

*Bài báo khoa học*

## **Ảnh hưởng của một số yếu tố môi trường đến khả năng cố định đồng thời Pb, Cd và Cr trong đất ô nhiễm bằng vật liệu Mg/Al LDH-zeolite**

**Nguyễn Thị Bích Hạnh<sup>1,3</sup>, Văn Hữu Tập<sup>2\*</sup>, Đặng Văn Minh<sup>3</sup>, Tạ Minh Phương<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Khoa Tài nguyên và Môi trường, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên; hanhntb@tnus.edu.vn

<sup>2</sup> Trung tâm Phát triển Công nghệ mới, Đại học Thái Nguyên; vanhuutap@tnu.edu.vn

<sup>3</sup> Khoa Môi trường, Trường Đại học Nông lâm, Đại học Thái Nguyên; hanhntb@tnus.edu.vn; minhhdv@tnu.edu.vn

<sup>4</sup> Trường Đại học Thủy Lợi; taminhphuong@tlu.edu.vn

\*Tác giả liên hệ: vanhuutap@tnu.edu.vn; Tel.: +84–983465086

Ban Biên tập nhận bài: 10/2/2024; Ngày phản biện xong: 15/3/2024; Ngày đăng bài: 25/6/2024

**Tóm tắt:** là một phương pháp thường được sử dụng để giảm thiểu ô nhiễm kim loại nặng (KLN) trong đất. Với những ưu điểm như chi phí thấp, hiệu quả cao và đơn giản nên phương pháp này ngày càng phổ biến. Hiện nay, có rất nhiều vật liệu hấp phụ mới, zeolite biến tính là một trong số đó, với những tính chất và đặc điểm vượt trội của vật liệu biến tính so với vật liệu gốc. Nghiên cứu này được thực hiện năm 2023-2024 nhằm khảo sát một số yếu tố môi trường, bao gồm pH đất, độ ẩm đất và thời gian ủ đất với vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite (vật liệu được biến tính từ zeolite tự nhiên) đến khả năng cố định đồng thời Pb, Cd và Cr trong đất ô nhiễm. Nghiên cứu thiết lập phương pháp thí nghiệm sử dụng đất được gây ô nhiễm nhân tạo. Các giá trị pH được khảo sát từ 5-9, độ ẩm đất 30, 50 và 70%, thời gian ủ 15, 30 và 45 ngày. Qua nghiên cứu đã chỉ ra rằng khả năng hấp phụ của Mg/Al LDH-zeolite đạt được là  $Cr > Pb > Cd$  ở tất cả các thí nghiệm. Ở pH = 5, Cr được cố định tốt nhất, ở pH = 7 cả Pb và Cd được cố định phù hợp so với các mức pH khác. Độ ẩm đất với thời gian ủ tối ưu lần lượt là 70% và 30 ngày. Kết quả nghiên cứu này đã làm rõ tác động của pH đất, độ ẩm đất và thời gian ủ lên năng lực hấp phụ Pb, Cd và Cr bởi Mg/Al LDH-zeolite.

**Từ khóa:** Cố định, Pb, Cd, Cr, Mg/Al LDH-zeolite.

### **1. Giới thiệu**

Ô nhiễm KLN trong đất là một vấn đề môi trường nghiêm trọng và ngày càng được công chúng quan tâm do các mối lo ngại đến sự an toàn của các loại nông sản [1–3]. Các KLN phổ biến có độc tính cao bao gồm chì (Pb), cadmium (Cd), thủy ngân (Hg), asen (As), crom (Cr) và niken (Ni), trong đó 5 loại bao gồm: asen (As), cadmium (Cd), crom (Cr)(VI), thủy ngân (Hg) và chì (Pb) là những chất độc không vượt ngưỡng và có thể gây độc ở nồng độ rất thấp. Những KLN này được gọi là KLN có vấn đề nhất và là KLN độc hại [4].

Để giải quyết vấn đề ô nhiễm KLN trong đất, nhiều biện pháp đã được triển khai, bao gồm hấp phụ, phương pháp rửa trôi và ứng dụng sinh học, ... [5]. Trong số đó, biện pháp hấp phụ nổi bật với việc sử dụng các chất phụ gia hữu cơ và vô cơ nhằm giảm thiểu độ di động và độc tính của KLN trong đất. Mục tiêu chính của hấp phụ là chuyển hóa KLN từ dạng di động sang dạng ổn định hơn từ góc độ địa hóa, thông qua các quá trình như hấp phụ, kết tủa và tạo phức [6]. Phương pháp hấp phụ, dựa trên nguyên lý cố định các ion KLN bởi các

khoáng vật sét, được ưa chuộng do tính đơn giản, hiệu quả và tiết kiệm chi phí. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ KLN bao gồm chất keo vô cơ như khoáng sét, oxit và hydroxit của kim loại [7], cacbonat và photphat của kim loại [8]. Bằng cách sử dụng vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite, được tạo ra từ việc biến tính khoáng zeolite tự nhiên, nghiên cứu này nhấn mạnh vào ưu điểm của phương pháp hấp phụ: thuận lợi, chi phí thấp và hiệu quả. Mg/Al LDH-zeolite được chọn lựa do sở hữu nhiều đặc tính nổi trội như diện tích bề mặt lớn, cấu trúc, sự hiện diện của nhiều nhóm chức hoạt tính đều đóng góp vào hiệu quả hấp phụ vượt trội và ứng dụng đa dạng của vật liệu. Các ứng dụng phổ biến như làm vật liệu lưu trữ nhiệt và chất hấp phụ; các nguyên tố trao đổi ion; chất sàng lọc phân tử; và các chất xúc tác trong các phản ứng hóa học khác nhau [9–12].

Trong nỗ lực giải quyết vấn đề ô nhiễm KLN bằng việc áp dụng vật liệu hấp phụ vào đất, việc nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện môi trường như pH, độ ẩm và thời gian tiếp xúc giữa đất và vật liệu hấp phụ lên quá trình loại bỏ KLN trở nên quan trọng. Dựa trên sự hiểu biết này, công trình này tập trung vào việc xác định ảnh hưởng cụ thể của những yếu tố môi trường trên đến khả năng loại bỏ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  và  $CrO_4^{2-}$  bằng cách sử dụng Mg/Al LDH-zeolite thông qua thí nghiệm. Việc chọn lựa các kim loại Pb, Cd và Cr để nghiên cứu dựa trên nguy cơ độc hại của chúng ở các mức độ nồng độ thấp, với  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  là các ion dương và  $CrO_4^{2-}$  là ion âm, nhằm mục tiêu khám phá khả năng vật liệu hấp phụ có thể tương tác với cả hai loại ion này. Đây là phương pháp tiếp cận có giá trị trong việc mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu hấp phụ trong cải tạo đất bị nhiễm KLN, đồng thời mở đường cho những nghiên cứu tiếp theo trong hướng này.

## 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Chuẩn bị đất và vật liệu hấp phụ

Đất sạch được thu ở độ sâu 0-50 cm từ đất đồi tại Trại thực nghiệm Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Thái Nguyên. Điểm thu mẫu nằm ở vùng đất tự nhiên không canh tác nông nghiệp. Đất thu thập được phơi khô trong không khí trong một tuần sau đó giã nhỏ và rây qua rây với kích thước nhỏ hơn 2 mm. Đất sau khi xử lý được cho vào túi zip bảo quản để thực hiện thí nghiệm.

