặc phức ở trong hoặc ở trên pha rắn). Tầm quan trọng của nồng độ ion kim loại tự do bắt nguồn từ giả thuyết là, có sự trao đổi kim loại giữa chất tạo phức chelat X và ligand ống dẫn khí L tiếp sau sự phân ly của phức $MX^{(2)}$. Vậy thì nó là nồng độ trạng thái bền vững của những hợp chất kim loại phản ứng nhanh quyết định tốc độ phản ứng với những ligand vận chuyển và do đó là tốc độ ống dẫn khí ("giám sát động học" – "Kinetic Control"). Tất cả các hợp chất kim loại vô cơ có thể xem như là có phản ứng nhanh và nồng độ tổng khi đó được ký hiệu là $[M']$ (ở pH hằng định, $[M']$ tỷ lệ thuận với $[M]$). Như vậy không thể phân biệt dễ dàng giữa giám sát "nhiệt động học" với giám sát "động học" ống dẫn không khí.

Như đã nhận xét ở trên, ống dẫn không khí nhờ kim loại được thực hiện qua sự liên kết các ligand vận chuyển của một màng đặc biệt và có quan hệ với nồng độ bên ngoài của ion kim loại tự do hoặc các hợp chất kim loại vô cơ hoà tan bằng phương trình động học bão hoà (phương trình 8). Trong trường hợp của Fe và Mn (hai ion kim loại đã được nghiên cứu tốt nhất và có những số liệu tốt), hằng số bão hoà một nửa K_s đã được xác định đối với mỗi nguyên tố và loại tảo và không thay đổi với nồng độ có lợi của kim loại trong dung dịch.

Mặt khác, $V_{\max}$ không xác định được nhưng tăng lên rõ ràng với sự giảm nồng độ kim loại bên ngoài. Sự tăng $V_{\max}$ xuất hiện dưới thông tin phản hồi âm được giám định bằng một hoặc lớn hơn kim loại tế bào của hồ, ao, sông (hình 3.6) cho phép tế bào điều chỉnh nồng độ sắt và mangan bên trong tế bào ở mức tối ưu cho sự phát triển, chế ngự những biến đổi lớn của nồng độ ion kim loại tự do trong môi trường. Nồng độ mangan tế bào là hàm số của $p[Mn^{2+}]$ (hình 3.6).



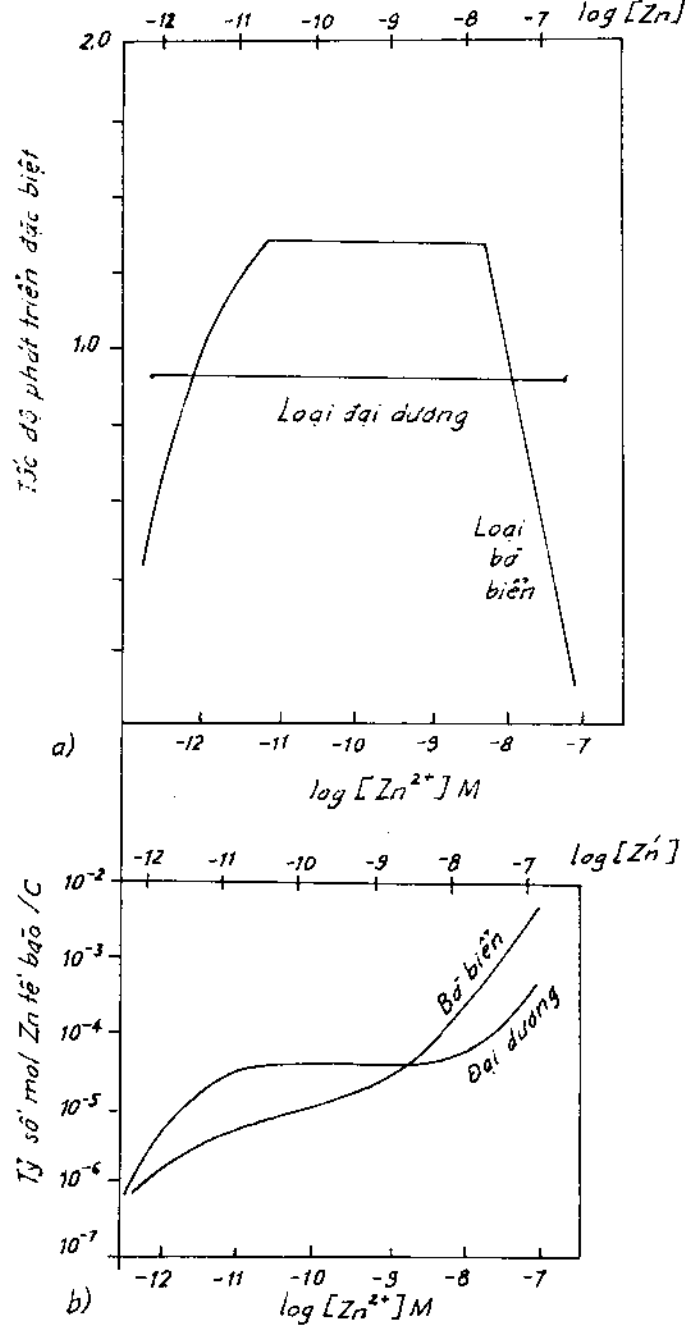
Hình 3.6. Nồng độ mangan tế bào là hàm số của $p[Mn^{2+}]$.

VÍ DỤ VỀ TƯƠNG TÁC PHẢN HỒI GIỮA Zn VÀ THỰC VẬT PHÙ DU TRONG NƯỚC BIỂN

Trong một vài năm gần đây, một lượng lớn dữ kiện ngoài hiện trường và trong phòng thí nghiệm đã cho phép khẳng định rằng, những nguyên tố vết chính yếu trong một số chuyển hoá các chất dinh dưỡng được giám sát bằng ống dẫn không khí sinh học và có sự tái sinh các chất dinh dưỡng chủ yếu.

Sau đây chúng tôi xin dẫn ra những thí nghiệm của Sunda và Huntsman (1992) về ống dẫn không khí sinh học của Zn và sự điều chỉnh của nó, nhằm minh họa loại thực nghiệm đã được thực hiện để hiểu sâu hơn vấn đề đã được đặt ra (hình 3.7).

Những thực nghiệm đã được thực hiện trong đệm ion Zn được tạo ra trong môi trường nước biển tự nhiên ($pH = 8,2$) với EDTA (xem hình 3.7). Tốc độ phát triển của tảo ven bờ bị giới hạn ở $[Zn^{2+}]$ thấp hơn 10^{-7} M và bị ức chế ở nồng độ Zn cao nhất. Tảo ngoài đại dương không bị giới hạn ở nồng độ Zn thấp nhất ($10^{-12,3}$ M) và không bị ảnh hưởng ở $[Zn^{2+}] = 10^{-7}$ M. Ở nồng độ Zn cao hơn, độc tính của các hợp chất ven bờ kết hợp lại và tăng rõ rệt theo tỷ số Zn tế bào/C (hình 3.7b) nó chỉ rõ, đó là do sự tích góp Zn cao. Hình 3.7b diễn tả sự phụ thuộc của tỷ số Zn tế bào/C vào $[Zn^{2+}]$. Những đường cong này có dạng hình chữ S có một vùng bằng phẳng (độ dốc thấp nhất ở khoảng pZn^{2+} : 8 – 10,5. Vùng pZn tương ứng với vùng có độ dốc thấp nhất là rất đặc trưng đối với nước biển không ô nhiễm (Bruland, 1989). Sự xuất hiện một vùng có độ dốc thấp nhất là dấu hiệu thông tin phản hồi âm về sự cần thiết phải điều chỉnh (nghĩa là không cần điều chỉnh).



Hình 3.7. Ống dẫn không khí sinh học nhờ Zn và sự điều chỉnh của nó.
a) tốc độ phát triển riêng của các loại tảo ven biển và đại dương là hàm số của $\log [Zn^{2+}]$ và $\log [Zn]$ ($[Zn^{2+}]$ và $[Zn]$ là nồng độ ion Zn tự do và các hợp chất vô cơ của Zn); b) tỷ số mol của Zn tế bào/C là hàm số của $\log [Zn^{2+}]$ và $\log [Zn]$.

3.8 GIẢI THUYẾT VỀ SẮT

Ở những vùng nhất định của đại dương, đặc biệt là Nam Băng Dương, phần phía Nam Bắc Cực của Thái Bình Dương, phần xích đạo của Thái Bình

Dương, thực vật phù du không hút làm cạn kiệt photphat và nitrat trong nước bề mặt. Năm 1990 trong tạp chí Thiên Nhiên (Nature) Martin và các cộng sự đã công bố một bài báo về sắt trong nước vùng Nam Cực đã báo cáo những phép đo chính xác nồng độ sắt cực kỳ thấp trong các vùng đó và nhận xét trong thời gian đã trải qua sự giàu có hàm lượng sắt trong đại dương được biểu hiện tập trung ở sản lượng thực vật phù du cao và từ đó ta có phương pháp hữu hiệu nhất có thể có để khử khí nhà kính CO_2 , của khí quyển. Hàng ngàn tấn sắt đã được ném xuống biển làm cho tảo phát triển mạnh và tảo đã làm giảm một phần đáng kể CO_2 dư. Thành công trên trở thành cơ sở xác đáng để phê phán quan điểm phiến diện chỉ thấy biển cả là nguồn chất dinh dưỡng giàu có. Chúng ta cần phải liên kết quỹ cacbon của đại dương với quỹ cacbon của khí quyển. Các nhà thủy sinh vật học và đại dương học Mỹ đã họp hội nghị đặc biệt vào tháng 1/1991 và quyết định thúc đẩy tất cả các chính phủ chú ý tới vai trò của sắt trong sản xuất ở đại dương và khử khí CO_2 dư.

ỐNG DẪN KHÔNG KHÍ CỦA SẮT

Có lẽ sắt là nguyên tố quan trọng nhất trong các nguyên tố vết có hoạt tính sinh học. Bởi vì hóa biển và (đặc tính hóa chuyên ngành) vô cơ của sắt khá phức tạp nên chưa hiểu được cặn kẽ. Phần lớn sắt đi vào nước biển thông qua khí quyển và ngược lại khí quyển nhận được nó từ bụi. Trong các giọt nước của khí quyển phần lớn Fe (III) tan và bị khử thành Fe (II) (Behra và Sigg, 1990 ; Zhuang và các cộng sự 1990; Zuo và Hoigné, 1992). Trong nước biển, trạng thái oxi hoá bền nhiệt động học là Fe (II).

Theo Byrne (1988) và Tumer (1981) thì $[\text{Fe}^{3+}]/\text{Fe (III)}_T = 10^{-12}$ nghĩa là $[\text{Fe}^{3+}]$ (nồng độ Fe^{3+} tự do) rất thấp trong nước biển. Những số liệu nhiệt động về những hợp chất của Fe (III) thủy phân đã đặc biệt chú ý tới các dạng Fe(OH)_2 , và Fe(OH)_3 và Fe(OH)_4^- và cho rằng các dạng này là dạng chiếm ưu thế của những hợp chất Fe (III) hoà tan. Fe (III) (hydro) oxit dạng rắn có mặt trong nước biển có thể vô định hình hơn, kém bền hơn và tan tốt hơn so với dạng kết tinh tốt của FeOOH hoặc Fe_2O_3 bởi vì ở vùng sáng một chu trình oxi hoá khử tiếp tục Fe (III) – Fe (II) xảy ra như là một quá trình quang hoá. Sự tạo thành Fe (II) quang hoá tiếp theo có thể qua những con đường khác nhau:

1. Qua sự khử hoà tan quang hoá của Fe (III) (hidro) oxit và
2. Qua sự quang phân của phức hữu cơ Fe (III) – hoà tan (ví dụ như với fulvic hoặc humic axit).

Sắt (II) quang hoá được tạo thành lại bị tái oxi hoá bởi O_2 . Sự oxi hoá sẽ được tăng thêm nếu sắt (II) được hấp phụ trên bề mặt chất vô cơ hoặc bề mặt sinh vật. Sự tái oxi hoá Fe (II) sinh ra " $Fe(OH)_3$ " (rắn) dạng keo hoặc là trên bề mặt kém polime hoá và kém tinh thể hóa thua Fe (III) (hydro) oxit già và như thế nên dễ tan hơn và nhanh đạt tới cân bằng với hợp chất Fe (III) monome (vô cơ); chất này có thể giám sát ống dẫn không khí nhờ sắt qua thực vật phù du (Bruland và cộng sự, 1991; Rich và Morel, 1990).

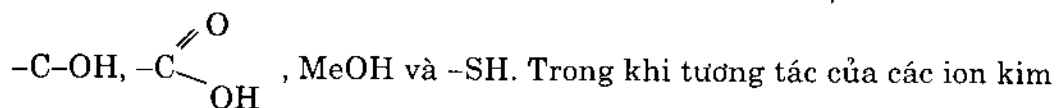
3.9. ĐIỀU CHỈNH CÁC NGUYÊN TỐ VẾT BẰNG MẶT PHÂN CÁCH RẮN - NƯỚC TRONG NƯỚC BỀ MẶT

Mặt phân cách rắn – nước được thiết lập chủ yếu bởi các hạt trong nước tự nhiên và trong đất, đóng vai trò chủ đạo trong điều chỉnh nồng độ các nguyên tố vết tan, hoạt tính chủ yếu trong hệ đất và nước tự nhiên và trong sự kết hợp với những chu trình thủy địa hoá. Thường nồng độ của những nguyên tố vết chính yếu (M hoặc $mol.kg^{-1}$) trong pha rắn hoặc pha bề mặt lớn hơn nhiều so với trong pha nước. Vì thế cho nên dung lượng của các hạt liên kết với các nguyên tố vết (trao đổi ion, sự hấp phụ) cần phải được xem xét thêm vào hiệu ứng của các dạng phức tan có trước trong ảnh hưởng đến đặc điểm của các kim loại vết.

Các hạt trong các hệ tự nhiên được đặc trưng bằng tính đa dạng rất phong phú (ví dụ, các chất vô cơ kể cả các loại đất sét, các hạt hữu cơ; sinh vật, rác sinh vật, đất mùn, các phân tử lớn; và các hạt vô cơ phủ kín các chất hữu cơ).

CÁC HẠT BỀ MẶT NHƯ LÀ CHẤT MANG CỦA NHÓM CHỨC

Chúng ta tách ra từ những hệ thực tế phức tạp một tính chất chung của tất cả các hạt tự nhiên. Bề mặt của chúng đều có những nhóm chức có thể tương tác với H^+ , OH^- , các ion kim loại và nếu axit Lewis (ví dụ như: $\equiv Al$ và $\equiv Fe$) có sẵn ở các vị trí trên bề mặt thì có thể tương tác với các ligan. Nhiều chất rắn vô cơ (oxit và silicat) có chứa các nhóm hidroxơ, cacbonat và sunfua được diễn tả như sau:



loại kiềm và kiềm thổ với đất sét được thực hiện chủ yếu qua các quá trình trao đổi ion, thì sự hấp phụ các kim loại nặng trên đất sét lại thường là sự tạo phức bề mặt với các nhóm OH phối trí đơn giản trên (các đường viền) bề mặt (các nhóm aluminol và silanol) chiếm ưu thế. Bề mặt của các hợp chất humic được

đặc trưng chủ yếu bởi các nhóm cacboxyl và nhóm -OH phenolic (đôi khi các nhóm imino và amino cũng như đôi khi nhóm -SH cũng có thể có mặt). Bề mặt sinh vật chứa các nhóm -COOH, -NH₂ và -OH. Mặc dù tính đa dạng của những nhóm chức đó chúng đều có đặc tính chung của ligand bề mặt, nghĩa là có khả năng liên kết proton và ion kim loại.

Để liên hệ những nghiên cứu đã ngoại với nghiên cứu mô hình, hệ số phân bố của các nguyên tố giữa pha hoà tan và pha rắn là rất có ích. Hệ số phân bố đó có dạng sau:

$$K_D = \frac{C_{\text{rắn}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (lit.kg}^{-1}\text{)}$$

ở đây $C_{\text{rắn}}$ là nồng độ trong các hạt rắn (mol.kg⁻¹) và $C_{\text{H}_2\text{O}}$ là nồng độ trong nước (mol lit⁻¹).

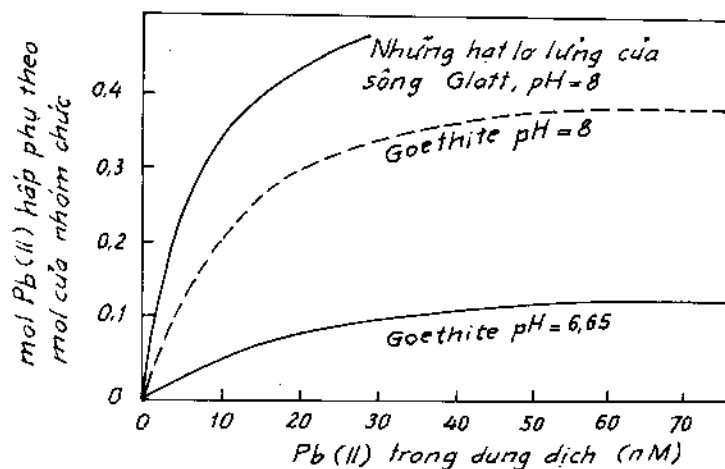
Những hệ số riêng phần là những "hằng số" điều kiện phụ thuộc vào pH và vào kích thước hạt. Có thể dự đoán hệ số phân bố trên cơ sở hằng số cân bằng định nghĩa sự tạo phức của kim loại với bề mặt và sự tạo phức của nó với chất tan (bảng 3.6).

Hệ số phân bố dựa trên cân bằng hấp thụ độc lập với nồng độ tổng ion kim loại và chất rắn huyền phù, nồng độ ion kim loại nhỏ hơn so với nồng độ nhóm chức bề mặt. Ví dụ K_D thu được nhờ tính toán cho mô hình bề mặt có mặt ở hình 3.8. Người ta quan sát thấy có sự phụ thuộc của pH vào những giá trị K_D đó. Vùng pH của hồ tự nhiên và nước sông là vùng thuận lợi cho sự hấp phụ ion kim loại trên oxit ngậm nước và các hạt hữu cơ.

Nồng độ ligand tan tăng lên gây ra sự giảm K_D đối với trường hợp đơn giản trong đó sự tạo phức trong dung dịch và tại bề mặt là cạnh tranh lẫn nhau.

SO SÁNH CÁC HẠT TỰ NHIÊN VỚI

Nhiều hạt hình thành một cách tự nhiên, thậm chí cả các hạt hữu cơ - có bề mặt vi khuẩn và tảo tương tác với kim loại theo con đường tương tự như các oxit. Trong hình 3.8 giới thiệu đường cong diễn tả sự hấp phụ Pb (II) trên các hạt tự nhiên (tách ra từ một con sông nhỏ) so với bề mặt Goethite.



Hình 3.8. Sự hấp phụ ion kim loại nặng trên bề mặt Goethite và trên bề mặt các hạt tự nhiên.

Bảng 3.6. Xác định hệ số phân bố K_D do sự tạo phức bề mặt

Những hợp chất ở bề mặt: $\equiv S-O-M^+$, $(\equiv SO)_2M$

Những hợp chất trong dung dịch M^{2+} , MOH^+ , $M(OH)_m^{(2-m)+}$, ML_1 , ML_2

ở đây L_1 và L_2 là những phối tử tan đã biết.

$$K_D = \frac{\{ \equiv S-O-M^+ \} + \{ (\equiv SO)_2M \}}{[M^{2+}] + [MOH^+] + [M(OH)_m] + [ML_1] + [ML_2]} \left(\frac{\text{mol.kg}^{-1}}{\text{mol.lit}^{-1}} \right)$$

$$K_D = \frac{K_M^S \{ \equiv SOH/H^+ \} + \beta_M^S \{ \equiv SOH \}^2 / [H^+]^2}{1 + K_{OH} [OH^-] + \beta_{(OH)_m} [OH^-]^m + K_1 [L] + \beta_2 [L]^2} \left(\text{lit.kg}^{-1} \right)$$

ở đây $\{ \}$ biểu thị nồng độ tính bằng mol.kg^{-1} của pha rắn.

$$K_M^S = \frac{\{ \equiv S-O-M^+ \} [H^+]}{\{ \equiv SOH \} [M^{2+}]} ; \quad \beta_M^S = \frac{\{ (\equiv S-O)_2M \} [H^+]}{\{ \equiv SOH \}^2 [M^{2+}]}$$

Có thể chính xác hoá giá trị K^S đối với hiệu ứng tĩnh điện.

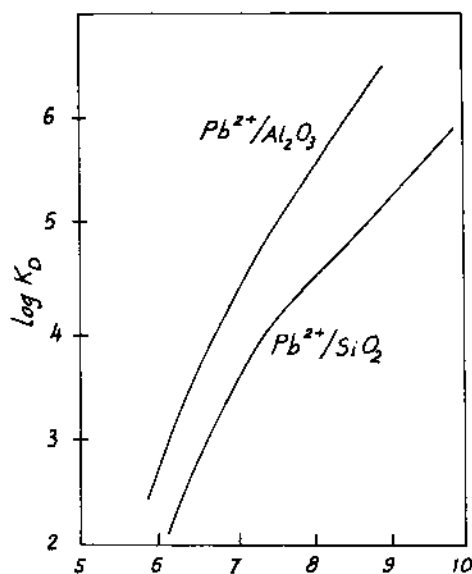
$$K_{OH} = \frac{[MOH]^+}{[M^{2+}][OH^-]} ; \quad \beta_{OH_m} = \frac{M(OH)_m}{[M^{2+}][OH^-]^m}$$

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M^{2+}][L]} ; \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L]^2}$$

K_D phụ thuộc vào: - pH;

- Loại bề mặt; số nhóm OH trên đơn vị bề mặt;

- Sự tạo phức trong dung dịch.



Hình 3.9. Hệ số phân bố (lit.kg^{-1}) tính cho quá trình tạo phức bề mặt với $\equiv \text{AlOH}$ và $\equiv \text{SiOH}$ (các nhóm chức bề mặt). Những hợp chất sau đây đã được dùng trong tính toán đối với Pb: Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})^+$, PbCO_3^0 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $(\equiv \text{AlO})_2\text{Pb}^0$ và với SiO_2 ($\equiv \text{SiO}_2$) $_2\text{Pb}^0$ và $\equiv \text{SiO-Pb}^+$. $[\text{AlOH}] = 0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$ và $\{(\equiv \text{SiOH})\} = 1,5 \text{ kg}^{-1}$.

CÁC HẠT NHƯ LÀ PHỐI TỬ (CÁC HẠT LIGAN)

Mở rộng khái niệm hấp phụ của các nguyên tố hoạt động (các ion kim loại) tới các hạt có thể tạo thuận lợi cho việc tìm giải pháp xác định bằng cách chu chuyển những hạt lơ lửng hoặc mẫu nước tự nhiên có chứa các hạt với một ion kim loại hoặc là chuẩn ngược, nghĩa là chuẩn dung dịch tiêu chuẩn kim loại loãng với các hạt.

3.10. ĐIỀU CHỈNH KIM LOẠI NẶNG HOÀ TAN TRONG SÔNG, HỒ VÀ ĐẠI DƯƠNG

SÔNG

Bảng 3.7 dẫn ra một số mẫu điển hình về nồng độ kim loại vết hoà tan trong một số con sông, đặc biệt là sông lớn không bị ô nhiễm.

Những số liệu chỉ rõ rằng, những con sông có nồng độ (trong một trường hợp nồng độ thấp đến 10^{-11} M) ion kim loại hoà tan cực kỳ thấp. (Những số liệu đã được công bố trong các tài liệu tham khảo đều dựa trên nồng độ tổng của cả dạng hạt và dạng hoà tan, hơn nữa những quy trình phân tích thường không có khả năng phân biệt được sự nhiễm bẩn trong khi lấy mẫu và quá trình xử lý mẫu). Nồng độ ion kim loại trong sông là kết quả của quá trình địa hoá

trong vùng châu thổ (kim loại được đưa vào nước do các hiện tượng thời tiết như mưa, nắng, bão, gió...).

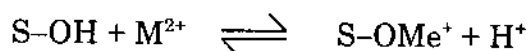
- Quá trình ô nhiễm do các hoạt động của con người: đưa chất thải vào, sự lắng đọng từ không khí xuống.

- Hoá học về sông: sự hấp phụ ion kim loại trên bề mặt các hạt và các bề mặt khác, sự lắng đọng các hạt thành trầm tích.

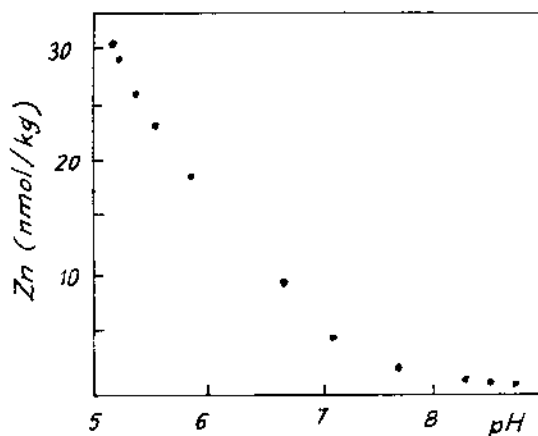
Bảng 3.7. Nồng độ kim loại vết trong một số con sông

Sông	Nồng độ (nM)			
	Cd	Cu	Zn	Pb
Các sông miền duyên hải phía Đông nước Mỹ	0,095	17	13,0	0,11
Mississippi	0,12	23	3,0	
Yangtze	< 0,01	18 - 21	0,6 - 1,2	
Amazon	0,06	24	0,3 - 3,8	
Orinoco	0,035	19	2,0	

Windon và các cộng sự (1991) thông báo rằng, trung bình 62%, 40%, 90% và 80% Cd, Cu, Pb và Zn tương ứng được đưa vào các sông miền duyên hải phía Đông nước Mỹ là trên các hạt. Martin và Whitfield (1983) cũng đã đi tới kết luận tương tự trong một công trình nghiên cứu sớm hơn. Thành phần phần trăm cao như vậy của các ion kim loại dạng hạt là tính chất chung, đại diện cho các con sông lớn và thường tương đối không bị ô nhiễm và điều đó được đặc trưng bằng độ đục cao (lực ion thấp). Nhiều con sông nhỏ bị ô nhiễm kim loại do sự phát triển loài người và có độ đục thấp (vùng thoát nước bị vôi hoá (canxi hoá) thì phần quan trọng của ion kim loại có thể có mặt ở dạng hoà tan (hình 3.10). Hiệu ứng của hạt đến nồng độ còn lại trong dung dịch cũng phụ thuộc rất rõ vào pH (hình 3.11). Những kết quả thực nghiệm chỉ rõ rằng [Zn] giảm khi pH tăng (hình 3.10). Như vậy là sự phụ thuộc đó, trong sự gần đúng bậc nhất, thích ứng với loại phản ứng:

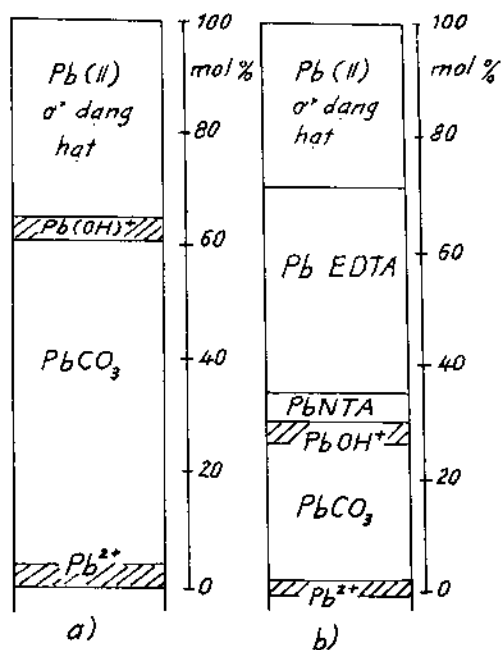


phản ứng này phụ thuộc bậc nhất vào $[\text{H}^+]$.



Hình 3.10.

Hiệu ứng của pH lên nồng độ của Zn^{2+} còn lại trong nước ngọt.



Hình 3.11. Đặc trưng của $Pb(II)$ trên sông Glautt. Những nồng độ đã cho đối với CO_2 , $Pb(II)$, $Cu(II)$ và $[Ca^{2+}]$ cũng như đối với các chất nhiễm bẩn EDTA và NTA là đại diện cho những nồng độ đã được tính toán trong con sông này.

Hạt $3,5 \text{ mg/l} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

a) $Pb(II)_T = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$; $\Sigma CO_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;

$[Cu(II)] = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$; $[Ca^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;

b) + EDTA = $7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$;

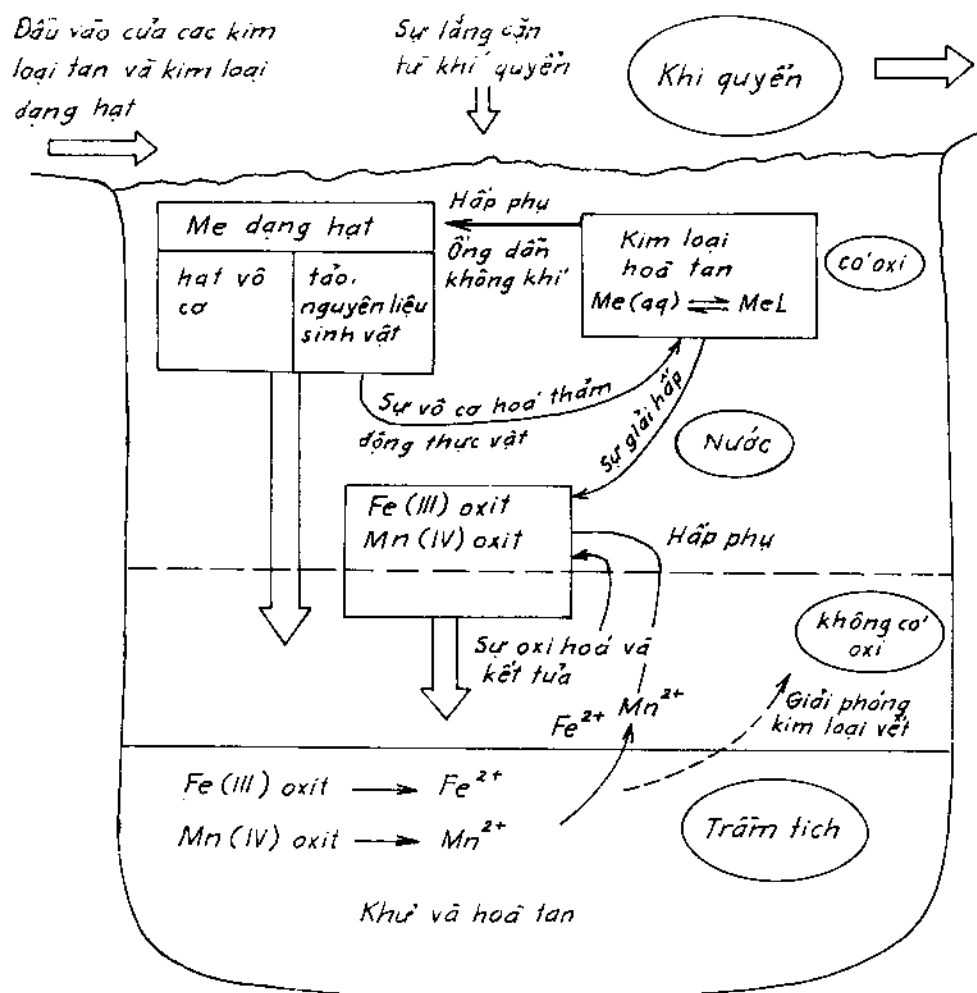
+NTA = $4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

ĐIỀU CHỈNH KIM LOẠI VẾT TRONG HỒ

Khi các kim loại vết được đưa vào hồ qua các dòng sông và từ không khí, chúng phản ứng:

- Với các chất tan (quá trình tạo phức)
- Và với các hạt (hấp phụ và hấp thụ) vô cơ và hữu cơ (thực vật phù du).

Ái lực của các nguyên tố hoạt tính đối với các hạt lắng xuống thông qua cột nước quyết định chủ yếu thời gian lưu trú tương đối, nồng độ còn lại và trạng thái cuối cùng của chúng (hình 3.12).



Hình 3.12. Sơ đồ tiêu biểu của chu trình các nguyên tố vết. Các nguyên tố vết bị chuyển vào trầm tích cùng với các chất kết lắng chúng bao gồm phần lớn là nguyên liệu sinh vật (Sigg và Stumm, 1994).

Nồng độ kim loại vết trong cột nước cực kỳ nhỏ ($10^{-11} \div 10^{-7}M$) minh họa hiệu quả rất tốt của “vành đai vận chuyển” liên tục các hạt lắng, hạt hấp phụ, hạt làm sạch (kim loại vết) và hạt hấp thụ. Quá trình làm sạch các kim loại như Zn (II), Pb (II) và Cd (II) phụ thuộc vào pH (hình 3.12) nghĩa là nồng độ còn lại trong nước của sự trầm tích.

Các kim loại này có xu hướng giảm khi pH tăng. Hồ sơ kết tủa phản ánh sự tích lũy các nguyên tố vết trong các lớp trầm tích bề mặt cắt ngang tương ứng giữa nồng độ với chiều sâu lớp trầm tích cho một "hồ sơ nhớ lại" về quá trình tích lũy, kết lắng trong quá khứ.

VAI TRÒ CỦA CÁC HẠT KẾT LẮNG

Cả hai loại hạt hữu cơ sinh học (rong tảo, những mảnh vụn, rác có nguồn gốc sinh vật) và vô cơ (như oxit mangan và oxit sắt) đóng góp vào sự kiến tạo, sự chuyển hoá và sự vận chuyển các nguyên tố hoạt tính. Sản phẩm quang hợp của các loại tảo và sự trầm tích của chúng là những quá trình chiếm ưu thế, đặc biệt trong các hồ giàu chất dinh dưỡng. Gần với mặt phân cách nước - lớp trầm tích, điều kiện không có hoặc thiếu oxi có thể xảy ra, và ở điều kiện đó oxit sắt, mangan bị khử và hoà tan. Các nguyên tố vết chịu ảnh hưởng của những quá trình đó theo những con đường khác nhau (tương tác với oxit sắt và oxit mangan, kết tủa cũng như tạo phức với sunfua).

Tốc độ trầm tích $0,1 \div 2 \text{ g.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ được quan sát thấy trong hồ là điển hình; còn cao hơn giá trị tìm được trong các hồ rất giàu dinh dưỡng. Vật liệu kết lắng có thể được tích lũy một cách lựa chọn trong các bẫy trầm tích; nó được đặc trưng bằng tính chất hoá học, hình dạng bên ngoài và phần đóng góp vào hạt. Tính chất là một thông số biến đổi theo mùa do hoạt tính sinh học thay đổi theo mùa gây nên.

MÔ HÌNH TRẠNG THÁI BỀN

Có thể dùng mô hình trạng thái bền đơn giản để thiết lập mối quan hệ định lượng giữa nồng độ trung bình trong cột nước hồ và thời gian tồn tại của những ion kim loại với tốc độ chuyển hoá và trầm tích (để xử lý chi tiết mô hình hồ, xem Imboden và Schwarzenbach, 1985). Trong một mô hình trạng thái bền đơn giản, đầu vào hồ bằng phần chuyển hoá và lắng vào trầm tích cộng với phần chảy ra ngoài. Cột nước chúng ta đang bàn là hoàn toàn trộn lẫn. Nồng độ trung bình và thời gian lưu trú trong cột nước có thể thu được từ lưu lượng dòng kết lắng đo được. Sự liên kết ion kim loại vào các hạt nhanh hơn quá trình lắng đọng.

Bảng 3.7. Vai trò của các hạt kết lắng trong điều chỉnh vết kim loại trong hồ

Các cấu tử của hạt kết lắng	Những đặc trưng
Thực vật phù du và rác sinh vật	- Bề mặt của các sinh vật có ái lực mạnh với các kim loại nặng như Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II) và Ni (II) (sự tạo phức bề mặt). - Các sinh vật cũng hấp thụ (đồng hóa) các chất dinh dưỡng (P, N, Si, S...) và các ion kim loại dinh dưỡng (như Cu (II), Zn (II), Co (II) và các ion kim loại bị tưởng nhầm là chất dinh dưỡng (do các sinh vật) (như Cd (II), As (V)). - Thực vật phù du bị vô cơ hóa trong cột nước và trong trầm tích
CaCO ₃ (thường kết tủa trong hồ)	- Các kim loại nặng và photphat bị hấp phụ và có thể kết hợp với nhau. Những tinh thể CaCO₃ thường lớn ($d > 5 \mu\text{m}$). Vì bề mặt đặc trưng nhỏ (so với các chất kết lắng khác), hiệu ứng của CaCO₃ trên tất cả các quá trình loại bỏ những kim loại vết là nhỏ.
Fe (III) (hiđro) oxit đi vào hồ và tạo thành trong hồ	- Ái lực mạnh (sự tạo phức bề mặt) đối với kim loại nặng, photphat, silicat và các anion chứa oxi của As và Se; Fe (III) oxit thậm chí cả khi chỉ có mặt một tỉ lệ nhỏ cũng có thể được sử dụng để loại rất hiệu quả nguyên tố vết. - Ở đường giới hạn có oxi và không có oxi của hồ, Fe (III) oxit có thể có mặt ở phần lớn các hạt kết lắng. Chu trình bên trong của Fe bị khử hoà tan và oxi hoá kết tủa được kết hợp với chu trình của các ion kim loại.
Mn (III, IV) oxit chủ yếu tạo thành trong hồ	- Ái lực cao đối với những kim loại nặng, diện tích mặt đặc biệt cao. Chu trình oxi hoá khử $[\text{MnO}_x]_{(\text{rắn})} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ (chương 6) thường rất quan trọng trong điều chỉnh nồng độ nguyên tố vết và sự biến hoá ở phần dưới của hồ và trong trầm tích.
Nhôm silicat, đất sét, oxit	- Trao đổi ion: liên kết photphat và ion kim loại, ngoài ra khi có mặt ở nồng độ lớn hiệu ứng toàn phần trên sự khử nguyên tố vết nhỏ.

