

SỰ PHÂN BỐ VÀ HIỆN TRẠNG Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG CÁC TRẦM TÍCH ĐÁY CẢNG CỬA ÔNG, VỊNH HẠ LONG

HỒ HỮU HIẾU, PHẠM VIỆT HÀ

Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản, Km 9, Thanh Xuân, Hà Nội

Tóm tắt: Sự phân bố, các yếu tố địa hóa không chế và hiện trạng ô nhiễm của kim loại nặng trong các trầm tích đáy khu vực cảng Cửa Ông, vịnh Hạ Long đã được điều tra. Các kiểu phân bố không gian và yếu tố khống chế của chúng được làm sáng tỏ bởi việc đo vẽ bản đồ địa hóa và sử dụng các phương pháp toán thống kê như ma trận tương quan Pearson và phân tích nhóm yếu tố (factor analysis). Kết quả cho thấy là sự phân bố của As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb và Zn liên quan với hàm lượng vật chất hữu cơ và các khoáng vật sét và bị khống chế bởi sự phân bố của phân đoạn hạt mịn ($\Phi < 63 \mu\text{m}$) của trầm tích. Các hợp chất của sắt và mangan (oxit/hydroxit và sulfur) khống chế sự phân bố hàm lượng của Co. Ngược lại, carbonat là pha chứa quan trọng của Mn, nhưng là không đối với các kim loại nặng khác. Hiện trạng ô nhiễm kim loại nặng được đánh giá dựa trên sự đối sánh với các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Canada, Mỹ và Bỉ và tính toán các chỉ số tích lũy địa hóa (I_{geo}) và hệ số làm giàu (EF). Kết quả cho thấy các quá trình tự nhiên như quá trình phong hóa và xói mòn đá gốc là nguồn cung cấp chủ yếu của kim loại nặng đối với trầm tích đáy vùng cảng Cửa Ông. Trong số các kim loại nặng nghiên cứu, duy nhất arsen là gây ô nhiễm trong khi các kim loại nặng khác (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb và Zn) chỉ phản ánh hàm lượng phong địa hóa trong các trầm tích đáy.

I. GIỚI THIỆU

Các nghiên cứu về ô nhiễm kim loại nặng trong đới ven biển đã tăng lên trong những thập kỷ qua. Tuy nhiên, ở các khu vực nhiệt đới và cận nhiệt đới như Việt Nam và các nước Đông Nam Á khác, đặc biệt ở các vùng cửa sông, nơi mà bên cạnh nguồn tự nhiên, các hoạt động cảng, hoạt động công nghiệp, nông nghiệp và sinh hoạt hàng ngày còn thải ra kim loại nặng vào môi trường, các nghiên cứu này còn khá ít ỏi.

Trầm tích là phương tiện vận chuyển cũng như bể chứa của kim loại nặng trong các chu trình thủy văn [7]. Phần lớn kim loại nặng thải ra từ các hoạt động của con người tích lũy trong các trầm tích sông và biển bởi sự hấp thụ của sét và các vật liệu mịn khác. Tuy nhiên, chúng có thể lại thoát ra từ trầm tích và đi vào môi trường nước thông qua các quá trình tự nhiên hoặc nhân sinh, gây ra các ảnh hưởng độc hại đối với các hệ thống sinh thái. Ngoài ra, các động vật đáy có thể còn hấp thụ kim loại trực tiếp từ các trầm tích đáy và mang những ảnh hưởng độc hại của kim loại nặng vào thức ăn của con người [1, 8].

Trong trầm tích đáy, một phần nhỏ kim loại là có mặt ở dạng ion tự do hoặc dạng chelat hóa trong nước lỗ rỗng, còn phần lớn chúng tồn tại ở dạng các hợp chất với phần tử hữu cơ hoặc vô cơ của trầm tích. Đặc biệt kim loại nặng có thể được hấp phụ trên các bề mặt điện cực âm của khoáng vật sét, vật chất hữu cơ, và oxit/hydroxit sắt và mangan. Ở dạng này, chúng có thể thoát ra dễ dàng bởi các phản ứng trao đổi với ion H^+ hoặc các cation khác. Phân đoạn này của kim loại nặng rất linh động về mặt sinh học. Kim loại nặng còn tồn tại ở dạng cấm trong các kết tủa oxit/hydroxit

sắt và mangan, hay ở dạng carbonat hoặc sulfur. Ngoài ra kim loại nặng còn có thể ở dạng nguyên tử trong các mạng tinh thể của khoáng vật nguyên sinh và thứ sinh. Trong hình thái này, kim loại nặng không linh động và không sẵn có đối với sinh vật [17].

Sự đánh giá ô nhiễm kim loại nặng trong các trầm tích cửa sông là một quá trình phức tạp, mà các số liệu vật lý, hóa học và sinh học thường được đòi hỏi. Tuy nhiên, trong nghiên cứu địa hóa học môi trường, sự đánh giá hiện trạng ô nhiễm thông thường dựa trên: 1) Các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích; và 2) Các chỉ số địa hóa như chỉ số tích lũy địa hóa (I_{geo}) và hệ số làm giàu (EF) với việc sử dụng các giá trị tham khảo như phong địa hóa khu vực hoặc giá trị trung bình trong đá phiến sét, vỏ Trái đất hay vỏ lục địa trên, v.v. [2, 8, 13, 14, 23].

Mục đích của bài báo này là làm sáng tỏ sự phân bố của một số kim loại nặng (As, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb và Zn) và các yếu tố không chế chúng, và đánh giá hiện trạng ô nhiễm kim loại nặng trong trầm tích đáy vùng cửa sông Voi Lớn ở vịnh Hạ Long.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Sơ lược vùng nghiên cứu

Vùng nghiên cứu là một vùng cửa sông, nơi sông Voi Lớn chảy vào vịnh Hạ Long. Đá gốc trong vùng bao gồm các đá vôi dolomit, đá vôi sinh vật ở phía nam (các đảo Hòn Lưới, Hòn Đá Ba, Hòn Mũi và Cây Khế Đông), và các đá cuội kết, cát kết, bột kết, sét kết và đá phiến sét xen kẽ với các lớp than trong đất liền và các đảo Cặp Tiên Trong và Cặp Tiên Ngoài. Ngoài ra, các trầm tích bờ rời Đệ tứ phân bố tại các bãi biển và roi cát (Hình 1).

Vùng cửa sông là nơi tập trung các chất ô nhiễm được vận chuyển thông qua sông và dòng chảy bề mặt ở các vùng liền kề. Chính vì vậy, vùng nghiên cứu là điển hình bị ảnh hưởng mạnh bởi các hoạt động khai thác than. Theo một số tác giả [18, 21], các hoạt động khai thác than lộ thiên có thể làm gia tăng quá trình phong hóa của các khoáng vật sulfur trong các thành tạo than và đá gốc vây quanh để thoát ra kim loại nặng vào môi trường nước và trầm tích. Ngoài ra, các hoạt động cảng như vận chuyển than, giao thông đường thủy và sửa chữa tàu có thể thải ra nhiều chất hóa học mang kim loại như khói, dầu, mỡ, sơn chống gỉ, mạ, v.v.. Thêm nữa, các hoạt động sử dụng tàu, ca nô của dân địa phương và rác thải sinh hoạt từ các khu vực dân cư còn bổ sung hàm lượng kim loại trong trầm tích vùng nghiên cứu.