Chuẩn bị vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite: Mặc dù tồn tại nhiều kỹ thuật để điều chỉnh cấu trúc của zeolite, công trình này đã quyết định áp dụng phương pháp tổng hợp đồng kết tủa nhằm biến tính zeolite tự nhiên, một kỹ thuật đã được [13] cũng như nghiên cứu [5] áp dụng thành công trong việc tạo ra vật liệu Mg/Al LDH-zeolite. Kỹ thuật này, thông qua việc tổng hợp Mg/Al LDH trong sự hiện diện của zeolite, đã được chứng minh là tăng cường đáng kể khả năng hấp phụ của vật liệu Mg/Al LDH-zeolite, điều này được xác nhận qua các kết quả từ phân tích XRD, SEM, BET, EDX, và FTIR. Để tối ưu hóa quy trình tổng hợp, sẽ tiến hành đánh giá ảnh hưởng của các biến số quan trọng như tỷ lệ các chất phản ứng, tốc độ khuấy, thời gian phản ứng và nhiệt độ đối với quá trình biến tính. Quy trình thí nghiệm cụ thể được thực hiện như sau: Lấy 100 ml dung dịch chứa 0,01 mol  $Al(NO_3)_3$  và 0,02 mol  $Mg(NO_3)_2$  (tạo thành dung dịch Mg/Al LDH), được kết hợp trong một bình thủy tinh 400 ml và sau đó thêm zeolite theo tỷ lệ phần trăm khối lượng là 30% Mg/Al LDH đến 70% zeolite. Tiếp theo, dung dịch NaOH 1M và  $Na_2CO_3$  0,5M được từ từ thêm vào cho đến khi pH của hỗn hợp đạt 11.0. Hỗn hợp sau đó được đặt trên bếp khuấy từ, duy trì ở nhiệt độ 80°C trong khoảng thời gian 4 giờ. Chất rắn sau cùng được tách ra từ dung dịch thông qua quá trình ly tâm, rửa sạch năm lần với nước cất và sấy khô ở nhiệt độ 100°C trong vòng 24 giờ để thu được sản phẩm Mg/Al LDH-zeolite cuối cùng.

### 2.2. Bố trí thí nghiệm

Đất sạch được gây ô nhiễm nhân tạo có nồng độ tổng số 50 mg/kg của các KLN Pb, Cd và Cr ở dạng trao đổi được chuẩn bị bằng cách trộn một thể tích dung dịch xác định ( $Pb(NO_3)_2$ ,

Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) với đất để đạt nồng độ trên. Đất sạch đã chứa các kim loại nặng Pb, Cd và Cr trao đổi được gọi là đất ô nhiễm nhân tạo.

- Thí nghiệm 1 được thiết kế nhằm đánh giá tác động của pH đất đối với quá trình hấp phụ các cation (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) và anion (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Trong quy trình này, mẫu đất ban đầu được ô nhiễm bằng cách thêm vào các ion với nồng độ 50 mg/kg. Sử dụng dung dịch Ca(OH)<sub>2</sub>, pH của đất được điều chỉnh đến các giá trị cụ thể là 5, 6, 7, 8, và 9. Tiếp theo, một lượng vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite chiếm 3% khối lượng đất (w/w) được trộn đều và mẫu đất được ủ trong khoảng thời gian 30 ngày với độ ẩm được kiểm soát ở mức 70%. Kết thúc thời gian ủ, mẫu đất được phân tích để xác định lượng cation và anion còn lại sau quá trình hấp phụ. Chi tiết của phương pháp thí nghiệm này được trình bày trong Bảng 1.

**Bảng 1.** Mô tả các công thức thí nghiệm ảnh hưởng của pH đất.

| TT | Mẫu              | Đất (g) | Tỷ lệ Mg/Al LDH-zeolite (g) | Hàm lượng Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> và CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg) |
|----|------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | CT0              | 50      | 0                           | 0                                                                                       |
| 2  | CT1              | 50      | 0                           | 50                                                                                      |
| 3  | pH 5, 6, 7, 8, 9 | 50      | 1,5                         | 50                                                                                      |

- Thí nghiệm 2 tập trung vào việc khám phá ảnh hưởng của độ ẩm đất lên quá trình hấp phụ cation (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) và anion (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Mỗi mẫu đất, đã bị ô nhiễm bởi các ion với nồng độ là 50 mg/kg, được bổ sung một lượng tối ưu của vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite, được xác định từ kết quả của Thí nghiệm 1. Đồng thời, pH đất tối ưu cũng được áp dụng dựa trên kết luận từ Thí nghiệm 1. Mẫu đất sau đó được ủ trong khoảng thời gian là 30 ngày ở các mức độ ẩm khác nhau: 30%, 50%, và 70% để xem xét sự biến đổi trong hiệu suất hấp phụ của các ion KLN dưới các điều kiện độ ẩm khác nhau. Chi tiết và kết quả của quy trình thí nghiệm được thể hiện rõ ràng trong Bảng 2.

**Bảng 2.** Mô tả công thức thí nghiệm ảnh hưởng của độ ẩm đất.

| TT | Mẫu            | Đất (g) | Tỷ lệ Mg/Al LDH-zeolite (g) | Hàm lượng Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> và CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg) |
|----|----------------|---------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | CT0            | 50      | 0                           | 0                                                                                       |
| 2  | CT1            | 50      | 0                           | 50                                                                                      |
| 3  | ĐA 30, 50, 70% | 50      | 1,5                         | 50                                                                                      |

- Thí nghiệm 3 được thiết kế để đánh giá tác động của thời gian ủ lên khả năng hấp phụ cation (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) và anion (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) trong đất. Mỗi mẫu đất, đã bị gây ô nhiễm với nồng độ các KLN là 50 mg/kg, được bổ sung một lượng cố định vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite chiếm 3% trọng lượng đất (w/w). Dựa trên kết quả thu được từ Thí nghiệm 1, pH đất được điều chỉnh tới mức tối ưu và từ Thí nghiệm 2, mức độ ẩm tối ưu cũng được áp dụng. Mẫu đất sau đó được ủ trong các khoảng thời gian khác nhau: 15, 30, và 45 ngày để xem xét ảnh hưởng của thời gian ủ đối với hiệu quả hấp phụ của vật liệu. Thông tin chi tiết về cách thực hiện và kết quả của thí nghiệm được trình bày cụ thể trong Bảng 3.