Những mối quan hệ định lượng và một ví dụ đã được tóm tắt trong bảng 3.7. Dưới những điều kiện trạng thái bền vững giả thiết thời gian lưu của một kim loại (τ_M^{-1}) là thời gian nó bị khử từ cột nước do trầm tích và do chảy ra ngoài được diễn tả bằng phương trình sau:

$$\tau_M^{-1} = \tau_W^{-1} + \tau_S^{-1}$$

ở đây τ_w là thời gian lưu của nước trong hồ và τ_s là thời gian lưu của một nguyên tố hướng tới trầm tích. Tốc độ khử bởi trầm tích, τ_s^{-1} có thể được diễn tả $\tau_s^{-1} = f_p \cdot k_s$, ở đây f_p là phần của nguyên tố ở dạng hạt và $k_s (d^{-1})$ là hằng số tốc độ đặc trưng cho sự trầm tích.

Bảng 3.8. Khử ion kim loại từ cột nước hồ bằng trầm tích

$$\text{Thời gian lưu trú của nguyên tố M: } \tau_M^{-1} = \tau_w^{-1} + \tau_s^{-1} \quad (1)$$

τ_M - thời gian lưu của nguyên tố M (ngày)

τ_w - thời gian lưu của nước (ngày)

τ_s - thời gian lưu của nguyên tố hướng tới trầm tích (ngày)

$$\text{Tốc độ khử do trầm tích } (\tau_s^{-1}) : \tau_s^{-1} = f_p \cdot k_s = \frac{F_M}{h \cdot [M]_w} \quad (2)$$

f_p - phần của nguyên tố liên kết với hạt

F_M - tốc độ trầm tích của nguyên tố, M ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)

$[M]_w$ - nồng độ của nguyên tố M trong nước ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

k_s - tốc độ khử của hạt (d^{-1})

h - chiều sâu trung bình của cột nước (m)

Ví dụ: Pb trong hồ Zurich, mùa hè:

Tốc độ trầm tích của Pb: $F_{M(\text{Pb})} = 1 \mu\text{M} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$

Nồng độ trung bình của cột nước: $[\text{Pb}] = 8 \cdot 10^{-4} \mu\text{M} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\text{Tốc độ khử: } \frac{F_M}{h \cdot [\text{Pb}]_w} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$$

Thời gian lưu của nước: $\tau = 400$ ngày

$$\text{Với } \tau_w^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{d}^{-1}$$

Thời gian lưu của Pb: $\tau_M = 36$ ngày

$$\text{Nồng độ trạng thái bền: } [\text{Pb}]_w = \frac{\tau_w^{-1}}{\tau_w^{-1} + \tau_s^{-1}} \cdot C_m = 0,09 C_m \quad (3)$$

C_m - nồng độ vào.

Nguồn: Sigg (1992).

Phần của nguyên tố trong pha hạt diễn tả khuynh hướng liên kết với hạt của nó và phụ thuộc vào hệ số riêng phần của nguyên tố giữa pha hạt và dung dịch (phụ thuộc vào tương tác hoá học với hạt và trong dung dịch) và vào nồng

độ của hạt trong cột nước. Có thể tính được tốc độ khử nguyên tố do trầm tích từ lưu lượng dòng đưa nguyên tố vào trầm tích và vào tổng lượng của nó trong cột nước (bảng 3.8). Tốc độ khử do trầm tích sẽ lớn nếu cả phần của nguyên tố liên kết với hạt và cả tốc độ trầm tích đều lớn và thời gian lưu trú của nguyên tố trong cột nước rất nhỏ so với thời gian lưu trú của nước. Có thể chứng minh được rằng, nồng độ trung bình trong cột nước phụ thuộc vào tốc độ do trầm tích và thời gian lưu trú của nước theo phương trình (3) ở bảng 3.8. Điều đó có nghĩa là nếu tốc độ khử do trầm tích cao, nồng độ trung bình trong cột nước trở thành nhỏ hơn nhiều so với nồng độ đầu vào. Có thể hy vọng nồng độ ion kim loại thấp trong cột nước nếu ion kim loại liên kết phần chủ yếu với các hạt và tốc độ trầm tích lớn.

Đối với một nguyên tố đơn giản ở những điều kiện hoá học tương tự trong những hồ khác nhau thì thời gian lưu trú và nồng độ trung bình chỉ còn phụ thuộc vào tốc độ trầm tích.

Mô hình trạng thái bền vững đơn giản chỉ cho phép dự đoán nồng độ trung bình. Sự dao động theo mùa và nồng độ mặt cắt ngang theo chiều sâu trong cột nước hồ cho ta hiểu một cách đầy đủ hơn về cơ chế quản lý sự khử các ion kim loại. Để hiểu cách xử lý theo quan điểm mô hình trong hồ một cách chi tiết hơn (xem Schwarzen Bach và cộng tác viên, 1993).

ĐẠI DƯƠNG

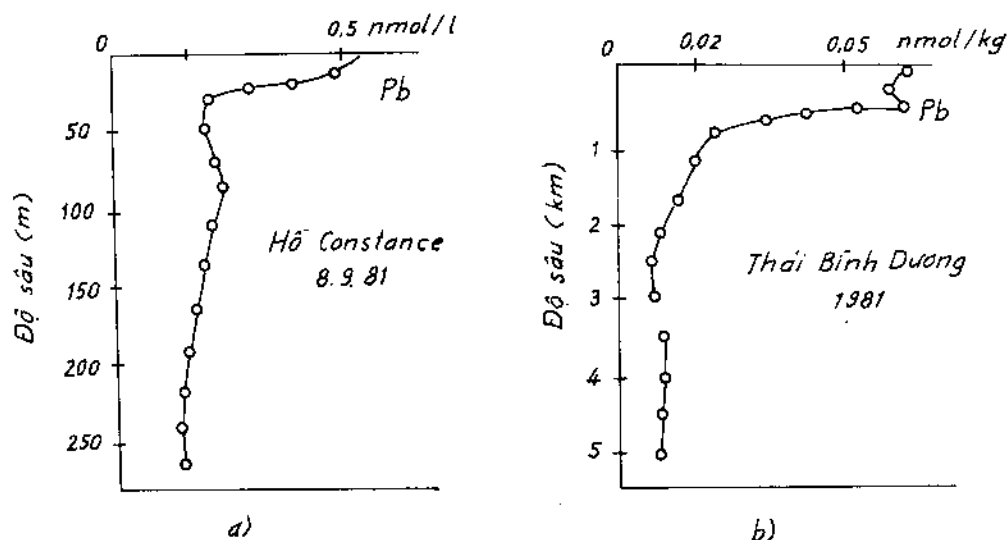
Những quá trình đồng nhất đã được bàn luận đối với hồ đều có thể dùng cho đại dương (những hạt riêng biệt). Tất cả các thực vật phù du và các sinh vật đã nói trên cũng như bụi phong hoá tạo nên vành đai vận chuyển liên tục các chất kết lắng. Sự tương tác với các quần thể động vật thực là tương hỗ. Các ion kim loại dinh dưỡng tham gia điều chỉnh sự phát triển của thực vật phù du nhưng cộng đồng thực vật phù du lại có ảnh hưởng trở lại các ion kim loại và tính đặc trưng của chúng. Phần chủ yếu các nguyên tố vết bị hấp phụ khá tốt trên các bề mặt sinh học ở các lớp bề mặt, đi vào chiều sâu của biển do kết lắng; vì các hạt lắng xuống thông qua cột nước, chúng sinh ra nguồn thực phẩm có giá trị cho người và chăn nuôi thông qua máy lọc nhiều lần trên đường các hạt đi vào trầm tích (Whitfield và Turner, 1987).

Như chúng ta đã thấy, sự khác nhau lớn về không gian và thời gian trong cả nồng độ kim loại vết và đặc tính hoá học của biển dẫn đến sự dao động lớn trong hoạt tính sinh học của kim loại và ảnh hưởng của chúng đến thực vật phù du.

Trong hình 3.13, nồng độ Pb trên mặt cắt ngang theo chiều sâu ở trung tâm Thái Bình Dương được so sánh với đại dương đó ở hồ Constance. Trong mỗi

trường hợp nồng độ Pb ở lớp nước bề mặt cao hơn so với nước ở dưới sâu. Trong cả hai trường hợp sự vận chuyển từ khí quyển đóng vai trò chủ yếu trong việc cung cấp Pb cho nước bề mặt. Sự giảm nồng độ Pb theo chiều sâu sinh ra do các hạt làm sạch Pb (II) một cách có hiệu quả nhất. Settle và Patterson, 1980 đã dùng các số liệu của hồ sơ ghi chép lại về các lớp trầm tích để so sánh đầu vào thời tiền sử và ngày nay. Những số liệu này chứng tỏ rằng Pb (II) đầu vào hiện nay lớn hơn hai bậc so với đại dương này thời tiền sử.

Ở trong hồ, tiềm năng làm sạch khác và những chu trình tái sinh kim loại được thực hiện ở mặt phân cách nước - trầm tích. Tiếp theo những quá trình hình thành trước đây trong những lớp trầm tích thiếu oxi riêng phần, sắt (II), Mn (II) và những nguyên tố khác tùy thuộc vào điều kiện oxi hoá khử chúng được giải phóng và khuếch tán từ các lớp trầm tích đi vào lớp nước nằm trên và ở đó Fe (II) và Mn (II) bị oxi hoá thành oxit sắt (III) và oxit mangan (III, IV) không tan. Những oxit này cũng là những chất mang quan trọng các kim loại nặng ở gần bề mặt trầm tích.



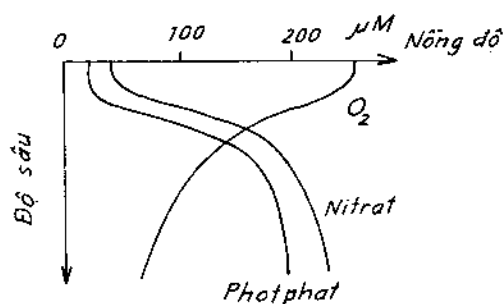
Hình 3.13. Nồng độ Pb (II) trên mặt cắt ngang theo chiều sâu của hồ và đại dương.

Whitfield (1979) và Whitfield và Turner (1989) đã chỉ ra, có thể phân loại các nguyên tố trong đại dương theo thời gian lưu trú của chúng, τ_i :

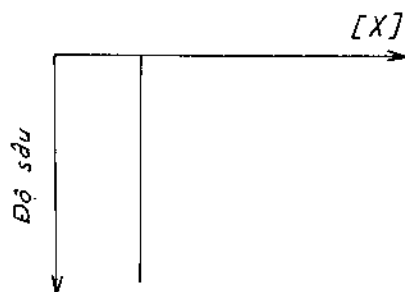
$$\tau_i = \frac{\text{Tổng số số mol } i \text{ trong đại dương}}{\text{Tốc độ thêm vào hoặc tốc độ khử (mol.t}^{-1}\text{)}}$$

Đó là thước đo cường độ tương tác hạt - nước của chúng. Như vậy, những nguyên tố nào biểu hiện tương tác mạnh nhất với pha hạt sẽ có thời gian lưu trú

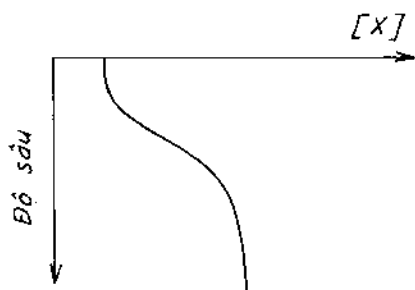
rất ngắn, những nguyên tố nào chỉ tương tác yếu với hạt được đặc trưng bằng thời gian lưu dài (hình 3.14).



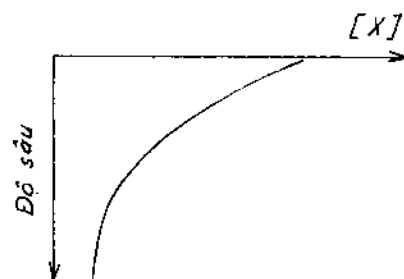
a) Các nguyên tố dinh dưỡng



b) Các nguyên tố tích góp
Nồng độ: $10^{-8} - 10^{-1}$ M
 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$



c) Các nguyên tố tái sinh theo chu trình
Thời gian lưu: $10^3 - 10^5$ năm
Nồng độ: $10^{-11} - 10^{-5}$ M
 $\text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Se}, \text{P}$



d) Những nguyên tố làm sạch
Thời gian lưu: $< 10^3$ năm
Nồng độ: $10^{-14} - 10^{-11}$ M
 $\text{Al}, \text{Co}, \text{Pb}, \text{Mn}$

Hình 3.14. Sơ đồ mặt cắt ngang theo chiều sâu ở đại dương đối với các nguyên tố.

Hoạt tính của những kim loại vết được sắp xếp thành dãy tính chất hoá – sinh địa và có thể diễn tả dãy này bằng hai thành phần giới hạn – loại dinh dưỡng và loại làm sạch (hình 3.14c, d). Những kim loại loại dinh dưỡng, Zn và Cd là ví dụ đẹp nhất, chúng bị khử chủ yếu từ lớp nước mặt do các hạt sinh học và sau đó tái vô cơ hoá ở dưới sâu (xem chương cuối mục 10) nói về mô hình động học lý tưởng đối với chu trình biến của các nguyên tố sinh học (đã được xác định). Những chu trình sinh hoá địa bên trong tương hỗ với sự pha trộn vật lý và những mô hình mẫu của sự lưu thông tuần hoàn điều chỉnh (chỉ huy) sự phân bố các kim loại loại dinh dưỡng. Những kim loại làm sạch, Al hoặc Pb là những ví dụ đẹp nhất, bị khử đến hạt trong nước sâu, nước ở giữa cũng như

nước bề mặt. Đầu vào từ bên ngoài chẳng hạn như sự lắng đọng của loại phong hoá, điều chỉnh nồng độ và sự phân bố các kim loại loại làm sạch. Các kim loại khác, ví dụ như Fe, biểu lộ đặc tính hỗn hợp của hai thành phần giới hạn đó (Burland và cộng sự, 1994).

SỰ PHÂN CHIA GIỮA CÁC LƯU VỰC

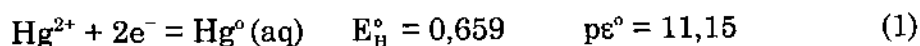
Burland và các cộng sự (1994) đã phân tích ảnh hưởng của tính chất hoá học và sinh học cùng với mô hình mẫu về chu trình vận chuyển toàn cầu lên sự phân chia các kim loại thuộc loại dinh dưỡng và loại làm sạch giữa các lưu vực. Phía bắc Atlantic là lưu vực tương đối nhỏ, nước bề mặt của nó chịu ảnh hưởng bởi đầu vào lớn từ khí quyển và từ các con sông. Ngược lại, lưu vực Bắc Thái Bình Dương là lưu vực rất rộng, nó ít chịu ảnh hưởng của đầu vào từ khí quyển và từ sông và do hậu quả của mô hình mẫu của chu trình vận chuyển toàn cầu (xem mô hình chu trình vận chuyển giữa Atlantic và Thái Bình Dương ở hình 18 chương cuối) nên nước sâu của nó có đặc điểm là già và phú dưỡng. Nồng độ Al hoà tan ở lớp nước sâu ở Bắc Thái Bình Dương già hơn 50 lần so với lượng đó ở Bắc Atlantic. Điều đó không thay đổi với nguồn bên ngoài của Al đã được tăng lên cộng với thời gian lưu trú trong đại dương ngắn của nó. Nước dưới sâu ở Bắc Atlantic được tạo thành từ nước bề mặt Bắc Atlantic giàu Al hoà tan do nguồn bên ngoài đưa lượng lớn Al vào lưu vực.

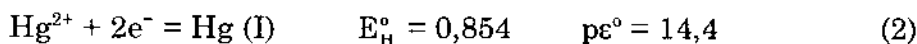
Mặt khác, một kim loại vết loại dinh dưỡng như Zn đạt tới nồng độ Zn hoà tan ở dưới sâu Bắc Thái Bình Dương 5 lần lớn hơn về độ già và phú dưỡng so với nước dưới sâu của Bắc Atlantic trẻ và nghèo dinh dưỡng. Sự phân bố nguyên tố này trong cả hai lưu vực đại dương tương tự như sự phân bố của axit silixic. Hiệu quả tái sinh kẽm trong đại dương dẫn tới thời gian lưu trú tương đối dài trong đại dương của nó.

CHU TRÌNH SINH HOÁ ĐỊA CỦA THỦY NGÂN NGUYÊN TỐ

Như được chỉ ra trong ví dụ dưới đây, Hg^0 nguyên tố trở thành một hợp chất Hg vô cơ hoà tan quan trọng dưới vùng pe là $4 \div 6$ [thế oxi hoá khử để khử Hg (II) đến Hg^0 là 0,85 V, tương tự với thế oxi hoá khử đối với cặp $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$ (0,77 V)]. Độ tan của Hg^0 nguyên tố trong nước vào khoảng 3.10^{-7} M.

Ví dụ về thủy ngân nguyên tố trong nước, $Hg^0(aq)$: Những cân bằng (a) xác định độ tan trong nước của $Hg^0(aq)$ từ những thông tin sau đây (25°C):





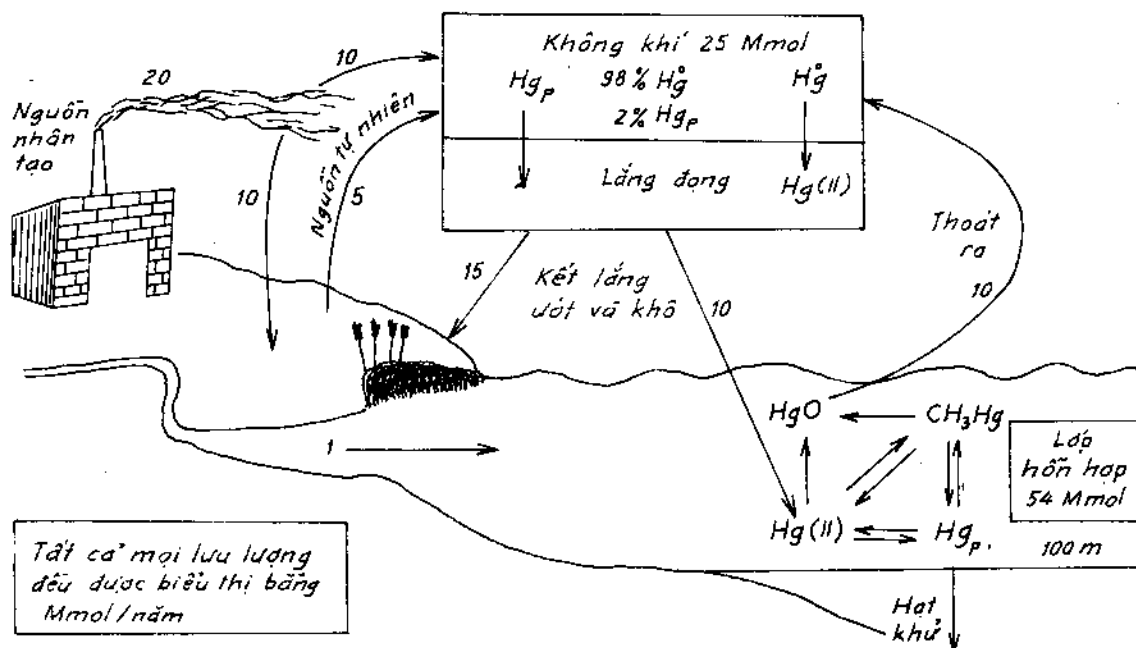
log hằng số cân bằng thu được từ $\log K_I - \log K_{II}$.

(ở đây $\log K = \text{np}e^0$). Vì thế nên $\log K_{III} = -6,5$. Độ tan trong nước của thủy ngân là $10^{-6,5} \text{ M}$ ($3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $0,06 \text{ mg Hg.l}^{-1}$).

Hợp chất Hg (II) tan chủ yếu là $\text{Hg(OH)}_2 \text{ (aq)}$ trong nước ngọt và HgCl_4^{2-} trong nước biển.

Chu trình thủy ngân toàn cầu

Trong một tổng quan gần đây Mason và các cộng sự (1994) đã đưa ra chu trình toàn cầu của Hg (hình 3.15). Hg thoát ra khỏi đại dương được cân bằng trở lại bằng sự kết lắng Hg (II) tổng số trong đại dương từ khí quyển. Bằng cách nào những hợp chất của Hg bị khử đến Hg^0 bay hơi trong các đại dương, cơ chế đó hiện còn ít được biết nhưng sự khử xảy ra là sinh học một phần. Sự lắng đọng trên đất là quá trình làm giảm Hg của khí quyển chủ yếu. Mason và các cộng sự khẳng định rằng, trải qua một thế kỷ qua, sự phát xạ do sự phát triển của loài người đã làm tăng nồng độ Hg trong khí quyển và trong bề mặt đại dương lên 3 lần.



Hình 3.15. Chu trình dòng thủy ngân toàn cầu (1 Mmol = 10^6 mol)
(Nguồn Mason và cộng sự, 1994).

3.11. TIÊU CHUẨN CHẤT LƯỢNG NƯỚC NGỌT

Những sinh vật nước, đặc biệt là những sinh vật ở đỉnh của chuỗi dinh dưỡng, ví dụ như các loài chim ăn cá rất nhạy cảm với những kim loại độc ở nơi ở của chúng hơn so với những quần thể động vật và thực vật trên trái đất. Có một số ví dụ về tình huống dẫn tới đề nghị về "bạc không ảnh hưởng" đối với một số kim loại là hoàn toàn đúng với mức dòng cân bằng của chúng trong nước tự nhiên (xem bảng 6.1).

Đánh giá độ độc: Một số nét chung

Những nhà độc chất học về nước vẫn đang phấn đấu để phát triển những phương pháp thử thích hợp nhằm xác định thang nồng độ độc chất học sinh thái. Tác hại của một chất tùy thuộc vào tương tác của nó với sinh vật hoặc với toàn thể cộng đồng. Cường độ của tương tác đó phụ thuộc vào cấu trúc đặc biệt và vào hoạt tính của một chất nhất định dưới những điều kiện đã nêu, ngoài ra những yếu tố khác nhau như nhiệt độ, sự biến động của không khí, nước (sự dao động) và sự có mặt của các chất khác cũng quan trọng.

Trong đánh giá độc tính cần phân biệt giữa:

1. Các chất gây nguy hiểm cho sinh vật, như gây tổn thương cho sức khỏe của chúng hoặc độc với các sinh vật nước. Người ta thường nói tới độc tính cấp tính, đặc biệt là những hiệu ứng được quan sát thấy trong những chu kỳ thời gian ngắn ($\leq$ một số ngày).
2. Các chất gây ảnh hưởng chủ yếu đến tổ chức và cấu trúc của hệ sinh thái nước^(*). Trong tương tác đó các chất gây ô nhiễm có thể gây tổn thất cho chức năng tự điều chỉnh của hệ hoặc can thiệp vào chuỗi dinh dưỡng.

Trong khi chúng ta đã có một số hiểu biết về tác động của hoá chất lên các sinh vật riêng biệt thì lại hiểu biết rất ít về tác động của chúng lên hệ sinh thái. Sự phân bố tự nhiên của sinh vật phụ thuộc vào khả năng tự hoàn chỉnh của chúng dưới những điều kiện đã cho chứ không phải là khả năng sống qua khỏi được môi trường vật lý và hoá học chúng đã có. Một đơn vị dân cư sẽ bị tiêu diệt khi sức cạnh tranh của nó bị loại bỏ nhiều đến mức nó có thể bị thay thế bằng một (đơn vị khác) loại khác. Những khả năng cạnh tranh của một sinh vật là ảnh hưởng tương hỗ của nó lên tốc độ tái sinh, nó là biểu hiện mối tương quan tới thực phẩm và tiềm năng sinh lý, và tốc độ tử vong của nó do tất cả các nguồn

^(*) Sự tác động lẫn nhau giữa thực vật và động vật tạo ra sự điều hoà sinh thái.

bao gồm cả tính ham môi của thú vật, độc tính gây tác động mạnh. Như vậy, trong một hệ sinh thái, một đơn vị dân cư có thể bị tiêu diệt ngay cả ở mức độc tính không đáng kể một cách rõ ràng nếu khả năng cạnh tranh của nó là không đáng kể hoặc nếu các đối thủ cạnh tranh có độ nhạy cảm tối đa. Một cách tương tự, một đơn vị dân cư có thể bị tiêu diệt nếu nguồn thực phẩm của họ chịu ảnh hưởng ngay cả khi nếu quyền lợi dân cư đối kháng hoàn toàn với chất độc. Như vậy là thường không có khả năng dự đoán hiệu ứng sinh thái của các chất theo những thử nghiệm sinh học với những sinh vật riêng biệt. Ngay cả khi không quan sát thấy những hiệu ứng thiệt hại nghiêm trọng trên những sinh vật riêng biệt, những hậu quả sinh thái của mỗi sự suy yếu có thể ở những khoảng thời gian dài, thường gây thiệt hại nhiều hơn cho hệ sinh thái nước so với những hiệu ứng độc cấp tính.

Ví dụ giả thiết rằng, sự tu chỉnh của cộng đồng thực vật phù du có thể ảnh hưởng sâu sắc đến sự phân bố sức khỏe và sự phong phú của nhiều loại gia cầm.

Như vậy, trong môi trường dinh dưỡng vừa phải sự biến đổi trong cộng đồng rong tảo có thể làm hạ thấp tiếp theo mật độ loài đã suy giảm, những vấn đề tăng cường sự nở hoa của rong tảo và đóng góp vào sự suy thoái chung của hệ sinh thái.

Đặc điểm hoá học

Đặc điểm hoá học có tầm quan trọng rất lớn trong đánh giá hiệu ứng sinh thái. Sự phản ứng của các sinh vật là đặc trưng đối với các chất nền. Như đã chỉ ra ở mục 6 của chương này, hoạt độ của ion kim loại tự do là thông số chia khoá thường được dùng để xác định hiệu ứng sinh học của nó trên thực vật phù du. Những quan điểm đó với những giới hạn xác định, còn có thể được mở rộng cho những sinh vật cao hơn và dễ cây.

Trong đánh giá những tiêu chuẩn định tính về độc chất học sinh thái, những phép thử "tét" hoặc những thực nghiệm sẽ được thực hiện theo một cách xác định, nồng độ (hoạt độ) của ion kim loại tự do được biết hoặc có thể được xác định từ thành phần của dung dịch. Trong một số trường hợp người ta sử dụng đệm ion kim loại. Những khó khăn thực tiễn tăng lên bởi vì những tiêu chuẩn định tính được cho dưới dạng thuật ngữ của những thông số có thể đo được theo thường lệ, ví dụ như nồng độ tổng ion kim loại hoà tan (sự xác định hoạt độ ion kim loại tự do có thể đòi hỏi rất cao). Nhưng sau đó nó có thể đạt tới hiệu ứng sinh học đối với tổng nồng độ đã cho và có thể phụ thuộc khác nhau vào pH (sự thủy phân), vào độ kiềm (sự tạo phức cacbonat), vào các chất hữu cơ có mặt (sự tạo phức hữu cơ)... Ví dụ trong trường hợp của Cd và Zn, xu

hướng tạo phức vô cơ và phức hữu cơ là tương đối nhỏ, đến mức $\frac{[Cd^{2+}]}{[Cd(II)]_{\text{hòa tan}}}$ và $\frac{[Zn^{2+}]}{[Zn(II)]_{\text{hòa tan}}} = 0,5 \div 0,03$.

Chỉ có xu hướng bị hấp phụ mạnh bề mặt hạt. Thường chỉ có những nồng độ rất nhỏ của Pb^{2+} hoà tan được phát hiện trong các sông và trong nước dưới đất. Xu hướng tạo phức vô cơ (tạo thành $PbCO_3$) và tạo phức hữu cơ lớn hơn một chút nhưng còn tương đối nhỏ, đến mức $\frac{[Pb^{2+}]}{[Pb(II)]} \approx 0,05 \div 10^{-4}$.

Đối với Ni và Co xu hướng tạo phức tương đối nhỏ nên thường những cation này xuất hiện trong phạm vi rộng ở dạng tự do Ni^{2+} và Co^{2+} . $\frac{[Ni^{2+}]}{[Ni(II)]_{\text{hòa tan}}} \approx \frac{[Co^{2+}]}{[Co(II)]_{\text{hòa tan}}} \approx 0,5$.

Đồng có xu hướng tạo phức vô cơ rõ rệt $\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu(II)]} \right) \approx 0,01$ và xu hướng tạo phức hữu cơ mạnh (dãy Irving – Williams).

Crôm (III) chủ yếu tồn tại ở dạng đặc biệt [như Cr (III) (hidro) oxit] và hấp phụ trên hạt. Cr (VI) tồn tại ở dạng hoà tan CrO_4^{2-} .

Asen vô cơ xuất hiện chủ yếu ở dạng As (III) ($H_nAsO_3^{3-n}$) và As (V) hoà tan ($H_nAsO_4^{3-n}$). Những hợp chất As hữu cơ khác cũng tồn tại.

Xuất phát từ quan điểm độc chất học, các hợp chất alkyl – Hg, đặc biệt là metyl – thủy ngân thường độc hơn các hợp chất vô cơ ($HgCl_2$, Hg^0 , Hg^{2+}). Đối với thiếc cũng tương tự như vậy.

Sự tạo phức của bạc với Cl^- và S^- (II) là quan trọng. Trong nước ngọt có oxi $\frac{[Ag^+]}{[Ag(I)]_{\text{hòa tan}}} \approx 6$. Bảng 3.9 liệt kê tiêu chuẩn chất lượng nước đã được đề nghị

(những nồng độ này không phải là chiếm ưu thế để loại bỏ những hiệu ứng độc hại sinh thái trong nước ngọt) cho Đức, Hà Lan, Canada và Thụy Sĩ.

TRẦM TÍCH

Trong đất và trầm tích đặc điểm trong pha nước hoà tan có tầm quan trọng chủ yếu để đánh giá hoạt tính sinh học và độc tính. Nồng độ tổng (pha rắn và hấp phụ) cho một khái niệm về dung lượng của một nguyên tố hoạt động mà có được huy động dưới những điều kiện nhất định (sự oxi hoá, sự tạo phức).

Trong một bài báo nhiều thông tin hữu ích của Di Toro và các cộng sự (1991) nói về sự dự đoán độc tính cấp tính của Cd và Ni trong trầm tích bằng cách đánh giá sunfua axit bay hơi (AVS) minh chứng rằng những tính chất của trầm tích xác định nồng độ (hoạt độ) của trầm tích trong nước giữa hai lớp trầm tích quyết định phần của kim loại là độc chất tiềm năng và độc chất hoạt tính sinh hoá. Nghiên cứu của Di Toro dựa trên cơ sở thước đo độc tính cấp tính với những sinh vật như loài giáp xác, ốc sên. Độc tính đó có quan hệ chủ yếu với những ion kim loại tự do trong cân bằng tan với sunfua kim loại rắn có mặt.

Bảng 3.9. Tiêu chuẩn chất lượng nước được đề nghị

Nguyên tố	Đức ($\mu\text{g/l}$ (hoà tan))	Hà Lan ($\mu\text{g/l}$ (hoà tan))	Canada ($\mu\text{g/l}$ (hoà tan))	Thụy Sĩ ($\mu\text{g/l}$ (hoà tan))
As		12,5	50	10
Pb (II)	0,1 mềm	1,3	1 mềm	1
	0,4 trung bình		1 trung bình	
	1 cứng		4 cứng	
Cb (II)	0,01 mềm	0,025	0,2 mềm	0,05
	0,02 trung bình		0,8 trung bình	
	0,05 cứng		1,3 cứng	
Cr (III)+(VI)		2,5	20	2
Co (II)	-	-	-	10
Cu	0,1 mềm	1,3	2 mềm	2
	0,3 trung bình		2 trung bình	
	0,5 cứng		4 cứng	
Ni	0,2 mềm	7,5	25 mềm	5
	0,5 trung bình		65 trung bình	
	2,0 cứng		110 cứng	
Hg (vô cơ)	0,005 mềm			
	0,01 trung bình			
	0,03 cứng			
Hg (hữu cơ)	-	0,005	0,1 vô cơ + hữu cơ	0,01 vô cơ + hữu cơ
Ag (I)	-	-	0,1	0,1
Zn (II)	1 mềm	6,5	30	5
	2 trung bình			
	4 cứng			
Sn (hữu cơ)	-	0,003 ÷ 0,01	-	0,001 TBT 0,001 TPT

Phân loại như sau: Mềm: kiểm < 2 mM; trung bình: kiểm 2 ÷ 5 mM; cứng: kiểm > 5 mM; TBT = tributyl thiếc, TPT = triphenyl thiếc.

Chương 4

NHỮNG QUÁ TRÌNH QUANG HOÁ

4.1. MỞ ĐẦU

Quá trình quang hoá quan trọng nhất trong sinh quyển là quang hợp, dẫn đến sự chuyển hoá quang năng thành hoá năng. Như chúng ta đều biết quang hợp sinh ra sinh khối (sự sản xuất chủ yếu) và nguồn cung cấp oxi. Năng lượng mặt trời còn sinh ra những quá trình quang hoá không sinh học hoàn toàn. Trong các hệ nước những quá trình sinh hoá chủ yếu là các phản ứng oxi hoá khử. Do hậu quả của quang phân, sự oxi hoá khử không đối xứng (cũng như trong quang hợp) xảy ra một cách đặc thù và những gốc hoạt tính cao, những hợp chất oxi hoá khử không bền được tạo thành.

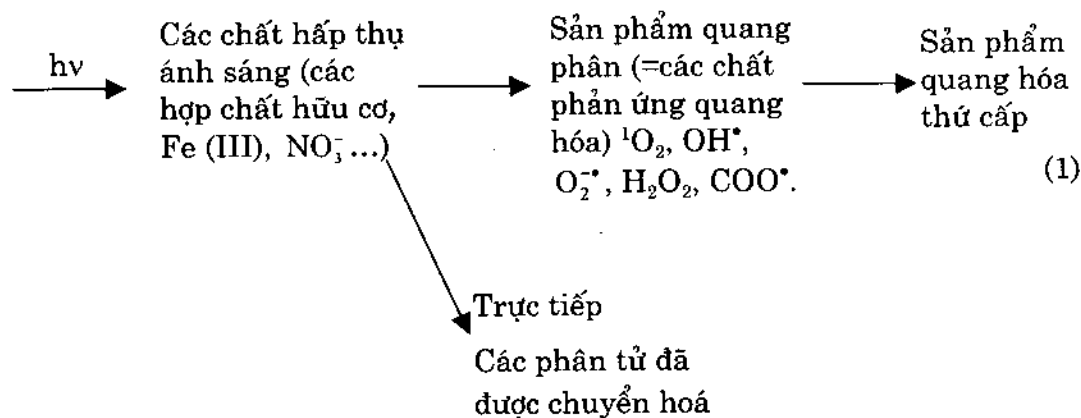
Những quá trình quang hoá đóng vai trò quan trọng trong khí quyển và trong những dạng nước khí quyển. Những quá trình trung gian của ánh sáng mặt trời làm biến đổi trực tiếp và gián tiếp những chuyển hoá hoá học các chất hữu cơ hòa tan và ảnh hưởng đến những chu trình địa hoá của sắt và những nguyên tố chuyển tiếp khác nhờ tác động của những quá trình oxy hoá khử. Nhờ sự tạo thành các hợp chất oxi hoạt tính cao, như $^1\text{O}_2$, $\text{OH}^\bullet$, H_2O_2 và các peroxit hữu cơ, những phản ứng quang hoá trong nước bề mặt đã bị oxi hoá làm tăng cường độ các phản ứng oxi hoá, ngay cả nhiều hợp chất chịu nhiệt cũng bị phân hủy. Như vậy là những phản ứng quang hoá cũng đã được tăng cường sử dụng trong xử lý nước những nguồn cung cấp bị nhiễm bẩn. Nhiều quá trình liên quan đến ánh sáng bị biến đổi do bị hấp phụ trên các chất tan thích hợp trên bề mặt nước, đặc biệt là trên bề mặt chất bán dẫn và có liên quan đến các phản ứng như hòa tan oxit, các chất bị hấp phụ trên các bề mặt đó (các ligand, các chất humic) xúc tác cho sự chuyển hoá (sự oxi hoá SO_2 trung gian trên bề mặt và sự phân hủy không sinh học các phân tử hữu cơ).