2. Lấy và phân tích mẫu

Công tác thực địa của chúng tôi đã được tiến hành vào tháng 2/2007. Tổng cộng 36 mẫu đã được lấy theo một mạng lưới với khoảng cách xấp xỉ 500 m giữa hai mẫu liền kề. Trong quá trình lấy mẫu, các quy định sau đã được tuân thủ nghiêm ngặt: các phần trầm tích sát cạnh gàu bị loại bỏ, chỉ lấy ở phần giữa gàu; các dụng cụ để xử lý và lưu giữ mẫu đều là phi kim loại (gỗ, nhựa). Sau khi thu nhận, mẫu là được đựng trong hộp kín và lưu giữ trong tủ lạnh cho đến khi vận chuyển sang Đại học Leuven, Vương quốc Bỉ cho các phân tích khác nhau. Tại đây các mẫu trầm tích được sấy khô ở 40°C trong 3 ngày, sau đó nghiền và sàng bởi 1 cái rây (2 mm). Phần nhỏ hơn 2 mm được sử dụng cho các phân tích khác nhau để xác định hàm lượng nguyên tố chính và kim loại nặng, lưu huỳnh tổng, hữu cơ, lượng mất khi nung (MKN), thành phần độ hạt và pH.

Hàm lượng hữu cơ được xác định bởi phương pháp chuẩn độ Walkley-Black [6]. Thành phần độ hạt được xác định bởi phương pháp phổ nhiễu xạ laser. Hàm lượng lưu huỳnh tổng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với thiết bị Strohleim. MKN được xác định bởi sự chênh lệch trọng lượng sau khi đốt mẫu trong 2 giờ tại 1000 °C. Các giá trị pH của trầm tích là được đo bởi

một điện cực pH nhúng trong dung dịch chất lơ lửng của 4 g trầm tích và 20 ml CaCl₂. 2H₂O (0,01 M).

Các mẫu trầm tích khô được hòa tan theo phương pháp 3 axit (HCl [37%], HNO₃ [65%] và HF [48%]) và đo bởi quang phổ hấp phụ nguyên tử (F-AAS) cho Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb và Zn, và quang phổ khối (ICP-MS) cho Al, As, Cd và Co. Các mẫu đều được đo một cách nhắc lại (3 lần) để giám sát chất lượng phân tích. Hiệu lực của các thủ tục tiêu hóa và chất lượng phân tích được giám sát bằng cách phân tích kèm theo vật liệu tham khảo GBW07411. Sự so sánh giữa hàm lượng được đo với hàm lượng được chứng thực thể hiện rằng các kết quả phân tích là đáng tin cậy.

Bảng 1. So sánh hàm lượng đo được với hàm lượng chứng thực trong vật liệu tham khảo GBW07411

	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Hàm lượng đo (ppm)	26,2	8,8	48,3	46,6	7984,6	16,7	3404,3	3219,4
Hàm lượng chứng thực (ppm)	28,2	11,6	59,6	65,4	9700	24,2	2700	3800
Mức hồi phục (%)	93	76	81	71	82	69	126	85

Bảng 2. Các thông số thống kê của kim loại nặng và các đặc trưng khác trong trầm tích

TT	Yếu tố	Số lượng mẫu	Đơn vị	Hàm lượng trong mẫu					Giá trị tham khảo		
				Trung bình	Giữa	Min.	Max.	Độ lệch	Đá trầm tích (sét và sét kết)*	Vô lục địa trên**	Vô Trái đất**
1	Al	36	%	4,47	4,01	0,97	8,73	2,27	9,53	8,03	8,42
2	Ca	36	%	1,33	0,97	0,08	6,46	1,20	2,50	2,99	5,29
3	Mg	36	%	0,44	0,34	0,10	1,10	0,27	1,38	1,32	3,18
4	Fe	36	%	1,30	1,19	0,48	3,72	0,64	3,33	3,49	7,08
5	K	36	%	0,91	0,83	0,20	1,65	0,45	2,28	2,81	1,08
6	As	36	µg/g	26	25	13	62	9	6,6	1,5	1,0
7	Cd	36	µg/g	0,09	0,08	0,02	0,20	0,05	0,3	0,098	0,1
8	Co	36	µg/g	6	6	1	13	2	20	17	29
9	Cr	36	µg/g	27	26	10	49	11	100	85	185
10	Cu	36	µg/g	20	19	13	30	4	57	25	75
11	Mn	36	µg/g	108	101	18	318	59	700	500	1400
12	Ni	36	µg/g	8	8	3	20	4	95	44	105
13	Pb	36	µg/g	16	16	4	41	8	20	17	8,0
14	Zn	36	µg/g	40	40	12	93	17	80	71	80
15	S	12	%	0,12	0,10	0,09	0,18	0,04			
16	OM (hữu cơ)	36	%	1,65	1,39	0,27	3,44	0,90			
17	MKN (mắt khi nung)	36	%	9,90	9,08	2,28	18,18	4,55			
18	Sét (<2 µm)	36	%	18,38	19,41	2,31	30,20	6,97			
19	Phân đoạn mịn (<63µm)	36	%	53,24	50,63	5,64	84,84	21,06			
20	pH	36		7,68	7,79	7,01	8,21	0,40			

Ghi chú: * Theo [20]; ** Theo [15, 16].

3. Xử lý số liệu

Các sơ đồ phân bố của hàm lượng kim loại nặng được xây dựng bởi phần mềm MAPINFO 9.0. Các modul khác nhau của phần mềm STATISTICA Version 7.0 được sử dụng để làm sáng tỏ mối quan hệ giữa kim loại nặng và các yếu tố địa hóa (hàm lượng Al, Ca, Mg, Fe, K, S, hữu cơ và MKN) [5]. Hiện trạng ô nhiễm kim loại nặng trong trầm tích được đánh giá dựa trên sự so sánh với các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích [10, 11], cũng như trên sự tính toán các chỉ số tích lũy địa hóa (I_{geo}) và hệ số làm giàu (EF) [8, 13, 14].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Các đặc trưng trầm tích

Các thông số thống kê (tối đa, tối thiểu, trung bình và độ lệch) của hàm lượng kim loại nặng và các yếu tố khác trong trầm tích vùng nghiên cứu là được thể hiện trong Bảng 2. Thành phần độ hạt thay đổi mạnh giữa các vị trí lấy mẫu, trong đó phân đoạn mịn ($\Phi < 63 \mu m$) thay đổi từ 5,64% tại các mẫu giữa dòng đến 84,84% tại các khu vực động lực dòng nước yếu. Hàm lượng hữu cơ và lưu huỳnh tổng khá thấp (hữu cơ: 1,65%, lưu huỳnh tổng: 0,12%). Ngoài ra, hàm lượng các nguyên tố chính như Al, Ca, Mg, Fe và K thấp nếu so sánh với các giá trị trung bình trong đá trầm tích, vỏ trái đất và vỏ lục địa trên. Các giá trị pH thay đổi từ 7,01 đến 8,21 thể hiện một môi trường trung tính đến bazơ yếu.

2. Phân bố không gian của hàm lượng kim loại nặng và các yếu tố không ché

2.1. Phân bố không gian

Các sơ đồ phân bố của kim loại nặng và các yếu tố không ché (hàm lượng Al, Ca, Mg, Fe, hữu cơ, và phân đoạn mịn) được trình bày trên các hình riêng biệt cho mục đích so sánh (Hình 2a và 2b). Để thống nhất và đơn giản hóa trong sự thể hiện, các mức hàm lượng khác nhau đã được phân chia như sau [5]:

- *Hàm lượng thấp*: nằm trong vùng hàm lượng từ giá trị tối thiểu đến giá trị ứng với 25% số mẫu theo phân bố xác suất lũy tích của bộ mẫu.