**Bảng 3.** Mô tả công thức thí nghiệm ảnh hưởng của thời gian ủ.

| TT | Mẫu                | Đất (g) | Tỷ lệ Mg/Al LDH-zeolite (g) | Hàm lượng Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> và CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg) |
|----|--------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | CT0                | 50      | 0                           | 0                                                                                       |
| 2  | CT1                | 50      | 0                           | 50                                                                                      |
| 3  | TG 15, 30, 45 ngày | 50      | 1,5                         | 50                                                                                      |

### 2.3. Phương pháp phân tích

Đất được kiểm tra về mức độ ô nhiễm của các cation ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) và anion ( $CrO_4^{2-}$ ), cùng với việc phân tích thành phần cơ giới, độ pH, độ dẫn điện (EC) và carbon hữu cơ (OC). Để xác định độ pH và EC, phương pháp đo R. Bian và cộng sự phát triển vào các năm 2013 và 2014 [14,15] được áp dụng. Carbon hữu cơ trong đất được định lượng thông qua phương pháp Walkley-Black, trong đó carbon hữu cơ bị ôxi hóa bởi dung dịch  $K_2CrO_4$  và  $H_2SO_4$ , sau đó dùng  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  để chuẩn độ lượng dicromat dư. Phân loại kết cấu đất được thực hiện dựa trên phương pháp pipet nhằm xác định tỷ lệ của cát, sét và limon [16]. Tổng hàm lượng của Cd, Pb, và Cr trong đất và vật liệu hấp phụ được xác định sau khi tiến hành quá trình phân hủy mẫu bằng  $HNO_3$  và  $HCl$  với tỷ lệ 1:3. Huyền phù sau khi đã lọc sẽ được phân tích để đo lường lượng kim loại bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (Hitachi Model Z 2000, Nhật Bản) [17]. Phân tích năm dạng của KLN trong đất được thực hiện theo quy trình chiết xuất tuần tự do [18] đề xuất và đã được chỉnh sửa bởi [19]. Dựa vào nghiên cứu, KLN trong đất tồn tại dưới 5 dạng chính: KLN dễ trao đổi (F1), KLN kết hợp với cacbonat (F2), KLN gắn với oxit của sắt và mangan (F3), KLN tạo phức với hợp chất hữu cơ (F4), và các dạng KLN khác (F5).

Quy trình chiết như sau: Hai gam mẫu đất được đặt vào ống ly tâm bằng polycarbonate, thực hiện quá trình chiết xuất theo từng giai đoạn như sau:

- + F1: Chiết với dung dịch  $NH_4OAc$  1M, pH 7, 20 mL, 2 giờ ở điều kiện nhiệt độ phòng.
- + F2: Sử dụng cặn thu được từ F1, chiết tiếp với dung dịch  $NH_4OAc$  1M, pH 5, 20 mL, 2 giờ ở nhiệt độ phòng.
- + F3: Chiết cặn từ F2 bằng dung dịch  $NH_2OH \cdot HCl$  0.04M trong  $HOAc$  25%, 20 mL, 6 giờ, sử dụng bể nước nóng ở  $60^\circ C$ .
- + F4: Chiết cặn từ F3 bằng dung dịch  $H_2O_2$  30%, pH 2, 15 mL, 5,5 giờ ở  $80^\circ C$  trong bể nước nóng.
- + F5: Sau khi làm nguội cặn từ F4, thêm vào 5 mL  $NH_4OAc$  3.2M trong  $HNO_3$  20%, lắc 0.5 giờ và sau đó pha loãng tới 20 mL bằng nước cất.

Dịch chiết chứa Pb, Cd và Cr từ mỗi giai đoạn được lọc và phân tích bằng máy ICP-MS (Model ULTIMA EXPERT, Horiba, Nhật Bản). Tổng nồng độ Cr, Pb, và Cd trong đất mẫu tươi được xác định thông qua phương pháp phân hủy bằng hỗn hợp  $HNO_3$  đậm đặc và  $HCl$  theo tỷ lệ 1:3, sau đó phân tích bằng ICP-MS.

Hình thái học của vật liệu Mg/Al LDH-zeolite được nghiên cứu sử dụng máy quang phổ tia X phân tán năng lượng, kết hợp với hệ thống phân tích EDX và kỹ thuật quét điện tử SEM (HITACHI S-4800). Để đánh giá diện tích bề mặt và cấu trúc xốp của mẫu, phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) được áp dụng, với việc sử dụng thiết bị phân tích diện tích bề mặt cụ thể SSA-4300 của hãng Builder.

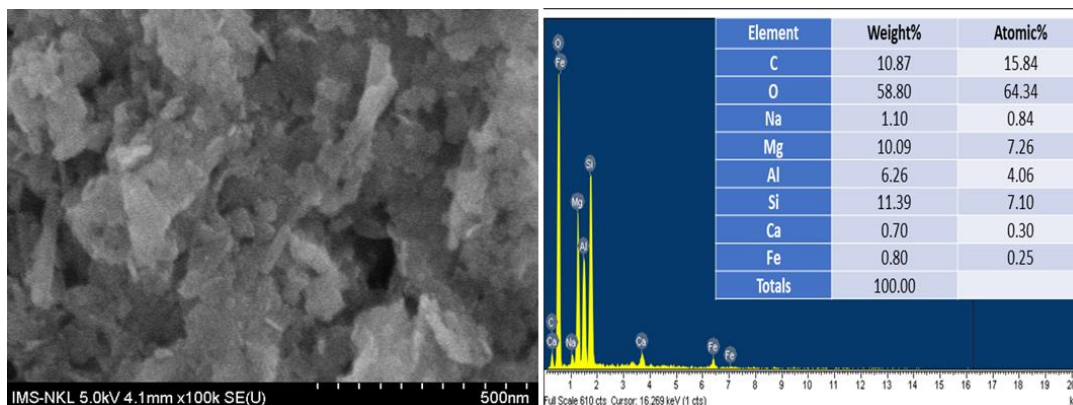
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc điểm của đất nghiên cứu và những điều chỉnh

- Đặc điểm của đất ban đầu: Đặc điểm của đất thí nghiệm như sau: tỷ lệ cát, limon và sét trong đất thí nghiệm lần lượt là 55,16 %; 23,82 % và 21,02 %. Đất này có hàm lượng OC 2,03 % và EC thấp ( $27,2 \mu S/cm$ ). Độ pH của đất = 4,93, phù hợp để canh tác nông nghiệp. Hàm lượng tổng Pb, Cd và Cr trong đất rất thấp, tương ứng là 1,92; 0,5 và 0,42 mg/kg (đất khô). Các dạng di động của các KLN trên cũng có hàm lượng rất thấp (Pb, Cd và Cr trao đổi tương ứng là 0,21; 0,08 và 0,30 mg/kg). Thông tin về đất này cho thấy đất tương đối sạch, hàm lượng các ion KLN Pb, Cd và Cr ở hàm lượng thấp.

- Đặc điểm của vật liệu Mg/Al LDH-zeolite: Kết quả phân tích diện tích bề mặt của vật liệu (BET) chỉ ra rằng Mg/Al LDH-zeolite có diện tích bề mặt lên đến  $252,66 m^2/g$  (cao hơn đáng kể so với vật liệu zeolite), do vậy vật liệu Mg/Al LDH-zeolite có khả năng hấp phụ tốt các chất ô nhiễm trong đất. Vật liệu Mg/Al LDH-zeolite được nghiên cứu cho thấy có thể

tích lỗ rỗng đáng kể, đạt  $209.5011 \text{ cm}^3/\text{g}$ , điều này làm tăng khả năng tương tác và hấp phụ của vật liệu với các chất ô nhiễm nhờ vào sự hiện diện của không gian rỗng rộng rãi. Tỷ lệ Al trong Mg/Al LDH-zeolite đạt 6,22%, bên cạnh đó còn ghi nhận sự có mặt của Mg với tỷ lệ là 10,09% và Na chiếm 1,10%. Phân tích EDX cung cấp cái nhìn toàn diện về thành phần hóa học của vật liệu, nổi bật với C (10,87%), O (58,80%), Na (1,1%), Mg (10,09%), Al (6,26%), Si (11,39%), Ca (0,7%), và Fe (0,8%), cùng với sự xuất hiện của các hợp chất như  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , và  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sự phong phú về thành phần hóa học và cấu trúc xốp của Mg/Al LDH-zeolite là yếu tố quan trọng tạo nên tính chất vật lý và hóa học ưu việt của vật liệu này. Các nhóm chức trên bề mặt vật liệu mang điện tích âm, điều này giúp tăng cường khả năng hấp phụ KLN lên bề mặt, qua đó hứa hẹn là giải pháp hiệu quả cho việc loại bỏ và xử lý ô nhiễm KLN trong môi trường.