Nhiều vấn đề khí quyển (sự tạo sương mù, sự tạo thành ozon của tầng khí quyển địa cầu, sự làm mất ozon của thượng tầng khí quyển (cách mặt đất từ 10

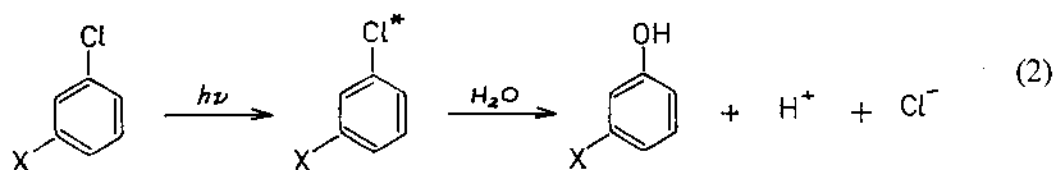
đến 60 km) liên quan chặt chẽ với các phản ứng quang hoá của các hợp phần của khí quyển và các chất ô nhiễm.

SỰ CHUYỂN HOÁ QUANG HOÁ TRỰC TIẾP VÀ GIÁN TIẾP

Trong sự chuyển hóa quang hóa trực tiếp các chất hấp thụ ánh sáng bị biến đổi. Trong sự chuyển hóa quang hóa gián tiếp, sản phẩm của sự quang phân thường là các chất phản ứng có thời gian sống ngắn (các chất trung gian tạm thời).



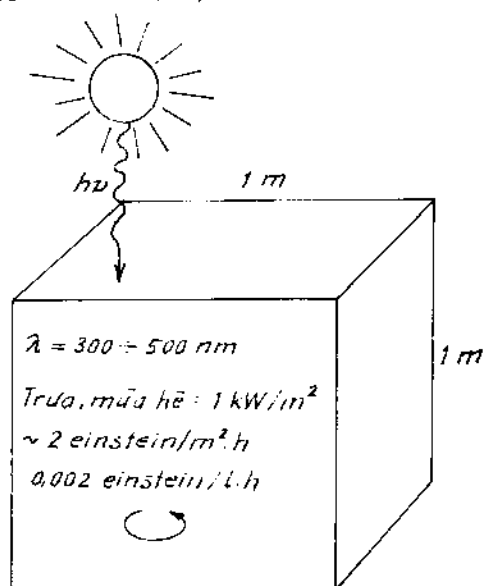
Một ví dụ về sự quang phân trực tiếp của một chất cơ clo (chịu nhiệt) thành một dẫn xuất thế của phenol (không chịu nhiệt).



Trong chương này chúng ta sẽ bàn về nguyên lý hấp thụ ánh sáng của nước, của các chất tan và những bước cơ bản liên quan đến hoạt tính quang hóa. Cần đặc biệt chú ý tới những phản ứng quang phân sinh ra các chất phản ứng quang hóa như oxi đơn ${}^1\text{O}_2$, các gốc hydroxyl $\text{OH}^\bullet$ và hidroperoxit H_2O_2 . Chúng ta sẽ bàn luận về vấn đề có thể xác định những nồng độ trạng thái bền của các chất phản ứng quang hóa đó như thế nào. Rõ ràng rằng, những phản ứng oxi hóa khử quang hóa của phức kim loại chuyển tiếp trong nước bề mặt và nước trong khí quyển là quan trọng. Cuối cùng chúng ta sẽ bàn về quang hóa dị thể, chức năng quan trọng chủ yếu của các bề mặt bán dẫn.

PHOTON VÀ CÁC CHẤT OXI HOÁ QUANG HOÁ NHƯ LÀ NHỮNG YẾU TỐ MÔI TRƯỜNG

Trong một giờ giữa trưa mùa hè lúc trời trong sáng, không có mây, nước bề mặt nhận khoảng 1 kW.m^{-2} từ ánh sáng mặt trời hoặc khoảng 2 mol photon trên mét vuông trong vùng độ dài sóng $300 \div 500 \text{ nm}$ là vùng rất quan trọng cho các phản ứng quang hoá (hình 4.1). Trong một năm khoảng 1.300 lần liều lượng đó được tích lũy (Hang và Hoigné, 1986). Có thể coi bức xạ đó như một hằng số môi trường nguyên thủy. Phần lớn của các photon đó bị các chất hữu cơ hoà tan (DOM = dissolved organic material) tồn tại trong nước tự hấp thụ. Thêm vào đó một phần có thể tương tác với các bề mặt vô cơ và hữu cơ của các hạt và một phần nhỏ của ánh sáng bước sóng ngắn tương tác với nitrat hoặc nitrit hoặc thậm chí cả với “các chất ô nhiễm vi lượng” và chủ yếu trong nước khí quyển còn với các hợp chất Fe (III).



Hình 4.1. Bức xạ mặt trời cường độ liều lượng trung bình trong cột nước 1 m hỗn hợp trong đó toàn bộ ánh sáng bị hấp thụ (1 einstein = 1 mol photon).

Tốc độ tổng hợp của các tương tác giữa các photon và các chất hấp thụ là rất cao. Giả thiết rằng toàn bộ các photon ở tất cả các vùng của độ dài sóng đều bị hấp thụ trong một cột nước 1 m được trộn lẫn tốt, khoảng $2 \text{ mmol lit}^{-1}\text{h}^{-1}$ tương tác xảy ra giữa photon và các chất nền hấp thụ. Trong các trường hợp ở đó DOM là chất hấp thụ chủ yếu, và giả thiết rằng, một đơn vị trọng lượng nhóm mang màu trung bình là 120 g.mol^{-1} trong nước chứa 4 mg cacbon hữu cơ hoà tan (DOC) trên lít, nồng độ đơn vị chất hấp thụ là 0,033 mM. Như vậy, mỗi nhóm mang màu của DOM được kích thích khoảng 1 phút. Ngay cả khi chỉ một ít tương tác đó dẫn tới một phản ứng hoá học cũng có thể mong đợi những tốc độ cao của những chuyển hoá hoá học. Tương ứng với điều đó, những nhóm mang màu của những hợp chất khác có phổ chỉ trùng lặp một phần nhỏ với phổ của ánh sáng mặt trời và hấp thụ một phần nhỏ tương ứng của phổ và do đó chỉ thể hiện tốc độ bị kích thích tương ứng thấp.

Như Hoigné nhận xét (1990), một số kích thích của các chất hấp thụ ánh sáng sẽ dẫn đến sự quang phân trực tiếp. Thêm vào đó, như đã chỉ ra trong phương trình (1), các chất liệu hữu cơ tan, nitrat (hoặc nitrit), các hợp chất của Fe (III) và một số khoáng vật tác dụng như là chất nhạy quang hoặc là chất tiền thân để sinh ra các chất trung gian hoạt tính cao (còn được gọi là chất phản ứng quang hoá) như là oxi đơn phân ($^1\text{O}_2$), các gốc OH ($\text{OH}^\bullet$), DMO sinh ra từ các gốc peroxi ($\text{RCOO}^\bullet$), các điện tử solvat hoá (e_{aq}^-), các anion superoxit (O_2^-), trạng thái trùng hợp 3 của các hợp chất humic, cặp điện tử “thùng lỗ” (hở) trên bề mặt bán dẫn, các hợp chất của kim loại chuyển tiếp đã bị khử và hidroperoxit. Trong nước chứa clo thậm chí $\text{Cl}^\bullet$ và $\text{OH}^\bullet$ cũng được xem như là những chất phản ứng quang hoá. Trong số các chất phản ứng quang hoá đó chỉ có các hợp chất của kim loại chuyển tiếp bị khử và H_2O_2 là được tích lũy (theo giờ) do hoạt tính tương đối thấp của chúng. Tất cả các hợp chất khác đều có hoạt tính cao và thời gian sống ngắn (vùng vi giây).

4.2. SỰ HẤP THỤ ÁNH SÁNG

Sự hấp thụ ánh sáng của nước giống như một môi trường có thể được đặc trưng bằng phương trình sau:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha l} \quad (3)$$

Trong khi đó sự hấp thụ bởi chất tan được tính theo phương trình:

$$I = I_0 \cdot 10^{-(\alpha + \epsilon c)l} \quad (4a)$$

Hoặc nếu $\alpha \ll \epsilon \cdot c$ thì ta có:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l c} \quad (4b)$$

Ánh sáng bị hấp thụ, $I_a = I_0 - I$ tính được bằng phương trình:

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-\epsilon l c}) \quad (4c)$$

Những phương trình này chỉ có giá trị đối với một bước sóng đã cho; I và I_0 là cường độ ánh sáng ló ra từ dung dịch và cường độ ánh sáng tới tương ứng (nghĩa là tính bằng mol photon $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). α (cm^{-1}) là hệ số hấp thụ của nước; ϵ là hệ số hấp thụ phân tử gam ($\text{lit} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); c là nồng độ ($\text{mol} \cdot \text{lit}^{-1}$) và l là độ dài đường ánh sáng đi qua. Sự đánh giá độ hấp thụ ánh sáng được thực hiện nhờ phương trình:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (5)$$

Quá trình chủ yếu trong tất cả các phản ứng quang hoá là sự hấp thụ photon năng lượng. Năng lượng ánh sáng phụ thuộc vào độ dài sóng. Đối với một photon:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

ở đây: h là hằng số Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), c là tốc độ ánh sáng ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) và v là tần số (số chu kỳ trong 1 giây). Như vậy là ở 400 nm, 1 mol photon (1 eistein) tương đương 300 kJ^{**}; ở 300 nm, 1 mol photon tương đương 400 kJ. Có thể so sánh năng lượng này với năng lượng liên kết (entanpy) của một liên kết hoá học (ví dụ như C-H là 415 kJ.mol⁻¹; C-C là 350 kJ.mol⁻¹; O=O là 500 kJ.mol⁻¹; N≡N là 950 kJ.mol⁻¹; C=C là 600 kJ.mol⁻¹).

Chỉ có ánh sáng bị hấp thụ mới có thể tác động đến những chuyển hoá hoá học. Định luật trạng thái Stark - Einstein phát biểu rằng, một photon bị mỗi một phân tử hấp thụ gây ra được một quá trình quang hoá cơ bản.

Hiệu suất lượng tử

Ở một độ dài sóng đã cho, hiệu suất lượng tử là số mol của chất hấp thụ ánh sáng phản ứng với một mol photon (eistein) bị hấp thụ:

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\text{Số mol phản ứng}}{\text{Số einstien bị hấp thụ}} \quad (7)^{**}$$

Vì năng lượng einstein phụ thuộc vào độ dài sóng của nguồn bức xạ, nên trong phòng thí nghiệm công quang hoá của tia sáng đơn sắc (nghĩa là của một độ dài sóng xác định) thường được sử dụng. Năng lượng ánh sáng hấp thụ được xác định bằng hoá quang kế, một dụng cụ dùng một phản ứng quang hoá để xác định năng lượng hấp thụ. Dung dịch oxalat sắt (III) thường được dùng. Khi phơi ra ánh sáng có $\lambda = 450$ nm, oxalat bị phân hủy. Từ lượng oxalat phân hủy có thể đánh giá (lượng) năng lượng hấp thụ.

QUANG HOẠT HÓA

Như chúng ta biết, điều kiện cần (nhưng không đủ) cho một phản ứng quang hóa là một chất phản ứng S, cần phải có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại (UV) và trông thấy. Sự hấp thụ photon sinh ra một chất hoạt động hơn, S^{*}.

^{**} Năng lượng của 1 mol photon được tính như sau:

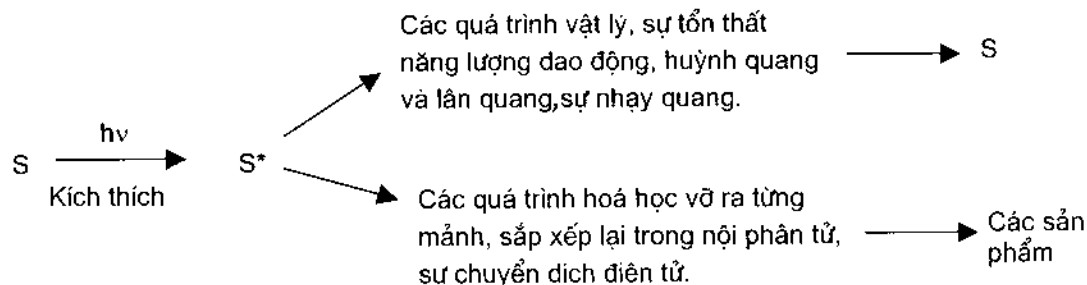
$$E = \frac{6,02 \times 10^{23} \cdot 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{\text{mol} \quad 400 \times 10^{-9} \text{ m}} = 300 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ hoặc } 300 \text{ kJ einstein}^{-1}.$$

^{**} Một hợp chất bị kích thích có thể phải trải qua những quá trình vật lý và hoá học riêng biệt. Như vậy là có thể định nghĩa hiệu suất lượng tử Φ đối với mỗi quá trình riêng.

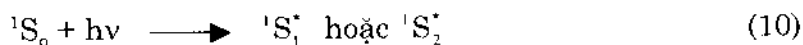
Một điện tử được chuyển từ trạng thái cơ bản của nó lên một trạng thái năng lượng cao hơn (hình 4.2a).



Những chuyển hoá tiếp theo có thể làm xuất hiện những phản ứng hoá học và hoặc là những phản ứng vật lý (cân bằng nhiệt, huỳnh quang, lân quang) (hình 4.2a).



Phân tử ở trạng thái cơ bản hầu hết đều có số điện tử chẵn. Các spin điện tử của trạng thái cơ bản (phân tử O_2 là bất thường chúng ta sẽ bàn tới dưới đây) thường ghép đôi, đó là trạng thái đơn^(*). Sự hấp thụ một proton xúc tiến việc đưa một điện tử tới một trạng thái kích thích đơn:



Những trạng thái đơn bị kích thích nói chung chỉ tồn tại rất ngắn ($\tau = 10^{-9}$ s) rồi phản ứng với nước tự nhiên. Những quá trình giao nhau trong nội hệ có thể ghép đôi 2 spin điện tử và làm xuất hiện trạng thái ba^(**). Những trạng thái S^* có thời gian sống dài hơn nhiều so với những trạng thái đơn. Như vậy là nhiều phản ứng quang hoá liên quan với trạng thái ba bị kích thích (hình 4.2b).

O_2 phân tử là không bình thường trong đó trạng thái cơ bản của nó được đặc trưng bằng hai điện tử không ghép đôi, đó là trạng thái ba.

Như đã minh hoạ bằng sơ đồ cấu tạo dạng điện tử trên các hình 4.2 và 4.5, trong oxy đơn, 1O_2 ($^1\Delta_g$) chỉ vào khoảng 92 kJ.mol^{-1} trạng thái cơ bản nêu trên sẽ dễ dàng được tạo thành. Sở dĩ như vậy vì 1O_2 có một orbital π^* trống, có thể nhận một đôi điện tử và do đó có ái lực đặc biệt đối với tương tác với những hợp chất giàu điện tử như các olephin.

^(*) Gọi là trạng thái đơn bởi vì chỉ có một sự sắp xếp đơn trong không gian cho một đôi spin.

^(**) Trạng thái ba (triplet) là trạng thái ở đó hai điện tử ở những quỹ đạo khác nhau có spin song song. Thuật ngữ "triplet" phản ánh một sự kiện cơ lượng tử là hai spin song song chỉ có thể tiếp nhận 3 định hướng dưới tác động của từ trường ngoài ($\uparrow\uparrow$), $\rightarrow$, $\downarrow\downarrow$. Trạng thái cơ bản của O_2 là một trạng thái triplet.

TỐC ĐỘ QUANG PHÂN

Tốc độ quang phân trực tiếp, v theo phương trình (7), là số photon bị hấp thụ, đó là:

$$v_{\lambda} = I_{a\lambda} \phi_{\lambda} \quad (11)$$

$I_{a\lambda}$ là cường độ ánh sáng bị hấp thụ và ϕ_{λ} là hiệu suất lượng tử, của phản ứng hóa học, cả hai đại lượng trên đều ở một bước sóng xác định.

Theo định luật Beer – Lambert:

$$I_{a\lambda} = I'_{o\lambda} (1 - 10^{-\epsilon_{\lambda}[S]l}) = I'_{o\lambda} (1 - e^{-2,3\epsilon_{\lambda}[S]l}) \quad (4c)$$

Cường độ sáng $I_{a\lambda}$ và $I'_{o\lambda}$ được diễn tả bằng mol photon/lit, thời gian (giây), chiều dày l (cm); $I'_{o\lambda}$ là cường độ sáng trung bình được dùng để đưa đến dung dịch chất hấp thụ (chất mẫu); l là chiều dài con đường ánh sáng đi qua (cm); ϵ_{λ} là hệ số hấp thụ phân tử gam của nhóm mang màu ở một độ dài sóng nhất định ($M^{-1}.cm^{-1}$); và S là nồng độ của nhóm mang màu (M).

Phương trình (4c) có thể được rút gọn (nếu $2,3 \epsilon_{\lambda}[S]l \ll 1$) đến dạng:

$$I_{a\lambda} = I'_{o\lambda} (2,3 \epsilon_{\lambda}[S]l) \quad (12)$$

Đối với nồng độ đủ nhỏ của nhóm mang màu (và hoặc là hệ số hấp thụ), tốc độ của phản ứng quang hoá, v_{λ} ($M.t^{-1}$):

$$v_{\lambda} = -\left(\frac{d[S]}{dt}\right)_{\lambda} \approx I'_{o\lambda} (2,3 \epsilon_{\lambda} l \phi_{\lambda} [S]) \approx k_{\lambda} [S] \quad (13)$$

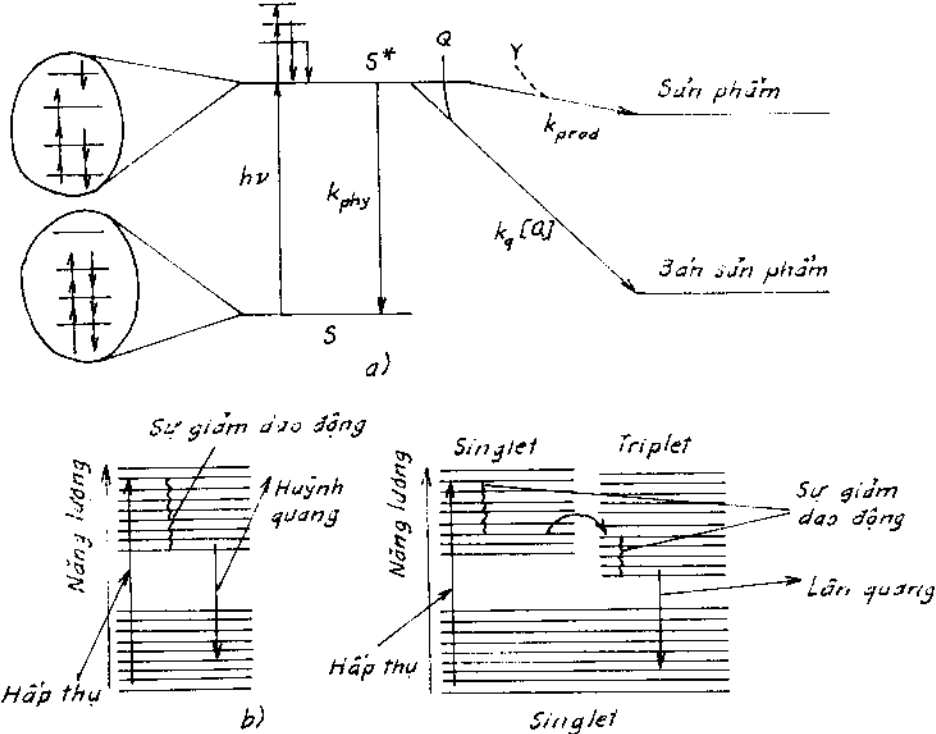
ở đây hằng số tốc độ thực nghiệm k_{λ} là:

$$k_{\lambda} = I'_{o\lambda} 2,3 \epsilon_{\lambda} l \phi_{\lambda} \quad (14)$$

Bảng 4.1 cho tốc độ quang phân trực tiếp và hiệu suất lượng tử đối với một số chất nhiễm bản hữu cơ. Tốc độ của những phản ứng quang hoá trực tiếp của những hợp chất tan trong nước, S , được đo trong một lớp mẫu mỏng, tương ứng với tốc độ xảy ra ở đỉnh của một cột nước vài cm. Sự chính xác hoá sẽ được đề cập tới đối với cột nước hỗn hợp ở độ sâu lớn hơn (xem Zafiriou, 1973 và Haag và Hoigné, 1986).

Tốc độ tổng hợp của một chuyển hoá quang hoá thu được bằng cách lấy vi phân trên một vùng mà ở đó có sự hấp thụ ánh sáng:

$$-\frac{d[S]}{dt} = \int_{\lambda} k_{\lambda} [S] \quad (15)$$



Hình 4.2.

Hình 4.2a là sơ đồ đơn giản quang kích thích với các con đường phản ứng và giảm hoạt hoá. Hấp thụ một photon gây nên sự chuyển dịch một điện tử từ mức thấp lên mức cao hơn để lại một ô trống ở mức thấp và tạo nên một điện tử dư ở mức cao hơn. Do nguyên nhân đó, trạng thái kích thích nói chung là chất oxi hoá và chất khử tốt hơn so với trạng thái cơ bản tương ứng. Khi điện tử đã được kích thích không nhanh chóng chuyển sang phân tử khác (hoặc phân khác của cùng một phân tử) hoặc là điện tử trống không được thay thế thì điện tử đã được kích thích sẽ trở về mức điện tử ban đầu của nó và chính xác là không có phản ứng nào xảy ra. Năng lượng thu được do hấp thụ một photon được tái hiện và được biểu diễn bằng $h\nu$ (h là hằng số Planck, ν là tần số ánh sáng); k_{phy} là tổng các hằng số tốc độ (sự phát xạ, những chuyển đổi bên trong) của sự mất hoạt tính quang lý của toàn bộ một phân tử; và k_{prod} và Σk_q là các hằng số tốc độ của sự tạo thành sản phẩm và sản phẩm phụ. Hình 4.2b là hình vẽ sơ đồ mức điện tử phân tử và mức năng lượng dao động. Sự hấp thụ đầu tiên đưa phân tử đến trạng thái kích thích điện tử. Phân tử bị kích thích là nguyên nhân dẫn tới sự va chạm với những phân tử xung quanh, vì cho năng lượng nên nó giảm mức năng lượng dao động. Phân tử có thể phát ra năng lượng dư thừa còn lại, phát ra một photon. Hình 4.2c là sự gặp nhau trong một hệ, ở đó spin của điện tử bị đảo ngược. Trạng thái triplet có bán thời gian sống dài hơn so với trạng thái singlet. Phần lớn những phản ứng quang hoá liên quan đến trạng thái triplet bị kích thích. Sự phát xạ photon do trạng thái triplet đưa phân tử trở về trạng thái singlet nên (cơ bản) được gọi là lân quang. Một cách tuần hoàn, S^* có thể phải trải qua một phản ứng hoá học và tạo thành những hợp chất khác do sự sắp xếp lại liên kết theo cách khác.

**Bảng 4.1. Tốc độ quang phân trực tiếp và hiệu suất lượng tử
đối với một số chất nhiễm bẩn hữu cơ^(*)**

Hợp chất	ϕ_d	k_s	$t_{1/2}$
Antraxen	0,003	8,5	0,081
Benz [a] antraxen	0,0033	10,5	0,066
	0,032	12,7	0,054
Benzo [a] pyren	0,00089	11,7	0,059
	0,00089	13,0	0,053
Benzo [b] thiophen	0,1	0,049	14,1
Carbaryl	0,006	0,105	6,6
9H Carbazol	0,0076	5,75	0,12
		6,63	0,10
7H-đibenzo [c, g] carbazol	0,0028	16,7	0,041
Đibenzo [e, g] carbazol	0,0033	20,9	0,033
Đibenzothiophen	0,0005	0,12	5,7
	0,0005	0,13	5,3
3,3'-Đichlorobenzidín	-	25,6	0,0027
DDE	0,3	0,75	0,92
2,4-D-Butoxyetyl este	0,17	0,058	12,0
DMDE	0,3	7,3	0,094
Điphenyl mercury	0,056	0,86	0,8
Metyl parathion	0,00017	0,077	9,0
Naphthaxen	0,013	230,0	0,003
Naphthalen	0,0015	0,09	7,7
N-Nitrozoatrazin	0,3	75,0	0,0092
Parathion	0,00015	0,069	10,0
Phenyl mercuric axetat	0,25	2,76	0,25
Pyren	0,0022	9,3	0,074
Quinolin	0,00033	0,028	25,0
	0,00033	0,031	22,3
Trifluralin	0,002	17,7	0,039

ϕ_d đo ở 313 nm hoặc 366 nm; k_s ngày⁻¹ (tốc độ trung bình 24 giờ, giữa mùa hè 40°C, gần bề mặt); $t_{1/2}$ tính theo ngày cũng ở những điều kiện như vậy.

XÁC ĐỊNH HIỆU SUẤT LƯỢNG TỬ: PHÉP ĐO QUANG HOÁ HOÁ HỌC

Có thể dùng các phương trình (13), (14) để xác định hiệu suất lượng tử nhờ phép đo quang hoá hoá học. Có thể xác định cường độ sáng bằng cách đặt máy đo quang hoá hoá học tới nguồn sáng giống như cách đặt và thời gian đo đối với dung dịch các cấu tử được quan tâm khi được chiếu sáng. Từ các phép đo nồng độ của hợp chất S, hằng số tốc độ quang phân bậc nhất, k_λ , có thể được xác định từ độ dốc của đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln [S]/[S]_0$ vào thời gian. Độ hấp thụ cần phải giữ nhỏ sao cho sử dụng phương trình (12) được đơn giản. Sau đó ϕ_λ được xác định theo:

$$\phi_\lambda = \frac{k_\lambda}{2,3 \cdot I'_{0\lambda} \cdot \epsilon \cdot l} \quad (16)$$

4.3. NHỮNG CHẤT PHẢN ỨNG QUANG HOÁ

Bảng 4.2 cho chúng ta một sự xem xét định tính những sản phẩm quang phân, đó là những chất phản ứng quan trọng trong nước bề mặt và nước trong khí quyển.

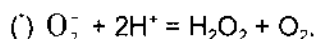
Bảng 4.2 minh hoạ sự tạo thành oxidi singlet, gốc tự do $OH^\bullet$, $O_2^{\bullet-}/HO_2^\bullet$ và peroxit hữu cơ là đặc biệt quan trọng. Một số sơ đồ phản ứng được dẫn ra ở hình 4.3.

Bảng 4.2. Những hợp chất hoạt tính quang hoá sinh ra trong nước tự nhiên

Sản phẩm	Những quá trình sản sinh có thể có	
Oxi singlet	1O_2	Chất hữu cơ (axit humic) hoà tan nhạy quang nhờ hấp thu ánh sáng
Anion superoxit	$O_2^{\bullet-}$	Quang phân các phức Fe (III); deproton hóa $HO_2^\bullet$
Hiđroperoxyl	$HO_2^\bullet$	Dẫn không khí từ khí quyển, proton hoá $O_2^{\bullet-}$
Hiđroperoxit	H_2O_2	Quang phân phức Fe (III), lưỡng phân không cân đối của anion ^(*) superoxit, sự trao đổi với khí quyển
Ozon	O_3	Tạo thành trong không khí, ống dẫn không khí từ khí quyển
Gốc hiđroxyl	$OH^\bullet$	Quang phân hiđroxo hoặc phức khác của Fe (III), của NO_3^- , NO_2^- phân hủy O_3 , quang phân H_2O_2

Bảng 4.2 tiếp theo

Sản phẩm	Những quá trình sản sinh có thể có	
Các gốc peroxi hữu cơ	RCOO [•]	Quang phân vật liệu hữu cơ hoà tan
Oxi hoá phân cực sản phẩm của các hợp chất hữu cơ		Oxi hoá quang hoá các chất hữu cơ hoà tan hoặc hấp thụ
Điện tử ướt		Quang phân các chất hữu cơ hoà tan



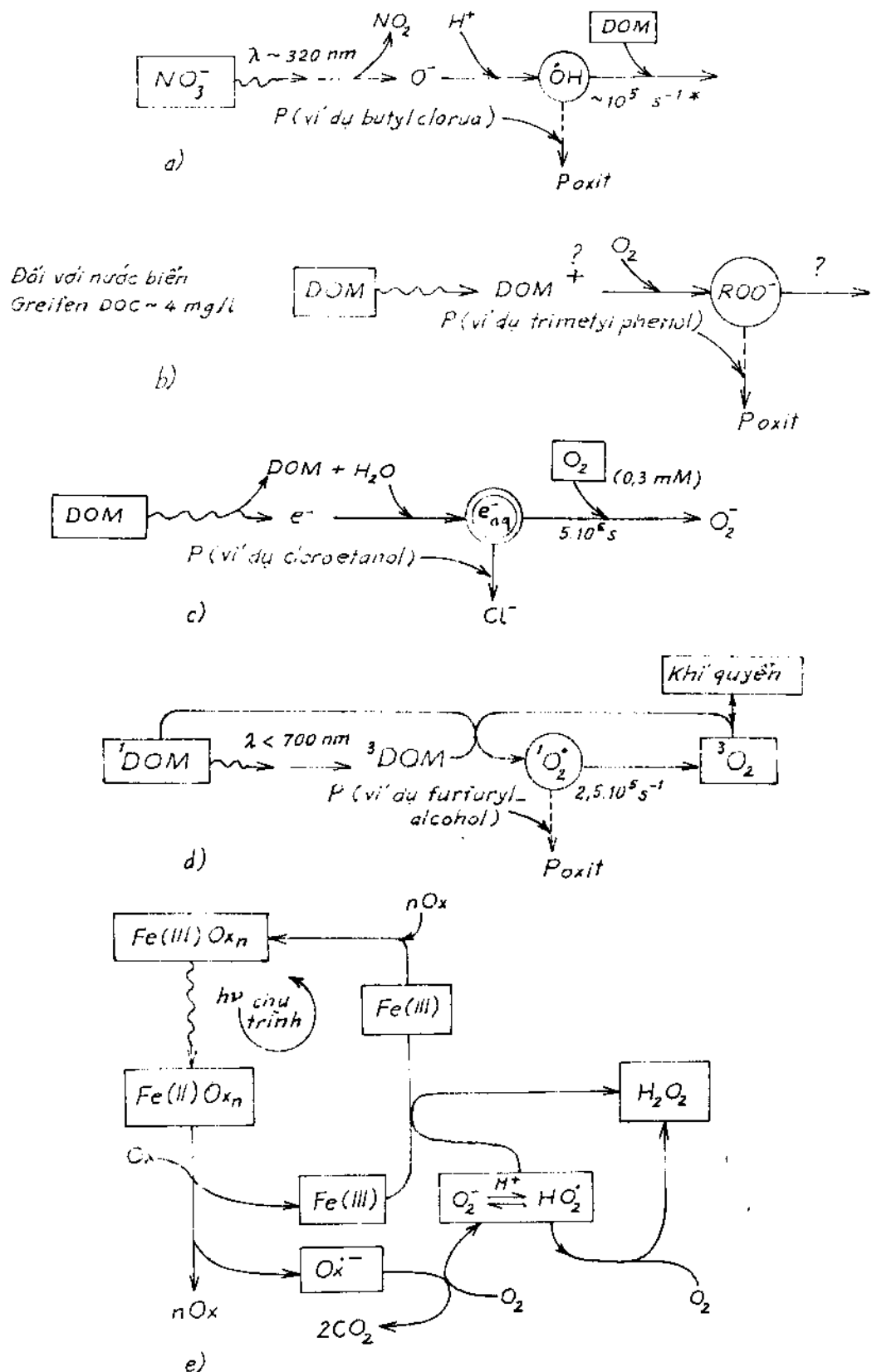
Hình 4.3a-d là những sơ đồ của phản ứng quang phân sinh ra các chất phản ứng quang hoá. P là phân tử thăm dò (hoặc là một chất vi nhiễm bẩn), được dùng để đánh giá nồng độ trạng thái bên của chất phản ứng quang hóa. (Hoigné, 1990); Hình 4.3e là sơ đồ đối với chu trình quang hoá hoá học của Fe và tạo thành H₂O₂ (Zuo và Hoigné, 1992).

SỰ SẢN SINH RA GỐC OH[•]

Gốc hidroxyl sinh ra trong môi trường nước nhờ sự quang phân nitrat (hình 4.3a), nitrit và phức sắt trong nước hoặc trong xử lý nước, từ sự quang phân HOCl và phân hủy xúc tác của O₃ trong nước. Gốc OH[•] tạo thành trong nước tự nhiên chủ yếu phản ứng với các chất hữu cơ hoà tan (hình 4.3a).

OH[•] trong môi trường nước (OH[•] ướt) là chất không lựa chọn cao, có thể tách một nguyên tử H từ nhiều vị trí của một phân tử hữu cơ hoặc cộng hợp vào một liên kết bội giữa C với C (C=C) hoặc nhận một điện tử (Hoigné, 1990). Một phổ rộng của các sản phẩm khác nhau đã được tạo thành.

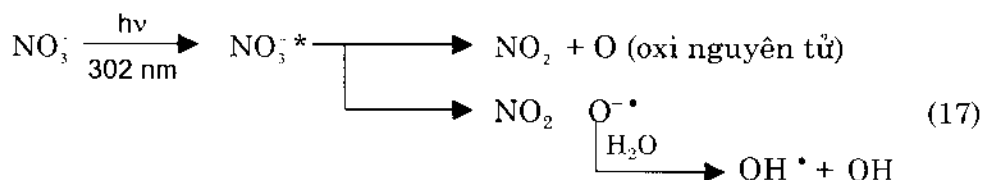
Trong khí quyển tầng dưới (tầng đối lưu) OH[•] khí là chất oxi hoá quang hoá chiếm ưu thế. OH[•] tầng đối lưu được sinh ra trước tiên và chủ yếu từ O₃ quang phân, sau đó do O phản ứng với nước, OH[•] được làm sạch bằng CH₄, các chất hữu cơ chủ yếu trong khí quyển và cacbon monoxit.



Hình 4.3

SỰ QUANG PHÂN CỦA NO₃⁻

Sự chiếu sáng NO₃⁻ trong nước tại (độ dài sóng băng hấp thụ có cực đại) bước sóng 302 nm sinh ra hai quá trình quang hoá chủ yếu (hình 4.3a).



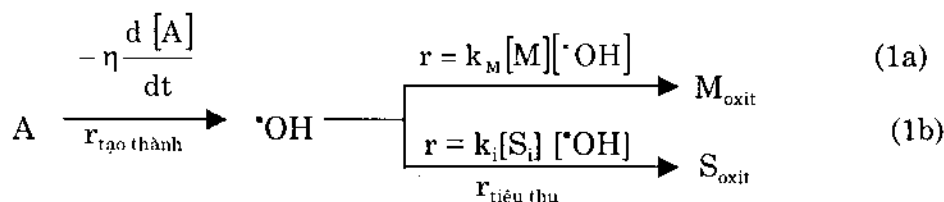
Oxi nguyên tử (O) sẽ chủ yếu phản ứng với O₂ tạo thành O₃, sau đó nó nhanh chóng bị tiêu thụ. Sự có mặt của NO₃⁻ trong nước ngọt bề mặt có thể do sự tạo thành OH[•] thúc đẩy sự oxi hoá DOM.

PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC TỔNG QUÁT

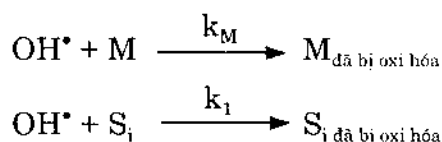
Trong trạng thái của nước tự nhiên, nhiều hiệu ứng cạnh tranh khác nhau cần được kể đến. Trong nước ngọt OH[•] bị tiêu thụ sau vài microgiây (phần triệu giây) do DOC và cacbonat và trong nước tự nhiên chủ yếu do Br⁻. Như vậy là tình huống xảy ra sự oxi hoá vết các hợp chất trong nước tự nhiên khác nhiều so với tình huống khi các phân tử thăm dò được sử dụng ở nồng độ cao hoặc khi những thực nghiệm được tiến hành trong nước cất.

Ví dụ 4.1. Xác định nồng độ trạng thái bền của một chất phản ứng quang hoá trong nước tự nhiên.

Chúng ta theo sự xử lý lý thuyết của Hang và Hoigné (1985) (sự oxi hóa nhạy quang trong nước tự nhiên thông qua các gốc OH[•]). Sơ đồ được dẫn ra nhờ các phản ứng (1a) và (1b).