- *Hàm lượng trung bình*: nằm trong vùng hàm lượng từ giá trị ứng với 25% số mẫu đến giá trị ứng với 75% số mẫu.

- *Hàm lượng cao*: ứng với vùng hàm lượng từ giá trị ứng với 75% số mẫu đến giá trị tối đa.

Ngoài ra, ma trận tương quan giữa các kim loại nặng và các yếu tố không ché là được thể hiện trong Bảng 3a. Ma trận tương quan của hàm lượng lưu huỳnh tổng và các biến số khác là được chỉ ra trong Bảng 3b vì số lượng phân tích hàm lượng lưu huỳnh tổng ít, nếu gộp chung sẽ gây ảnh hưởng đến các biến số khác trong tính toán.

Bảng 3a. Ma trận tương quan của hàm lượng kim loại nặng và các yếu tố địa hóa

Biến số	Al	Ca	Mg	Fe	K	As	Cd	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	OM	MKN	Phần mịn
Al	1,00	-0,24	0,37*	0,46*	0,83*	0,61*	0,63*	0,35*	0,10	0,79*	0,69*	0,65*	0,80*	0,60*	0,62*	0,59*	0,79*

Ca	1,00	0,70*	0,21	0,36*	0,12	-0,09	0,64*	0,46*	-0,20	-0,11	0,07	-0,13	0,08	-0,09	0,02	-0,19
Mg		1,00	-0,14	0,43*	-0,14	-0,22	0,39*	0,10	0,40*	-0,28	-0,23	-0,31	-0,16	0,35*	-0,23	-0,38*
Fe			1,00	0,43*	0,89*	0,51*	0,35*	0,80*	0,65*	0,62*	0,83*	0,71*	0,84*	0,51*	0,46*	0,46*
K				1,00	0,65*	0,78*	0,44*	0,05	0,90*	0,74*	0,70*	0,87*	0,63*	0,69*	0,63*	0,88*
As					1,00	0,59*	0,13	0,58*	0,76*	0,65*	0,84*	0,84*	0,80*	0,56*	0,54*	0,63*
Cd						1,00	-0,20	0,26	0,81*	0,72*	0,74*	0,80*	0,71*	0,68*	0,63*	0,76*
Mn							1,00	0,71*	-0,21	-0,12	0,08	-0,18	0,13	-0,11	-0,03	-0,34*
Co								1,00	0,38*	0,40*	0,67*	0,37*	0,71*	0,40*	0,41*	0,14
Cr									1,00	0,91*	0,92*	0,95*	0,87*	0,86*	0,79*	0,90*
Cu										1,00	0,90*	0,88*	0,89*	0,90*	0,83*	0,81*
Ni											1,00	0,89*	0,98*	0,85*	0,79*	0,76*
Pb												1,00	0,87*	0,77*	0,73*	0,88*
Zn													1,00	0,81*	0,76*	0,70*
OM														1,00	0,92*	0,75*
MKN															1,00	0,71*
Phần mịn																1,00

Hình 1. Sơ đồ vùng nghiên cứu và vị trí lấy mẫu (từ 1 đến 36).

Ghi chú: C-Pbs: Hệ tầng Bắc Sơn: đá vôi dolomit hóa và đá vôi sinh vật; T_{3n-r} hg: Hệ tầng Hòn Gai: cát kết, bột kết xen kẽ cuội kết, sét kết, phiến sét và các lớp than dày; J₁₋₂ hc: Hệ tầng Hà Cối: cát kết, bột kết, sét kết và cuội kết; Q: Trầm tích bờ rời Đệ tứ: cát bột, sét lẫn cuội, sỏi và vỏ sinh vật.

Bảng 3b. Ma trận tương quan của sulfur với các biến số khác

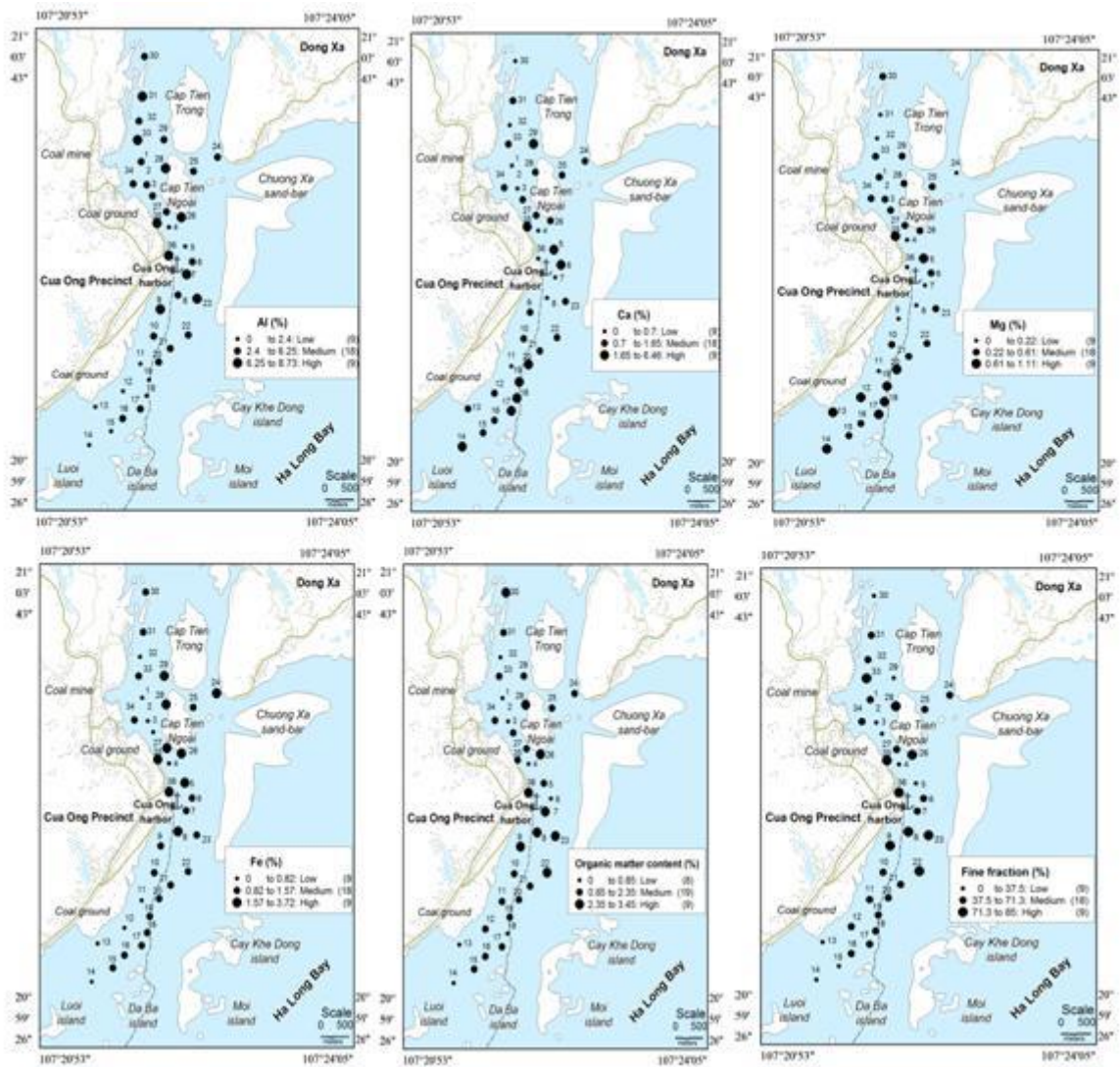
	Al	Ca	Mg	Fe	K	As	Cd	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	OM	MKN	Phần mịn
S	0,42	-0,25	-0,30	0,50	0,52	0,53	-0,03	-0,23	0,58	0,51	0,60	0,55	0,43	0,57	0,97*	0,89*	0,42