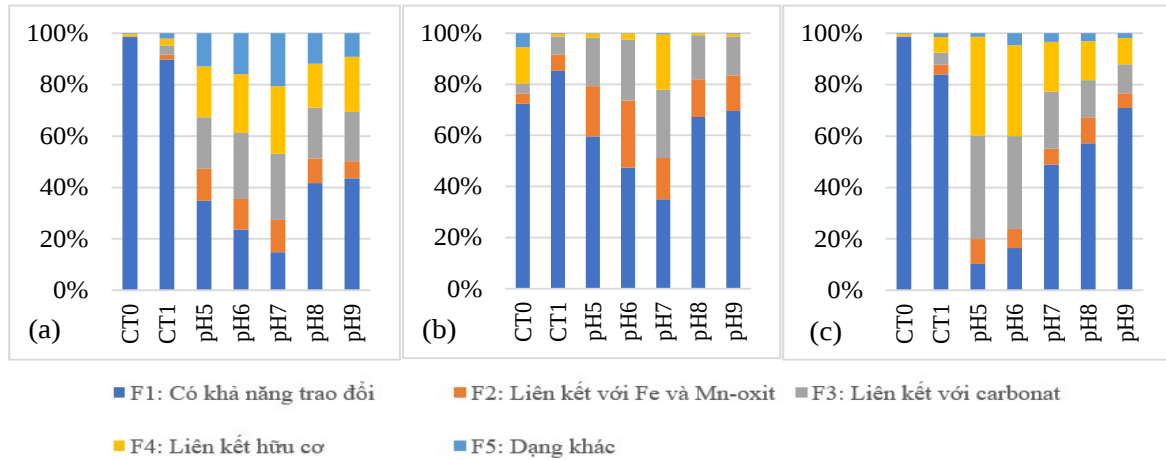
Hình 1. Ảnh SEM và EDX của Mg/Al LDH-zeolite.

### 3.2. Ảnh hưởng của pH đất đến khả năng cố định Pb, Cd và Cr di động trong đất bằng vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite

Độ pH của đất có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng di động từ đó tác động đáng kể đến tính khả dụng sinh học và độc tính của các KLN trong môi trường đất. Ảnh hưởng của pH đất (từ 5-9) đến khả năng cố định Pb linh động trong đất bị ô nhiễm bằng vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite được trình bày tại hình 2a.

Kết quả trong hình 2a rõ ràng cho thấy sự giảm đáng kể của tỷ lệ trao đổi chì (Pb) trong đất sau 30 ngày ủ với Mg/Al LDH-zeolite. Tất cả các công thức mà ủ bằng vật liệu hấp phụ Pb đều cho thấy sự giảm so với công thức đối chứng (CT0). Tính linh động của Pb (biểu diễn bằng hàm lượng F1) ghi nhận giá trị thấp nhất ở pH 7, từ 89,75% (tương đương 14,97 mg/kg) ở CT1 giảm xuống còn 14,78% (tương đương 2,52 mg/kg) sau 30 ngày ủ đất với vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite. Hàm lượng F1 của Pb ở pH 8 và 9 cao hơn so với pH 7, nhưng vẫn thấp hơn so với công thức đối chứng CT1. Có thể thấy rằng khả năng cố định Pb của vật liệu Mg/Al LDH-zeolite đạt được hiệu quả khá tốt. Sau khi bổ sung vật liệu hấp phụ thì Pb từ dạng linh động đã được chuyển hóa thành các dạng phức. Thứ tự chuyển hóa này là: F3: liên kết với cacbonat > F4: liên kết với hữu cơ > F2: liên kết với oxit của Fe và Mn, và cuối cùng là các dạng khác. Kết quả này cho thấy rằng ở các công thức đất được điều chỉnh pH và bổ sung vật liệu hấp phụ, các liên kết vật lý và hóa học của Pb trong dạng trao đổi với các thành phần trong đất đã được tăng cường, giúp chuyển hóa thành các dạng phức. Điều này chỉ ra rằng độ pH của đất đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh sự phân bố và tương tác của chì (Pb) với các thành phần của chất hấp phụ cũng như trong đất. Khi độ pH tăng, khả năng liên kết của Pb với các yếu tố hóa học và vật lý khác như cacbonat cũng tăng lên, dẫn đến việc giảm khả năng trao đổi và cố định Pb trên bề mặt của chất hấp phụ. Điều này là hoàn toàn tương thích với kết quả nghiên cứu đã được công bố trước đó về ảnh hưởng của độ pH đất lên sự cố định Pb. Nghiên cứu [20] đã chỉ ra rằng, độ pH thấp hơn có thể tăng cường độ hòa tan và khả năng trao đổi của Pb, từ đó làm tăng nguy cơ chì được thực vật hấp thụ và sau đó tiếp tục lan truyền trong chuỗi thức ăn. Một nghiên cứu gần đây [21] đã khám phá thêm

về cơ chế phức tạp qua đó CaAl-LDH ảnh hưởng đến khả năng sinh học của chì và sự hình thành của nó trong đất ở các mức độ pH khác nhau, đặc biệt trong trường hợp của đất có độ pH kiềm.



**Hình 2.** Ảnh hưởng của pH đất đến sự thay đổi tỷ lệ các dạng Pb (a), Cd (b) và Cr (c) sau thời gian 30 ngày ủ với Mg/Al LDH-zeolite.