ở đây k_M và k_1 là các hằng số tốc độ bậc 2 đối với các phản ứng song song:



S_i đại diện cho chất làm sạch có mặt trong nước tự nhiên (có thể là thích đáng hơn nếu thay S_i bằng Σ[S_i] và khi đó k₁ trở thành Σk₁) và M là phân tử tế vi thăm dò (hoặc là chất vi nhiễm bản kỹ thuật) được thêm vào (hoặc có mặt) trong

nước tự nhiên. A là một số chất có trước như NO_3^- hoặc H_2O_2 do chúng quang phân sinh ra gốc $\text{OH}^\bullet$, nhờ đó $-\eta(\Delta A) = (\Delta \text{OH}^\bullet)$. Nếu

$$k_M[\text{M}] \ll \sum k_i [\text{S}_i] \quad (3)$$

(Điều bắt buộc đầu tiên đối với M để được dùng làm phân tử vi thăm dò), nồng độ trạng thái bền của $\text{OH}^\bullet$ có thể thu được từ điều kiện tốc độ tạo thành $\text{OH}^\bullet$:

$$\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = \frac{-\eta d[A]}{dt} \quad (4a)$$

bằng tốc độ tiêu thụ $\text{OH}^\bullet$:

$$-\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = \sum k_i [\text{S}_i] [\text{OH}^\bullet] \quad (4b)$$

Kết hợp các phương trình (4a) và (4b) ta được:

$$-\frac{\eta d[A]}{dt} \sum k_i [\text{S}_i] [\text{OH}^\bullet] \quad (5a)$$

$$\text{hoặc} \quad [\text{OH}^\bullet]_{ss} = -\frac{\eta d[A]}{dt} \cdot \frac{1}{\sum k_i [\text{S}_i]} \quad (5b)$$

Nồng độ trạng thái bền đó có thể được xác định với M thăm dò. Giả thiết rằng, trong đường với phương trình (3) sự thăm dò đó có ảnh hưởng không đáng kể đến $[\text{OH}^\bullet]_{ss}$. Đối với phân tử thăm dò:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_M [\text{M}] [\text{OH}^\bullet]_{ss} = k_{tn} [\text{M}] \quad (6a)$$

$$\text{hoặc:} \quad -\ln \frac{[M]}{[M_0]} = k_M [\text{OH}^\bullet]_{ss} \cdot t = k_{tn} \cdot t \quad (6b)$$

Nếu k_M đã biết (từ thực nghiệm trong điều chế dung dịch), $[\text{OH}^\bullet]$ có thể tính theo:

$$[\text{OH}^\bullet]_{ss} = \frac{k_{tn}}{k_M} \quad (6c)^{(*)}$$

Hình 4.4 được dùng làm mẫu cho một phép đo.

Từ những loại thực nghiệm như vậy, nồng độ trạng thái bền của những chất oxi hoá quang hoá khác nhau đã được xác định đối với hồ Greifen do Hoigné và các cộng sự (bảng 4.3b).

Bảng 4.3a. Sự phụ thuộc của E_j vào thành phần nước và độ sâu chức năng của E_j

E_j	Ở bề mặt	Ở lớp 1 m
$[^1\text{O}_2]_{ss}$	$\alpha [\text{DOM}]$	Độc lập ^{b,c}
$[\text{OH}^*]_{ss}$	$\alpha [\text{NO}_3^-]/[\text{DOM}]$	$\alpha [\text{NO}_3^-]/[\text{DOM}]^2$
$[\text{ROO}^*]_{ss}$	$\alpha [\text{DOM}]$	Độc lập ^{b,c} (không phụ thuộc)
$[e_{aq}]_{ss}$	$\alpha [\text{DOM}]/[\text{O}_2]$	$\alpha 1/[\text{O}_2]$

Bảng 4.3b. Những ví dụ bằng số là đối với hồ Greifensee trong tháng 6, ánh sáng mặt trời buổi trưa (1 kW.m^{-2})

E_j	Thăm dò hoặc tham khảo, M	k_M ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_M [E_j]_{ss}^{om}$ ($\% \text{ h}^{-1}$)	$[E_j]_{ss}^{om}$ (M)	$[E_j]_{ss}^{tm}$	
$[^1\text{O}_2]_{ss}$	Furfuryl alcol	$1,2 \cdot 10^8$	3	$8 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-14}$	(e)
$[\text{OH}^*]_{ss}$	Butyl clorua	$3 \cdot 10^9$	0,2	$2 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-17}$	(f)
$[\text{ROO}^*]_{ss}$	Trimetylphenol	(?) ^d	15	(?) ^d	(?) ^d	(g)
$[e_{aq}]_{ss}$	CCl_4	$3 \cdot 10^{10}$	0,13	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$5,3 \cdot 10^{-18}$	(h)

(ⁱ) Lấy tích phân phương trình (6a) và thay thế $[\text{OH}^*]$ theo phương trình (5b) chấp nhận $-\eta (\Delta A) = (\Delta \text{OH}^*)$ chúng ta thu được :
$$-\ln \frac{[M]}{[M_0]} = [\Delta \text{OH}^*] \frac{k_M}{\sum k_i [S_i]} = k_{in} \cdot t \quad (7)$$

Ở đây (OH^*) là tổng lượng OH^* được tạo thành do quang phân A trên một đơn vị thể tích trong thời gian phản ứng t. Điều kiện cho tích phân đó là $\sum k_i [S_i]$ được giữ không đổi. Giả thiết đó nói chung là hợp lý. Phương trình trạng thái (7) là một đường semi-log của dư lượng $[M]$ sẽ giảm tuyến tính với lượng OH^* tạo thành (ΔOH^*) , độ dốc tỷ lệ nghịch với lượng chất làm sạch có mặt trong nước.

a) Màu sáng do các hạt lơ lửng tạo nên có thể bỏ qua.

b) Sự độc lập của DOM.

c) Đối với $\text{DOC} < 5 \text{ mg.l}^{-1}$.

d) Giả thiết rằng vùng độ dài sóng thích hợp là 355 nm đối với yếu tố màu tương ứng.

e) Số liệu của Haag và Hoigné (1986)

f) Số liệu của Zepp và cộng sự (1987 a)

g) Số liệu của Faust và Hoigné (1987)

h) Số liệu của Zepp và cộng sự (1987 a)

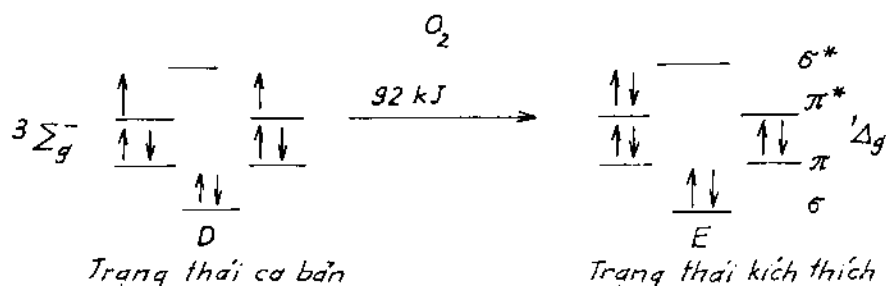
Nguồn: Hoigné (1990).

Bảng 4.3a cho những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến sự sinh ra các chất oxy hóa quang hoá này.

Mặc dù rằng $\text{OH}^\bullet$ là một gốc rất hoạt tính đối với nhiều chất nhiễm bẩn hữu cơ, nồng độ trạng thái bền của nó thấp làm cho nó trở thành một chất oxy hoá không phải là chủ yếu trong nước tự nhiên.

OXI SINGLET

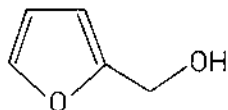
Nhiều nghiên cứu đã chỉ rõ, tốc độ quang phân của các chất hữu cơ (nhất định) được tăng lên khi có mặt các chất humic. Các chất humic (DOM) có thể tác dụng như các chất cảm quang kích thích các phân tử oxy ở trạng thái cơ bản ($^3\text{O}_2$) tới oxy singlet ($^1\text{O}_2$) có thời gian sống ngắn. $^1\text{O}_2$ có hoạt tính hoá học hoàn toàn khác oxy ở trạng thái cơ bản (hình 4.5). DOM là chất hoà tan chủ yếu hấp thụ ánh sáng (ánh sáng với bước sóng $\lambda \leq 700 \text{ nm}$; $\lambda = 700 \text{ nm}$ tương ứng với năng lượng $E = 170 \text{ kJ.einstein}^{-1}$, so sánh với phương trình (3). Để kích thích $^3\text{O}_2$ đến $^1\text{O}_2$ cần 92 kJ.mol^{-1}). Có thể công thức hoá phản ứng đầy đủ như ở hình 4.3d hoặc 4.5.



Hình 4.5. Sơ đồ quỹ đạo phân tử lý tưởng đối với sự kích thích oxy từ trạng thái cơ bản đến oxy singlet.

Sự hấp thụ ánh sáng xúc tiến “phân tử” humic tới trạng thái kích thích singlet đầu tiên của nó $^1\text{DOM}^*$. Những phân tử đã được kích thích ở trạng thái singlet chỉ sống rất ngắn; chúng bị phân hủy, một phần do sự giao nhau xảy ra trong nội hệ dẫn tới trạng thái triplet bị kích thích $^3\text{DOM}^*$ chúng sống dài hơn đáng kể so với trạng thái kích thích singlet (hình 4.2b). Sự chuyển hoá tới O_2 có hiệu suất rất cao.

Chỉ có một phần của (*) $^1\text{O}_2$ sinh ra do quang hoá tham gia phản ứng hóa học, phần chủ yếu của nó bị dập tắt bởi nước tới O_2 ở trạng thái cơ bản (bán thời gian sống của nó $\sim 3 \mu\text{s}$). Tuy vậy, nồng độ trạng thái bền quan trọng có thể đạt được trong quá trình mặt trời chiếu sáng nước tự nhiên (bảng 4.3b). Nồng độ $[\text{O}_2]_{\text{ss}}$ (bảng 4.3, hình 4.6) đã được xác định bằng cách sử dụng furfuryl alcol là chất thăm dò:



Những thực nghiệm chỉ rõ rằng, nồng độ trạng thái bền của $^1\text{O}_2$ tăng tỷ lệ thuận với lượng ánh sáng bị DOM hấp thụ.

Những ví dụ về tốc độ phản ứng của $^1\text{O}_2$ trong hình 4.7 chỉ rõ rằng $^1\text{O}_2$ chỉ phản ứng với những hợp chất đã mất proton (ví dụ như các anion phenolat). Điều đó có nghĩa là hằng số tốc độ biểu kiến giảm trong vùng pH thấp hơn pK_a của hợp chất hoá học. Oxi singlet là chất lựa chọn, là chất ái điện tử chỉ phản ứng với những cấu trúc hoá học có chức năng đặc biệt ví dụ như sự có mặt 1,3-đien (xem cấu trúc hoá học của furfuryl alcol) hoặc hidrocarbon thơm (với những liên kết π electron không định xứ) hoặc trong sunfua hoặc mercaptan (Hoigné, 1990).

ĐIỆN TỬ SOLVAT HOÁ (ĐIỆN TỬ UỐT)

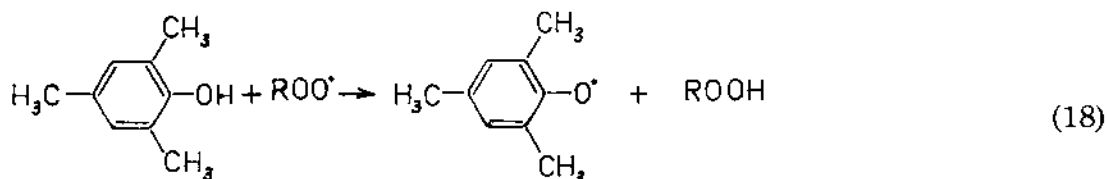
Một giả thuyết mô tả nguồn và sự tích tụ electron solvat hoá sinh ra do phản ứng quang phân đã được dẫn ra ở hình 4.3c. Như bảng 4.3b chỉ rõ, nồng độ trạng thái bền của e^- (aq) trong nước ngọt tương đối thấp (10^{-7} M). Những phản ứng với O_2 sinh ra $\text{O}_2^{\cdot -}$ tạo ra nguồn tích tụ chủ yếu. Vì sự sản sinh ra điện tử solvat hoá trong nước tự nhiên thấp như vậy nên có thể xem như những phản ứng của chúng chỉ đóng vai trò thứ yếu trong sự sản sinh ra các chất oxy hóa quang hoá.

CÁC GỐC PEROXIT HỮU CƠ

Các hợp chất được xếp vào loại các chất chống oxy hoá, như các alkylphenol, các amin thơm, các tiophenol và các imin ($\text{R}^{\cdot}\text{CH}:\text{NH}$) nói chung biểu lộ hoạt tính vừa phải đối với các gốc peroxit hữu cơ ($\text{ROO}^{\cdot}$). Một phản ứng có thể chấp nhận xảy ra dẫn tới sự tạo thành $\text{ROO}^{\cdot}$ được dẫn ra trong hình 4.3b.

Hoigné và các cộng sự dùng trimetylphenol làm phân tử thăm dò.

(*) Những hợp chất hoá học có thể nhận điện năng (từ sự kích thích) rất có hiệu quả được gọi là chất dập tắt hoặc chất nhận.



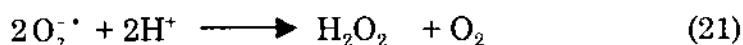
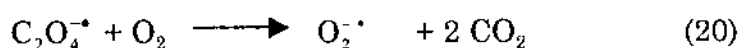
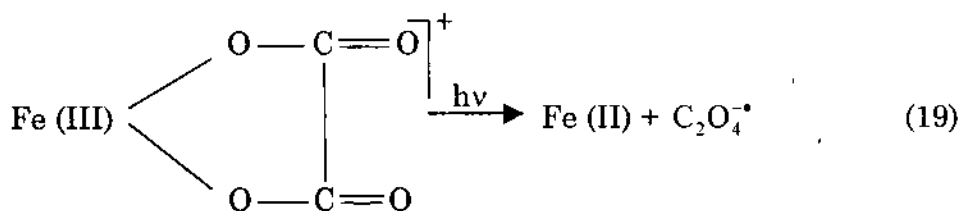
DOM sinh ra từ $\text{ROO}^\bullet$ thể hiện rõ một dãy hoạt tính cao (sự dao động đó dẫn tới mối nghi ngờ lớn trong xác định nồng độ trạng thái bền và tốc độ sản sinh $\text{ROO}^\bullet$).

CÁC CHẤT OXI HOÁ QUANG HOÁ TRONG KHÍ QUYỂN

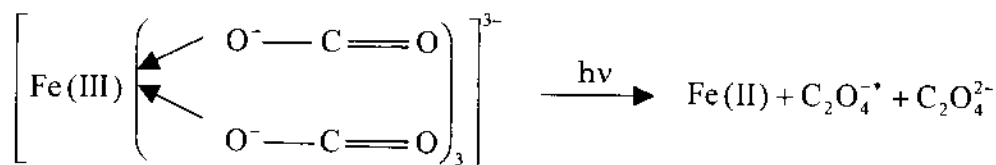
Những chất oxi hoá quang hoá quan trọng được tạo thành trong khí quyển có thể bị hấp thụ vào những giọt nước nhỏ trong khí quyển (mây, sương mù, sương) và trong nước bề mặt. Những chất phát xạ chủ yếu là $\text{H}_2\text{O}^\bullet$ và O_3 .

4.4. NHỮNG PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ QUANG HOÁ: QUANG PHÂN CỦA NHỮNG PHỨC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

Phản ứng oxi hoá khử quang hóa là phản ứng oxi hoá khử xảy ra sau sự kích thích một hoặc vài ba điện tử của các chất tham gia phản ứng. Quá trình chuyển điện tích xảy ra tiếp theo quá trình hấp thụ ánh sáng nhờ một phức kim loại – phối tử là một ví dụ điển hình. Sự hấp thụ ánh sáng xúc tiến quá trình chuyển một điện tử từ một quỹ đạo đã bị chiếm của ligand lên một quỹ đạo chưa bị chiếm của ion kim loại. Phản ứng oxi hoá khử quang hoá xảy ra hoặc là qua quá trình giữa các phân tử hoặc là qua quá trình nội phân tử. Sắt là một kim loại lý tưởng cho phản ứng chuyển điện tích trong nước tự nhiên bởi vì nó khá đa dạng, có hai trạng thái oxi hoá, tạo thành những phức bền (đặc biệt là Fe (III) và có vùng hấp thụ chuyển điện tích ở gần độ dài sóng bức xạ UV xuyên vào nước khá tốt. Cu (II), Cu (I), Co (III), Co (II) và Mn (III, IV) – Mn (II) cũng có những tính chất thích hợp để xúc tác cho phản ứng decarboxyl hoá nhờ cơ chế chuyển điện tích từ ligand đến kim loại (LMCT). Phức oxalat sắt (III) (Zuo và Hoigné, 1992) cho chúng ta một ví dụ đơn giản.



Phản ứng đối với trioxalato Fe(III) cũng xảy ra tương tự (hình 4.3c).



Hai phản ứng tiếp theo giống như (20, 21). Phản ứng oxi hoá khử quang hoá tương tự cũng xảy ra đối với các phức cacboxylat khác như xitric, humic hoặc fulvic axit. Đối với các phối tử này phổ hấp thụ ánh sáng chuyển chỗ về phía bước sóng dài hơn. Một ví dụ quan trọng trong nước bề mặt là sự quang phân của phức Fe (III) - EDTA theo cơ chế chuyển điện tích từ ligand đến kim loại (LMCT). Phức Fe (III) - NTA bị quang phân tương tự nhưng vì EDTA - không giống NTA - không bị phân hủy sinh học (phân hủy bằng vi khuẩn), sự phân hủy quang hoá là phản ứng chìa khoá để loại bỏ nó khỏi nước tự nhiên. Fe (III) và Mn (III, IV) có khả năng đóng một vai trò quan trọng trong sự phân hủy quang hoá các humic trong nước (T. Voelker - Barchat và B. Sulzberger, Personal communication, 1994; Brezonik, 1994).

Những quá trình như vậy đóng vai trò quan trọng không chỉ trong nước bề mặt mà còn cả trong các giọt nước nhỏ trong không khí. Cả Fe và oxalat cùng có mặt trong nước, trong mây và trong sương mù. Oxalat là trạng thái trung gian trong quá trình oxi hoá khử các chất ô nhiễm hữu cơ trong khí quyển. Sắt được đưa vào khí quyển từ bụi, nó có mặt chủ yếu trong các giọt nước nhỏ axit nhẹ dưới dạng hoà tan hoặc keo Fe (II) và Fe (III) (Behra và Sigg, 1990). H₂O₂ có thể oxi hoá SO₂ trong khí quyển ẩm ướt (Faust, 1994; Hoigné và cộng sự, 1994; Kotronarou và Sigg, 1993; Sedlak và Hoigné, 1993, 1994).

4.5. CÁC PHẢN ỨNG QUANG HOÁ TRONG NƯỚC KHÍ QUYỂN: VAI TRÒ CỦA CÁC HỢP CHẤT SẮT HOÀ TAN

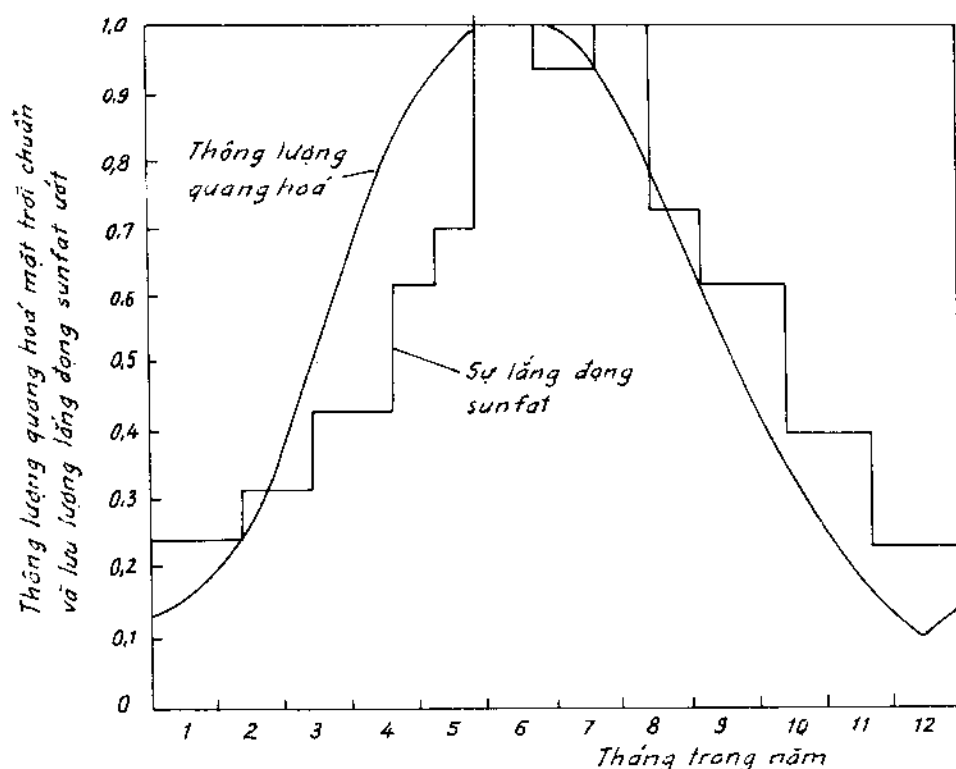
TẦM QUAN TRỌNG CỦA NƯỚC KHÍ QUYỂN

Hoigné và cộng sự đã chỉ ra rằng, trong hầu hết các vùng trên thế giới, khoảng 15% thể tích của tầng đối lưu thấp do mây tạo thành. Vì vậy một phần của không khí phải tiêu tốn khoảng một phần bảy thời gian của mình trong hệ mây. Thêm vào đó, những mô hình mẫu phân bố mây làm cho không khí chỉ còn lại thông thường ít hơn 12 giờ ở giữa các đám mây. Trong đám mây, sự phân tán cao của pha lỏng tạo thành hàng trăm hạt nước nhỏ trong 1 ml cho phép sự chuyển khối có hiệu quả giữa pha khí và các hạt nước nhỏ. Vì vậy đối với nhiều hợp chất trong khí quyển pha lỏng đóng vai trò như một bình phản ứng rất có

hiệu quả mặc dù thể tích nó bị giới hạn, chỉ tính được một phần, khoảng 50 ppb thể tích của tầng đối lưu thấp. Có một số tổng quan bình luận hàm súc mô tả và lý giải vai trò của các hệ mây của Lilieveld và Crutzen (1991) Graedel và Crutzen (1993) và Lilieveld (1994) đã được công bố.

THÔNG LƯỢNG BỨC XẠ MẶT TRỜI VÀ SỰ SẢN SINH H_2SO_4

Hình 4.8 chỉ rõ quan hệ giữa thông lượng bức xạ mặt trời và sự lắng đọng H_2SO_4 (Faust, 1994). Mối quan hệ quan sát được phù hợp với giả thuyết cho rằng, sự lắng đọng axit sunfuric ở vùng Tây Bắc Mỹ bị giới hạn bởi độ hoạt động (trong thời gian cho phép chuyển vận SO_2) của một hoặc một số lớn hơn chất oxi hoá quang hoá, chúng điều chỉnh sự oxi hoá SO_2 thành H_2SO_4 trong tầng đối lưu. Như vậy là quá trình oxi hoá quang hoá có ý nghĩa quyết định đối với sự oxi hoá SO_2 đến H_2SO_4 , có thể ảnh hưởng đến lượng sunfat có mặt chủ yếu trong khí quyển trên quy mô địa phương, vùng và toàn cầu (Faust, 1994).



Hình 4.8.

Dòng lắng đọng sunfat ướt theo vùng, theo tháng đã được chuẩn hoá đối với vùng Tây Bắc Mỹ 1976 – 1979. Trên hình 4.8 ta thấy sự lắng đọng sunfat ướt trên quy mô vùng (phía Tây Bắc nước Mỹ) có quan hệ với thông lượng quang hoá mặt trời. Thông lượng này khởi đầu cho sự tạo thành tất cả các chất oxi hoá quang hoá quyết định sự chuyển hoá SO_2 thành sunfat. Thời gian sống của SO_2 trong tầng đối lưu khí quyển vào khoảng một vài ngày.

Vai trò của sắt trong nước khí quyển đã được Hoigné và các cộng sự, (1994), Faust (1994), Sadlak và Hoigné (1993, 1994) tổng kết và công bố.

Tính hiệu quả của phản ứng pha lỏng trong khí quyển là do những điểm sau đây gây nên:

1. Một số chất phản ứng như H_2O_2 và $\frac{\text{HO}_2^\bullet}{\text{O}_2^\bullet}$ đạt nồng độ pha lỏng cân bằng gần một triệu lần cao hơn so với nồng độ pha khí.
2. Các chất phản ứng có độ tan cao trong nước (ví dụ như $\text{HO}_2^\bullet$) tách khỏi các chất có độ tan thấp (ví dụ như NO).
3. Các hợp chất hoà tan trong nước có thể tạo thành những hợp chất mới nhờ các quá trình hoà tan, hydrat hoá, phân ly và tạo phức.
4. Trong các giọt nước rất nhỏ, bức xạ mặt trời được tăng lên do sự tán xạ và phản xạ ánh sáng.

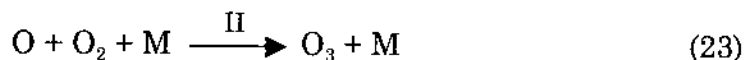
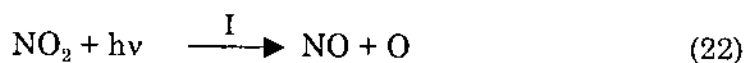
CÁC CHẤT OXI HOÁ QUANG HOÁ TRONG KHÍ QUYỂN

Tổng quan về quang hoá pha khí chi tiết nằm ngoài khuôn khổ của giáo trình này. Vì vậy, sau đây chỉ bàn luận hạn chế về một số chất phản ứng có liên quan tới nước trong khí quyển.

NO_x VÀ SỰ SẢN SINH OZON

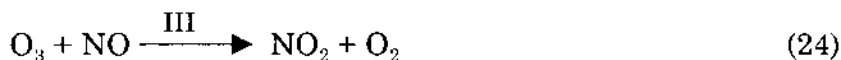
NO và NO_2 là những chất gây ô nhiễm không khí quan trọng, có nguồn gốc chủ yếu từ những quá trình đốt cháy. Phần chủ yếu của NO_x tạo thành trong quá trình đốt cháy là NO , nhưng một phần NO có thể bị oxi hoá ngay trong quá trình cháy thành NO_2 . Ngay cả những lượng nhỏ NO_2 cũng đủ tạo điều kiện cho cả loạt các phản ứng phức tạp sinh ra các chất hữu cơ dẫn tới những phản ứng quang hoá trong sương mù. Sau đây giải thích một cách đơn giản chu trình quang hoá của NO_2 , NO và O_3 .

Khi NO và NO_2 có mặt dưới ánh sáng mặt trời thì sự tạo thành O_3 có thể xem như là kết quả của quá trình quang phân NO_2 :



M tượng trưng cho một phân tử giống như N_2 hoặc O_2 (phân tử thứ ba hấp thụ năng lượng dao động dư làm ổn định phân tử O_3 tạo thành. Như Seinfeld đã

chỉ ra, không có những nguồn O_3 quan trọng khác hơn so với phản ứng (23) trong khí quyển. Ozon tạo thành phản ứng với NO để tái sinh NO_2 :



Để đơn giản Seinfeld đề nghị một “ý đồ thực nghiệm” như sau. Chúng ta ký hiệu (đặt) nồng độ ban đầu của NO và NO_2 là $[NO]_0$ và $[NO_2]_0$ trong không khí, trong một bình phản ứng ($V, T = \text{const}$) và chiếu sáng.

Tốc độ chuyển hoá trong bình phản ứng sau khi chiếu sáng là:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -k_I [NO_2] + k_{III} [NO] [O_3] \quad (25)$$

Chúng ta có thể công thức hóa định luật tốc độ tương tự cho các hợp chất khác trong các bình phản ứng, ví dụ như, giả thiết rằng oxi nguyên tử hằng định:

$$\frac{d[O]}{dt} = -k_{II} [O] [O_2] [M] + k_I [NO_2] \quad (26)$$

Trong mối quan hệ với các chất hoạt tính cao như nguyên tử oxi, thường tính gần đúng trạng thái bền với giả thiết tốc độ tạo thành (phản ứng 22) bằng tốc độ phân hủy (phản ứng 23). Vì vậy:

$$[O]_{ss} = \frac{k_I [NO_2]}{k_{II} [O_2] [M]} \quad (27)$$

Nồng độ trạng thái bền của ozon có thể tính gần đúng từ các phương trình (22) và (24):

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_2]}{dt} &= -k_{III} [O_3] [NO] + k_I NO_2 = 0 \\ [O_3]_{ss} &= \frac{k_I [NO_2]}{k_{III} [NO]} \end{aligned} \quad (28)$$

Sự diễn tả đó được gọi là mối quan hệ trạng thái quang hoá dừng.

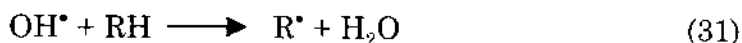
Graedel và Crutzen (1993) chỉ rõ rằng, điều đó quan trọng để hiện thực hoá tiềm năng tạo thành ozon trong hạ tầng khí quyển trở thành lớn chỉ bị giới hạn bởi độ hoạt động của NO và NO_2 trong vai trò xúc tác. Ozon có tính độc đối với thực vật nếu nồng độ của nó trong hạ tầng khí quyển tăng thì hậu quả môi trường nghiêm trọng sẽ xảy ra.

GỐC OH•

Sự có mặt của O_3 trong khí quyển tầng thấp cũng còn rất quan trọng vì nó sinh ra các gốc OH•:



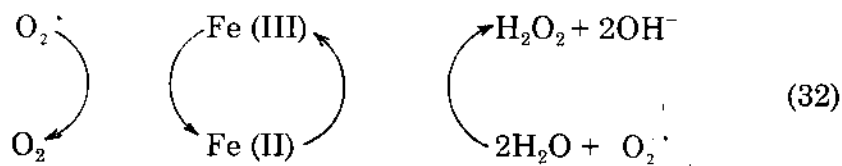
OH• đóng vai trò trung tâm nhờ hoạt tính của nó, bằng cách tách một nguyên tử hydro phân tử ngay bên cạnh, OH• trở lại thành H_2O :



ở đây RH là một mảnh hữu cơ giống như C_2H_5 • và $R^\bullet$ là gốc hữu cơ của nó, C_2H_5 •. Ngoài gốc hydroxyl thành phần của khí quyển sẽ hoàn toàn khác nhau, vì OH• là chất quan trọng nhất để làm sạch vết khí ô nhiễm (bao gồm CO, CH_4 và SO_2). Nồng độ của nó là $1 \div 4 \cdot 10^{-14}$ atm ($0,25 \div 1 \cdot 10^6$ radical.cm⁻³); nồng độ trạng thái bền và thời gian lưu trú trong khí quyển của nó (~ 0,35) được điều chỉnh chủ yếu bằng phản ứng với CH_4 .

CÁC HẠT NƯỚC RẤT NHỎ TRONG KHÍ QUYỂN

Các hợp chất hòa tan tốt trong nước ví dụ như H_2O_2 , $HO_2^\bullet$ và trong một chừng mực nào đó các gốc OH (OH•) cũng với HCHO (fomandehit) và những hợp phần dễ bị oxi hoá, ví dụ như SO_2 và axit cacboxylic kết hợp lại thành pha lỏng. Quá trình đó để lại trong pha khí những hợp phần ít tan như CO, NO và CH_4 . $HO_2^\bullet$ tham gia vào chu trình phân hủy O_3 trong pha lỏng dẫn tới tạo thành axit focmic, HCOOH. Trong pha nước OH• phản ứng với CH_2O và HCOOH tạo thành $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$. Các gốc này đặc biệt quan trọng trong nước khí quyển bởi chúng tương tác với Fe (II), Fe (III) và các phức của chúng sản sinh ra H_2O_2 , chất này đến lượt mình oxi hoá SO_2 ướt (nước) (hình 4.3e).

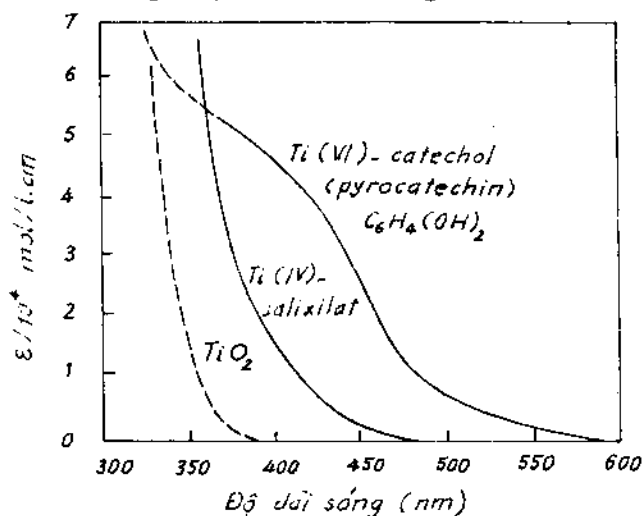


4.6. QUANG HOÁ DỊ THỂ

Quá trình quang hoá trong hệ nước không bị giới hạn trong các chất trong dung dịch. Phản ứng quang hoá có thể bao gồm các hạt. Có thể phân chia thành hai cơ chế:

1. Các chất tan hữu cơ hoặc vô cơ hấp phụ (hoặc tạo phức bề mặt) trên bề mặt hạt có thể phản ứng như những nhóm mang màu, hấp phụ quang năng và chuyển một điện tử tới ion kim loại (chuyển dịch điện tích từ phối tử tới kim loại). Như vậy là những oxit kim loại đa hoá trị như Fe, Mn bị khử và tan (Sulzberger, 1989, Waite, 1988).

2. Nhiều hạt oxit và sunfua kim loại có tính chất như chất bán dẫn. Nếu những bề mặt chất bán dẫn đó hấp thụ quang năng trực tiếp, trạng thái kích thích thu được - sẽ được giải thích đầy đủ hơn - làm nảy sinh sự tách điện tích (điện tử, e^- và các lỗ trống, h^+), do đó tạo nên những vị trí bị khử và bị oxi hoá trên bề mặt hạt. Thường không dễ dàng xác định có hay không các hạt (chất bán dẫn) hoặc các chất hấp phụ là nhóm mang màu.



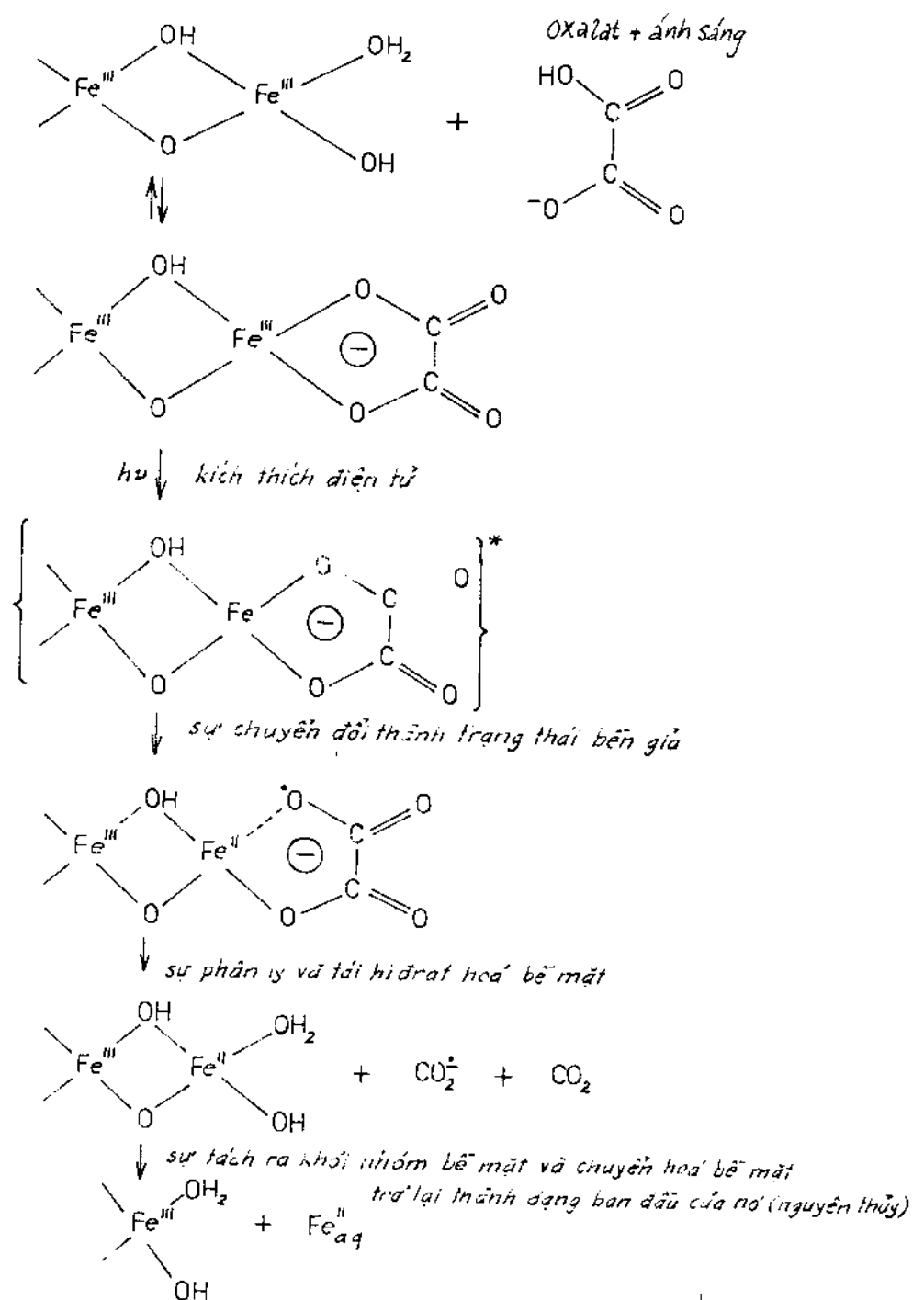
Hình 4.9. Phổ hấp thụ tử ngoại - trông thấy của sol trong suốt

TiO_2 ($0,5 \text{ g l}^{-1}$, pH 3,6). Sự thêm vào axit salixilic và pyrocatechin ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) sinh ra sự chuyển dịch hướng "đỏ" của phổ hấp thụ tới 500 và 600 nm tương ứng và tăng cường sự chuyển dịch điện tử tới các chất nhận điện tử trong dung dịch (theo Moser 1991).