Ghi chú: * Các hệ số tương quan được xem là mạnh với p -value < 0,05; chữ đậm: tương quan rất mạnh (>0,8); chữ nghiêng và đậm: tương quan mạnh (0,6-0,8); chữ nghiêng: tương quan trung bình (0,4-0,6); và chữ thường: tương quan yếu (<0,4)

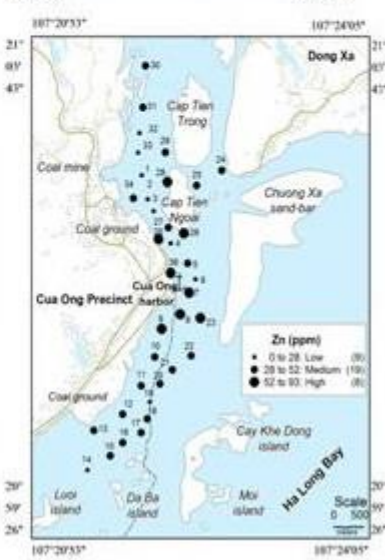
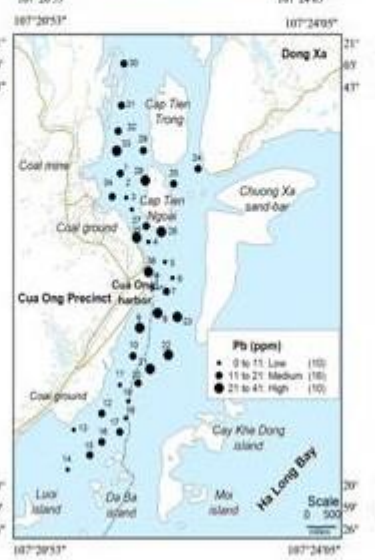
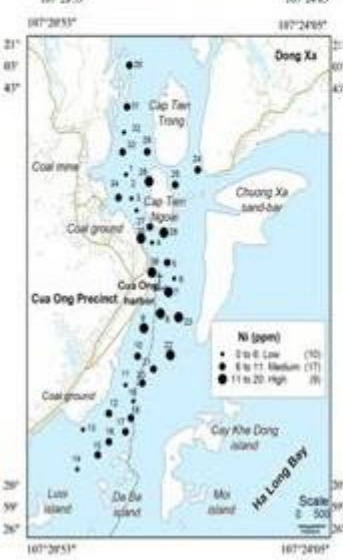
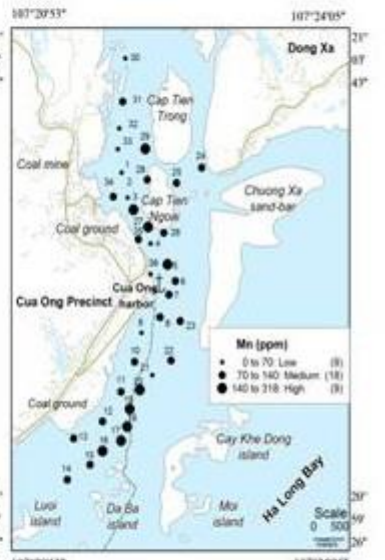
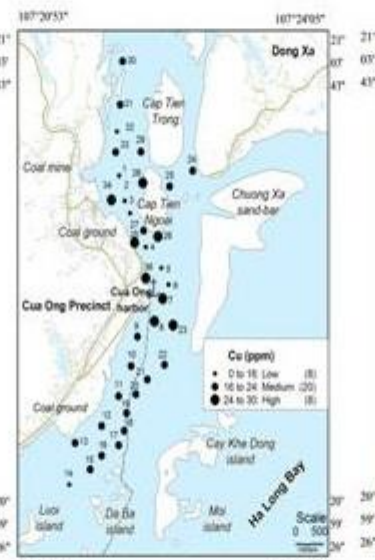
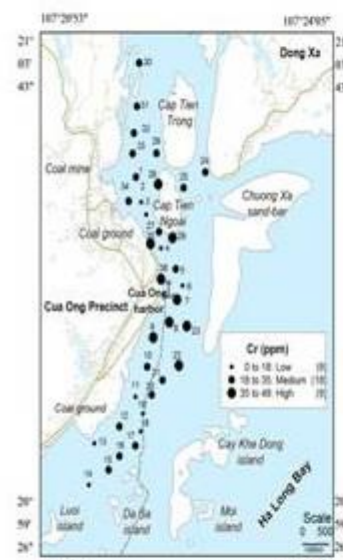
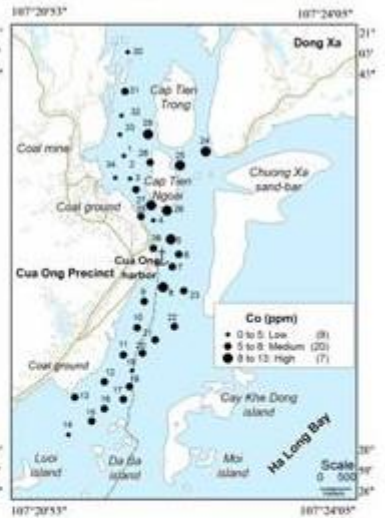
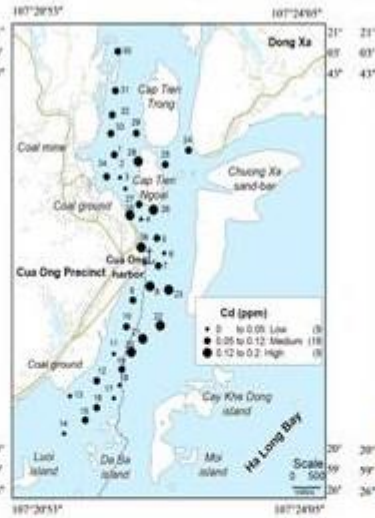
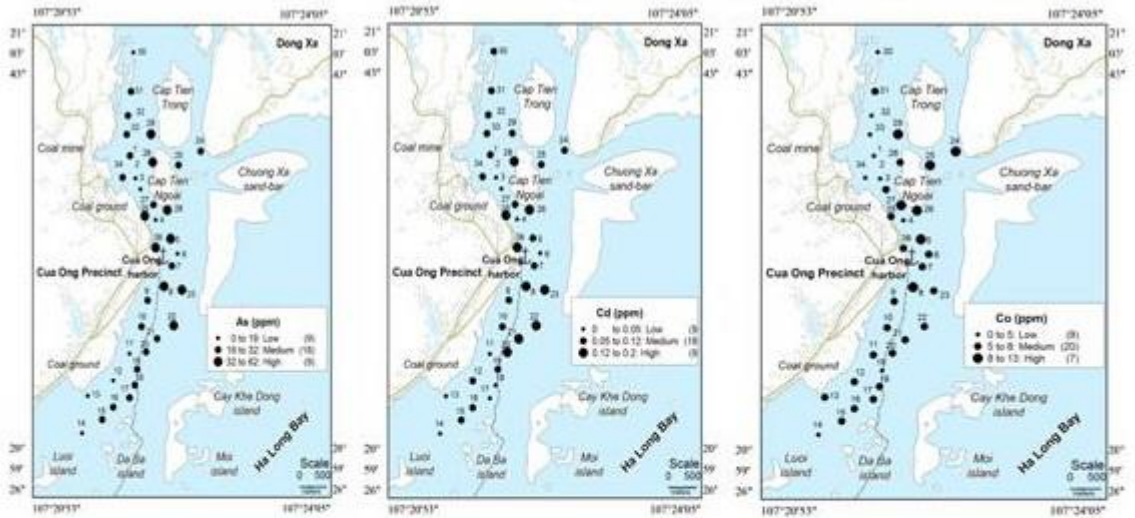
Trên bản đồ, kiểu phân bố không gian của Ca và Mg khá tương tự nhau. Hệ số tương quan mạnh giữa chúng ($r = 0,70$) thể hiện Ca và Mg có chung nguồn gốc từ sự phong hóa các đá vôi dolomit trong vùng [19]. Hàm lượng của chúng thường cao tại các vùng phân bố đá vôi như Hòn Cây Khế Đông, Hòn Đá Bà. Ngoài ra, Ca còn đến từ các mảnh vụn sinh học như là các vỏ động vật Thân mềm.