Đối với Cd: Kết quả phân tích về các dạng tồn tại của Cadmium (Cd) trong đất sau quá trình ủ trong vòng 30 ngày với Mg/Al LDH-zeolite được trình bày trong hình 2b. Trong số 5 dạng tồn tại của Cd, bao gồm dạng có khả năng trao đổi (F1), dạng liên kết với oxit của sắt (Fe) và mangan (Mn) (F2), dạng liên kết với cacbonat (F3), dạng liên kết hữu cơ (F4) và dạng còn lại (F5). Kết quả phân tích cho thấy trong mẫu đất đối chứng không có vật liệu hấp phụ (CT1), hàm lượng Cd có khả năng trao đổi khá cao (85,19%, tương đương 14,88 mg/kg). Tuy nhiên, khi thêm vật liệu hấp phụ vào các mẫu đất với pH từ 5 đến 9, hàm lượng Cd có khả năng trao đổi giảm đáng kể và đạt tối ưu ở pH 7 (38,92%, tương đương 6,0 mg/kg). Ở pH 8 và 9, hàm lượng Cd có khả năng trao đổi cao hơn so với ở pH 7, tuy nhiên vẫn thấp hơn so với mẫu đất đối chứng (CT1). Điều này cho thấy rằng pH của đất ảnh hưởng đáng kể đến khả năng cố định Cd trong đất bị ô nhiễm. Cd trong đất sau khi ủ với vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite từ dạng linh động đã chuyển thành các dạng khác nhau, với thứ tự biến đổi như sau: dạng liên kết với cacbonat (F3) > dạng liên kết với oxit của Fe và Mn (F2) > dạng liên kết với hữu cơ (F4) > dạng còn lại (F5). Kết quả của nghiên cứu này khẳng định sự phù hợp hoàn toàn với các nghiên cứu trước đó. Điều kiện pH cao hơn thường dẫn đến việc giảm độ hòa tan và độ linh động của các KLN như Cd. Đồng thời, độ pH của đất đóng một vai trò quan trọng trong việc ảnh hưởng đến sự phân bố các dạng Cd trong đất, góp phần vào việc giảm khả năng di chuyển của Cd và từ đó giảm tính khả dụng sinh học cũng như rủi ro môi trường của Cd. Ví dụ, nghiên cứu [22] đã tiến hành sử dụng zeolite tự nhiên để loại bỏ Cu(II), Pb(II) và Cd(II) trong nước thải công nghiệp. Kết quả của nghiên cứu cho thấy, với các giá trị pH của dung dịch từ 1 đến 8, hàm lượng Cd(II) được loại bỏ tốt nhất ở pH dung dịch bằng 7. Nghiên cứu [23] cũng đã đánh giá tác động của cường độ ion và độ pH đến khả năng hấp phụ Cd trong đất. Kết quả cho thấy, khả năng hấp phụ Cd trong đất thường tăng khi độ pH cao hơn, và Cd được hấp phụ tốt nhất ở pH 7 do sự thay đổi điện tích bề mặt âm theo pH. Ngoài ra, nghiên cứu [24] đã tìm hiểu các đặc tính hấp phụ của atrazine trong đất ô nhiễm Cd. Kết quả cho thấy, Cd trong đất có thể được hấp phụ tốt nhất ở độ pH 7.

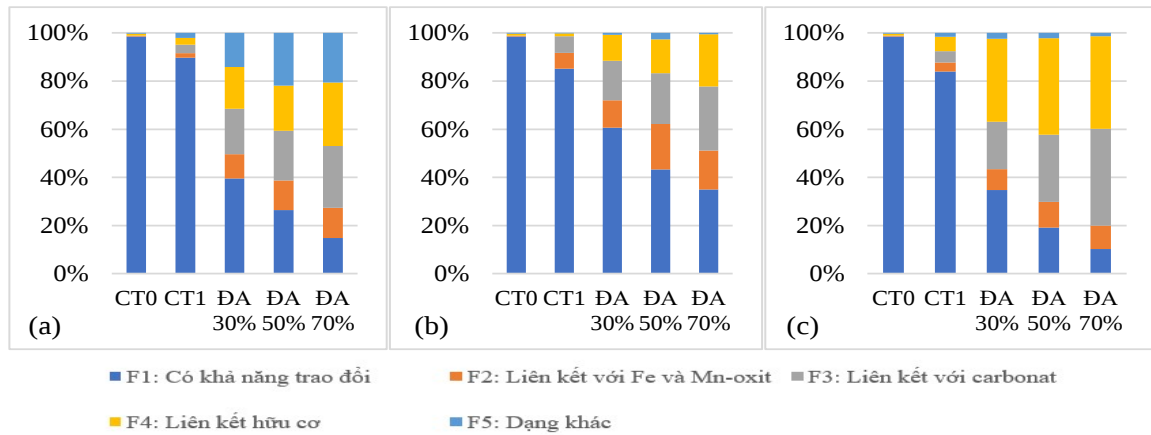
Đối với Cr: Ảnh hưởng của pH đất đến sự biến đổi tỷ lệ các dạng Cr sau thời gian 30 ngày ủ với Mg/Al LDH-zeolite được thể hiện trong hình 2c. Từ biểu đồ, chúng ta có thể nhận thấy rằng trong tất cả các công thức thí nghiệm với điều chỉnh pH từ 5 đến 9, hàm lượng dạng F1 (dạng có khả năng trao đổi) trong đất thấp nhất được ghi nhận ở pH đất bằng 5 (tương đương với 10,26% và 1,79 mg/kg). Ở các mức pH 6, 7, 8 và 9, hàm lượng dạng F1 có khả năng trao đổi cao hơn so với ở pH 5, tuy nhiên vẫn thấp đáng kể so với công thức đối chứng

(CT1). Do đó, có thể nhìn thấy rằng Cr được hấp phụ tối ưu nhất ở pH 5. Khi giá trị pH đất tăng lên, khả năng cố định Cr của vật liệu Mg/Al LDH-zeolite có xu hướng giảm đi. Các kết quả này cho thấy rằng các ion KLN khác nhau có ái lực hấp phụ khác nhau đối với Mg/Al LDH-zeolite, dựa vào điều kiện pH của đất. Tương tự, các nghiên cứu [25] đã chứng minh điều này thông qua việc đánh giá trình tự chọn lọc và ước tính khả năng hấp phụ cạnh tranh của một số KLN trên 7 loại đất có đặc tính hóa học và khoáng vật học khác nhau. Hệ số phân bố (Kd), đại diện cho ái lực hấp phụ của kim loại đối với pha rắn, được xác định cho từng cation đất và KLN. Dựa trên Kd này, trình tự chọn lọc đã được xác định, trong đó các trình tự phổ biến nhất là  $Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$  và  $Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn$ . Crom, Pb và Cu là các cation KLN được hấp phụ mạnh nhất bởi tất cả các loại đất, trong khi Cd, Ni và Zn bị hấp phụ ít nhất.

### 3.3. Ảnh hưởng của độ ẩm đất đến khả năng cố định Pb, Cd và Cr di động trong đất bằng vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite

Độ ẩm của đất là một trong những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến sự di chuyển của các KLN trong đất. Trong nghiên cứu này, các thí nghiệm với độ ẩm đất thay đổi từ 30%, 50% đến 70% đã được thực hiện để đánh giá tác động của độ ẩm đất đối với khả năng cố định của Cd, Pb và Cr trong đất sau 30 ngày ủ bằng Mg/Al LDH-zeolite ở pH 7. Kết quả thí nghiệm được minh họa trong hình 3. Kết quả cho thấy sau 30 ngày ủ đất với vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite, hàm lượng Cd, Pb và Cr có khả năng trao đổi (F1) giảm đáng kể khi độ ẩm của đất tăng từ 30 đến 70%. Mức giảm hàm lượng KLN ở dạng có khả năng trao đổi (F1) đạt tối ưu nhất ở độ ẩm đất 70% với cả ba KLN là Pb, Cd và Cr. Đối với Pb, hàm lượng F1 ở công thức đối chứng giảm từ 14,97 mg/kg (89,75%) xuống còn 6,66 mg/kg (39,5%), 4,43 mg/kg (26,46%) và 2,52 mg/kg (14,78%) lần lượt ở độ ẩm đất 30%, 50% và 70% khi ủ đất với Mg/Al LDH-zeolite. Đối với Cd, hàm lượng F1 ở công thức đối chứng giảm từ 14,88 mg/kg (85,19%) xuống còn 10,11 mg/kg (60,66%), 7,31 mg/kg (43,26%) và 6,0 mg/kg (35,03%) tương ứng với các mức độ ẩm đất 30%, 50% và 70%. Đối với Cr, hàm lượng F1 ở công thức đối chứng giảm từ 14,55 mg/kg (83,96%) xuống còn 6,77 mg/kg (39,72%), 4,38 mg/kg (25,24%) và 2,58 mg/kg (15,59%) (đối với zeolit) và 5,8 mg/kg (34,78%), 2,97 mg/kg (19,1%) và 1,79 mg/kg (10,26%) (đối với Mg/Al LDH-zeolite) lần lượt ở độ ẩm đất 30%, 50% và 70%. Bên cạnh đó, kết quả còn cho thấy hàm lượng KLN có khả năng trao đổi (F1) của Cd, Pb và Cr chủ yếu được chuyển hóa thành dạng liên kết với cacbonat (F3), liên kết với hữu cơ (F4) và liên kết với Fe và Mn-oxit (F2). Phần còn lại được chuyển hóa thành dạng khác (F5).