Hình 4.9 chỉ rõ sự tạo phức bề mặt của các phối tử 2 răng trên bề mặt của các sol TiO_2 trong suốt.

GIẢI THÍCH SỰ HOÀ TAN KHỬ QUANG HOÁ CỦA $\alpha - Fe_2O_3$ (HEMATIT)

Những bước cơ bản xảy ra trong phản ứng oxi hoá khử quang hoá bề mặt dẫn tới sự hoà tan hematit trong sự có mặt oxalat được phác hoạ ở hình 4.10. Cấu trúc hai chiều theo bề mặt của hidroxit Fe (III) được dẫn ra trên hình là sơ đồ rất tốt, chỉ rõ sự phù hợp với mối quan hệ điện tích. Bước quan trọng là sự tạo thành phức bề mặt đơn nhân hai răng giả thiết. Kỹ thuật làm giảm bớt bước nhảy áp suất đã chỉ rõ rằng, cân bằng hấp thụ tại mặt phân cách nước - khoáng chất nói chung thiết lập nhanh (Hayes và Leckie, 1986).



Hình 4.10. Sơ đồ đại diện các bước xảy ra trong quá trình hoà tan-khử hematit có mặt oxalat dưới tác dụng của ánh sáng.

Sự chuyển dịch lựa chọn xảy ra qua trạng thái kích thích điện tử (được chỉ rõ bằng dấu sao *) là sự chuyển điện tích trung gian của phức bề mặt từ ligand tới kim loại hoặc sự chuyển điện tích trung gian của hematit theo sơ đồ $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. Gốc oxalat trải qua một phản ứng decarboxyl hoá nhanh sinh ra

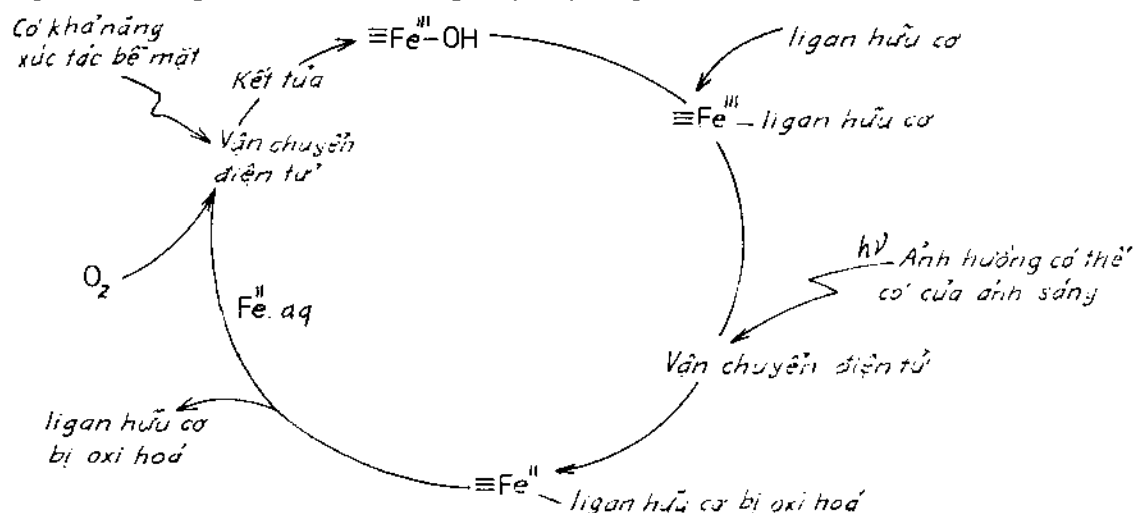
CO_2 và gốc CO_3^{2-} ; gốc này là chất khử mạnh có thể khử ion Fe (III) bề mặt thứ hai trong một phản ứng có dùng nhiệt. Như vậy hai ion sắt (II) bề mặt và hai CO_2 một cách lý thuyết có thể được tạo thành trên một photon bị hấp thụ. Chúng ta giả định rằng, sự tách Fe(II) khỏi mạng lưới tinh thể là bước giới hạn tốc độ của toàn bộ phản ứng. Sau khi tách khỏi nhóm bề mặt, bề mặt của hematit chuyển hoá trở lại dạng ban đầu của nó. Do đó nồng độ bề mặt của các vị trí hoạt động và của oxalat đã hấp thụ ánh sáng không biến đổi thông qua thực nghiệm.

CHU TRÌNH OXI HOÁ KHỬ CỦA SẮT

Chu trình sắt được trình bày trên hình 4.11, minh hoạ một số quá trình oxi hoá khử điển hình được quan sát thấy trong đất, trong trầm tích, trong nước và trong các giọt nước rất nhỏ trong không khí, đặc biệt tại đường biên giới đủ và thiếu oxi. Chu trình bao gồm sự khử hòa tan của (hidro) oxit nhờ các ligand hữu cơ, chúng cũng có thể bị xúc tác quang hoá trong nước bề mặt và sự oxi hóa Fe (II) bằng oxi mà chính nó được xúc tác bằng bề mặt. Sự oxi hoá Fe (II) thành Fe (III) (hidro) oxit được sự trợ giúp nhờ liên kết của các hợp chất hoạt tính (các kim loại nặng, photphat hoặc các hợp chất hữu cơ) vào bề mặt và sự khử các (hidro) oxit sắt ba được sự trợ giúp nhờ sự giải phóng các hợp chất này vào cột nước.

Trên cân bằng toàn bộ, chu trình đã được dẫn ra trên hình 4.11 là đại diện cho sự trung gian (nhờ sắt) của oxi hoá các chất hữu cơ bằng oxi. Sự oxi hoá đó có thể quan trọng trong cả trường hợp giáng vị lẫn trùng hợp hoá các chất hữu cơ trong đất và nước. Sự phụ thuộc lẫn nhau của chu trình sắt được vận dụng cho các chu trình oxi hoá khử khác là xác thực. Ví dụ, Fe (II) có thể khử oxit Mn (III, IV) và HS^- là chất khử có hiệu quả của các oxit Fe (III) hydrat hoá. Nhiều quá trình nói trên cùng xuất hiện trực tiếp trong đất hoặc qua trung gian gián tiếp nhờ vi sinh vật. Vi sinh vật và thực vật sản sinh ra một lượng lớn các axit biogenic, là những ligand xúc tiến có hiệu quả quá trình hoà tan các (hidro) oxit Fe (III) và các kim loại khác. Các axit oxalic, maleic, axetic, succinic, tatric, xetogluconic và p-hidroxibenzoic đã được tìm thấy trong bề mặt đất; axit oxalic có nồng độ cao nhất, đạt tới $10^{-5} \div 10^{-4}$ M trong nước đất. Sự thay thế Al và Fe theo phương thẳng đứng từ trên xuống được quan sát thấy trong quá trình phân lớp có thể giải thích được khi xem xét ảnh hưởng của pH và của các dạng phức đã tạo thành trước đến độ tan của (hidro) oxit sắt và nhôm và đến tốc độ hoà tan của chúng. Những axit biogenic (giống như vậy) đã được phát hiện là tiêu biểu trong nước và trong trầm tích cũng có thể được sản sinh ra ở

điều kiện thiếu oxi. Sự khử hoà tan (hiđro) oxit sắt (III) cũng quan trọng đối với ống dẫn không khí nhờ sắt trong thực vật cấp cao.



Hình 4.11. Sơ đồ đại diện của chu trình oxi hoá khử quang hoá trong nước của sắt.
Ký hiệu $\equiv$ biểu thị mạng lưới bề mặt của (hiđro) oxit sắt III.

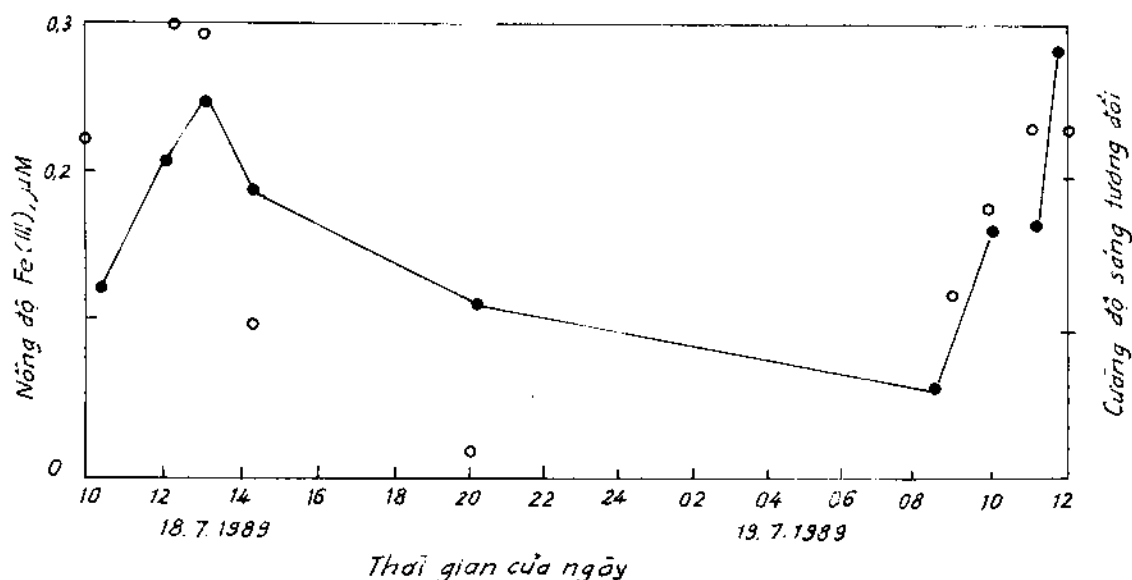
Sự oxi hoá nhờ ánh sáng kích thích axit humic hoặc axit fulvic bằng MnO_2 [và bằng (hiđro) oxit Fe(III)] cũng được công bố, khi thêm Mn (II) và Fe (II) vào những phân tử hữu cơ có phân tử lượng thấp có thể được dùng làm chất nền cho vi sinh vật (Sunda, 1994).

KHỬ QUANG HOÁ Fe (III) TRONG CÁC HỒ AXIT

Trong nước hồ axit, sự khử quang hoá (hiđro) oxit Fe (III) dạng keo và khoảng dao động của nồng độ Fe (II) hoà tan có thể quan sát được (Colienne, 1983); Mcknight, 1988, Sulzberger, 1990). Hình 4.12 chỉ rõ khoảng dao động của nồng độ Fe (II) hoà tan trong hồ axit nhẹ vùng núi Alp (hồ Cristallina) ở Thụy Sĩ.

Nồng độ mạng của Fe (II) tại bất cứ thời gian nào của ngày phản ánh cân bằng của sự khử hoà tan và những phản ứng oxi hoá, kết tủa và cường độ sáng song song với chúng. Đáng tin cậy là sự khử hoà tan quang hoá của (hiđro) oxit Fe (III) cũng quan trọng đối với sự tạo thành sắt (II) trong các hệ biển. Tuy nhiên, xung quanh pH = 8 tốc độ khử hoà tan có thể nhỏ hơn nhiều so với ở giá trị pH thấp hơn. Trong vùng sáng của nước đại dương nồng độ H_2O_2 phải đủ cao để sự oxi hoá Fe (II) bằng H_2O_2 (có thể cạnh tranh với oxi hoá mà chính nó làm tăng tốc độ oxi hoá toàn bộ Fe (II)). Sự tạo thành H_2O_2 xuất hiện thông qua những quá trình quang hoá, ví dụ như quá trình hoà tan cacbon hữu cơ.

Thậm chí ở giá trị pH cao hơn (pH = 8 của nước biển) một chu trình khử sắt quang hoá có thể xuất hiện ngay cả khi sự tích góp Fe (II) chỉ nhỏ hoặc không xảy ra. Như là hậu quả của mỗi chu trình, (hidro) oxit Fe (III) vô định hình và hoạt tính cao có thể được tạo thành, nó có thể có vai trò trong ống dẫn không khí nhờ Fe qua thực vật phù du (độ tan cao hơn và cân bằng nhanh hơn so với Fe (III) monome).



Hình 4.12. Sự dao động của nồng độ Fe (II) hoà tan (•) và của cường độ sáng kèm theo (o) trong hồ Cristallina. (Cường độ sáng cực đại đo được đặt là 1 trên thang tương đối (theo Sulzberger, 1990).

TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

Tốc độ phản ứng quan sát thấy trong những phản ứng bề mặt trung gian tỷ lệ thuận với nồng độ của chất phản ứng trên bề mặt. Có thể diễn đạt nồng độ bề mặt đặc thù đó như một hàm số của nồng độ chất tan bằng phương trình Langmuir, nghĩa là:

$$[\equiv S - X] = [\equiv SX]_{\max} \frac{K_{\text{ads}} [X]}{1 + K_{\text{ads}} [X]} \quad (33)$$

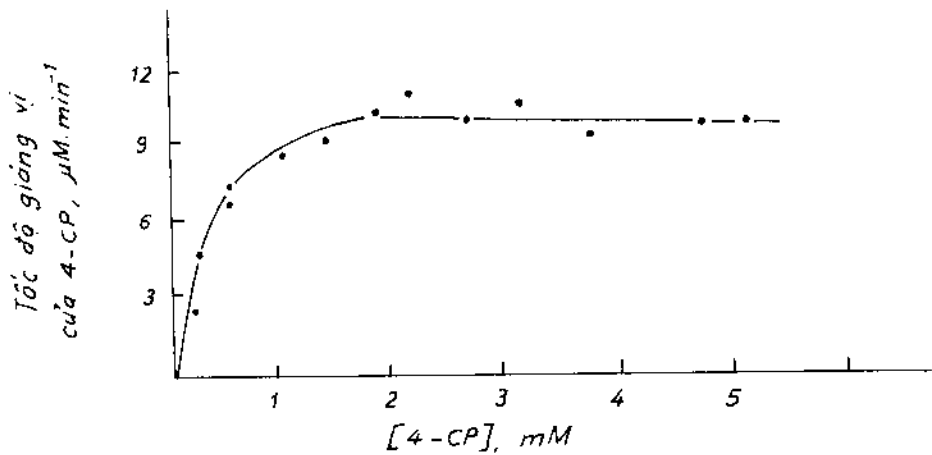
Khi đó phương trình tốc độ sẽ là:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_{\text{rxn}} \phi [\equiv S - X]_{\max} \frac{K_{\text{ads}} [X]}{1 + K_{\text{ads}} [X]} \quad (34)$$

Sự phụ thuộc nồng độ đó được minh họa đối với sự oxi hoá quang hoá của 4-chlorophenol trên hạt TiO_2 (hình 4.13).

4.7. KHOẢNG CHẤT BÁN DẪN

Những tính chất điện tử của các chất rắn có thể được diễn đạt bằng những lý thuyết khác nhau, chúng bổ sung cho nhau. Ví dụ như, lý thuyết về phổ vạch thích hợp cho sự phân tích ảnh hưởng của mạng tinh thể đến năng lượng điện tử. Khi các nguyên tử tách biệt (độc lập với) nhau được đặc trưng bằng những quỹ đạo đã được lấp đầy hoặc còn bỏ trống, chúng được sắp xếp thành một mạng chứa $\sim 5 \cdot 10^{22}$ nguyên tử. cm^{-3} thì những quỹ đạo phân tử mới được tạo thành. Những quỹ đạo này được sắp xếp trong không gian theo quy luật rất chặt chẽ, chúng tạo thành những vạch chính yếu liên tiếp: những quỹ đạo liên kết đã được lấp đầy tạo thành vạch hoá trị (VB), những quỹ đạo trống phản liên kết tạo thành vạch dẫn (CB) (hình 4.14). Những vạch này được tách biệt bởi một vùng cấm hoặc khe vạch (khe năng lượng vạch) E_g .



Hình 4.13. Sự oxi hoá quang hoá 4-clorphenol trên hạt TiO_2 .
Tốc độ oxi hoá là hàm số của 4-clorphenol hoà tan tuân theo sự hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, phản ánh nồng độ bề mặt.

CHẤT BÁN DẪN NỘI

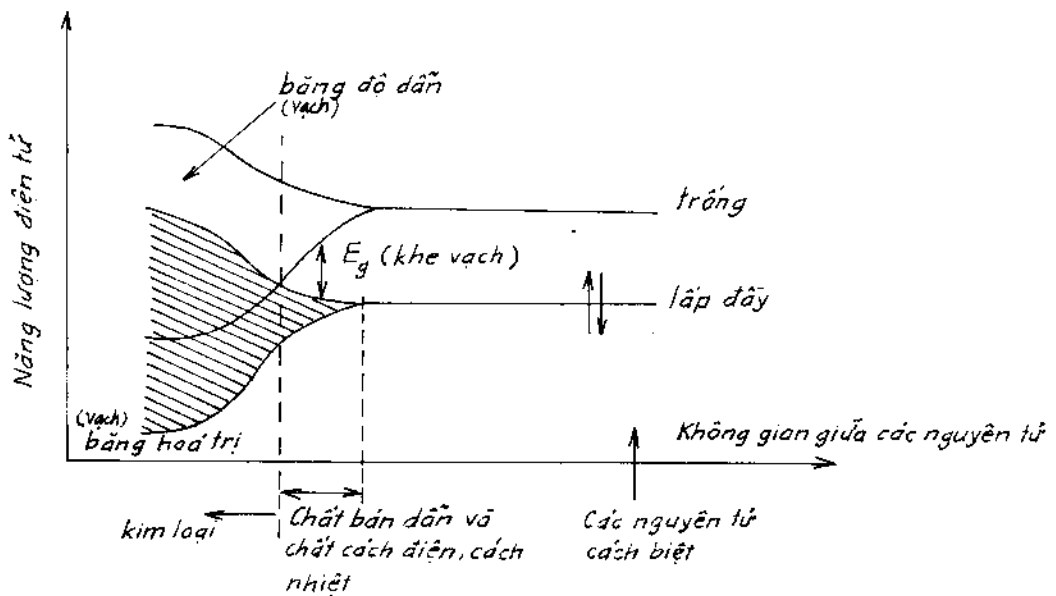
Được đặc trưng bằng phương trình mật độ di chuyển điện tích dương và điện tích âm sinh ra bởi sự kích thích nhiệt; có nghĩa là mật độ điện tử trong vạch dẫn n_i và mật độ các hố trong vạch hoá trị p_i , bằng nhau:

$$n_i = p_i \propto \exp \left(\frac{-E_g}{2k_B T} \right) \quad (35)$$

CÁC CHẤT BÁN DẪN NGOẠI

Là các chất có các loại hợp chất cho và nhận (được gọi là các chất kích thích) cung cấp điện tử cho vạch dẫn hoặc các hố cho vạch hoá trị. Nếu chất cho bị nhiễm bẩn (điện tử cho) có mặt trong khoáng chất thì độ dẫn được thực hiện chủ yếu bằng điện tử và vật liệu được gọi là chất bán dẫn loại n . Nếu chất nhận chứa tạp chất là chủ yếu thì độ dẫn được thực hiện chủ yếu nhờ các hố và vật liệu được gọi là chất bán dẫn loại p . Ví dụ như trong chất bán dẫn silicon, các nguyên tố theo cột dọc bên phải của Si trong bảng tuần hoàn (ví dụ như As) là các chất cho điện tử ($\text{As} \rightarrow \text{As}^+ + e^-$) trong khi đó những nguyên tố theo cột dọc về bên trái của Si (ví dụ như Ga) là các chất cho hố ($\text{Ga} + e^- \rightarrow \text{Ga}^-$). Điều đó có nghĩa là trong trường hợp sau những điện tử bị kích thích từ những vạch hoá trị tới những vị trí của chất nhận bỏ lại những hố di động trong vạch hoá trị với sự tạo thành những vị trí nhận điện tích âm tách biệt.

Nếu chất bán dẫn được mang tới tiếp xúc với một chất điện ly chứa một hoặc một số lớn hơn cặp oxi hoá khử, sự chuyển điện tích giữa hai pha xuất hiện cho tới khi cân bằng tĩnh điện (sự tương đương về năng lượng tự do của điện tử trong cả hai pha) được thiết lập.



Hình 4.14. Sự tạo thành các vạch trong các chất rắn do sự sắp xếp các nguyên tử cách biệt vào mạng lưới. Khi khe băng $E_g \ll k_B T$ hoặc khi các băng độ dẫn và băng hoá trị trùng lấp nhau (xen phủ lên nhau) thì vật liệu là chất dẫn điện tốt (các kim loại). Dưới những điều kiện như vậy, có sự tồn tại các mức năng lượng điện tử trống và lấp đầy ở trạng thái rắn thực tế cùng giá trị năng lượng, vì vậy một điện tử có thể chuyển từ mức này sang mức khác chỉ cần năng lượng hoạt hoá nhỏ. Đối với giá trị E_g lớn, sự kích thích nhiệt hoặc kích thích do hấp thụ ánh sáng có thể chuyển một điện tử từ vạch hoá trị tới vạch độ dẫn. Có điện tử có thể chuyển động tự do tới các mức trống. Điện tử trong vạch độ dẫn để lại phía sau một hố trong vạch hoá trị (Bard và Faulkner, 1980).

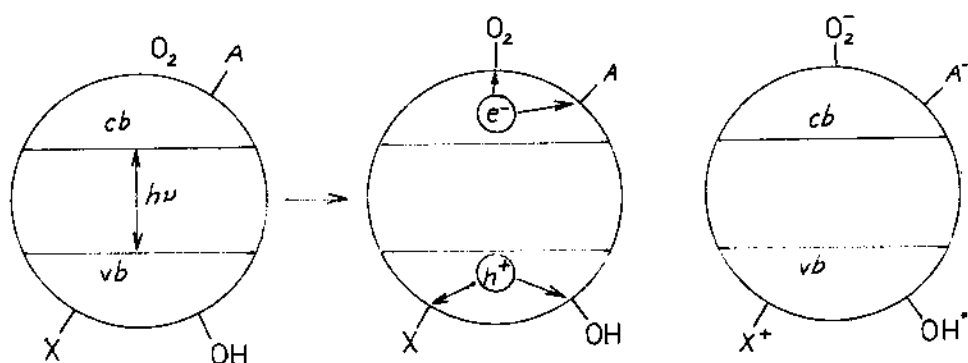
NHỮNG QUÁ TRÌNH OXI HOÁ KHỬ ĐƯỢC ÁNH SÁNG KÍCH THÍCH TẠI MẶT NGĂN CÁCH CHẤT BÁN DẪN - CHẤT ĐIỆN LY

Do sự hấp thụ ánh sáng với năng lượng bằng hoặc cao hơn so với năng lượng khe của vạch thì sự chuyển vạch tới vạch xuất hiện; có nghĩa là một điện tử từ vạch hoá trị được lấp đầy được nâng lên đến vạch độ dẫn trống để lại phía sau một chỗ trống điện tử, một hố, h^+ , trong vạch hoá trị. Kết quả của sự kích thích điện tử bằng ánh sáng là một điện tử khử mạnh (điện tử quang hoá) và một hố oxi hoá mạnh (hố quang hoá) được tạo thành. Những điện tử và hố điện tử chuyển động trong chất bán dẫn theo một cách tương tự như sự chuyển động của ion trong dung dịch, nhưng độ di động của chúng ở cấp lớn hơn nhiều so với ion trong dung dịch. Điện tích chuyển tới bề mặt có thể tham gia phản ứng oxi hoá khử với các chất hấp phụ ở bề mặt phân cách rắn - lỏng. Phản ứng oxi hoá khử tại mặt phân cách rắn - lỏng là phản ứng cạnh tranh với sự tái liên hợp của cặp điện tử - hố điện tử sinh ra do quang hoá; hiệu suất của phản ứng phụ thuộc vào sự chuyển chỗ nhanh chóng đến mức nào số (nhỏ) các hợp phần - các hố quang hoá trong chất bán dẫn loại n và các điện tử quang hóa trong chất bán dẫn loại p - đến bề mặt chất rắn và chúng nhanh chóng đến mức nào bắt được điện tử chuyển qua mặt phân cách từ hoặc tới chất khử hoặc chất oxi hoá thích hợp về mặt nhiệt động học của dung dịch chất điện ly. Phản ứng oxi hoá khử tại mặt phân cách chất bán dẫn - chất điện ly sẽ dễ dàng xảy ra nếu chất khử và / hoặc chất oxi hoá đã được hấp phụ (nhờ cấu phối trí nội hoặc ngoại) ở mặt của chất bán dẫn (hình 4.15).

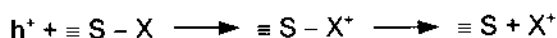
Dù có hay không h^+ và e^- dẫn tới oxi hoá và sự khử cùng một lúc, chúng cũng tới bề mặt trong sự phụ thuộc vào thế oxi hoá khử của (h^+) và (e^-) (thế này phụ thuộc vào vật liệu bán dẫn) và vào hợp chất trên bề mặt. Nếu h^+ và e^- không được chuyển tới các hợp chất trên bề mặt hoặc là bị mắc bẫy bởi các chất nhiễm bẩn (tạp chất) trong mạng thì chúng tái liên hợp trước khi tham gia vào các phản ứng hoá học (Sulzberger và Hug, 1994).

Ngoài ra, một điều cần bàn luận là cặp oxi hoá khử hấp phụ cầu nội được đặc trưng bằng thế oxi hoá khử khác nhau nhiều hơn so với cặp oxi hoá khử hoà tan.

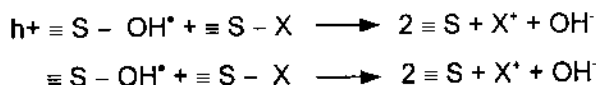
Điều đáng quan tâm chủ yếu trong địa hoá và trong các hệ nước tự nhiên là các khoáng chất bán dẫn hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại gần hoặc vùng phổ trông thấy dẫn đến những quá trình oxi hoá khử trên bề mặt phân cách nước - khoáng chất được kích thích hoặc được tăng cường. Bảng 4.4 dẫn ra năng lượng khe vạch của các chất bán dẫn khác nhau.



Hình 4.15. Sơ đồ giải thích sự hấp thụ ánh sáng của hạt chất bán dẫn và phản ứng oxi hoá khử xảy ra trên bề mặt, vb là vạch hoá trị; cb là vạch độ dẫn; X và A là chất hấp phụ. (Ghi chú, trong sơ đồ này, trục y là ở thời gian năng lượng và khoảng cách giống nhau). Các hố vạch hoá trị và các điện tử vạch độ dẫn có thể oxi hoá và / hoặc là khử tương ứng các phân tử hấp phụ trên bề mặt một cách trực tiếp:



hoặc tạo thành dạng OH^* có thể oxi hoá những hợp chất hấp phụ trong phản ứng thứ hai:



Bảng 4.4. Năng lượng khe vạch và độ dài sóng ánh sáng tương ứng của các chất bán dẫn khác nhau

Chất bán dẫn	Khe vạch (eV)	Độ dài sóng tương đương (nm)	Chất bán dẫn	Khe vạch (eV)	Độ dài sóng tương đương (nm)
ZrO ₂	5,0	248	CdS	2,4	516
Ta ₂ O ₅	4,0	310	α -Fe ₂ O ₃	2,34	530
SnO ₂	3,5	354	ZnTe	2,3	539
KTaO ₃	3,5	354	PbFe ₁₂ O ₁₉	2,3	539
SrTiO ₃	3,4	365	GaP	2,3	539
Nb ₂ O ₅	3,4	365	CdFe ₂ O ₄	2,3	539
ZnO	3,35	370	CdO	2,2	563
BaTiO ₃	3,3	376	Hg ₂ Nb ₂ O ₇	1,8	689
TiO ₂	3,0-3,3	376-413	Hg ₂ Ta ₂ O ₇	1,8	689
SiC	3,0	413	CuO	1,7	729
V ₂ O ₅	2,8	443	PbO ₂	1,7	729
Bi ₂ O ₃	2,8	443	GaAs	1,4	885
FeTi ₃	2,8	443	CdTe	1,4	885

Bảng 4.4 tiếp theo

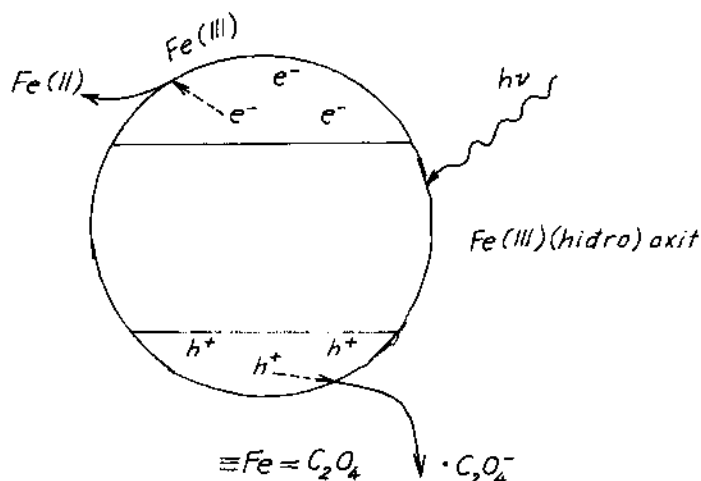
PbO	2,76	449	InP	1,3	954
WO ₃	2,7	459	Si	1,1	1127
WO _{3-x} Fe _x	2,7	459	β-HgS	0,54	2296
YFeO ₃	2,6	475	β-MnO ₂	0,26	4768
Pb ₂ Ti _{1,5} W _{6,5}	2,4	516			

Nguồn: Waite 1986.

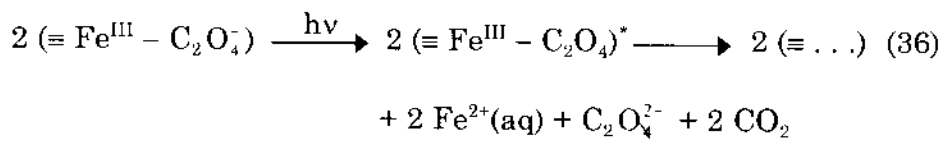
Phần lớn các chất bán dẫn có tiềm năng xúc tác cho nhiều loại phản ứng oxi hoá khử khác nhau. Những chất bán dẫn không phải là tự nhiên có tiềm năng xử lý các chất thải hữu cơ gây nhiễm bẩn nước trong công nghệ nước. Sự thoái hoá biến xúc tác quang hoá nhiều hợp chất cơ clo trên TiO₂ được chiếu sáng đã được khẳng định (Bahnemann, 1994). Điều cản trở cho sự sử dụng TiO₂ như là chất xúc tác quang hoá là năng lượng khe vạch lớn của nó. Điều đó có nghĩa là ánh sáng tử ngoại gây hoạt tính quang hoá là chủ yếu.

Bây giờ chúng ta trở lại vấn đề sự khử hòa tan (hidro) oxit được ánh sáng kích thích; vấn đề này đã được đề cập đến trước đây (hình 4.10). Phức bề mặt của oxalat hấp phụ trên bề mặt của hidroxit Fe (III) chỉ là bền giả khi thiếu ánh sáng. Sự hấp phụ photon dẫn tới sự tách điện tích rất đặc trưng và sau đó tới sự bất đối xứng oxi hoá khử, nghĩa là hoặc là (1) trong chất bán dẫn hoặc là (2) phức bề mặt = Fe^{III} – OX bị kích thích như là hậu quả của sự hấp thụ photon.

Trong trường hợp thứ nhất, sự bất đối xứng dẫn đến e⁻ và h⁺. Những điện tử trong vạch dẫn bị khử (tạo thành Fe (II)); những hố điện tử bị oxi hoá và oxi hoá oxalat trực tiếp hoặc gián tiếp đến một gốc. Xem sơ đồ dưới đây:



Trường hợp thứ hai, một phức bề mặt bị kích thích (chuyển điện tích từ phối tử đến kim loại) được tạo thành sau đó bị lưỡng phân không đối xứng:



Ví dụ 4.2. Nồng độ trạng thái bền của Fe^{2+} trong hồ axit. Xuất phát từ cơ sở của cân bằng khối lượng đối với Fe (II) hoà tan ta thu được một phương trình đơn giản minh hoạ những yếu tố ảnh hưởng đến nồng độ trạng thái bền của Fe^{2+} .

Thêm vào đó, đối với dòng chảy vào và dòng chảy ra của Fe^{2+} chúng ta cần diễn tả thay thế bằng tốc độ khử (hiđr) oxit Fe(III) và bằng sự tái oxi hoá Fe^{2+} bằng oxi. Tốc độ tạo thành Fe (II) quang hoá phụ thuộc vào cường độ sáng I và vào nồng độ bề mặt của phối tử hấp phụ đặc biệt (chất cho điện tử).

$$v_v = kI \{ \equiv \text{Fe L} \} \quad (1)$$

Tốc độ oxi hoá bằng O_2 được tính theo phương trình:

$$v_o = K_{\text{ox}} [\text{O}_2(\text{aq})] [\text{OH}^-]^2 [\text{Fe}^{2+}] \quad (2)$$

Sau đó cân bằng khối lượng đối với Fe^{2+} hoà tan được tính theo:

$$V \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = Q[\text{Fe}^{2+}]_{\text{in}} - Q[\text{Fe}^{2+}] - V.k_{\text{ox}}[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2(\text{aq})][\text{OH}^-]^2 + V.k.I \{ \equiv \text{Fe}^{\text{III}}\text{L} \} \quad (3)$$

ở đây: V – thể tích nước;

Q – tốc độ thể tích dòng chảy;

$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{in}}$ – nồng độ dòng vào từ sự rỉ vào và/hoặc là dòng;

k_{ox} – hằng số tốc độ oxi hoá;

k – hằng số tốc độ đối với sự khử hoà tan được ánh sáng kích thích;

$\{ \equiv \text{Fe}^{\text{III}}\text{L} \}$ – nồng độ bề mặt của chất cho điện tử được hấp thụ đặc biệt.

Giả thiết rằng, trạng thái bền đối với Fe^{2+} , phương trình (3) có thể được chuyển dạng như sau:

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ss}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{in}} + (V/Q) k.I \{ \equiv \text{FeL} \}}{1 + (V/Q) k_{\text{ox}} [\text{O}_2(\text{aq})] [\text{OH}^-]^2} \quad (4)$$

Mô hình đơn giản đó giả thiết rằng sự khử hạt sắt (III) trong vùng quang hoá xảy ra chủ yếu qua sự khử hoà tan được kích thích bởi ánh sáng và con đường oxi hoá chủ yếu ion sắt (II) là oxi hoá đồng thể bằng phân tử O_2 , không chú ý đến sự khử hoá tan không sinh học và sự oxi hoá Fe (II) bằng H_2O_2 (tạo thành do quang hóa). Vì sự tái oxi hoá phụ thuộc mạnh vào pH (xem chương II), nồng độ trạng thái bền giảm mạnh khi pH tăng lên và phụ thuộc vào hằng số và loại chất hữu cơ hoà tan (Barry, 1994 và Sulzberger, 1990).

Chương 5

TƯƠNG TÁC HẠT - HẠT: CHẤT KEO, ĐÔNG TỤ VÀ LỌC

5.1. CHẤT KEO

Chất keo có ở khắp nơi trong nước tự nhiên, chúng có mặt ở nồng độ rất lớn ($> 10^6 \text{ cm}^{-3}$) trong nước ngọt bề mặt, trong nước ngầm, trong đại dương, trong nước ở đất, trong nước trầm tích. Mặt phân cách rắn - nước được thiết lập nhờ các hạt keo đó đóng vai trò chủ đạo trong điều chỉnh nồng độ của hầu hết các nguyên tố hoạt động và nhiều chất nhiễm bẩn trong hệ đất và nước tự nhiên và trong sự liên kết nhiều chu trình hoá học của nước. Wells và Goldberg (1994) đã xác định được rằng, tổng diện tích bề mặt của riêng phần hạt keo nhỏ ($5 \div 200 \text{ nm}$) đạt tới trên $18 \text{ m}^2/\text{m}^3$ nước biển trong cột nước ở phía trên. Những quá trình xảy ra với các hạt keo cũng quan trọng đối với các hệ kỹ thuật; tất cả những điều nói trên cần được đặc biệt quan tâm trong công nghệ nước.