Các kiểu phân bố của hàm lượng Al, K và hữu cơ là khá tương tự với phân đoạn mịn. Chúng thông thường cao ở gần bờ hoặc các vùng yên tĩnh, nơi mà chế độ thủy động lực yếu và hạt mịn dễ dàng lắng đọng. Sự liên quan của hàm lượng Al, K với phân đoạn mịn ($r = 0,79$ và $0,88$) thể hiện rằng Al và K có thể đại diện cho các khoáng vật sét, tạo nên phần chính của phân đoạn mịn. Hệ số tương quan mạnh của vật chất hữu cơ với phân đoạn mịn ($r = 0,75$) thể hiện rằng vật chất hữu cơ tạo nên những vỏ bọc bên ngoài bề mặt của các hạt sét mịn [8, 22]. Sự tương quan không mạnh của Fe với Al, K và phân đoạn mịn ($r = 0,46$, $0,43$ và $0,46$) thể hiện rằng Fe không chỉ là

thành phần của các khoáng vật sét mà còn ràng buộc với các hợp chất khác (ví dụ FeS, FeS₂ hay Fe oxit/hydroxit).



Hình 2a. Sơ đồ phân bố các đặc trưng trầm tích đáy vùng cảng Cửa Ông



Hình 2b. Sơ đồ phân bố của kim loại nặng trong trầm tích đáy vùng cảng Cửa Ông

Các kiểu phân bố của As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn khá tương tự với Al, K, hữu cơ và phân đoạn mịn. Các hệ số tương quan mạnh giữa chúng ($r = 0,6-0,9$) cho thấy rằng các kim loại nặng này hoặc ràng buộc với các khoáng vật sét hoặc hấp phụ trên mặt các vật chất hữu cơ tạo nên vỏ bọc bề mặt của các khoáng vật sét, chính vì vậy liên quan đến phân đoạn mịn [8]. Khác các kim loại nặng trên, Co có thể ràng buộc với các hợp chất Fe và Mn (ví dụ oxit/hydroxit hay sulfur sắt và mangan). Ngoài ra, Fe còn có hệ số tương quan mạnh với As, Ni và Zn chỉ ra rằng hợp chất Fe còn là những yếu tố khống chế quan trọng đối với những kim loại này. Tương quan mạnh của Ca và Mn giới thiệu khả năng của sự đồng kết tủa các pha carbonat Ca và Mn [13]. Tuy nhiên, carbonat không phải là pha chứa đối với các kim loại nặng khác, bởi vì hệ số tương quan của chúng với Ca và Mg yếu. Nói một cách khác carbonat là thành phần pha loãng hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích [3].

Lưu huỳnh tổng (S) có mối tương quan mạnh với vật chất hữu cơ và MKN, tuy nhiên mối tương quan với các biến số khác như kim loại nặng là yếu. Điều này chứng tỏ rằng, các hợp chất sulfur (ví dụ: các sulfur dễ bay hơi trong axit) không phải là các pha chứa quan trọng của kim loại nặng trong vùng nghiên cứu.

2.2. Phân tích nhóm yếu tố (factor analysis)

Các modul dùng cho việc ghép nhóm các biến số trong phần mềm STATISTICA đã được sử dụng để làm sáng tỏ hơn nữa các yếu tố khống chế sự phân bố hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích. Phân tích này dựa trên những mối tương quan giữa các biến số để ghép các kim loại nặng và các đặc trưng địa hóa như hàm lượng Al, K, Ca, Mg, Fe, hữu cơ và MKN thành các nhóm riêng.

Kết quả phân tích đã chia các kim loại nặng và các đặc trưng địa hóa thành 3 nhóm khác nhau (Hình 3):

- *Nhóm 1*: bao gồm các biến số Al, K, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, MKN, hữu cơ và phân đoạn mịn. Nhóm này đại diện cho phân liên quan với khoáng vật sét và hàm lượng hữu cơ, hay nói cách khác liên quan với phân đoạn mịn.

- *Nhóm 2*: bao gồm Fe, Mn, Co và phần nào cả As, Ni và Zn. Nhóm này thể hiện sự ràng buộc của các hợp chất sắt và mangan đối với Co, và yếu đối với As, Ni và Zn.

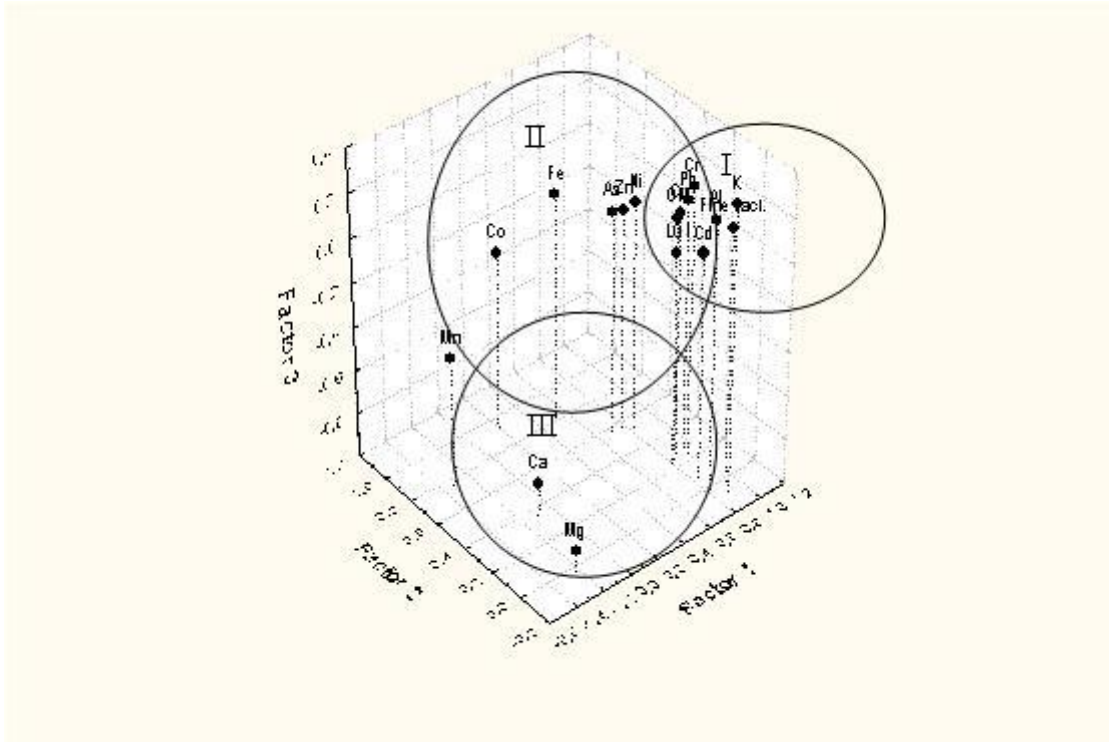
- *Nhóm 3*: bao gồm Ca, Mg và Mn. Nhóm này thể hiện sự ràng buộc của carbonat đối với Mn, nhưng không với các kim loại nặng khác.