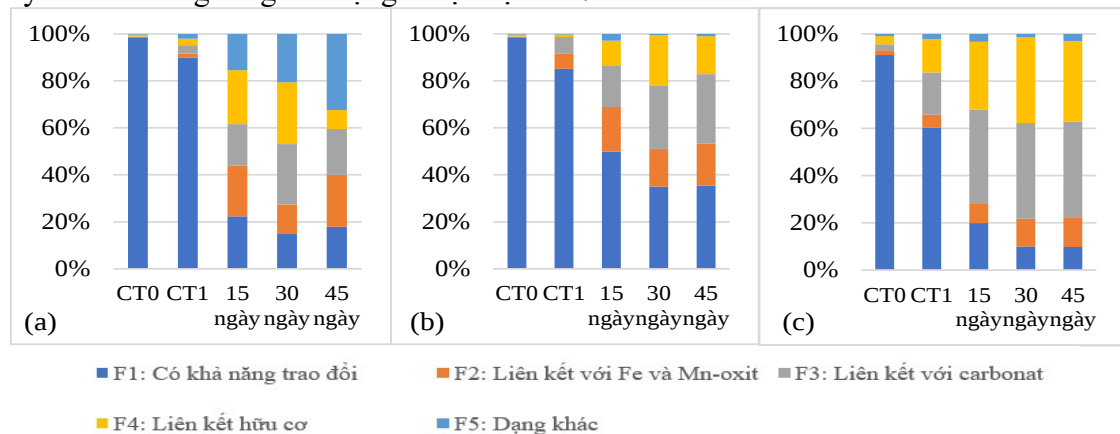
Như vậy có thể thấy ảnh hưởng của độ ẩm đất đối với khả năng cố định các KLN Cd, Pb và Cr trong môi trường đất là đáng kể. Kết quả cho thấy rằng việc điều chỉnh độ ẩm của đất có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ và cố định của các KLN bằng Mg/Al LDH-zeolite. Đặc biệt, sự giảm đáng kể của hàm lượng các dạng có khả năng trao đổi (F1) của Pb, Cd và Cr khi độ ẩm đất tăng từ 30% lên 70% là điểm đáng chú ý. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng độ ẩm cao trong đất có thể làm tăng khả năng hấp phụ và cố định các KLN trong môi trường đất. Bên cạnh đó, việc quan sát các dạng chuyển hóa của Pb, Cd và Cr từ dạng có khả năng trao đổi (F1) sang các dạng liên kết với cacbonat (F3), liên kết với hữu cơ (F4) và liên kết với Fe và Mn - oxit (F2) cũng là một phần quan trọng của nghiên cứu này. Hiểu rõ hơn về quá trình chuyển hóa này có thể giúp chúng ta phát triển các biện pháp xử lý đất ô nhiễm hiệu quả hơn trong tương lai. Kết quả của nghiên cứu cũng tương. Kết quả của nghiên cứu này cũng phù hợp với một số nghiên cứu trước đây về mối liên quan giữa độ ẩm đất và khả năng cố định các ion KLN trong đất. Nghiên cứu [26] đã sử dụng than sinh học để cố định KLN trong đất trồng ngô, kết quả cho thấy ở độ ẩm 75% và 100% thì mức 75% khả năng cố định các KLN cao hơn so với mức 100%, cụ thể: 51,3% và 60,5% đối với Mn, 28% và 21,2% đối với Zn, 60% và 29,5% đối với Cu, 53,2% và 47,2% đối với Cd ở độ ẩm đất lần lượt là 75% và 100%.



**Hình 3.** Ảnh hưởng của độ ẩm đất đến sự thay đổi tỷ lệ các dạng Pb (a), Cd (b) và Cr (c) sau thời gian 30 ngày ủ với Mg/Al LDH-zeolite.

### 3.4. Ảnh hưởng của thời gian ủ đất với vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite đến khả năng cố định Pb, Cd và Cr di động trong đất

Thời gian ủ đất với vật liệu hấp phụ Mg/Al LDH-zeolite cũng là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ các KLN như Pb, Cd và Cr. Kết quả nghiên cứu cho thấy sau các giai đoạn thời gian 15, 30 và 45 ngày ủ đất với Mg/Al LDH-zeolite, hàm lượng Pb, Cd và Cr có khả năng trao đổi (F1) thấp hơn đáng kể so với các công thức đối chứng CT1. Đối với cả ba KLN Pb, Cd và Cr, thời gian tối ưu cho cố định chúng là 30 ngày. Tuy nhiên, ở giai đoạn thời gian 45 ngày, hàm lượng các dạng KLN có khả năng trao đổi (F1) không giảm tiếp mà có xu hướng tăng không đáng kể so với giai đoạn 30 ngày. Hàm lượng F1 của Pb có xu hướng giảm sau 15, 30 và 45 ngày ủ đất với Mg/Al LDH-zeolite. Cụ thể, hàm lượng F1 ở công thức đối chứng giảm từ 14,97 mg/kg (89,75%) xuống còn 4,12 mg/kg (22,36%), 2,52 mg/kg (14,87%) và 2,95 mg/kg (17,89%) tương ứng ở các giai đoạn 15, 30 và 45 ngày. Hàm lượng Cd ở dạng F1 trong đất giảm từ 14,88 mg/kg (85,19%) ở công thức đối chứng xuống còn 9,03 mg/kg (49,91%), 6,0 mg/kg (35,03%) và 6,22 mg/kg (35,36%) trong các thí nghiệm ủ với Mg/Al LDH-zeolite tương ứng ở các giai đoạn thời gian nói trên. Hàm lượng Cr ở dạng F1 trong đất giảm từ 14,55 mg/kg (83,96%) ở công thức đối chứng xuống còn 3,77 mg/kg (20,48%), 1,79 mg/kg (10,26%) và 1,69 mg/kg (9,62%) trong các thí nghiệm ủ đất với Mg/Al LDH-zeolite. Bên cạnh đó, từ hình 4, ta cũng nhận thấy sau 30 ngày ủ đất với chất hấp phụ là zeolit, hàm lượng Cd, Pb và Cr có khả năng trao đổi (F1) phần lớn đã được chuyển hóa sang các dạng liên kết với cacbonat (F3), liên kết hữu cơ (F4) và liên kết với oxit của Fe và Mn (F2), cuối cùng là dạng khác (F5). Điều này cho thấy hiệu quả của Mg/Al LDH-zeolite trong việc cố định các KLN trong môi trường đất và quá trình chuyển hóa chúng sang các dạng ít độc hại hơn.