Những hạt lơ lửng trong nước thường được đặc trưng bằng sự phân bố kích thước hạt liên tục. Có thể phân biệt một cách hợp lý những hợp chất hạt với những hợp chất hòa tan bằng cách cho chúng chuyển qua màng lọc không cần chú ý tới keo đó là keo vô cơ hay hữu cơ. Những hạt keo của sắt (III), mangan (III, IV) oxit, sunfua thường tồn tại ở dạng hạt kích thước dưới micron do đó không thể giữ lại được bằng màng lọc (Buffle, 1992). Gần đây những phép đo trong đại dương dẫn đến kết luận là phần lớn cacbon hữu cơ hòa tan có hiệu quả có thể tồn tại trong thực tế dưới dạng hạt keo.

Một số ít phép đo khối lượng keo đã chỉ rõ một cách rất có ích là nó có thể có cùng độ lớn nếu không lớn hơn tổng số các hạt có kích thước micron hoặc lớn hơn. Hơn nữa, Honeyman và Santschi (1992) công bố rằng, trong đại dương vực vật liệu “được xếp loại xấu” khác nhau hoàn toàn với vật liệu trong các vực hạt lớn (ví dụ như thời gian lưu trú của chúng được xác định là khác nhau đến nhiều bậc).

Keo thường được định nghĩa trên cơ sở kích thước, ví dụ như có ít nhất (một phương diện) một khía cạnh về kích thước là giữa nm và μm . Một sự phân biệt rất có hiệu quả dựa trên cơ sở kích thước là màng lọc, ly tâm, khuếch tán mặc dầu có ích cho nhiều vấn đề nhưng cũng không hoàn toàn thỏa mãn. Để phù hợp với quan điểm nhiệt động học chuyên sâu từ trừu tượng có ý nghĩa rộng “hòa tan” sẽ được sử dụng cho những hợp chất mà tiềm năng hoá học của chúng có thể định nghĩa được. Keo là những hạt động học được sinh ra liên tục (do sự vỡ ra từng mảnh, sự xói mòn vật lý, do sự kết tủa và sự tạo thành hạt nhân từ những dung dịch quá bão hòa), trải qua sự thay đổi thành phần, liên tục tách khỏi nước (do đông tụ, do kết hợp và lắng đọng, do hòa tan). Một số phản ứng keo đã được tổng kết trong bảng 5.1. Bảng 5.2 dẫn ra những loại keo thường gặp trong hệ nước.

Bảng 5.1. Hạt keo như một chất phản ứng (những liên hợp các phản ứng khác nhau có khả năng xảy ra)

Loại phản ứng	Tính chất hoặc phản ứng
Vật lý	Chất góp các hạt khác nhau (liên hợp keo, đông tụ) Vận chuyển các hoá chất (kim loại, chất ô nhiễm, chất dinh dưỡng)
Hoá học	Tích góp các chất tan kị nước được tích góp trên bề mặt do sự thải ra từ nước Các phối tử bề mặt vô cơ và hữu cơ (bazơ Lewis) tương tác với các proton hoặc ion kim loại Các axit Lewis liên kết với các phối tử (các amion và các axit yếu) trao đổi phối tử Bề mặt tích điện (kết quả chủ yếu bắt đầu từ sự hấp phụ ion kim loại, H^+ và phối tử) tương tác với bề mặt tích điện và phân cực. Chất xúc tác oxi hoá khử hấp thụ chất oxi hoá và chất khử và làm trung gian cho tương tác của chúng Các chất nhận hoặc cho điện tử oxi hoá hoặc khử các chất tan (các oxit Fe (III), oxit Mn (III, IV), FeS_2 và các sunfua, các hạt hữu cơ sinh hoá) Nhóm mang mẫu hấp thụ ánh sáng thúc đẩy các quá trình oxi hoá khử dị thể (bao gồm sự khử hoà tan của các oxi hoá trị cao (các chất bán dẫn))
Hoá sinh	Hạt sinh học sinh ra theo con đường sinh hoá cacbon và các chất dinh dưỡng khác nhờ sinh ra hoặc phân hủy kiểm, các enzym ngoài tế bào thủy phân hoá, oxi hoá, hoặc khử các chất tan

Nguồn Stumm (1993).

Bảng 5.2. Các loại keo có mặt trong các hệ tự nhiên

1. Các hạt sinh ra trong sông

- Các sản phẩm sinh ra do quá trình thời tiết (mưa, nắng...) và keo đất (ví dụ như nhôm silicat, caolinit, SiO_2 , gipxit (quặng nhôm hidroxit – $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3$).
- Sắt (III) và mangan (III, IV) oxit.
- Thực vật phù du, rác thải sinh vật, keo axit humic, sợi nhỏ^(*).
- Được gọi là sắt (III) hòa tan bao gồm chủ yếu là oxit sắt (III) dạng keo được ổn định hoá bằng axit humic hoặc fulvic.

2. Keo đất

- Các hạt caolinit.
- Các chất mùn, axit humic dạng keo, sợi nhỏ^(*).
- Oxit sắt ngậm nước.
- Các hạt đất được bao phủ những lớp chất mùn cao phân tử, các oxit sắt (III) ngậm nước, và các hợp chất Al (III) hidroxơ.

3. Keo trầm tích

- Keo sunfua và polisunfua trong các trầm tích thiếu oxi.

4. Keo hữu cơ và sinh học

- Vi sinh vật, virut, keo sinh vật, sợi nhỏ; sự liên hợp giữa các chất dơ rĩ với chất hữu cơ cao phân tử.

(*) Sợi nhỏ là keo hữu cơ kéo dài có đường kính 2 - 10 nm bao gồm một phần là polisacarit.

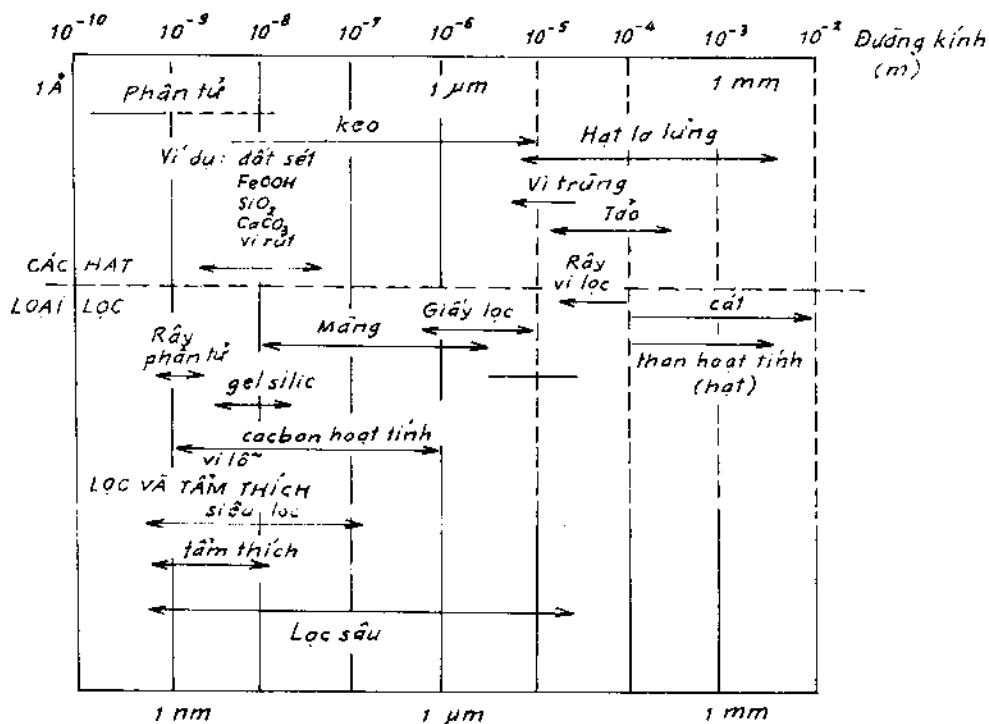
Keo hấp thụ các ion kim loại nặng và các chất nhiễm bẩn sinh ra trong nước: do đó số phận của các nguyên tố hoạt động và của nhiều chất nhiễm bẩn trong môi trường phụ thuộc vào sự mở rộng chuyển động của keo trong các hệ nước. Keo trong nước tự nhiên được đặc trưng bằng sự phức tạp và sự đa dạng sinh vật, chất thải sinh vật các phần tử hữu cơ lớn, các khoáng chất, đất sét và các oxit được bao phủ bằng chất hữu cơ.

Hình 5.1 giới thiệu phổ kích thước của các hạt và các lỗ lọc. Keo thường được giữ lại ở trạng thái lơ lửng bởi sự lắng đọng do lực hấp dẫn của chúng nhỏ hơn $10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$. Dưới những điều kiện rất dễ hiểu (các hạt hình cầu, số Reynolds thấp), định luật Stoke cho chúng ta công thức tính tốc độ lắng v_s như sau:

$$v_s = \frac{g \cdot \rho_s - \rho}{18 \eta} d^2 \quad (1)$$

g là gia tốc trọng lực; ρ_s và ρ là khối lượng riêng của hạt và của nước; η là độ nhớt tuyệt đối (ở 20°C là 0,001005 kg m⁻¹s⁻¹) và d là đường kính hạt. Chú ý là v_s tỷ lệ thuận với bình phương của đường kính hạt. Phương trình (1) còn được áp dụng cho sự tách nổi (sự tăng lực hấp dẫn của các hạt lơ lửng nhẹ hơn nước khi $\rho_s < \rho$, $v_s < 0$).

Phổ kích thước của các hạt sinh ra trong nước và lỗ lọc (hình 5.1).



Hình 5.1. Các hạt lơ lửng hoặc keo trong nước tự nhiên và trong nước thải có đường kính từ 0,001 đến khoảng 100 μm (1.10⁻⁹ ÷ 10⁻⁴ m). Đối với những hạt nhỏ hơn 10 μm tốc độ lắng giới hạn do khối lượng sẽ nhỏ hơn khoảng 10⁻² cm.s⁻¹. Lỗ lọc của lọc cát thường lớn hơn 500 μm. Những hạt nhỏ hơn (keo) có thể bị lắng nếu chúng liên hợp lại hoặc là bị lọc nếu chúng dính vào các hạt lọc. Tách hạt rất quan trọng trong các quá trình sau đây: sự liên hợp của các hạt lơ lửng (đất sét, oxit ngậm nước, thực vật phù du, chất thải sinh vật) trong nước tự nhiên; đông tụ (và sự kết bông) trong cấp nước và xử lý nước thải; sinh học (liên hợp của vi khuẩn và các chất rắn lơ lửng khác), trong quá trình xử lý sinh học, bùn đã được kiểm tra (làm mất nước lọc) và lọc, nước lọc thấm qua và kết tủa bị loại bỏ.

Keo bị tách khỏi nước hoặc do lắng xuống nếu chúng liên hợp lại hoặc do lọc nếu chúng bám vào các hạt của môi trường mà dung dịch đi qua (đất, chất mang nước ngầm, lọc công nghiệp). Sự tập hợp các hạt (đất sét, oxit ngậm nước, mùn, vi sinh vật, thực vật phù du) dựa trên tính chất chung là liên kết các hạt thành một tập hợp lớn hơn. Quá trình làm cho các hạt keo lơ lửng trở nên không bền và bị lắng xuống theo trọng lực được gọi là sự đông tụ. Đôi khi thuật ngữ sự

kết bông (flocculation) được dùng để diễn tả sự tập hợp keo nhờ sự bắc cầu cao phân tử nhưng tất cả các thuật ngữ thường được sử dụng thay thế lẫn nhau.

Sự tập hợp các hạt rất quan trọng trong nước tự nhiên và trong các hệ đất, trong sự thấm qua và sự chuyển vận nước ngầm và trong công nghệ nước. Ví dụ như sự đông tụ và kết bông trong cấp nước và xử lý nước thải, sự kết bông sinh học (sự tập hợp các vi sinh vật và các chất rắn lơ lửng khác) trong quá trình xử lý sinh học và bùn đã được thử nghiệm (làm mất nước và lọc). Sự tách nổi được sử dụng cả trong công nghệ nước và cả trong sự tách một hợp phân vô cơ đặc biệt từ hỗn hợp. Các đại dương và các hồ là những vùng trũng kết lắng các hạt, sự đông tụ trong các vùng trũng đó có thể đủ nhanh và ảnh hưởng lớn đến nồng độ hạt lơ lửng và lưu lượng trầm tích một cách đáng kể. Phần lớn keo sinh ra trong sông và các chất lơ lửng được đông tụ và kết lắng ở cửa sông, cửa biển.

Vai trò của các hạt kết lắng trong sự điều chỉnh nồng độ các kim loại nặng trong sông, hồ và đại dương đã được đề cập đến ở chương III.

ĐỘ BỀN CỦA KEO

Đối với keo thuật ngữ độ bền có ý nghĩa hoàn toàn khác với trong nhiệt động học. Một hệ chứa các hạt keo được gọi là bền nếu trong quá trình quan sát trạng thái phân tán của nó chậm biến đổi. Thời gian các hạt keo bền có thể là hàng năm hoặc chỉ một phần giây. Mặt phân cách lớn tồn tại trong các hệ đó được đặc trưng bằng năng lượng tự do lớn; bằng sự kết tinh lại hoặc kết tụ năng lượng đó có xu hướng đạt giá trị thấp hơn bởi vì về mặt nhiệt động học, trạng thái năng lượng thấp nhất đạt được khi những hạt sol liên kết lại thành những tập hợp. Thuật ngữ độ bền cũng được dùng cho các hạt có kích thước lớn hơn kích thước của keo. Như vậy là, độ bền của sol và của các hạt lơ lửng (huyền phù) thường có thể được giải thích trên một quan điểm đồng nhất.

Có hai loại keo được thừa nhận đó là keo kỵ nước và keo ưa nước. Trong keo loại hai ái lực giữa hạt và nước khá mạnh, còn trong keo loại một ái lực đó không đáng kể. Có sự chuyển loại dần dần giữa keo ưa nước và kỵ nước, sol vàng halogenua, bạc và oxit kim loại không hidrat hoá là những hệ keo kỵ nước điển hình. Gelatin, tinh bột, keo dán và protein cũng như hầu hết keo sinh vật (virus, vi trùng) là những keo ái nước. Những keo kỵ nước và ưa nước có độ bền khác nhau trong cùng một dung dịch điện ly. Những keo cao phân tử và nhiều keo sinh vật thường khá bền. Trong các hệ nước nhiều bề mặt keo có chứa các phân tử nước liên kết tại các bề mặt của chúng. Sự hấp phụ các polime thích hợp có thể làm giảm độ bền do nguyên nhân lập thể.

Chúng ta sẽ thấy dưới đây, độ bền keo có thể bị ảnh hưởng của các chất điện ly và của các chất hấp phụ do chúng ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của

keo; có thể bị ảnh hưởng của các cao phân tử do chúng có tác động đến tương tác hạt, cũng có thể bị ảnh hưởng do các cầu giữa chúng được tạo thành hoặc sự ổn định lập thể giữa chúng.

CÁC KEO ACTINIĐ

Các cation actinid bị thủy phân trong nước. Sự thủy phân dẫn tới sự đa nhân hóa và do đó sinh ra các keo actinit. Các hợp chất thủy phân đa nhân trở nên dễ dàng hấp phụ trên bề mặt của keo tự nhiên. Quy luật đó được vận dụng cho ^{234}Th (sinh ra từ hạt nhân phóng xạ ^{238}U). ^{234}Th có tính chất đa nhân và tính chất keo một phần do đó có hoạt tính bề mặt cao và bị loại trừ khỏi cột nước thông qua hấp phụ và đông tụ đi vào các hạt lắng xuống. Phần lớn M (III), M (IV) và M (VI) tồn tại trong nước ngầm ở keo. Vì keo có khả năng di chuyển trong một tầng ngầm nước nên các keo actinid trong nước ngầm hiện nay là đối tượng nghiên cứu về nhiều mặt. Sự phân loại kích thước cũng đã được thực hiện nhờ vi lọc, kính hiển vi điện tử quét ... (hình 5.1).

SỬ DỤNG MÀNG LỌC ĐỂ TÁCH HẠT KHỎI CHẤT TAN

Trong nước tự nhiên, đất và các hệ trầm tích cần phân biệt rõ chất tan và hạt. Trong hình 5.1 người ta đã phân loại hạt và chất tan. Rõ ràng là sự phân biệt giữa “chất tan” và chất ở dạng “hạt” chỉ bằng phương pháp lọc thường không thành công vì kích thước của các cấu tử trong nước biến đổi liên tục từ angstrom đến micromet.

Dùng lọc và màng có kích thước lỗ khác nhau để hoàn thành việc phân chia kích thước một cách liên tục chỉ là về nguyên tắc. Ở những tình hình cụ thể tùy điều kiện cho phép cần xác định kích thước các hạt keo và các phân tử lớn để xác định xem ở vùng (phạm vi) nào kim loại vết liên hợp được các vùng kích thước xác định của keo và các phân tử lớn. Mỗi kỹ thuật phân chia kích thước liên tục phải được sử dụng hết sức thận trọng. Chúng tôi liệt kê một số nguyên nhân để có thể hiểu được vì những kỹ thuật này có thể cho những kết quả sai lầm.

1. Mặc dù hầu hết các hạt lớn hơn kích thước lỗ nên bình thường còn lại trong nước nhưng nhiều hạt nhỏ hơn (đôi khi nhỏ hơn $10 + 1000$ lần so với kích thước lỗ) cũng có thể còn lại trong nước. Khi lọc ở trên và trong lỗ lọc những hạt keo nhỏ hơn kích thước lỗ liên kết lại với nhau thành hạt lớn hơn. Sự phân bố lỗ của màng lọc thường rất rõ ràng.

2. Sự keo tụ có thể xảy ra trong phần chủ yếu của mẫu và trên máy lọc, vì sự lọc qua lỗ dưới $1\text{ }\mu\text{m}$ xảy ra trong thời gian dài, sự keo tụ xảy ra trong phần

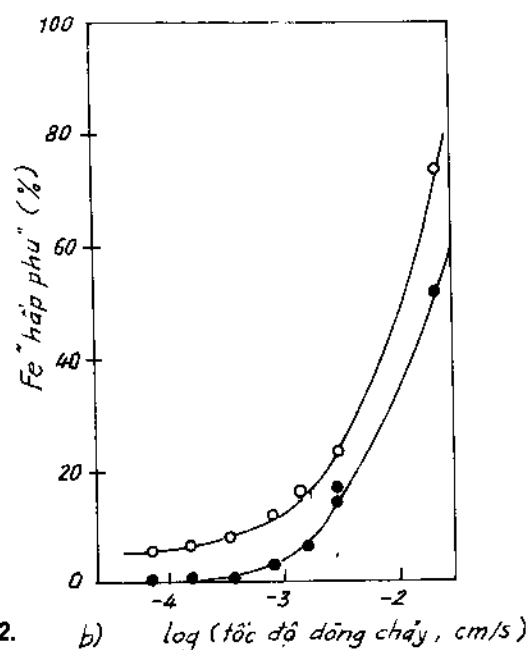
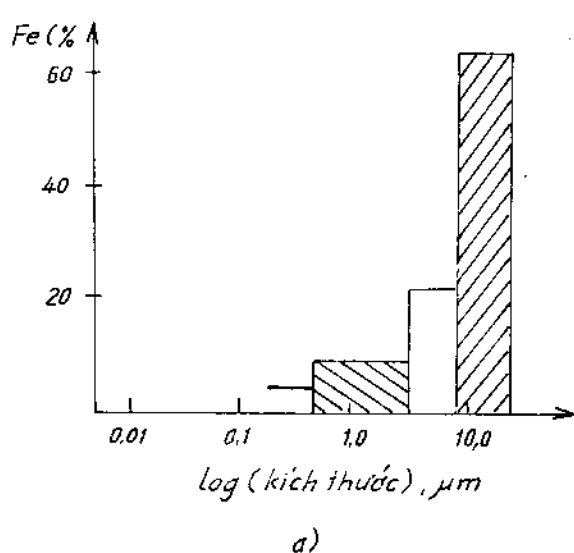
chủ yếu của mẫu (và trong huyền phù trên giấy lọc). Đối với nồng độ hạt thường gặp trong nước tự nhiên ($10^5 \div 10^9$ hạt cm^{-3}), sự keo tụ một nửa số hạt được thực hiện trong một chu kỳ nhiều giờ hoặc nhiều ngày tùy thuộc vào những điều kiện hoá học. Sự lọc cần phải được thực hiện càng nhanh càng tốt trong điều kiện có thể sau khi lấy mẫu. Sự keo tụ trên và trong máy lọc có thể xảy ra, quy mô nâng cao cùng với tốc độ dòng chảy được sử dụng để lọc.

3. Tương tác của chất tan có thể xảy ra với vật liệu lọc và xác hạt còn lại trong nước. Vấn đề trở thành đặc biệt nghiêm trọng với các kim loại nặng, chúng bị hấp phụ đặc biệt ở giá trị pH 7 và lớn hơn trên thành của máy lọc và trên vật liệu lọc (thủy tinh, cao phân tử đồng trùng hợp acrylic, este của xelluloza, cacbonat cao phân tử).

Cũng cần thiết quan tâm đến:

a) Nồng độ kim loại vết thường thấp, 10^{-8} M. Hình 5.2 minh hoạ một số vấn đề đã được nhắc đến đối với các hạt sắt (III) hidroxiphotphat.

b) Những hạt còn lại và vật liệu lọc tích điện, nồng độ của chất tan và keo biến đổi trong quá trình lọc và sự hấp phụ xuất hiện như là hệ quả của tính chất lớp điện kép và của tương tác hoá học với các nhóm chức.



Hình 5.2.

Không có một cách hoàn hảo để phân biệt thế nào là chất tan, thế nào là chất không tan. Điện cực lựa chọn ion đáp ứng sự lựa chọn đối với các ion tan nhưng thường không hoàn toàn lựa chọn. Có một khả năng khác để xác định

chất tan là kỹ thuật von-ampe trên điện cực thủy ngân hoặc điện cực khác trong sự tồn tại của keo không cần phải ly tâm hoặc lọc. (Goncalver và cộng sự 1985, 1987, Muller và Sigg, 1990).

Nước giữa chất tan và hạt

Sự phân biệt giữa chất tan và hạt rất quan trọng trong lấy mẫu nước giữa chúng (chất tan và hạt). Dụng cụ lấy mẫu thường được gọi là con mắt. Chúng thường bao gồm những đĩa bằng (plexiglass) thủy tinh plexi (nhựa polimeta crylic) trên đó có những ngăn nhỏ (sâu 0,5 cm và cao $0,5 \div 1$ cm) để tách các chất trầm tích nhờ màng thấm tích. Những ngăn này ban đầu được lọc bằng nước cất đã loại khí. Sau 1 đến 2 tuần để phục hồi sự cân bằng tiếp theo trên dụng cụ lấy mẫu ("con mắt"), các hợp phần hòa tan được đo trong ngăn riêng. Đối với loại sử dụng kích thước lỗ như thế không được xem như là rất chuẩn và keo không được xem như là tích lũy ở trong ngăn (vì hệ số khuếch tán nhỏ).

5.2. SỰ PHÂN BỐ KÍCH THƯỚC HẠT

Có thể phân loại hạt thành những phần theo kích thước (đường kính, thể tích, khối lượng hoặc theo số). Sự phân tích quá trình tích tụ, quá trình vận chuyển trầm tích và quá trình hoà tan các hạt phụ thuộc các thông tin về sự phân bố kích thước hạt. Junge (1964) và Friedlander (1960) đã đạt được sự hiểu biết sâu sắc hơn về khoa học khí quyển nhờ những đặc tính và sự lý giải về sự phân bố kích thước trong các aerosol khí quyển. Trong khoa học thủy quyển những sự phát triển tương tự cũng sẽ tiếp theo. Hình như dạng biểu diễn bằng đồ thị đơn giản nhất là các cột đồ thị thống kê trên đó là nồng độ số hạt Δ (số thể tích⁻¹) được tìm thấy trong mỗi khoảng theo loại Δ (thể tích) hoặc Δ (đường kính). Bằng cách đo một số lớn hạt phân thành từng loại có kích thước tiến gần tới 0, đường cong liên tục (không gãy khúc) diễn tả kết quả sự phân bố kích thước hạt liên tục. Thường sự phân bố kích thước hạt của các chất liệu tự nhiên (những hạt lơ lửng, hạt trầm tích hay những hạt sinh ra từ không khí) được phân bố không chuẩn; chúng thường rất không đối xứng.

Thường để thuận tiện cho việc vẽ đồ thị kết quả thực nghiệm đo được có thể coi như sự phân bố kích thước hạt được thêm dần lên.

Ở đây N (số hạt cm^{-3}) biểu thị nồng độ tổng số của hạt trong một thể tích bằng hoặc nhỏ hơn v ; nồng độ tổng số của toàn bộ các hạt ký hiệu là N_{∞} . Độ dốc của đường cong $\Delta N/\Delta v$ hoặc dN/dv được gọi là sự phân bố kích thước hạt và được ký hiệu là $n(v)$. Trong trường hợp này $n(v)$ có đơn vị là số hạt cm^{-3} , μm^{-3} .

Thể tích hạt là một trong 3 đơn vị đo lường chung về kích thước hạt.

Diện tích (S) và đường kính (d_p) cũng được sử dụng. Như vậy là hàm số phân bố 3 kích thước hạt có thể được định nghĩa như sau:

$$\frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{dN}{dv} = n(v) \text{ (số hạt cm}^{-3} \mu\text{m}^{-3}) \quad (2a)$$

$$\frac{\Delta N}{\Delta S} = \frac{dN}{dS} = n(S) \text{ (số hạt cm}^{-3} \mu\text{m}^{-2}) \quad (2b)$$

$$\frac{\Delta N}{\Delta d_p} = \frac{dN}{d(d_p)} = n(d_p) \text{ (số hạt cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}) \quad (2c)$$

Những hàm số này có thể đo được và sử dụng cho cả những nghiên cứu lý thuyết cũng như thực nghiệm thuộc lĩnh vực keo tụ và những quá trình vận chuyển các hạt khác.

Nồng độ thể tích của tất cả các hạt trong vùng giữa kích thước 1 và kích thước 2 có thể viết như sau:

$$V_{1,2} = \int dv$$

Nhân và chia vế bên phải với $d(\log d_p)$ ta được:

$$V_{1,2} = \int \frac{dv}{d(\log d_p)} \cdot d(\log d_p) \quad (3)$$

Để chuẩn bị cho các đồ thị từ những số liệu đo hiện trường thường phải giả thiết rằng các hạt nhân là hình cầu. Nếu như giả thiết trên không đúng thì diện tích dưới tích phân chỉ tỷ lệ thuận (chứ không bằng) nồng độ thể tích.

Biểu diễn $dS/d(\log d_p)$ theo $\log d_p$ tương tự diện tích tích phân dưới đường cong kết quả từ d_1 đến d_2 biểu thị nồng độ tổng số của vùng bề mặt huyền phù của các hạt trong vùng kích thước từ d_1 đến d_2 . Đồ thị $dN/d(\log d_p)$ theo $\log d_p$ cho thông tin tương tự về nồng độ tổng số.

Sự phân bố kích thước của aerosol khí quyển và của huyền phù thủy quyển thường được tìm thấy theo quy luật năng lượng có dạng:

$$n(d_p) = \frac{dN}{d(d_p)} = Ad_p^{-\beta} \quad (4)$$

hoặc
$$\log \frac{dN}{d(d_p)} = \log A - \beta \log d_p$$

trong đó A là hệ số liên quan đến nồng độ tổng của chất liệu hạt trong hệ. Như ghi chú dưới đây^(*), chỉ số bậc β được xác định bằng thực nghiệm và chỉ ra cơ sở lý thuyết cho kết quả tương tác của những quá trình vật lý khác nhau như sự keo tụ, sự kết lắng.

Nồng độ keo tích phân có thể được xác định từ giá trị nhỏ nhất, $(d_p)_m$, đến giá trị lớn nhất của kích thước $(d_p)_M$:

$$N = \frac{A}{\beta - 1} \left[(d_p)_m^{1-\beta} - (d_p)_M^{1-\beta} \right]$$

Những phép đo chỉ rõ rằng, trong nước tự nhiên, giá trị của dãy β là từ 2 đến 5. Lerman (1979) báo cáo về những phép đo sự phân bố kích thước tại 4 vùng ở Bắc Atlantic. 53 sự phân bố kích thước thu được từ các mẫu lấy ở độ sâu từ 30 đến 5100 m cho giá trị trung bình của $\beta = 4,01 \pm 0,28$. Fillela và Buffle (1993) báo cáo về sự phân bố kích thước dựa trên số hạt của các hệ thủy quyển tự nhiên khác nhau.

Friedlander (1960) Hunt (1980), Fillela và Buffle (1993) và những người khác đã phân tích hiệu ứng sự kết tụ keo bằng cách keo tụ và sự phục hồi các hạt bằng sự kết lắng trên mô hình hàm số phân bố kích thước hạt đã được diễn tả bằng phương trình (4). Sự tiên đoán về mô hình tính toán thường phù hợp với dãy giá trị β quan sát được trong các hệ thủy quyển.

^(*) Phương trình (4) có một số đặc tính rất đáng chú ý. Sự phân bố kích thước hạt tuân theo quy luật năng lượng thực nghiệm có số bằng số hạt ở mỗi vùng logarit kích thước ($\log d_p$). Một cách tương tự, khi $\beta = 3$, nồng độ bề mặt phân bố đồng nhất trong mỗi vùng logarit kích thước. Cuối cùng, đối với $\beta = 4$; thể tích của chất rắn phân bố bằng nhau trong mỗi vùng kích thước trong khi diện tích bề mặt và nồng độ số lại chủ yếu ở kích thước nhỏ.

Một số chất ô nhiễm có thể được biểu thị bằng các thuật ngữ như nồng độ-khối hoặc nồng độ thể tích. Ví dụ như dầu, các chất rắn lơ lửng và các chất kết tủa. Các chất ô nhiễm khác được tập trung trên bề mặt. Ví dụ DDT hấp thụ trên các mảnh vụn của các chất bị phân hủy và các kim loại vết hấp thụ trên đất sét. Đối với các vật liệu như vậy, nồng độ bề mặt của pha hạt rất đáng quan tâm. Cho đến nay những chất ô nhiễm khác (ví dụ như các cơ quan bộ phận sinh bệnh) đã được bàn luận tốt nhất trong thuật ngữ nồng độ số của chúng. Lerman (1979) đã đề nghị rằng khi $\beta = 4$ là lúc keo được tạo thành do sỏi lơ, khi $\beta < 4$ sự liên hợp có thể xuất hiện.

Mô hình tái tạo của Filella và Buffle (1993) theo tiến trình thời gian của một hệ keo được đặc trưng ban đầu bằng sự phân bố kích thước hạt liên tục với $\beta = 4^{(*)}$ và dãy kích thước từ 1 nm đến 100 μm .

Ba chế độ keo tụ - trầm tích đã được khám phá

1. Những hạt nhỏ ban đầu được đông tụ nhanh tạo thành kết tụ bền khoảng 100 nm (vị trí *pic* phụ thuộc vào nồng độ hạt ban đầu).
2. Những hạt với kích thước ban đầu trung bình đông tụ chậm tạo thành kết tụ khó khăn thành những hạt lớn hơn so với những hạt ban đầu.
3. Những hạt ban đầu lớn hơn chịu ảnh hưởng chủ yếu của sự trầm tích.

Tính chất của hạt cho phép dự đoán mô hình phù hợp với sự phân bố tự nhiên.

^(*) Xem ghi chú trang trước.

Chương 6

ĐIỀU CHỈNH THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA NƯỚC TỰ NHIÊN

1. MỞ ĐẦU

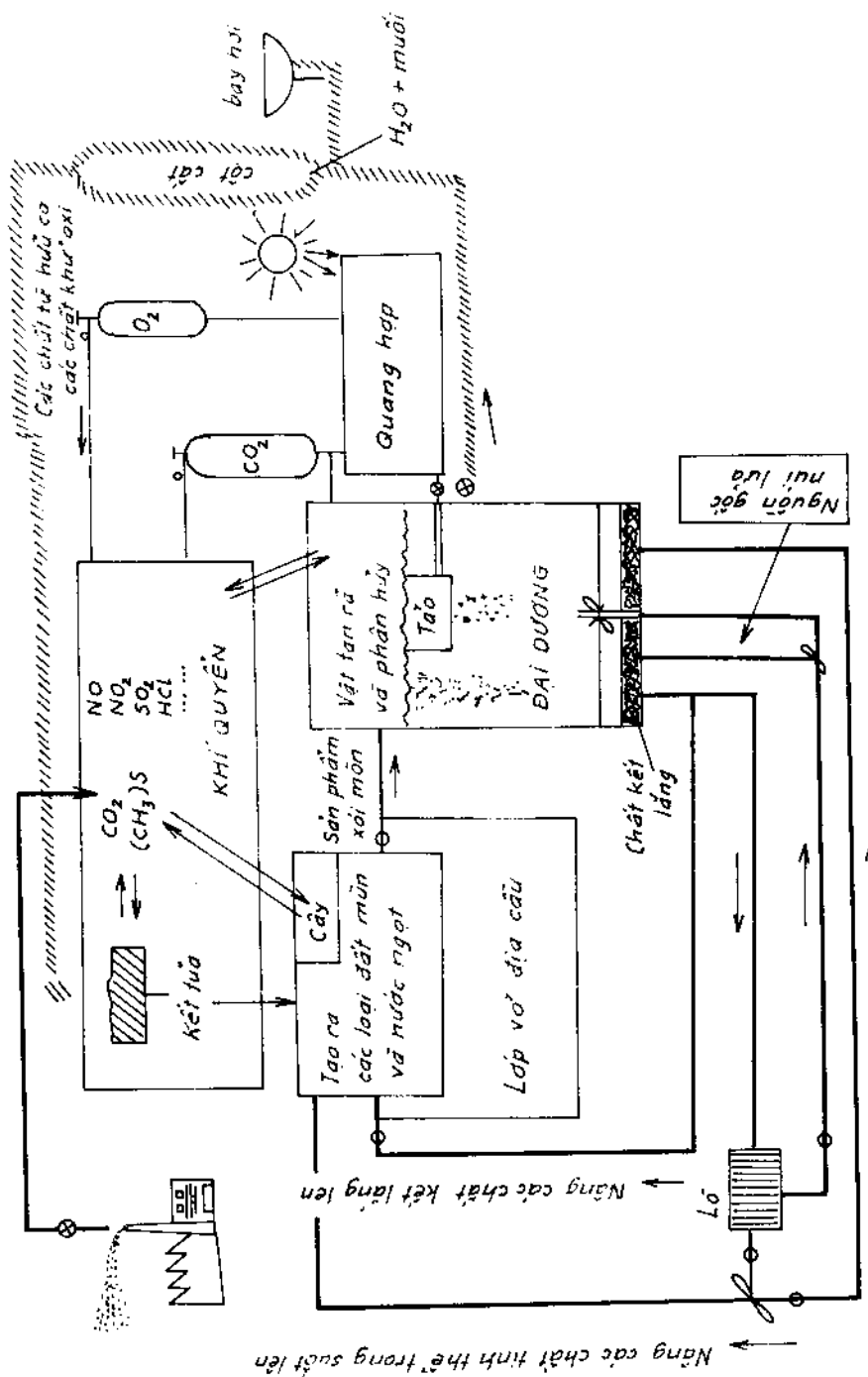
Các loại nước tự nhiên đều có những đặc tính hoá học của mình do sự hoà tan và do những phản ứng hoá học với các chất rắn, các chất lỏng và các chất khí. Với chúng nước tiếp xúc trong những phân khác nhau của chu trình thủy học. Các loại nước đều biến đổi thành phần hoá học của mình nhưng những biến đổi đó mới chỉ được hiểu biết từng phần và rất ít bởi vì lịch sử môi trường của nước và của các phản ứng hoá học của các hệ đá – nước – khí quyển còn đang tranh luận. Các chất vô cơ hoà tan nguồn gốc các lớp vỏ cứng của trái đất, nước làm phân rã và hòa tan các loại đá vô cơ nhờ sự xói mòn.

Các khí và các chất bay hơi tham gia vào các quá trình này. Theo sự phỏng đoán đầu tiên, có thể giải thích nước biển như là kết quả của phép chuẩn axit-bazơ khổng lồ giữa axit của núi lửa với các bazơ của đá (oxit, cacbonat, silicat) (Sillen, 1961). Thành phần của nước ngọt có thể xem như là kết quả tương tác của CO_2 khí quyển với các loại đá vô cơ.