Một số kim loại nặng thuộc về cả hai nhóm như Fe, As, Ni, Zn và Mn liên quan đến nhiều pha địa hóa [4].

3. Đánh giá hiện trạng ô nhiễm kim loại nặng

Để đánh giá hiện trạng ô nhiễm của các kim loại nặng trong trầm tích vùng nghiên cứu, hai phương pháp thông dụng hiện nay đã được sử dụng, bao gồm phương pháp đối sánh với các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích và phương pháp phân loại dựa vào các chỉ số địa hóa như chỉ số tích lũy địa hóa (I_{geo}) và hệ số làm giàu (EF) với sự tham khảo của các giá trị trung bình đá trầm tích (sét và sét kết), vỏ Trái đất và vỏ lục địa trên. Nói chung, cả hai phương pháp này cũng còn nhiều hạn chế như: việc sử dụng các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích sẽ không xem xét đến các đặc tính hóa lý của trầm tích như thành phần độ hạt, hàm lượng hữu cơ, sulfur, dạng tồn tại hay hợp chất.

Các đặc tính này có thể làm tăng hay giảm tiềm năng độc tố của các kim loại nặng trong trầm tích [9]. Mặt khác, sự phân loại bằng các chỉ số địa hóa là phụ thuộc vào chỉ số và các giá trị tham khảo được sử dụng [13]. Chính vì vậy trong bài báo này, chúng tôi đã sử dụng cả hai phương pháp trên như một sự kết hợp để đánh giá toàn diện về hiện trạng ô nhiễm kim loại nặng trong trầm tích.



Hình 3. Phân nhóm các biến số trong phép phân tích nhóm yếu tố

3.1. Đối chiếu các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích

Ba bộ tiêu chuẩn khác nhau của Canada, Wisconsin (Hoa Kỳ) và Vương quốc Bỉ được chọn cho sự đối sánh của các giá trị hàm lượng kim loại nặng trong vùng nghiên cứu, bởi vì các bộ tiêu chuẩn này phổ biến trên thế giới và được dựa trên các trầm tích tiêu chuẩn có 50% hạt mịn và 2% vật chất hữu cơ, mà là ít nhiều tương đương với trầm tích trong vùng nghiên cứu.

Theo hướng dẫn sử dụng của các tiêu chuẩn trầm tích Canada và Wisconsin, một vùng được cho là ô nhiễm nếu ít nhất 10% số lượng mẫu có hàm lượng vượt mức ảnh hưởng ngưỡng (TEL - threshold effect level). Trầm tích được xếp loại trong 3 mức độ khác nhau dựa trên TEL và PEL (mức ảnh hưởng có thể - probable effect level) như sau: 1) Hàm lượng chất hóa học nhỏ hơn TEL

là không liên quan với các tác hại sinh học; 2) Hàm lượng chất hóa học giữa TEL và PEL là thỉnh thoảng liên quan với các tác hại sinh học; và 3) Hàm lượng chất hóa học lớn hơn PEL thường xuyên liên quan với các tác hại sinh học [10].

Theo hướng dẫn của Viện Khoa học Tự nhiên Vương quốc Bỉ trong việc sử dụng các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích [11], cũng có 3 mức độ khác nhau trong phân loại chất lượng trầm tích: 1) Nếu hàm lượng đo được nhỏ hơn giá trị mục tiêu (target value), các trầm tích được nạo vét có thể được thải ngoài biển; 2) Nếu hàm lượng đo được nằm giữa giá trị mục tiêu và giá trị giới hạn (limit value), các cuộc điều tra chuyên sâu hơn phải được tiến hành; và 3) Nếu hàm lượng đo được lớn hơn giá trị giới hạn, các trầm tích được nạo vét không được phép thải ngoài biển.

Các kết quả so sánh hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích vùng nghiên cứu với các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích là được chỉ ra trong Bảng 4.

Bảng 4. So sánh các giá trị hàm lượng kim loại nặng với tiêu chuẩn trầm tích

		As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
Tiêu chuẩn chất lượng trầm tích	Canada	TEL	7,2	0,7	52,3	18,7		15,9	30,2	124
		PEL	41,6	4,2	160	108			112	271
	Wisconsin	TEL	9,8	0,99	43	32	460	23	36	120
		PEL	33	5,0	110	150	1100	49	130	460
	Vq. Bỉ	Giá trị mục tiêu	20	2,5	60	20		70	70	160
		Giá trị giới hạn	100	7	220	100		280	350	500
Hàm lượng trong các mẫu	Hàm lượng trung bình (ppm)		26	0,09	27	20	108	8	16	40
	So sánh với tiêu chuẩn Canada	% số mẫu < TEL	0	100	100	43		97	97	100
		% số mẫu giữa TEL-PEL	97	0	0	57		3	3	0
		% số mẫu > PEL	3	0	0	0			0	0
	So sánh với tiêu chuẩn Wisconsin	% số mẫu < TEL	0	100	91	100	100	100	97	100
		% số mẫu giữa TEL-PEL	83	0	9	0	0	0	3	0
		% số mẫu > PEL	17	0	0	0	0	0	0	0
	So sánh với tiêu chuẩn Vq. Bỉ	% số mẫu < m. tiêu	28	100	100	60		100	100	100
		% số mẫu giữa mục tiêu - giới hạn	72	0	0	40		0	0	0
% số mẫu > gi.hạn		0	0	0	0		0	0	0	

Nếu so sánh với tiêu chuẩn trầm tích của Canada: hàm lượng trung bình của As lớn hơn TEL và 100% số mẫu vượt TEL, trong đó 97% số mẫu giữa TEL và PEL và 3% lớn hơn PEL. Hàm lượng trung bình của Cu lớn hơn TEL và 57% số mẫu nằm giữa TEL và PEL. Ngược lại, hàm lượng trung bình của các kim loại nặng khác (Cd, Cr, Mn, Ni, Pb và Zn) đều nhỏ hơn các giá trị TEL, duy nhất một số ít mẫu vượt giá trị TEL cho Ni và Pb.

Nếu so sánh với các tiêu chuẩn của Wisconsin, hàm lượng trung bình của As lớn hơn TEL và 100% số mẫu vượt giá trị TEL, trong đó 83% số mẫu giữa TEL và PEL và 17% lớn hơn PEL. Ngược lại, hàm lượng các kim loại nặng khác đều nhỏ hơn các giá trị TEL và nhiều hơn 90% số mẫu có giá trị hàm lượng nhỏ hơn TEL.