**Hình 4.** Ảnh hưởng của thời gian ủ đất với Mg/Al LDH-zeolite đến sự thay đổi tỷ lệ các dạng Pb (a), Cd (b) và Cr (c).

Trong việc đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu Mg/Al LDH-zeolite đối với Pb, Cd và Cr, các yếu tố như pH đất, độ ẩm và thời gian ủ đất đều đóng vai trò quan trọng. Đối với các vật liệu hấp phụ khác nhau thời gian hấp phụ tối ưu có thể khác nhau phụ thuộc vào các tính chất của vật liệu, thời gian phân giải của vật liệu, điều kiện môi trường. Một số nghiên cứu liên quan đến vật liệu Mg/Al LDH-zeolite cũng cho kết quả tương tự, với thời gian ủ tối ưu 30 ngày khả năng cố định các ion KLN là tốt nhất [27].

Phân tích khả năng hấp phụ đồng thời của Pb, Cd và Cr sau khi ủ đất với Mg/Al LDH-zeolite đã tiết lộ những kết quả quan trọng. Trong quá trình ủ đất trong vòng 30 ngày với sự bổ sung của Mg/Al LDH-zeolite, hàm lượng các ion KLN có khả năng trao đổi đã giảm đáng kể. Thứ tự hấp phụ của các ion trao đổi được xác định theo thứ tự:  $Cr > Pb > Cd$ . Điều này chỉ ra rằng các ion KLN khác nhau có ái lực khác nhau đối với quá trình hấp phụ của Mg/Al LDH-zeolite. Bên cạnh đó, sự tăng pH và EC (điện di cực) của đất sau quá trình ủ 30 ngày cũng đã được ghi nhận. Kết quả này tương thích với các nghiên cứu trước đó, chỉ ra rằng Mg/Al LDH-zeolite có khả năng làm tăng pH và EC của đất sau khi được áp dụng. Điều này có thể có tác động tích cực đối với quá trình cải thiện chất lượng đất và giảm ô nhiễm KLN trong môi trường đất. Điều này có thể là do tính chất của zeolite và Mg/Al LDH-zeolite đã được báo cáo là có tác dụng nâng cao pH của đất trong các nghiên cứu [28, 29]. Giá trị độ dẫn điện (EC) của đất tăng đáng kể sau 30 ngày so với giá trị EC của đất ban đầu cũng được ghi nhận trong nghiên cứu này.

**Bảng 4.** Giá trị pH và EC của đất sau 30 ngày ủ với Mg/Al LDH-zeolite.

| Công thức thí nghiệm | pH    | EC ( $\mu S/cm$ ) |
|----------------------|-------|-------------------|
| CT0                  | -     | -                 |
| CT1                  | -     | -                 |
| pH5                  | 7,84  | 174,33            |
| pH6                  | 8,31  | 262,33            |
| pH7                  | 8,96  | 239,33            |
| pH8                  | 10,71 | 627               |
| pH9                  | 10,10 | 185               |
| 15 ngày              | 7,69  | 253,66            |
| 30 ngày              | 7,93  | 263,0             |
| 45 ngày              | 7,58  | 255,66            |
| ĐA 30%               | 7,65  | 260,33            |
| ĐA 50%               | 8,03  | 279,33            |
| ĐA 70%               | 7,58  | 255,66            |

#### 4. Kết luận

Phân tích khả năng hấp phụ đồng thời của Pb, Cd và Cr sau khi ủ đất với Mg/Al LDH-zeolite đã đem lại những kết quả quan trọng. Trong quá trình ủ đất trong vòng 30 ngày với sự thêm vào của Mg/Al LDH-zeolite, hàm lượng các ion KLN có khả năng trao đổi đã giảm một cách đáng kể. Thứ tự hấp phụ của các ion trao đổi được xác định theo thứ tự:  $Cr > Pb > Cd$ . Điều này cho thấy rằng các ion KLN khác nhau có sự ưu tiên khác nhau trong quá trình hấp phụ của Mg/Al LDH-zeolite. Ngoài ra, sự tăng pH và EC (điện di cực) của đất sau 30 ngày ủ cũng đã được ghi nhận. Kết quả này khớp với các nghiên cứu trước đó, chứng tỏ rằng Mg/Al LDH-zeolite có khả năng làm tăng pH và EC của đất khi được áp dụng. Điều này có thể có tác động tích cực đối với quá trình cải thiện chất lượng đất và giảm ô nhiễm KLN trong môi trường đất.

**Đóng góp của tác giả:** Xây dựng ý tưởng nghiên cứu: N.T.B.H., Đ.V.M., V.H.T.; Thu thập dữ liệu và tài liệu và phân tích và tổng hợp dữ liệu: N.T.B.H., V.H.T., T.M.P.; Nghiên cứu thực nghiệm: N.T.B.H., V.H.T.; Viết bản thảo bài báo: N.T.B.H.; Chỉnh sửa bản thảo: Đ.V.M., V.H.T.

**Lời cảm ơn:** Chúng tôi muốn bày tỏ lòng biết ơn đối với sự hỗ trợ về tài chính của Bộ Giáo dục và Đào tạo theo đề tài mã số: B2023-TNA-32.

**Lời cam đoan:** Tập thể tác giả cam đoan bài báo này là công trình nghiên cứu của tập thể tác giả, chưa được công bố ở đâu, không được sao chép từ những nghiên cứu trước đây; không có sự tranh chấp lợi ích trong nhóm tác giả.