Davies và Dewiest đã nghiên cứu từ lâu (1966) sự phân bố phổ biến về các hợp phần khác nhau của các loại nước trên mặt đất (hình 6.1). Hai ông đã chỉ rõ rằng: nhiều hợp phần của nước có sự dao động tự nhiên nhỏ về nồng độ của mình. Ví dụ như, 80% kết quả phân tích Si hòa tan trong nước xác nhận nồng độ của nó nằm trong khoảng $10^{-3,8}$ và $10^{-3,2}$ M. Vùng nồng độ H^+ trong nước tự nhiên nói chung là từ $10^{-6,5}$ đến $10^{-8,5}$ M. Bluth và Kump (1994) đã hoàn thành việc nghiên cứu các lưu vực nhỏ bao gồm thạch học đơn giản dẫn tới sự phát triển những mối quan hệ giữa đá, khí hậu và chỉ rõ quá trình hoá học.

Sự tuần hoàn của đá, nước, khí quyển và các thảm động thực vật

Hình 6.1 cho chúng ta một bức tranh dễ hiểu của một số trong những chuyển hoá địa – sinh quan trọng nhất trên phạm vi toàn cầu. Có những cái van, cái ngắt điện... chúng điều khiển hệ. Những bộ điều chỉnh khí CO_2 và O_2 của các bồn nước, hồ nước biểu thị một mối quan hệ đặc biệt. Cả hai loại bộ điều chỉnh CO_2 và O_2 đều được điều khiển bởi quá trình quang hợp và quá trình xói mòn.

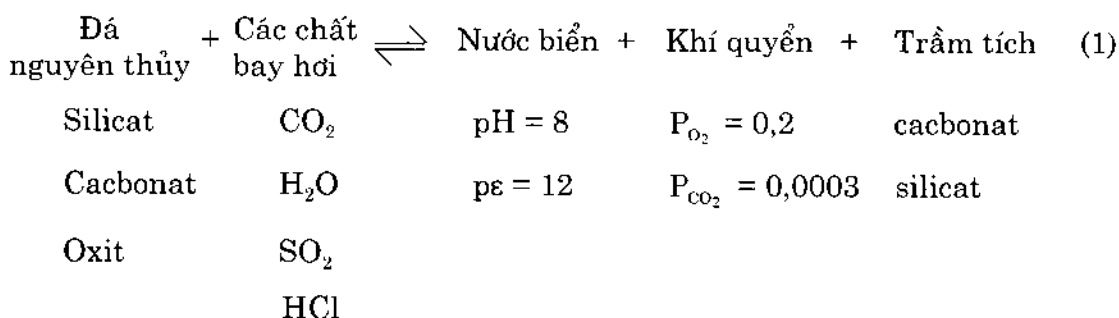


Hình 6.1.

Mô hình trạng thái bên cho hệ địa hoá bề mặt trái đất. Tương tác của nước với các loại đá trong sự có mặt của các chất hữu cơ do quang hợp sinh ra liên tục sản sinh ra các chất hoạt động trên diện tích bề mặt cao cấp. Quá trình này cung cấp chất dinh dưỡng cho sinh quyển và dọc theo các quần thể động, thực vật tạo nên sự sắp xếp các hạt nhỏ (đất). Quá trình xói mòn chuyển các chất tan và các hạt vào nước bề mặt và đại dương (Siever, 1968).

Sự điều chỉnh thành phần hoá học của các loại nước tự nhiên

Cân bằng vật chất địa hoá cổ điển (Goldschmidt, 1933) cho rằng, cân bằng H^+ trong môi trường của chúng ta được thiết lập trên phạm vi toàn cầu nhờ tương tác của đá nguyên thủy (do núi lửa phun ra) với các chất bay hơi:



Theo con đường được đơn giản hoá đến cực đại có thể nói rằng, các axit của núi lửa phản ứng với các bazơ, thành phần của đại dương (đại dương có pH ở điểm tương đương thứ nhất ($\text{pH} = 8$) của phép chuẩn cacbonat bằng axit mạnh) (và khí quyển có $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ gần với cân bằng với đại dương) phản ánh cân bằng proton của phản ứng (1). Sự oxi hoá và sự khử hoà hợp với nhau nhờ giải phóng proton và tiêu thụ proton tương ứng. (Để bảo toàn cân bằng điện tích, sự sản sinh ra e^- cuối cùng sẽ phải được cân bằng nhờ H^+ được sản sinh ra). Và lại, sự hoà tan đá và sự kết tủa các chất vô cơ hoà hợp nhờ tiêu thụ H^+ và giải phóng H^+ tương ứng. Như vậy là, như Broecker đã chỉ rõ pe và pH bề mặt của môi trường toàn cầu của chúng ta phản ánh mức mà ở đó trạng thái oxi hoá và trữ lượng ion H^+ của nguồn xói mòn bằng giá trị như vậy của những sản phẩm kết lắng.

6.2. SỰ XÓI MÒN VÀ CÂN BẰNG PROTON

Để hiểu được sự điều chỉnh pH cần thiết phải bàn luận về sự sinh ra H^+ chủ yếu và quá trình tiêu thụ H^+ . Sự xói mòn là quá trình tiêu thụ H^+ chủ yếu và là cơ chế đệm pH trên phạm vi toàn cầu và khu vực, nó cũng đóng vai trò chủ yếu trong đường thủy phân địa phương trong quá trình đất, trong đường dẫn không khí dinh dưỡng của thực vật và trong các phản ứng khởi đầu trong trầm tích.

Sự phân hủy axit khí quyển do sự axit hoá các loại nước, các loại đất vì sự trung hoà các axit nhờ sự xói mòn quá chậm. Những quá trình oxi hoá khử sinh

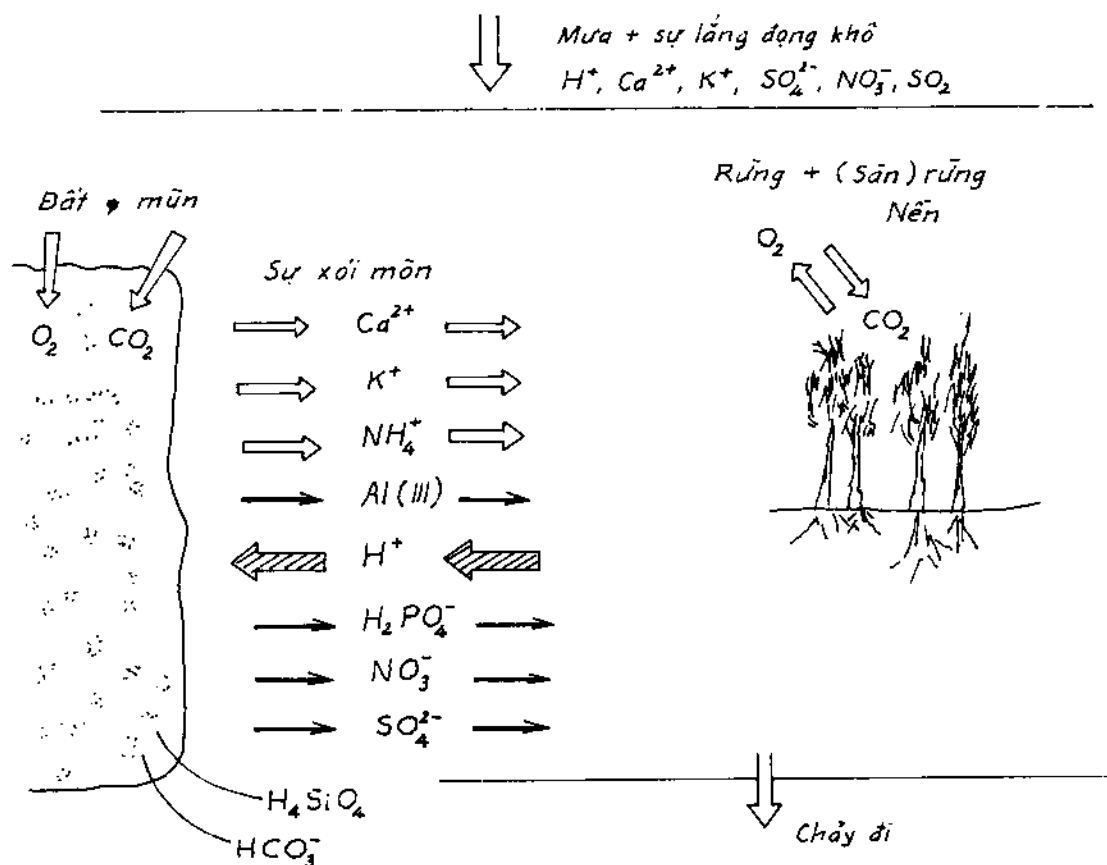
học gián tiếp có vai trò quan trọng trong ảnh hưởng đến cân bằng H^+ . Kể cả những quá trình oxi hoá khử có tác động chủ yếu lên sự sản sinh và tiêu thụ H^+ là quá trình tổng hợp và vô cơ hoá sinh khối. Bất kỳ một sự phá vỡ nào liên hợp giữa quang hợp và hô hấp đều ảnh hưởng đến độ axit và độ kiềm trong những hệ sinh thái nước và trên mặt đất (Hình 6.1).

Hình 6.2 minh họa rõ, cây cối (rừng và sản xuất mùa vụ tăng nhanh) được bồi đắp phù sa sinh ra axit bởi vì cation bị cây cối lấy càng nhiều thì H^+ được giải phóng qua rễ càng nhiều. Proton được giải phóng phản ứng với các chất vô cơ do xói lở sản sinh ra một số cation cần thiết cho cây cối. Cân bằng H^+ trong đất (sinh ra qua rễ chống đối lại sự tiêu thụ do xói lở) được thiết lập rất khéo léo và có thể bị nhiễu loạn do axit kết lắng.

Vì tốc độ xói mòn bằng hoặc lớn hơn tốc độ giải phóng H^+ do thảm động thực vật giống như trong trường hợp đất bị vôi hoá, đất sẽ duy trì một hệ đệm trong các cation bazơ và độ kiềm dư. Mặt khác, trong đất “axit” không bị vôi hoá, tốc độ giải phóng H^+ do sinh khối có thể lớn hơn tốc độ tiêu thụ H^+ do xói lở làm cho sự axit hoá của đất tăng lên. Trong một số trường hợp, sự lắng đọng axit khí quyển có thể có hiệu quả cho sự nhiễu loạn cân bằng H^+ đang tồn tại giữa sự bồi đắp phù sa cho cây cối và những phản ứng xói lở.

Trọng tải tối hạn

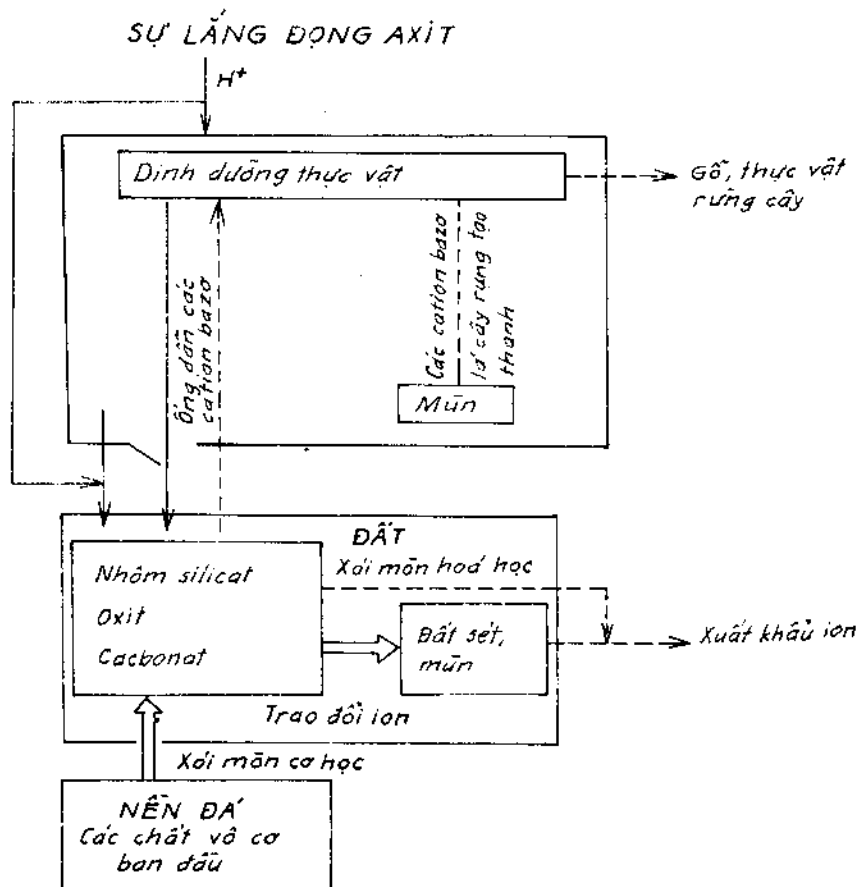
Quan điểm về trọng tải tối hạn dựa trên mối quan hệ liều lượng độ nhạy, trọng tải tối hạn là sự vượt quá khi tải trọng gây ra một hiệu ứng có hại cho bộ phận nhận. Về phương diện lắng đọng axit, tải trọng tối hạn có thể được định nghĩa bằng thuật ngữ độ axit lắng đọng có thể chịu đựng được (nghĩa là $\mu\text{dl.m}^{-2}$, năm⁻¹); nó phải không được vượt quá để tránh những hiệu ứng có hại. Có những phương pháp khác nhau để thiết lập tải trọng giới hạn mà chúng ta sẽ không bàn luận ở đây. Xin giới thiệu hai tài liệu (Bricker và Rice, 1989 và Kämäri et al, 1992). Độ nhạy cảm của một vùng chịu ảnh hưởng mạnh bởi các chất vô cơ của nền đá. Như đã được chỉ rõ trong hình 6.2, tốc độ hoà tan (tốc độ trung hoà độ axit) rất nhanh trong địa hình cacbonat và rất chậm trong các vùng mà ở đó đá kết tinh thường xảy ra.



Hình 6.2. Ảnh hưởng của thực vật đến cân bằng H^+ trong đất. Sự cạnh tranh giữa H^+ được giải phóng do rễ cây đang phát triển (rừng được bồi đắp) và H^+ tiêu tốn cho sự xói mòn hoá học của các chất vô cơ trong đất. Cân bằng proton rất tinh tế có thể bị nhiễu loạn bởi sự lắng đọng axit.

Những mô hình trạng thái bên đơn giản đã được sử dụng để xác định trọng tải tối hạn đối với các hồ và đất rừng. Nguyên tắc cơ bản là, sự xói mòn vô cơ đầu tiên ở bước ngoặt (đường thủy phân Watershed) là nguồn cung cấp tốt nhất các cation bazơ, là các nguyên tố đòi hỏi cho sự sinh trưởng của thực vật và nước hồ để đảm bảo đủ dung lượng trung hòa axit (xem các định nghĩa ở mục 4.4 của ANC như là tổng số các cation bazơ trừ đi các anion axit). Nếu nhiều axit bị lắng đọng trên đường thủy phân so với sự xói mòn thì có thể xảy ra sự trung hòa, sự axit hoá đất và nước sẽ xảy ra một cách ngẫu nhiên. Cũng có thể xảy ra không trực tiếp; ở đây phản ứng cũng có thể bị chậm lại do những phản ứng trao đổi ion có thể cung cấp các cation bazơ cho dinh dưỡng thực vật và chạy trước nước một giai đoạn nhưng cuối cùng dung lượng trao đổi của đất sẽ trở nên kiệt quệ và sự axit hoá sẽ là kết quả cuối cùng. Giai đoạn chậm trễ có thể xác định theo dung lượng trao đổi cation bazơ (khả

năng trao đổi các ion Ca, Mg, Na, và ion K) của đất chia cho tốc độ cation trần, tiêu biểu cho đất đã một vài thập kỷ bị nghèo chất dinh dưỡng, đất axit. Chất trao đổi (phức trao đổi cation trong đất) “được đề sường” (“setup”) nhờ quá trình vô cơ hoá và thạch học của nguyên liệu mẹ và điều đó quyết định dung lượng trao đổi bazơ và thậm chí cả hoá học đất.



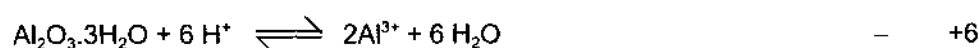
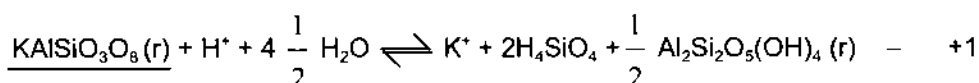
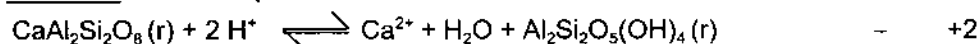
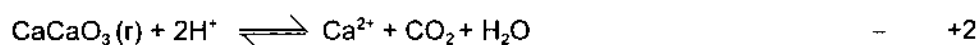
Hình 6.3. Những quá trình ảnh hưởng đến dung lượng trung hoà axit của đất (bao gồm khả năng trao đổi bazơ, trao đổi cation và các bazơ vô cơ). Những ion H^+ từ các axit kết tủa và từ sự giải phóng của rễ cây phản ứng với các cacbonat do xói mòn, nhôm silicat và oxit và do sự tạo phức bề mặt và sự trao đổi chất trên đất sét và mùn. Sự xói mòn cơ học cũng cung cấp những chất vô cơ bị rã ra vì thời tiết. Đường nét liền chỉ rõ dòng của các proton; các đường nét đứt chỉ dòng của các cation bazơ (độ kiềm). Thực vật phản ứng giống như cái bơm bazơ (theo Schnoor và Stumm, 1986).

Sverdrup và các cộng sự (1992) đã phát triển mô hình trắc diện (Profile model) dựa trên nguyên tắc nối tiếp độ kiềm hoặc ANC trong đất. Tải trọng tối hạn được định nghĩa là tải trọng axit cho phép không làm axit hoá đất rừng và gây ra sự giải phóng nhôm và ion hiđro vào dung dịch đất.

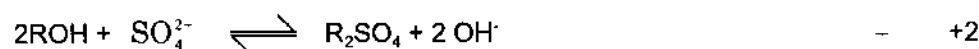
Bảng 6.1. Những quá trình biến đổi cân bằng H^+ trong nước

Các quá trình ^(a)	Những biến đổi về độ kiềm $\Delta[Alk] = -\Delta[H = Acy]$ (đương lượng tính theo mol phản ứng)
------------------------------	---

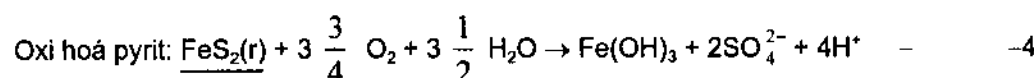
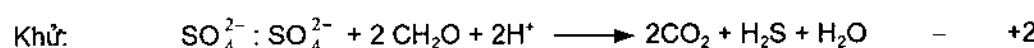
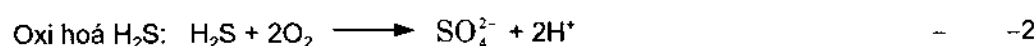
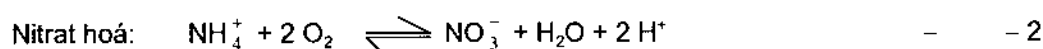
1. Những phản ứng xói mòn



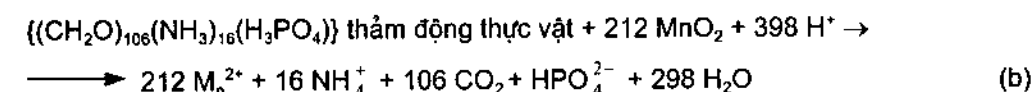
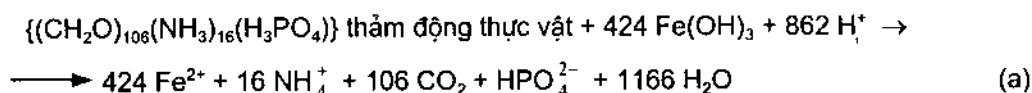
2. Trao đổi ion



3. Những quá trình oxi hoá khử (vi khuẩn làm trung gian)



4. Trong tạo ra (hoặc phá vỡ) sinh khối, sự giảm đi (hoặc giải phóng) mỗi đương lượng anion được bảo vệ gây ra sự tăng lên (hoặc giảm xuống) độ kiềm và mỗi đương lượng cation bazơ bị lấy đi (hoặc giải phóng) sinh ra sự giảm đi (hoặc tăng lên) một đương lượng gam độ kiềm. Phản ứng khử Fe (III) (hiđro) oxit và Mn (III, IV) (hiđro) oxit nhờ thẩm động thực vật có hiệu quả đặc biệt trong cung cấp độ kiềm cho các hồ.



(a) Chất phản ứng được gạch dưới.

$$CL = BC_w - Alk_L$$

ở đây CL - tải trọng tối hạn, $\text{mdl.m}^{-2} \text{ năm}^{-1}$;

BC_w - tốc độ xói mòn, $\text{mdl.m}^{-2} \text{ năm}^{-1}$;

Alk_L - độ kiềm trôi đi (cuốn đi), $\text{mdl.m}^{-2} \text{ năm}^{-1}$.

Độ kiềm cần thiết cho sự cuốn đi từ đất có thể được xác định theo tỷ số các cation bazơ trên nhôm $(Ca + Mg)/Al$, giả thiết là, giá trị ngưỡng tối hạn đối với các hiệu ứng sinh học ở 1:1. (Tỷ số ở trên của $(Ca + Mg)/Al = 1$, rễ cây đảm nhận nhiệm vụ bảo vệ chống lại độc tính của nhôm và sự thiếu hụt Mg). Sau đó dựa trên độ tan của gipxit (quặng nhôm hydroxit $Al_2O_3(H_2O)_3$) và nồng độ cation bazơ đòi hỏi tối thiểu cho dinh dưỡng rừng $-5 \text{ mdl.m}^{-2} \text{ năm}^{-1}$, hoàn toàn có thể xác định được độ kiềm đòi hỏi cho sự cuốn đi (trôi đi) để đảm bảo cho đất tốt. Furrer và cộng sự (1989) đã phát triển một mô hình trạng thái bền vững chi tiết hơn. Mô hình bao gồm sự xói mòn, sự trao đổi ion, ống dẫn các cation bazơ của cây, những phản ứng chuyển hoá nitơ và cân bằng hoá học đất ở những điều kiện trạng thái bền vững. Mô hình không sử dụng sự đánh giá tải trọng tối hạn nhưng bày tỏ một phương pháp tiếp cận giàu tính hiểu biết hơn.

6.3. SỰ BAY HƠI ĐẲNG NHIỆT

Thành phần nước cũng chịu ảnh hưởng của quá trình làm giàu do kết quả của sự bay hơi (và của sự thoát hơi nước từ cây...). Ví dụ 6.1 sẽ minh họa những nguyên tắc, những quy trình và những tính toán hiệu ứng làm giàu các loại nước tự nhiên do sự bay hơi đẳng nhiệt đối với một số ít hệ đơn giản. Những tính toán này minh họa con đường phản ứng của các loại nước tự nhiên sẽ ra sao trong quá trình bay hơi phụ thuộc vào tỷ số Ca^{2+}/HCO_3^- . Trong mô hình phát triển phản ứng những hiệu ứng của những phản ứng ban đầu trên một tiến trình phản ứng, ví dụ như trên sự xuất hiện pha rắn bền và trên sự phân bố lại các chất trong pha lỏng đều được mô tả. Những mô hình phát triển phản ứng thường dựa trên quan điểm của cân bằng riêng phần. Cân bằng riêng phần mô tả một trạng thái ở đó một hệ nằm trong cân bằng với mỗi quạn hệ tới một phản ứng, nhưng ngoài cân bằng lại với mỗi quan hệ tới những phản ứng khác.

Ví dụ 6.1. Sự bay hơi đẳng nhiệt của một loại nước tự nhiên dẫn tới kết tủa $CaCO_3$. Tính pH và thành phần dung dịch trong quá trình bay hơi đẳng nhiệt (25°C) cho ba loại nước chứa canxi bicacbonat.

$$a) 2 [Ca^{2+}] = [Alk];$$

$$b) 2 [Ca^{2+}] < [Alk];$$

$$c) [Ca^{2+}] > [Alk]$$

Với giả thiết rằng cả ba loại nước đều nằm trong cân bằng với CO_2 khí quyển ($\log P_{CO_2} = -3,5 \text{ atm}$).

Trong quá trình bay hơi lực ion biến đổi liên tục nên phải hiệu chỉnh lực ion. Để đơn giản, chúng ta sẽ làm các tính toán với $I = 5.10^{-2}$. Những giá trị thu được không hiệu chỉnh xa hơn cần phải được xem như là gần đúng, chúng có thể chứa đựng độ thiếu tin cậy tới 0,3 đơn vị logarit đối với yếu tố (nồng độ làm giàu) là 100 (một quy trình lặp đi lặp lại nhiều lần có thể được sử dụng để thu được đáp số chính xác hơn: đáp số đầu tiên thu được là những giá trị pH gần đúng và nồng độ mol nhờ sử dụng các hằng số có hiệu lực ở $I = 0$; với những giá trị thăm dò đó có thể xác định được một hàm số của yếu tố làm giàu để hiệu chỉnh những hằng số cân bằng đã được sử dụng).

Ở $I = 5.10^{-2}$ và $25^\circ C$ những hằng số cân bằng (được hiệu chỉnh theo phương trình Davies) với những giá trị sử dụng: $pK'_H = 1,47$, $pK'_1 = 6,27$, $pK'_2 = 10,16$, $pK'_{so} = 7,72$, chúng tôi chọn những điều kiện ban đầu sau đây:

$$a) \quad [Ca^{2+}]_0 = 5.10^{-6} \text{ M} \quad [Alk]_0 = 10^{-5} \text{ dl.l}^{-1}$$

$$b) \quad [Ca^{2+}]_0 = 2.10^{-4} \text{ M} \quad [Alk]_0 = 6.10^{-4} \text{ dl.l}^{-1}$$

$$c) \quad [Ca^{2+}]_0 = 3.10^{-6} \text{ M} \quad [Alk]_0 = 4.10^{-4} \text{ dl.l}^{-1}$$

Ban đầu cả ba loại nước đều chưa bão hòa trong quan hệ với canxit (canxit cacbonat) có hai loại tinh thể:

a) Loại hình 6 cạnh  thường gặp là canxit;

b) Loại hình bình hành  ít gặp gọi là aragonit) và độ kiềm có mặt ở dạng HCO_3^- , pH của dung dịch được tính theo phương trình:



$$\text{nghĩa là :} \quad [H^+] = \frac{K_H K_1 P_{CO_2}}{[HCO_3^-]} \quad (1)$$

Ở giá trị pH cao ($pH \approx 9$) CO_3^{2-} có thể trở thành thành phần quan trọng hơn; thay thế cho phương trình (1) lúc đó ta có thể viết:

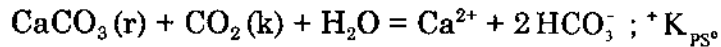
$$[\text{Alk}] = \left(\frac{K_H P_{\text{CO}_2}}{\alpha_0} \right) (\alpha_1 + 2\alpha_2) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (2)$$

Mối quan hệ giữa $[\text{Alk}]$ và pH đã được tính toán trước đây cho hình 4.9.

Bây giờ chúng ta có thể tiếp tục từng bước làm giàu dung dịch theo các yếu tố khác nhau (yếu tố làm giàu = R).

Ở đây chúng tôi chỉ ra những tính toán có thể làm được mà không cần máy tính. Với sự giúp đỡ của chương trình máy tính như MICROQL (bảng 4.2) những phép tính toán nói trên có thể được thực hiện một cách thích hợp.

Trong nước loại (a), $[\text{Ca}^{2+}]$ và $[\text{Alk}]$ (hoặc HCO_3^-) sẽ tăng với R $[\text{Ca}^{2+}] = R [\text{Ca}^{2+}]_0$ và $\text{Alk} = R [\text{Alk}]_0$ cho tới khi cân bằng độ tan của CaCO_3 đạt được. Sự bão hòa với canxit và khí quyển có thể được đặc trưng bằng cân bằng:



(ở đây ${}^+K_{\text{PS}^\circ} = K_{\text{so}} \cdot K_1 \cdot K_H K_2^{-1}$), nghĩa là:

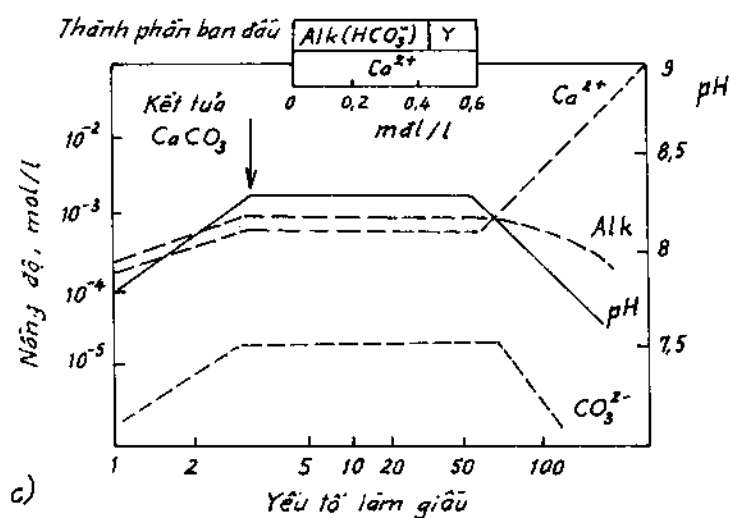
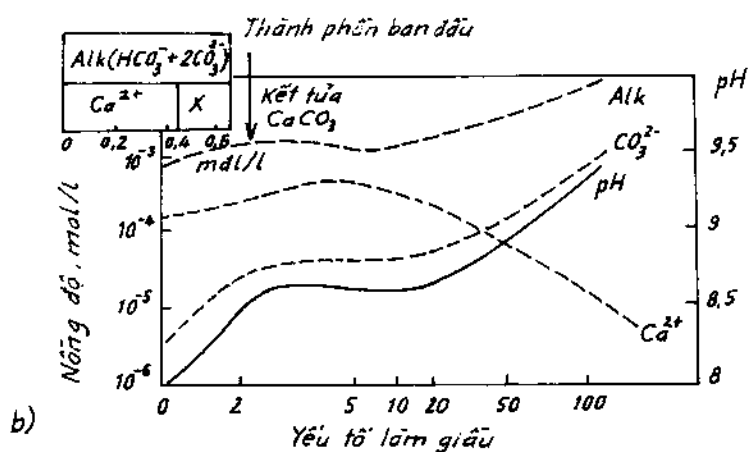
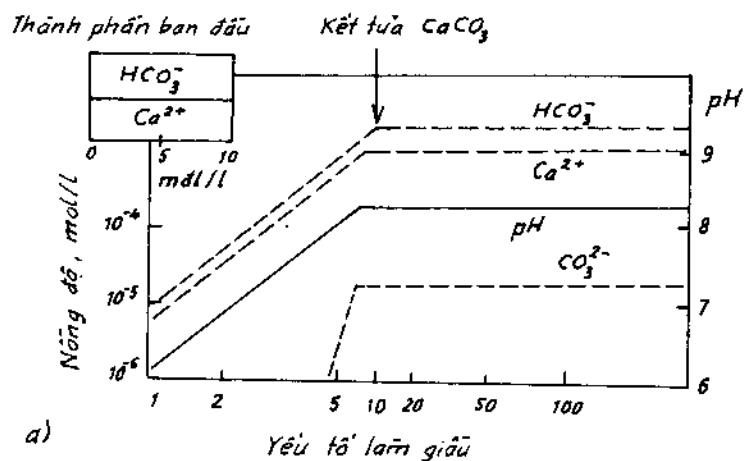
$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{{}^+K_{\text{PS}^\circ} P_{\text{CO}_2}}{[\text{HCO}_3^-]^2} \quad (3)$$

Hoặc tổng quát hơn (chỉ có hiệu lực ở pH cao):

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{so}} \alpha_0}{K_H \alpha_2 P_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

$[\text{Ca}^{2+}]$ có thể tính toán được từ phương trình (3) như là một hàm của pH (hình 6.4). Ngay khi cân bằng độ tan đạt được, thành phần của dung dịch là hằng định (hình 6.4a).

Dung dịch của loại (b) được đặc trưng bằng điều kiện trung hòa điện (hình 6.4b). Ở đây X có thể xem như một cation bất kỳ (không bị kết tủa). Trong quá trình bay hơi, thành phần ở vế trái của phương trình (5) được diễn tả bằng $R[X]_0$; những thành phần ở vế phải có thể được diễn tả như là hàm của pH (các phương trình 1, 2, 3, 4). Những tính toán đó được thực hiện một cách thuận lợi nhất với một chương trình thích hợp bằng máy tính, nếu không thì những kết quả gần đúng có thể đọc trên đồ thị ở hình 6.4. Thuận tiện nhất là, đối với một giá trị pH đã cho, $[\text{Alk}]$ và $[\text{Ca}^{2+}]$ được tính đầu tiên, sau đó R thu được từ X trong phương trình (5). Kết quả được dẫn ra trên hình 6.4b. Ở yếu tố làm giàu xấp xỉ 4, canxit bắt đầu kết tủa. Trong quá trình kết tủa chính yếu, H^+ , Ca^{2+} và Alk được đệm một chút. Sau khi hầu hết canxit đã kết tủa $[\text{Ca}^{2+}]$ giảm trong khi đó pH, $[\text{Alk}]$ và $[\text{CO}_3^{2-}]$ tăng lên và cuối cùng thành phần dung dịch tiến tới dung dịch soda.



Hình 6.4. Sự bay hơi đẳng nhiệt (25°C) của một số loại nước tự nhiên dẫn tới kết tủa CaCO_3 .

a) $2[\text{Ca}^{2+}] = \text{Alk}$; b) $2[\text{Ca}^{2+}] < [\text{Alk}]$; c) $2[\text{Ca}^{2+}] > [\text{Alk}]$ ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$).

$$[\text{X}] = \text{Alk} - 2[\text{Ca}^{2+}] \quad (5)$$

Nước loại (c) được đặc trưng bằng điều kiện trung hòa điện tích:

$$[Y] = 2 [Ca^{2+}] - [Alk] \quad (6)$$

Ở đây có thể xem $[Y]$ là nồng độ anion bất kỳ nào đó (không kết tủa). Đánh giá sự làm giàu có thể thực hiện bằng cách đo $R [Y]_0$ và những số hạng của vế phải của phương trình (6) có thể diễn tả như trước đây. Như hình 6.4c chỉ rõ, pH bắt đầu hạ xuống sau khi lượng chủ yếu $CaCO_3$ đã kết tủa.

Garrels và Mackenzie (1967) đã tính toán sự biến đổi thành phần do kết quả sự bay hơi nước mùa xuân điển hình Sierra Nevada kết hợp với sự kết tủa liên tiếp của canxit sepiolit (một loại magie silicat) và thạch cao. Ở giai đoạn trước của sự làm giàu bay hơi, các cacbonat, sunfat, silicat tương đối ít tan đã bị kết tủa. Ở những giai đoạn tiếp sau của sự tiến triển trong các hồ có muối và nước muối đặc, các muối vô cơ rất dễ tan cũng có thể bị kết tủa.

Như đã chỉ rõ trong các hình 6.1 và 6.4, tỷ số $\frac{[Alk]}{[Ca^{2+}]}$ có ý nghĩa lớn trong sự khởi thủy của nước tự nhiên và những con đường tiến triển trong quá trình làm giàu bằng bay hơi. Nước có $[Ca^{2+}] \approx [HCO_3^-]$ không thay đổi tỷ số $\frac{[Ca^{2+}]}{[HCO_3^-]}$ của chúng một cách rõ ràng vào lúc làm giàu bằng bay hơi. Nước của nhiều con sông trên thế giới nằm dọc theo đường $2 [Ca^{2+}] = [HCO_3^-]$ trong hình 6.5. Chỉ khi sự bay hơi được mở rộng những loại nước như thế mới có thể kết tủa magiecacbonat ($MgCO_3$).

Sự xói mòn các khoáng liệu silicat thường cung cấp thêm các cation vào Ca^{2+} và Mg^{2+} . Những loại nước như thế có $[HCO_3^-] > 2 [Ca^{2+}]$ (độ kiềm dư) hướng sự bay hơi tới sự làm tăng giá trị pH, nồng độ HCO_3^- , CO_3^{2-} và làm giảm $[Ca^{2+}]$. Khi mở rộng sự bay hơi những loại nước như vậy đạt tới thành phần tương tự như thành phần trong các hồ soda tự nhiên; một cách ngẫu nhiên độ kiềm trong nước muối loại Na - CO_3 - SO_4 - Cl có thể được tạo thành. Nước với độ kiềm dư âm ($2 [Ca^{2+}] > [HCO_3^-]$; xem hình 6.4c) do kết quả bay hơi làm cho độ cứng của chúng tăng lên trong khi đó độ kiềm và pH giảm xuống⁽¹⁾. Một cách ngẫu nhiên trong khi bay hơi mở rộng, nước có thể đạt tới bão hòa với thạch cao ($CaSO_4$) và trở thành nước muối Ca - Na - SO_4 - Cl⁽²⁾.