Nếu so sánh với các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Vương quốc Bỉ, hàm lượng trung bình của As lớn hơn giá trị mục tiêu và 72% số mẫu có hàm lượng nằm giữa giá trị mục tiêu và giá trị giới hạn. Hàm lượng trung bình của Cu xấp xỉ giá trị mục tiêu và 40% số mẫu có hàm lượng nằm giữa giá trị mục tiêu và giá trị giới hạn. Ngược lại, hàm lượng của các kim loại nặng khác trong tất cả các mẫu đều nhỏ hơn giá trị mục tiêu.

Tóm lại, với việc sử dụng kết hợp cả ba bộ tiêu chuẩn trầm tích khác nhau, có thể thấy rằng trầm tích trong vùng đã bị ô nhiễm As mà nó có thể gây ra các tác hại sinh học. Sự ô nhiễm Cu là chưa thể khẳng định và cần đánh giá thêm bằng các phương pháp khác. Các kim loại nặng khác (Cd, Cr, Mn, Ni, Pb và Zn) là hầu như không bị ô nhiễm.

Bảng 5. Giá trị các chỉ số I_{geo} và EF của kim loại nặng trong trầm tích đáy vùng cảng Cửa Ông

		As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Mn	Pb	Zn
I_{geo} với sự tham khảo của trung bình đá trầm tích	Max	2,7	-1,2	-1,2	-1,6	-1,5	-2,9	-1,7	0,4	-0,4
	Min	0,4	-4,4	-5,2	-3,9	-2,7	-5,7	-5,9	-2,8	-3,3
	Trung bình	1,3	-2,6	-2,5	-2,6	-2,2	-4,2	-3,5	-1,0	-1,7
	Độ lệch	0,5	0,8	0,8	0,6	0,3	0,7	0,9	0,8	0,7
I_{geo} với sự tham khảo của vỏ lục địa trên	Max	4,8	0,4	-1,0	-1,4	-0,3	-1,8	-1,2	0,7	-0,2
	Min	2,6	-2,8	-5,0	-3,7	-1,5	-4,6	-5,4	-2,5	-3,1
	Trung bình	3,4	-1,0	-2,3	-2,4	-1,0	-3,1	-3,0	-0,8	-1,5
	Độ lệch	0,5	0,8	0,8	0,6	0,3	0,7	0,9	0,8	0,7
I_{geo} với sự tham khảo của trung bình vỏ Trái đất	Max	5,4	0,4	-1,8	-2,5	-1,9	-3,0	-2,7	1,8	-0,4
	Min	3,2	-2,8	-5,8	-4,8	-3,1	-5,8	-6,9	-1,5	-3,3
	Trung bình	4,0	-1,0	-3,1	-3,5	-2,5	-4,4	-4,5	0,3	-1,7
	Độ lệch	0,5	0,8	0,8	0,6	0,3	0,7	0,9	0,8	0,7
EF với sự tham khảo của trung bình đá trầm tích	Max	25,2	1,7	1,9	1,0	2,4	0,4	1,3	2,9	2,5
	Min	4,7	0,2	0,1	0,3	0,4	0,1	0,0	0,7	0,3
	Trung bình	10,0	0,7	0,8	0,6	0,9	0,2	0,5	1,9	1,2
	Độ lệch	4,9	0,3	0,5	0,2	0,4	0,1	0,4	0,6	0,5
EF với sự tham khảo của vỏ lục địa trên	Max	93,4	4,5	1,8	1,0	4,7	0,7	1,5	2,9	2,4
	Min	17,3	0,6	0,1	0,3	0,7	0,1	0,0	0,7	0,3
	Trung bình	37,0	1,7	0,8	0,6	1,7	0,4	0,5	1,9	1,2
	Độ lệch	18,0	0,8	0,5	0,2	0,8	0,2	0,4	0,6	0,5
EF với sự tham khảo của trung bình vỏ Trái đất	Max	146,9	4,6	1,1	0,5	1,6	0,3	0,6	6,4	2,2
	Min	27,2	0,6	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	1,5	0,3
	Trung bình	58,1	1,7	0,5	0,3	0,6	0,2	0,2	4,2	1,1
	Độ lệch	28,3	0,8	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2	1,3	0,5

Các kết quả này gần tương đồng với những kết quả nghiên cứu của Nguyễn Thị Thục Anh [12]. Tác giả này đã ghi nhận hàm lượng cao của As, lớn hơn giá trị TEL của tiêu chuẩn trầm tích

Canada từ 2 đến 7 lần trong các vùng ven biển Cao Xanh và Móng Cái. Tuy nhiên, hàm lượng các kim loại nặng khác (Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb và Zn) theo kết quả phân tích của nghiên cứu này nói chung thấp hơn trong báo cáo của [12].

3.2. Phân loại bởi các chỉ số địa hóa

Chỉ số tích lũy địa hóa (Geo-accumulation index- I_{geo}) và hệ số làm giàu (enrichment factor - EF) được định nghĩa như sau:

a. *Chỉ số tích lũy địa hóa*: $I_{geo} = \log_2 [C_m/1,5 C_o]$, trong đó, C_m là hàm lượng của kim loại nặng trong mẫu, và C_o là hàm lượng kim loại nặng trong vật liệu tham khảo. Hệ số 1,5 là để bù cho sự khác nhau có thể của giá trị tham khảo bởi vì ảnh hưởng địa chất tự nhiên [2]. Dựa trên chỉ số tích lũy địa hóa (I_{geo}), sự ô nhiễm của kim loại nặng được phân loại như sau:

- $I_{geo} < 0$: không ô nhiễm
- $0 \leq I_{geo} < 1$: không ô nhiễm đến ô nhiễm nhẹ
- $1 \leq I_{geo} < 2$: ô nhiễm nhẹ
- $2 \leq I_{geo} < 3$: ô nhiễm trung bình
- $3 \leq I_{geo} < 4$: ô nhiễm nặng
- $4 \leq I_{geo} < 5$: ô nhiễm nặng đến rất nặng
- $I_{geo} \geq 5$: ô nhiễm rất nặng

b. *Hệ số làm giàu*: $EF = [C_{metal}/C_{Al}]_{Sediment} / [C_{metal}/C_{Al}]_{Reference}$, trong đó, C_{metal} và C_{Al} là hàm lượng của kim loại nặng và Al trong mẫu trầm tích và vật liệu tham khảo. Trong phương pháp này, Al là sử dụng để bù cho sự khác nhau về thành phần độ hạt và thành phần khoáng vật giữa trầm tích nghiên cứu và vật liệu tham khảo [2, 13, 23]. Dựa vào hệ số làm giàu (EF), sự ô nhiễm kim loại nặng có thể được phân chia thành các mức sau:

- $EF \leq 1$: không được làm giàu
- $1 < EF \leq 3$: được làm giàu nhẹ
- $3 < EF \leq 5$: được làm giàu vừa
- $5 < EF \leq 10$: được làm giàu khá mạnh
- $10 < EF \leq 25$: được làm giàu mạnh
- $25 < EF \leq 50$: được làm giàu rất mạnh
- $EF > 50$: được làm giàu cực kỳ mạnh

Các chỉ số I_{geo} và EF đã được tính toán cho từng mẫu, sau đó đã được tính trung bình cho toàn bộ bộ mẫu. Các thông số thống kê của chúng (Max, Min, trung bình và độ lệch) cho 3 vật liệu tham khảo (đá trầm tích, vỏ Trái đất và vỏ lục địa trên) là được trình bày trong Bảng 5.