### Tài liệu tham khảo

1. Hu, B.; Chen, S.; Hu, J.; Xia, F.; Xu, J.; Li, Y.; Shi, Z. Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution. *PLoS One* **2017**, 12(2), e0172438. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172438>.
2. Guo, J.H.; Liu, X.J.; Shen, J.L.; Han, W.X.; Zhang, W.F.; Christie, P.; Goulding, K.W.T.; Vitousek, P.M.; Zhang, F.S. Significant acidification in major Chinese croplands. *Science* **2010**, 327(5968), 1008–1010.
3. Motesharrei, S.; Rivas, J.; Kalnay, E.; Asrar, G.R.; Busalacchi, A.J.; Cahalan, R.F.; Cane, M.A.; Colwell, R.R.; Feng, K.; Franklin, R.S.; Hubacek, K.; Miralles-Wilhelm, F.; Miyoshi, T.; Ruth, M.; Sagdeev, R.; Shirmohammadi, A.; Shukla, J.; Srebric, J.; Yakovenko, V.M.; Zeng, N. Modeling sustainability: population, inequality, consumption, and bidirectional coupling of the earth and human systems. *Natl. Sci. Rev.* **2016**, 3(4), 470–494.
4. Rahman, Z.; Singh, V.P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs)(arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: An overview. *Environ. Monit. Assess.* **2019**, 191, 1–21.
5. Nguyen, T.D.; Nguyen, T.M.P.; Tap, V.H.; Nguyen, V.Q.; Nguyen, L.H.; Nguyen, T.D.; Nguyen, T.H.V.; Chu, T.H.H.; Nguyen, T.H.; Ha, L.T.; Vinh, N.D.; Thai, V.N.; Nguyen, V.Q.; Nguyen, K.A.; Thang, P.Q. Adsorption removal of ammonium from aqueous solution using Mg/Al layered double hydroxides-zeolite composite. *Environ. Technol. Innov.* **2022**, 25, 102244. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102244>.
6. Hashimoto, Y.; Matsufuru, H.; Takaoka, M.; Tanida, H.; Sato, T. Impacts of chemical amendment and plant growth on lead speciation and enzyme activities in a shooting range soil: An X-ray absorption fine structure investigation. *J. Environ. Qual.* **2009**, 38(4), 1420–1428.
7. Hubbard, A.T. Encyclopedia of surface and colloid science, CRC press, 2002.
8. Fein, J.B.; Boily, J.F.; Güçlü, K.; Kaulbach, E. Experimental study of humic acid adsorption onto bacteria and Al-oxide mineral surfaces. *Chem. Geol.* **1999**, 162(1), 33–45.
9. Eroglu, N.; Emekçi, M.; Athanassiou, C.G. Applications of Natural Zeolites on Agriculture and Food Production. *J. Sci. Food Agric.* **2017**, 97(11), 3487–3499. doi: 10.1002/jsfa.8312.
10. Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 280(2), 309-314. doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.028.
11. Torres-Quiroz, C.; Dissanayake, J.; Park, J. Oyster Shell Powder, Zeolite and Red Mud as Binders for Immobilising Toxic Metals in Fine Granular Contaminated Soils (From Industrial Zones in South Korea). *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **2021**, 18(5), 2530. doi: 10.3390/ijerph18052530.
12. Whiting, G.T.; Grondin, D.; Bennici, S.; Auroux, A. Heats of water sorption studies on Zeolite–MgSO<sub>4</sub> composites as potential thermochemical heat storage materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2013**, 112, 112–119. doi: 10.1016/j.solmat.2013.01.020.
13. Rahman, M.B.A.; Basri, M.; Hussein, M.Z.; Idris, M.N.H.; Rahman, R.N.Z.R.A.; Salleh, A.B. Immobilisation of lipase from *Candida rugosa* on layered double

- hydroxides of Mg/Al and its nanocomposite as biocatalyst for the synthesis of ester. *Catal. Today*. **2004**, 93–95, 405–410. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.048>.
14. Bian, R.; et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 272, 121–128.
15. Bian, R.; et al. Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from China: results from a cross-site field experiment. *Ecol. Eng.* **2013**, 58, 378–383.
16. Joseph, S.; et al. Immobilization of heavy metals in contaminated soil after mining activity by using biochar and other industrial by-products: the significant role of minerals on the biochar surfaces. *Environ. Technol.* **2018**, 40(24), 1–40.
17. Rayment, G.E.; Lyons, D.J. Soil chemical methods: Australasia. CSIRO publishing, **2011**, 3. ISBN (electronic): 978-0-643-10218-7
18. Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **1979**, 51(7), 844–851. doi: 10.1021/ac50043a017.
19. Ngoc, M.N.; Dultz, S.; Kasbohm, J. Simulation of retention and transport of copper, lead and zinc in a paddy soil of the Red River Delta, Vietnam. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2009**, 129(1-3), 8–16.
20. Lofts, S.; Spurgeon, D.J.; Svendsen, C.; Tipping, E. Deriving soil critical limits for Cu, Zn, Cd, and Pb: A method based on free ion concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(13), 3623–3631. doi: 10.1021/es030155h.
21. Sun, Z.; et al. Super-stable mineralization of Cu, Cd, Zn and Pb by CaAl-layered double hydroxide: Performance, mechanism, and large-scale application in agriculture soil remediation. *J. Hazard. Mater.* **2023**, 447, 130723. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130723>.
22. Elboughdiri, N. The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from industrial wastewater. *Cogent Eng.* **2020**, 7, 1782623. doi: 10.1080/23311916.2020.1782623.
23. Naidu, R.; Bolan, N.S.; Kookana, R.S.; Tiller, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.* **1994**, 45(4), 419–429.
24. Jing, S.; Lan, M.X.; Wen, W.; Jing, Z.; Hao, Z.; Jun, W.Y. Adsorption characteristics of atrazine on different soils in the presence of Cd (II). *Adsorpt. Sci. Technol.* **2020**, 38(7–8), 225–239.
25. Gomes, P.C.; Fontes, M.P.F.; da Silva, A.G.; Mendonça, de S.E.; Netto, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2001**, 65(4), 1115–1121.
26. Al-Wabel, M.I.; et al. Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants. *Saudi J. Biol. Sci.* **2015**, 22(4), 503–511.
27. Dang, V.M.; et al. Enhancement of exchangeable Cd and Pb immobilization in contaminated soil using Mg/Al LDH-zeolite as an effective adsorbent. *RSC Adv.* **2021**, 11(28), 17007–17019. doi: 10.1039/d0ra10530a.
28. Van, H.T.; et al. Immobilization of exchangeable chromium in a contaminated soil using natural zeolite as an effective adsorbent. *VN J. Sci. Technol.* **2020**, 58(5A), 10–21.
29. Van, H.T.; et al. Enhancement of exchangeable Cd and Pb immobilization in contaminated soil using Mg/Al LDH-zeolite as an effective adsorbent. *RSC Adv.* **2021**, 11(28), 17007–17019.

## **Effects of some environmental factors on the ability to simultaneously immobilize Pb, Cd and Cr in contaminated soil using Mg/Al LDH-zeolite material**

**Nguyen Thi Bich Hanh<sup>1,3</sup>, Van Huu Tap<sup>2\*</sup>, Dang Van Minh<sup>3</sup>, Ta Minh Phuong<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Faculty of Natural Resources and Environment, University of Science, Thai Nguyen University; hanhntb@tnus.edu.vn

<sup>2</sup> New Technology Development Center, Thai Nguyen University; vanhuutap@tnu.edu.vn

<sup>3</sup> Faculty of Environment, Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry, Thai Nguyen University; hanhntb@tnus.edu.vn; minhhdv@tnu.edu.vn

<sup>4</sup> Thuyloi University; taminhphuong@tlu.edu.vn

**Abstract:** Adsorption is one of the common methods to treat heavy metal pollution in soil. With advantages such as low cost, high efficiency and simplicity, this method is increasingly popular. Currently, there are many new adsorbent materials, modified zeolite is one of them, with superior properties and characteristics of the modified material compared to the original material. This study was conducted in 2023-2024 with the aim of evaluating the effects of soil pH, soil moisture and soil incubation time with Mg/Al LDH-zeolite adsorbent (material modified from natural zeolite) to the ability to simultaneously immobilize Pb, Cd and Cr in contaminated soil. Research on establishing experimental methods using artificially polluted land. The pH values were investigated from 5-9, soil moisture 30, 50 and 70%, incubation time 15, 30 and 45 days. Experimental results show that the adsorption capacity of Mg/Al LDH-zeolite is in the order Cr>Pb>Cd in all experiments. At pH = 5, Cr is best fixed, at pH = 7 both Pb and Cd are best fixed compared to other pH levels. Soil moisture with optimal incubation time is 70% and 30 days, respectively. This result contributes to clarifying the influence of some environmental factors on the adsorption capacity of Pb, Cd and Cr of Mg/Al LDH-zeolite material.

**Keywords:** Immobilized; Pb; Cd; Cr; Mg/Al LDH-zeolite.