⁽¹⁾ Những kết luận của hình 6.4b,c là độ kiềm dư tăng lên trong quá trình bay hơi (đồng thời với pH tăng lên) và độ kiềm dư, âm, giảm (đồng thời với pH giảm), áp dụng chung cả với độ kiềm được tạo thành từ các anion khác với $[HCO_3^-]$; CO_3^{2-}

⁽²⁾ Xem thêm Al - Droubi và các cộng sự, 1980.

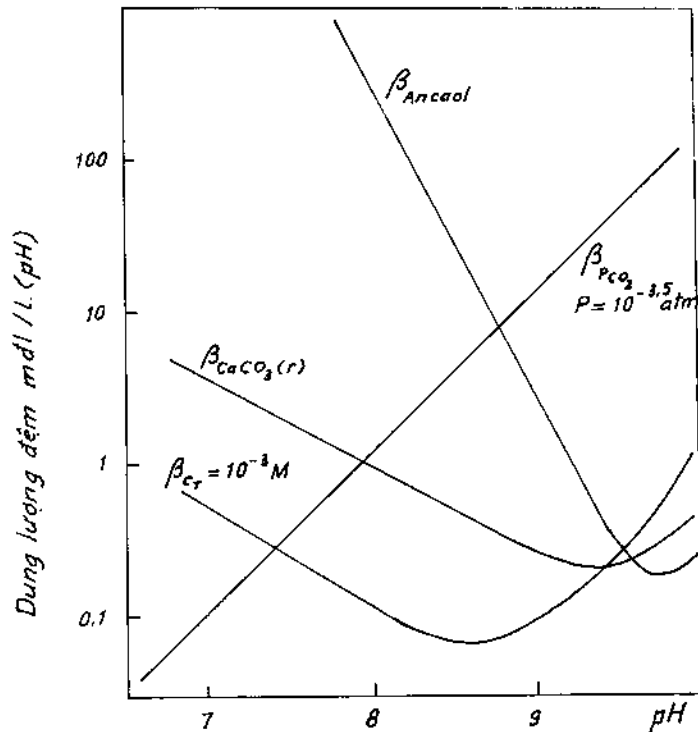
6.4. HIỆN TƯỢNG ĐỆM

Sự đệm pH của nước tự nhiên không phải chỉ duy nhất do cân bằng $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ gây nên. Cân bằng dị thể là hệ đệm hiệu quả nhất của nước tự nhiên. Trong mục 3.9 cường độ (dung lượng) đệm pH, β_{C_i} , đã được định nghĩa như là sự tăng thêm C_i vào một hệ đóng của C_i hằng định tại cân bằng:

$$\beta_{C_i}^c = \frac{dC_i}{d\text{pH}} \quad (2)$$

Bây giờ chúng ta hãy so sánh, ví dụ như dung lượng đệm trong mối quan hệ với axit mạnh của những hệ sau đây (hình 6.5):

- (1) dung dịch cacbonat có C_T hằng định, β_{C_T} ;
- (2) dung dịch nước trong cân bằng với canxit, β_{CaCO_3} ;
- (3) dung dịch cacbonat trong cân bằng với pha khí có P_{CO_2} không đổi, $\beta_{P_{\text{CO}_2}}$;
- và (4) dung dịch trong cân bằng với cả caolinit và anocthit, (*) $\beta_{\text{an-caol}}$.



Hình 6.5. Dung lượng đệm biến đổi theo pH đối với một số hệ dị thể và đối với hệ cacbonat hoà tan đồng thể. Dung lượng đệm: β_{C_T} (cacbonat hoà tan, $C_T = 10^{-3}$ M), β_{CaCO_3} (dung dịch cacbonat nằm cân bằng với canxit), $\beta_{P_{\text{CO}_2}}$ (dung dịch cacbonat trong cân bằng với $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm), $\beta_{\text{an-caol}}$ (dung dịch trong cân bằng với^(*) anocthit và caolinit).

(*) Anocthit là kalifeldspat có công thức $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6)$; caolinit có công thức $\text{Al}_4[(\text{OH})_6]\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

Hình 6.5 chỉ rõ dung lượng đệm đồng thể β_{CT} tương đối nhỏ. Đối với hệ nước ngọt, β_{CaCO_3} và β_{PCO_2} đáng được chú ý trong thực tế.

$CaCO_3(r)$ là chất đệm có hiệu quả trong vùng pH trung tính và axit. Vì ví dụ như, một lượng lớn axit đưa vào hệ nước tự nhiên chứa $CaCO_3(r)$, lúc đầu pH của hệ giảm nhanh. Phạm vi của sự giảm đó tùy thuộc nhiều vào độ lớn của phần dung lượng đệm tổng cộng do các hợp phần đệm hòa tan tạo ra. Vì vậy, cuối cùng là, sự giảm pH do thêm axit vào dẫn tới sự hòa tan canxi cacbonat rắn và tạo ra vị trí cân bằng mới. Như vậy là sự biến đổi pH cuối cùng ít hơn nhiều so với sự giảm ban đầu, nó chỉ chống lại dung lượng đệm do các hợp phần đệm hòa tan tạo nên. Khi thêm lượng lớn bazơ mạnh vào thì ngược lại, dẫn tới sự lắng đọng canxi cacbonat, nghĩa là phục hồi lại pH theo chiều ngược lại, sẽ xảy ra như khi không có canxi hòa tan.

Nhôm silicat có khả năng lớn chống lại sự biến đổi pH (xem bảng 6.1). Hệ anoclit - caolinit ở pH = 8 có khối lượng đệm hàng ngàn lần cao hơn dung dịch cacbonat 10^{-3} M. Như đã chỉ rõ trên hình 6.5, những hệ cân bằng bao gồm một số đủ lớn các pha cùng tồn tại đạt được, về nguyên tắc, khối lượng đệm vô hạn.

Trong thực tế, một phương pháp nào đó có thể giữ cho pH nước không biến đổi cũng còn tùy thuộc vào động học của những phản ứng dị thể. Những phản ứng với cacbonat rắn và những quá trình trao đổi ion xảy ra nhanh so với những phản ứng biến đổi của các silicat. Những nghiên cứu về tốc độ của những phản ứng đệm là cần thiết.

Theo quan điểm động học, những quá trình sinh hoá ảnh hưởng đến sự điều chỉnh pH và có tác dụng đệm trong các hệ nước tự nhiên. Hoạt động quang hợp làm giảm CO_2 trong khi đó hoạt động hô hấp làm tăng CO_2 .

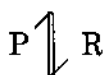
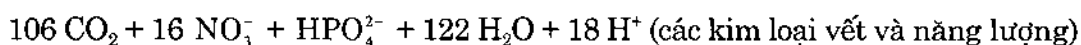
Đối với nước ngọt có sự ngăn cản sâu xa hơn sự tăng pH. Đó là dự trữ CO_2 của khí quyển. Đối với P_{CO_2} cho trước pH là hàm số của độ kiềm. Để tăng pH của nước trong cân bằng với khí quyển từ 8 đến 9 cần phải tăng độ kiềm lên khoảng $5 \text{ md}/l^{-1}$ (hoặc bằng cách thêm bazơ hoặc bằng cách làm bay hơi). Do đó chỉ có các hồ soda, nghĩa là những hồ chứa một lượng lớn cacbonat và bicacbonat tan mới có thể đạt tới giá trị pH cao; ví dụ như nước mùa xuân ở Sierra Nevada đổ vào phía đông Sierra và bị bay hơi ở sa mạc Califocnia.

6.5. TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC SINH VẬT VÀ MÔI TRƯỜNG VÔ SINH: PHÉP TÍNH HỢP THỨC REDFIELD

Các sinh vật nước ảnh hưởng đến nồng độ của nhiều chất một cách trực tiếp do sự biến thái của ống dẫn, sự chuyển hoá, sự lưu trữ và sự giải phóng (sự thải ra). Để hiểu được hoá học của môi sinh thủy quyển, mối quan hệ nhân quả và mối quan hệ tương hỗ giữa sinh vật và môi trường của nó cần phải suy xét về nhiều mặt.

Sự quang hợp và sự hô hấp

Những liên kết giàu năng lượng được sinh ra do kết quả của quá trình quang hợp, làm biến dạng cân bằng nhiệt động. Vi khuẩn và các sinh vật hô hấp khác xúc tác cho những quá trình oxi hoá khử hướng tới sự phục hồi cân bằng hoá học. Theo con đường được đơn giản hoá ta có thể cho rằng, một trạng thái dừng giữa sản lượng quang hợp $P = \frac{dp}{dt}$ (tốc độ sản sinh chất hữu cơ. P = rong biển, sinh khối) và sự hô hấp dị thể dinh dưỡng R (tốc độ phá hủy các chất hữu cơ) (hình 6.6). Và trạng thái bền đó được đặc trưng bằng hoá học nhờ phép tính hợp thức đơn giản (Redfield, 1966):



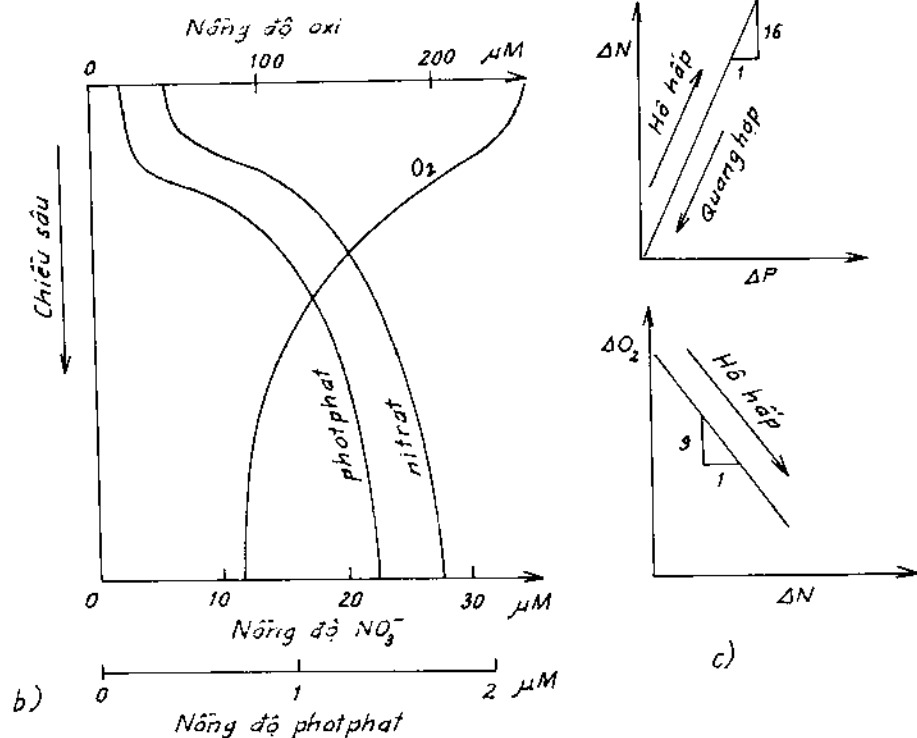
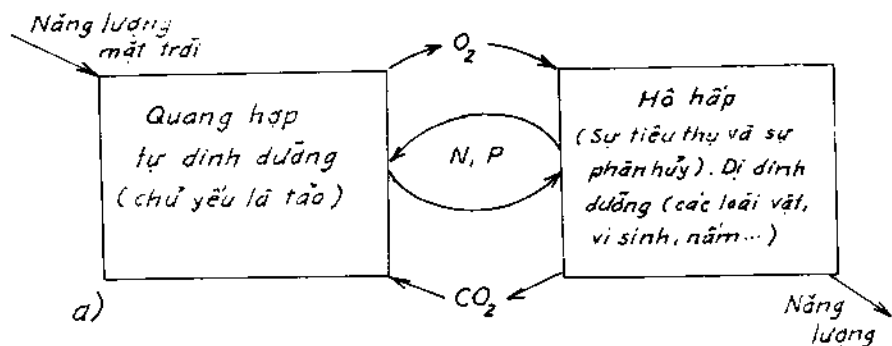
Nguyên sinh chất rong biển

Sau khi lựa chọn, có thể diễn tả nguyên sinh chất rong biển như sau:



Dòng năng lượng qua hệ được hoà hợp với các chu trình dinh dưỡng và các nguyên tố khác. Giống như mỗi hệ sinh thái, các hồ và những vùng phụ cận và đại dương bao gồm cả cộng đồng sinh vật (điểm sản xuất cơ sở, các mức dinh dưỡng khác nhau ở các điểm phân hủy và tiêu thụ) trong đó dòng năng lượng được phản ánh trong cấu trúc dinh dưỡng và trong các chu trình vật chất.

Trong quá trình quang hợp, nitơ (NO_3^- hoặc NH_4^+) và photphat được lấy cùng với cacbon (CO_2 hoặc HCO_3^-) theo tỷ lệ C: N: P $\approx$ 106:16:1. Hệ quả của sự hô hấp (sự oxi hoá) của những sinh vật sản sinh ra các hạt, sau khi lắng đọng, những nguyên tố này lại được giải phóng trở lại theo tỷ lệ gần đúng như vậy. Quá trình được hoà hợp có hệ số hô hấp $\frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \text{C}} \approx -1,3$ (hoặc $\frac{\Delta \text{O}_2}{\Delta \text{N}} \approx -9$) (xem hình 6.6).



Hình 6.6

6.6. ĐẠI DƯƠNG: HẰNG SỐ TƯƠNG ĐỐI CỦA THÀNH PHẦN VÀ CÁC CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Muối hòa tan trong nước biển (theo hằng số) rất đáng ngạc nhiên đối với những hợp phần chủ yếu (bảng 6.2) được hằng định đến mức Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} và Na^+ là những thành phần muối biển chủ yếu. Những tỷ số của một hợp phần trên thành phần khác là rất hằng định. Sự hằng định đó không thể mở rộng cho tất cả các hợp phần vết (xem bảng 6.1) và đặc biệt là không thể mở rộng cho các nguyên tố sinh giới hạn (biolimiting), chúng bị loại trừ khỏi nước biển bề mặt do các sinh vật. Đối với các nguyên tố không giới hạn sinh học, tỷ số một nguyên tố trên tổng số muối (ví dụ như độ clo) ở cả mẫu nước biển bề mặt và dưới sâu là không biến đổi.

Bảng 6.2. Thành phần chủ yếu nước biển

Hợp phần chủ yếu	Nước biển			Thời gian lưu trú trong đại dương $\log \tau$ (năm) ^d
	S = 35‰ (g.kg ⁻¹) ^a	(g.kg ⁻¹), độ clo ^b	(mol.kg ⁻¹), độ clo	
Na ⁺	10,77	0,556	0,0242	7,7
Mg ²⁺	1,29	0,068	0,0027	7,0
Ca ²⁺	0,4121	0,02125	0,000530	5,9
K ⁺	0,399	0,0206	0,000527	6,7
Sr ²⁺	0,0079	0,00041	0,0000047	6,6
Cl ⁻	19,354	0,9989	0,0282	7,9
SO ₄ ²⁻	2,712	0,1400	0,0146	6,9
HCO ₃ ^{- c}	0,1424	0,00735	0,00012	4,9
Br ⁻	0,0673	0,00348	0,000044	8
F	0,0013	0,000067	0,0000035	5,7
B	0,0045	0,000232	0,0000213	7,0
	$\Sigma = 35$	$\Sigma = 1,82$	$\Sigma = 0,058$	

a) Độ muối, S (‰) được định nghĩa là khối lượng tính bằng gam của chất vô cơ hòa tan trong 1 kg nước biển sau khi toàn bộ Br⁻, I⁻ được thay thế bằng lượng tương đương Cl⁻ và tất cả HCO₃⁻ và CO₃²⁻ được chuyển thành oxit. Trên 97% nước biển trên thế giới, độ muối S ở trong khoảng 33‰ ÷ 37‰. Tổng số gam của những hợp phần chủ yếu (muối biển) ký hiệu là g_T – trong 1 kg dung dịch có quan hệ với độ clo qua công thức g_T = 1,81578 Cl (‰).

Độ muối được định nghĩa là S‰ = 1,80655 (Cl ‰), như vậy là:

$$g_T = 1,00511 S‰$$

b) Độ clo, Cl ‰, được xác định bằng cách chuẩn độ nước biển với AgNO₃. Độ clo được định nghĩa là đương lượng clo của tổng nồng độ halogen tính bằng g.kg⁻¹ nước biển; và được định nghĩa là khối lượng tính bằng gam của Ag cần để kết tủa các halogen (Cl⁻ và Br⁻) trong 328,5233 g nước biển. Nó đủ để chứng minh rằng, thành phần tương đối của những hợp phần chủ yếu (lớn hơn 1 mg.kg⁻¹ nước biển) của nước biển gần như hằng định. Bằng cách đo một hợp phần của nước biển có thể định rõ được thành phần của những hợp phần khác. Hợp phần thường được lựa chọn là độ clo, Cl (‰).

c) Những kết quả dẫn ra đối với HCO₃⁻ là những giá trị thật hiện nay của độ kiềm cacbonat tuy nhiên được diễn tả là tất cả HCO₃⁻.

d) Thời gian lưu trú được tính bằng công thức $\tau = M/Q$, ở đây M là đối với một hợp phần đặc biệt, bằng nồng độ của nó trong nước biển nhân với khối lượng của đại dương và Q bằng nồng độ của một hợp phần trong nước sông trung bình nhân với lưu lượng hàng năm của nước sông chảy vào đại dương.

Tỷ lệ tương đối của các ion chủ yếu trong nước biển và trong trung bình của nước sông là hoàn toàn khác nhau. Sự làm giàu nước sông không tạo nên nước đại dương. Vì nước sông trung bình được làm giàu do bay hơi, sự biến đổi của các chất vô cơ sẽ dẫn đến kết tủa và tỷ số giữa các nguyên tố cũng sẽ biến đổi. Như thấy trong ví dụ 6.1 và hình 6.4b, thành phần của nước sông đã bay hơi giống như thành phần của nước muối đặc, không phải là nước biển, bị cacbonat hoá và bay hơi nhiều hơn so với thành phần của nước biển. Hơn nữa, các chất tan có mặt trong đại dương chỉ là một phần nhỏ các chất tan do sông chuyển vào đại dương sau thời kỳ địa chất. Rõ ràng là các ion đã bị loại trừ khỏi đại dương một cách nhanh chóng gần như chúng đã được sông cung cấp cho đại dương. Như vậy là các quá trình loại đã được sử dụng như biện pháp giám sát chủ yếu thành phần hoá học của nước biển.

Thực chất hai quan điểm về điều chỉnh thành phần của nước biển bổ sung cho nhau:

1. Điều chỉnh bằng các cân bằng hoá học giữa nước biển và trầm tích đại dương.
2. Điều chỉnh động học bằng tốc độ cung cấp các hợp phần riêng biệt và tương tác giữa các chu trình sinh học cũng như các chu trình hỗn hợp.

Hiển nhiên rằng, biển là hệ động mở với đầu vào và đầu ra về khối lượng và năng lượng luôn biến đổi, trên cơ sở đó trạng thái cân bằng được thiết lập. Như chúng ta đều biết, khái niệm về năng lượng tự do không hề mất tầm quan trọng trong các hệ động học. Trong khi nghiên cứu các cân bằng và động học trong các hệ đại dương cần nhắc lại rằng việc sử dụng các thang thời gian là rất cần thiết để đồng nhất những quá trình khác nhau.

6.7. SỰ HẰNG ĐỊNH VỀ THÀNH PHẦN: TRẠNG THÁI BỀN

Hoá học của những hệ đại dương và nước ngọt phụ thuộc nhiều vào động học của quá trình vật lý và hoá học khác nhau và vào những phản ứng hoá sinh hơn là vào những điều kiện cân bằng. Mô hình đơn giản nhất mô tả những hệ mở vào môi trường là mô hình trạng thái bền thời gian không đổi. Vì biển được giữ hằng định trong một thời kỳ địa chất gần đây, điều đó có thể là cơ sở tốt cho sự giải thích thuật ngữ mô hình trạng thái bền của đại dương.

Đầu vào được cân bằng bằng đầu ra trong hệ trạng thái bền.

Nồng độ của một nguyên tố trong nước biển được giữ hằng định nếu nó được thêm vào biển với cùng một tốc độ bị khử khỏi nước biển do trầm tích. Đầu vào đại dương bao gồm chủ yếu:

1. Các chất tan, các chất ở dạng hạt được mang vào nhờ dòng chảy.
2. Suối nóng chảy từ núi lửa, chất liệu bazan được sinh ra trực tiếp.
3. Nguồn vào từ khí quyển.

Thường có thể bỏ qua hai quá trình sau trong cân bằng khối lượng. Đầu ra chủ yếu là trầm tích; những nguyên nhân ngẫu nhiên và sự phát xạ (phát tán) vào khí quyển cần bàn luận. Cần chú ý rằng, hệ chúng ta đang xét là một mô hình đơn giản của biển, điều đó có nghĩa là đại dương có thể tích hằng định, nhiệt độ, áp suất hằng định và thành phần đồng nhất.

Khái niệm về thời gian lưu trú (hoặc thời gian đã trải qua) của một nguyên tố trong biển τ , được định nghĩa như sau:

$$\tau = \frac{\text{Lượng ở trong biển}}{\text{Lượng được cung cấp trên một đơn vị thời gian hoặc lượng bị khử bỏ trong một đơn vị thời gian}} \quad (4)$$

hoặc ký hiệu ngắn gọn:

$$\tau = \frac{M}{\Sigma \tau_i} \text{ (thời gian)} \quad (5)$$

ở đây, lượng M có thể dùng cùng đơn vị (nghĩa là mol) như đầu vào hoặc lưu lượng khử. τ_i cũng tính bằng cùng đơn vị trên đơn vị thời gian (nghĩa là mol.năm^{-1}).

Mỗi đầu vào hoặc lưu lượng khử tương ứng với một thời gian lưu trú trung bình riêng phần τ , được xác định với mối quan hệ với quá trình riêng phần:

$$\tau = \frac{M}{\tau_i} \text{ (thời gian)} \quad (6)$$

Khi đó thời gian lưu trú trung bình được tính theo:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n} \quad (7)$$

Phương trình (7) cho thấy lưu lượng càng mạnh (thời gian lưu trú riêng phần càng nhỏ) tạo ra sự đóng góp của dòng càng yếu đến mức không đáng kể.

Vì τ_{in} và τ_{out} là tượng trưng cho tốc độ đầu vào và tốc độ khử tương ứng của một nguyên tố trong biển, nên:

$$\frac{dM}{dt} = \tau_{in} - \tau_{out} \quad (8)$$

Nếu với giả thiết gần đúng đầu tiên rằng tốc độ khử tỷ lệ với tổng lượng của nguyên tố trong biển, nghĩa là $\tau_{out} = k.M$, ở đây k là hằng số tốc độ và lúc đó ở trạng thái bền, phương trình (8) trở thành:

$$0 = \tau_{in} - k.M$$

hoặc $k^{-1} = M. \tau_{in}^{-1} = \tau \quad (9)$

Số nghịch đảo của thời gian lưu trú bằng hằng số tốc độ khử một nguyên tố trong biển.

Tốc độ trầm tích được điều chỉnh chủ yếu bởi tốc độ ở đó một nguyên tố được chuyển (bị lấy đi bởi các sinh vật, bị kết tủa, đồng kết tủa, trao đổi ion) vào dạng không tan, lắng xuống.

Khi so sánh thành phần ion chủ yếu của nước sông với thành phần ion chủ yếu của nước biển cần lưu ý rằng, nước biển không phải là nước sông bay hơi một cách đơn giản.

Bảng 6.3. Thành phần ion chủ yếu của nước sông và nước biển trung bình

Ion	Trung bình của nước sông (mM)	Trung bình của nước biển (mM)
HCO_3^-	0,86	2,38
SO_4^{2-}	0,069	28,2
Cl^-	0,16	545,0
Ca^{2+}	0,33	10,2
Mg^{2+}	0,15	53,2
Na^+	0,23	468,0
K^+	0,03	10,2

Đối với hầu hết các nguyên tố, thời gian lưu trú được tính trên cơ sở xác định đầu vào từ đất hoặc từ các tính toán thời gian trầm tích. Các kết quả thu được từ hai phương pháp đó gần nhau đến ngạc nhiên. Các nguyên tố quá bão hoà cao (ví dụ như Al, Fe) có thời gian lưu trú ngắn, thời gian đó nhỏ hơn so với thời gian cần thiết cho sự trộn lẫn của đại dương. Mặt khác, các nguyên tố có khả năng phản ứng thấp như Na và Li có thời gian lưu trú rất dài.

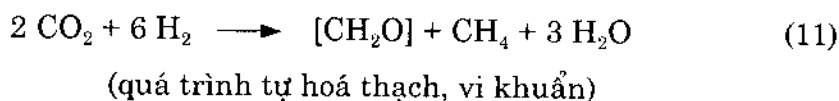
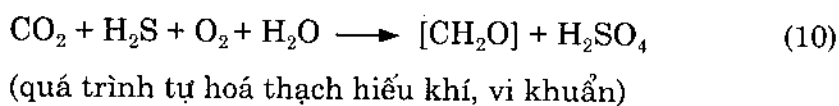
6.8. MIỆNG NÚI LỬA THỦY NHIỆT

Vào những năm 70 của thế kỷ trước, sau khi mở rộng sự thám hiểm dọc theo khe nứt Galapagos, những miệng núi lửa thủy nhiệt dưới biển sâu đã được phát hiện. Trong 7 năm sau những vùng miệng núi lửa thủy nhiệt đã được định vị dọc theo phía tây Thái Bình Dương. Chúng chia thành hai nhóm lớn:

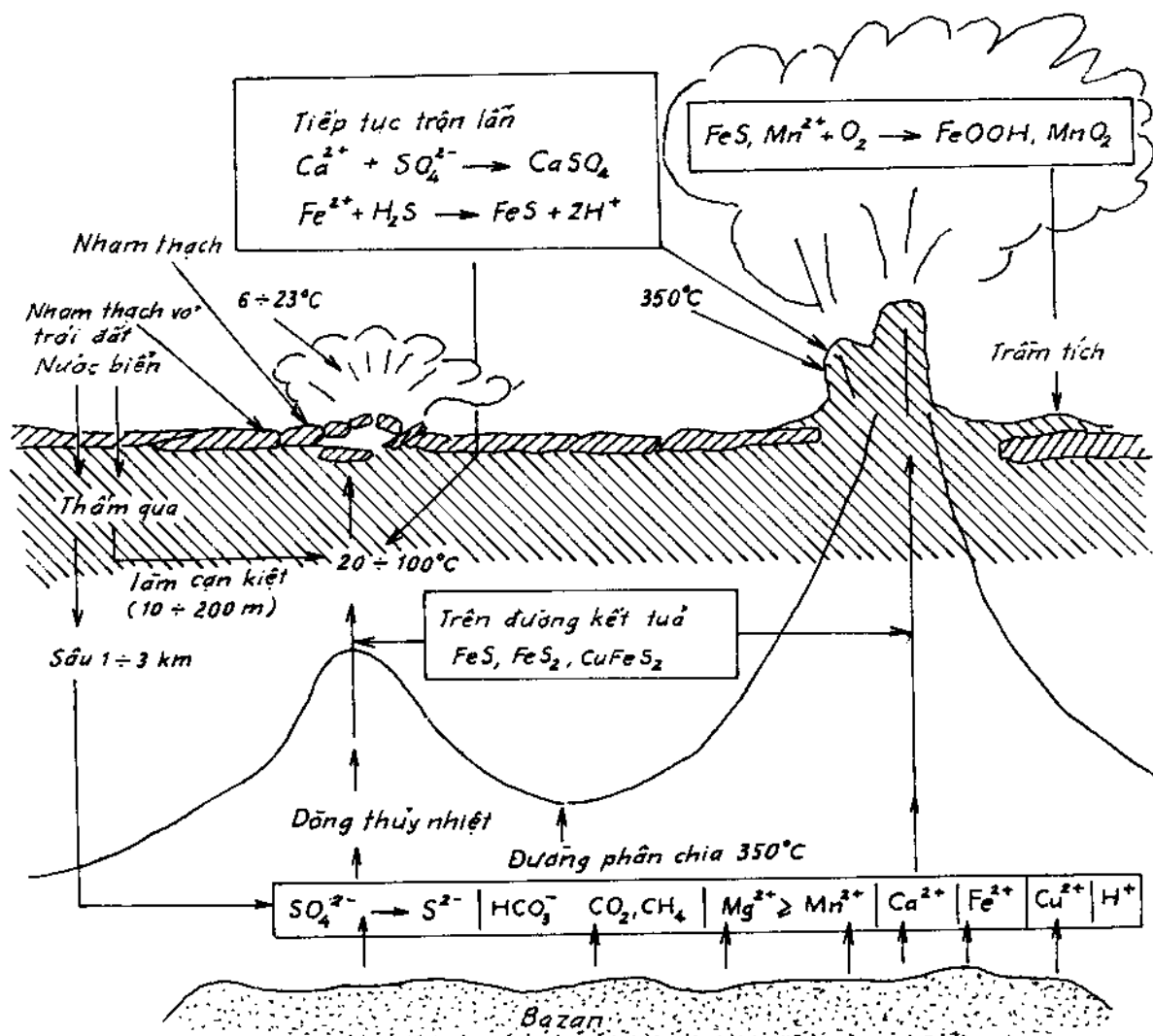
- Vùng miệng núi lửa ấm với nhiệt độ $5 \div 23^{\circ}\text{C}$ và chảy với tốc độ $0,5 \div 2 \text{ m.s}^{-1}$.
- Vùng miệng núi lửa nóng với nhiệt độ $270 \div 380^{\circ}\text{C}$ và chảy với tốc độ $1 \div 2 \text{ m.s}^{-1}$.

Vùng miệng núi lửa nóng bao gồm các miệng núi lửa có nhiệt ấm và trung bình ($\leq 300^{\circ}\text{C}$) (“khói trắng”) cũng như các miệng núi lửa nhiệt độ cao ($350 \pm 2^{\circ}\text{C}$) (“khói đen”). Sử dụng vi sinh hiệu quả cao nhờ năng lượng địa nhiệt đã xuất hiện tại các vị trí này, số động vật rất phong phú đã tập hợp thành bầy xung quanh những miệng núi lửa này nhưng trong thực tế lại không có nguồn dinh dưỡng do quang hợp trực tiếp.

Hình 6.7 tóm tắt những quá trình vô cơ xuất hiện tại những vị trí miệng núi lửa ấm và nóng. Jannasch và Mottl 1985 đã nêu ra trong quá trình những chu trình nước biển đi qua vỏ trái đất dọc theo hệ gợn sóng giữa đại dương, năng lượng địa nhiệt được chuyển thành hoá năng ở dạng các hợp chất vô cơ bị khử. Những hợp chất này xuất phát từ phản ứng của nước đại dương với các loại đá của vỏ trái đất ở nhiệt độ cao và được bốc ra từ các miệng núi lửa ấm ($\leq 25^{\circ}\text{C}$) và nóng ($\sim 350^{\circ}\text{C}$) dưới đại dương, ở các độ sâu $2000 \div 3000 \text{ m}$. Những vi khuẩn dinh dưỡng hoá thạch dùng các hợp chất hoá học đã bị khử này như là nguồn năng lượng để khử cacbon đioxit (sự đồng hoá hoặc tiêu hóa) thành cacbon hữu cơ:



Những vi khuẩn này tạo nên cơ sở chuỗi dinh dưỡng cho một số (phong phú) những động vật không xương sống đặc biệt thích hợp nhất định phát triển ở những vùng kề cận miệng núi lửa. Những cộng đồng sinh vật dưới biển sâu mặc dù được định xứ rất hẹp nhưng rất phong phú như thế được bảo vệ chủ yếu nhờ năng lượng của trái đất hơn là năng lượng của mặt trời. Những hợp chất lưu huỳnh bị khử xuất hiện đại diện cho những chất cho chủ yếu đối với sự chuyển hoá vi khuẩn, nhưng những vi khuẩn oxi hoá metan, hidro, sắt và mangan cũng được phát hiện.



Hình 6.7. Sơ đồ hệ thống chỉ rõ các quá trình hoá học vô cơ xuất hiện ở các vị trí miệng núi lửa nước ấm và nóng. Nước biển lưu thông ở sâu được làm nóng đến $350 - 400^\circ\text{C}$ và phản ứng với vỏ bazan của trái đất làm cho các hợp chất khác nhau đi vào dung dịch. Nước nóng được nâng lên, đạt tới sản biển trực tiếp ở một số điểm và trộn lẫn đầu tiên với lạnh và phun nước biển xuống dưới vào những chỗ khác. Sắt, đồng, kẽm, sunfua được trộn lẫn và kết tủa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Vernon L., Snoeyink, David Jenkins*, 1980
Water Chemistry. New York
2. *Wilkin R. G.*, 1971
The Study of Kinetics and Mechanisms of Reaction of Transition Metal Complexes. New York
3. *Blandemer M. J.*, 1992
Chemical Equilibria in Solution.
Ellis Horward, New York
4. *Sarmiento J. L.*, 1993
Chemical Carbon Cycle
5. *Helz G. R., Zepp R. G. and Crosby D. G. (Eds)*, 1994
Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis, Boca Raton FL.
6. *Werner Stumm, James J. Morgan*, 1996
Aquatic chemistry. John Wiley & Sons Inc. New York.

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
<i>Chương 1. MỞ ĐẦU</i>	5
1.1. Lĩnh vực của hoá nước	5
1.2. Dung môi nước	11
1.3. Các hợp chất chất tan	13
<i>Chương 2. CACBON ĐIOXIT HOÀ TAN</i>	17
2.1. Mở đầu	17
2.2. Cân bằng cacbonat hoà tan (hệ đóng)	19
2.3. Hệ cacbonat trong nước mở đối với không khí	24
<i>Chương 3. KIM LOẠI VẾT: CHU TRÌNH, SỰ ĐIỀU CHỈNH VÀ VAI TRÒ SINH HỌC</i>	27
3.1. Chu trình kim loại toàn cầu	27
3.2. Phương pháp phân tích dẫn tới sự hình thành chuyên ngành hoá học hẹp	29
3.3. Phân loại ion kim loại và hoá học vô cơ của sự sống	31
3.4. Các hợp chất cơ kim và cơ á kim	34
3.5. Hoạt tính sinh học và độc tính	37
3.6. Ion kim loại là các chất dinh dưỡng vi lượng	43
3.7. Tương tác giữa kim loại vết và thực vật phù du ở mức phân tử	45
3.8. Giả thuyết về sắt	49
3.9. Điều chỉnh các nguyên tố vết bằng mặt phân cách rắn-nước trong bề mặt nước	51
3.10. Điều chỉnh kim loại nặng hoà tan trong sông, hồ và đại dương	54
3.11. Tiêu chuẩn chất lượng nước ngọt	66
<i>Chương 4. NHỮNG QUÁ TRÌNH QUANG HOÁ</i>	71
4.1. Mở đầu	71
4.2. Sự hấp thụ ánh sáng	74
4.3. Những chất phản quang hoá	80
4.4. Những phản ứng oxi hoá khử quang hoá: Quang phân của những kim loại chuyển tiếp	88

4.5	Các phản ứng quang hoá trong nước khí quyển: Vai trò của các hợp chất sắt hoà tan. Tầm quan trọng của nước trong khí quyển	89
4.6.	Quang hoá dị thể	93
4.7.	Khoáng chất bán dẫn	99
<i>Chương 5.</i>	<i>TƯƠNG TÁC HẠT – HẠT: CHẤT KEO, ĐÔNG TỤ VÀ LỌC</i>	<i>105</i>
5.1.	Chất keo	105
5.2.	Sự phân bố kích thước hạt	112
<i>Chương 6.</i>	<i>ĐIỀU CHỈNH THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA NƯỚC TỰ NHIÊN</i>	<i>117</i>
6.1.	Mở đầu	117
6.2	Sự xói mòn và cân bằng proton	119
6.3.	Sự bay hơi đẳng nhiệt	124
6.4.	Hiện tượng đệm	129
6.5.	Tương tác giữa các sinh vật và môi trường vô sinh: Phép tính hợp thức Redfield	131
6.6	Đại dương: Hằng số tương đối của thành phần và các cân bằng hoá học	132
6.7.	Sự hằng định về các thành phần: Trạng thái bền	134
6.8.	Miệng núi lửa thủy nhiệt	137
	TÀI LIỆU THAM KHẢO	139

HOÁ HỌC NƯỚC

**Tác giả: LÂM NGỌC THỤ
TRẦN THỊ HỒNG**

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Biên tập :

Sửa bài:

Vẽ bìa:

**PGS.TS. TÔ ĐĂNG HẢI
ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
PHẠM VĂN
HƯƠNG LAN**

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HUNG ĐẠO – HÀ NỘI

In 800 cuốn khổ 19 x 27, tại Xưởng in Nhà xuất bản Văn hoá Dân tộc

Quyết định xuất bản số 136–2006/CXB105–06/KHKT– 5/7/2006

In xong và nộp lưu chiểu quý IV/2006.

206322



Giá: 28.000đ