Dựa vào các chỉ số I_{geo} , As được xếp vào loại ô nhiễm từ trung bình đến nặng ($I_{geo} = 1,3; 3,4$ và $4,0$ cho 3 vật liệu tham khảo), Pb được xếp loại từ không ô nhiễm đến ô nhiễm trung bình. Ngược lại, các kim loại nặng khác không bị ô nhiễm ($I_{geo} < 0$).

Các chỉ số EF khác nhau lớn đối với các kim loại nặng khác nhau. As được xếp loại từ “được làm giàu mạnh” đến “được làm giàu cực kỳ mạnh” (EF từ 10,0 đến 58,1), Pb từ “được làm giàu nhẹ” đến “vừa” (EF từ 1,9 đến 4,2), Zn được xếp vào “được làm giàu nhẹ”, Cd và Cu được xếp là

“không được làm giàu” hoặc “được làm giàu nhẹ” (EF từ nhỏ hơn 0 đến 1,7). Ngược lại các kim loại nặng Co, Cr, Ni và Mn được phân loại là “không được làm giàu” (EF<0).

Các kết quả phân loại khá phụ thuộc vào chỉ số và các giá trị tham khảo được sử dụng. Tuy nhiên, kết hợp các kết quả trên lại, có thể thấy rằng trầm tích vùng nghiên cứu đã bị ô nhiễm As, nhưng sự ô nhiễm Cd, Pb, Cu và Zn không rõ ràng hoặc ô nhiễm nhẹ, còn các kim loại nặng khác (Co, Cr, Ni và Mn) gần như không ô nhiễm.

IV. KẾT LUẬN

Bài báo này tập trung nghiên cứu sự phân bố không gian và hiện trạng ô nhiễm của kim loại nặng trong trầm tích đáy vùng cảng Cửa Ông, nơi mà các chất thải từ quá trình khai thác than có thể bị tập trung.

Các kiểu phân bố không gian của As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn nói chung được khống chế bởi sự phân bố hàm lượng vật chất hữu cơ và khoáng vật sét, và điều này được quyết định bởi sự phân bố của phân đoạn mịn ($\Phi < 63 \mu\text{m}$). Ngược lại, sự phân bố các hợp chất Fe và Mn (oxit/hydroxit và sulfur) khống chế sự phân bố hàm lượng Co. Sự phân bố của carbonat khống chế hàm lượng Mn, nhưng không ràng buộc các kim loại nặng khác. Có thể nói rằng carbonat là vật liệu pha loãng hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích đáy.

Các quá trình tự nhiên như là quá trình phong hóa và xói mòn đá gốc là những nguồn chủ yếu cung cấp kim loại nặng trong trầm tích đáy. Trong số các kim loại nặng được nghiên cứu, duy nhất As là chất gây ô nhiễm. Nếu so sánh với các tiêu chuẩn chất lượng trầm tích đáy, hàm lượng As vượt trội mức ảnh hưởng ngưỡng mà nó có thể gây ra các tác hại về mặt sinh học. Dựa trên sự phân loại bởi các chỉ số địa hóa, sự ô nhiễm As được xếp từ trung bình đến nặng. Ngược lại, các kim loại nặng khác hầu như không bị ô nhiễm. Có thể nói rằng các kim loại nặng này phản ánh hàm lượng phong trong khu vực. Trong tương lai, các nghiên cứu sinh học và sinh thái học có thể cần được nghiên cứu để làm sáng tỏ ảnh hưởng của As đối với sinh thái.

VĂN LIỆU

1. Adamo P., Arienzo M., Imperato M., Naimo D., Nardi G., Stanzione D., 2005. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples City port. *Chemosphere*, 61 : 800-809.

2. Aksu A.E., Yasar D., Uslu O. 1997. Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Heavy metal and organic compound concentrations in surficial sediments. *Dept of Earth Sci., Centre for Earth Res. Research Mem., Univ. of Newfoundland, St. John's, Canada.*

3. Aloupi M., Angelidis M.O., 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesvos, Aegean Sea. *Env. Poll.*, 113 : 211-219.

4. Bailey T.C., Barcellos C., Krzanowski W.J., 2005. Use of spatial factors in the analysis of heavy metals in sediments in a Brazilian coastal region. *Environmetrics*, 16 : 563-572.

5. Batista M.J., Demetriades A., Pirc S., de Vos W., Bidovec M., Artins I., 2006. Annex 5: Factor analysis interpretation of European soil, stream and floodplain sediment data. *Geoch. Atlas of Europe, Part 2.*

6. Brian A.S., 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. *Office of Res. and Dev., US Env. Prot. Agency.*

7. Celo V., Babi D., Baraj B., Cullaj A., 1999. An assessment of heavy metal pollution in the sediments along the Albanian coast. *Water, Air and Soil Poll.*, 111 : 235-250. *Kluwer Acad. Publ.*

8. Chen C.W., Kao C.M., Chen C.F., Dong C.D., 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 66 : 1431-1440.

9. Ingersoll C. G., MacDonald D.D., Ning W., Judy L.C., Field L.J., Pam S.H., Nile E.K., Rebekka A.L., Corinne S., Dawn E.S., 2000. Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. *USGS Final rep. for the U.S. Env. Protection Agency (USEPA), Great Lakes Nat. Progr. Office (GLNPO)*

10. MacDonald D.D., Ingersoll C. G., Dawn E.S., Rebekka A.L., 2003. Development and applications of sediment quality criteria for managing contaminated sediments in British Columbia. *MacDonald Env. Sci. Ltd. #24 - 4800 Island Highway North Nanaimo, British Columbia V9T 1W6.*

11. Management Unit of the North sea Mathematical Models (MUMM), Royal Belgian Institute of Natural Sciences, 2007. Dredged material. Web page: <http://www.mumm.ac.be/EN/Management/Sea-based/dredging.php>.

12. Nguyễn Thị Thục Anh, Nguyễn Khắc Giảng, Phạm Văn An, 2005. Environmental geochemistry of sediments in estuary and tidal flat: A case study in Ha Long City, Quảng Ninh Province. *J. of Geology, B/26* : 55-64. Hà Nội.

13. Rubio B., Nombela M.A., Vilas F., 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bull.*, 40, No.11, 968-980.

14. Samir M. N., Mohamed A. O., Shaif M. K., 2006. Environmental assessment of heavy metal pollution in bottom sediments of Aden Port, Yemen. *Intern. J. of Oceans and Oceanography*, 1/1 : 99-109.

15. Taylor S.R., McLennan S. M., 1985. The continental crust: Its composition and Evolution. *Blackwell, Oxford.*

16. Taylor S.R., McLennan S. M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* 33, 241-265.

17. Thornton I., 1995. Metals in the global environment: Facts and misconceptions. A Publication by the Intern. Council on Metals and the Env..

18. Tiwary R.K., 2001. Environmental impact of coal mining on water regime and its management. *Water, Air and Soil Pollution*, 132, 185-199.

19. Valdes J., Vargas G., Sifeddine A., Ortlieb L., Guinez M., 2005. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23°S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Univ. of Antofagasta, Casilla 170, Antofagasta, Chile.*

20. Vinogradov A.P. (Editor), 1966. Chemistry of the Earth's crust. Vol. I. *The Book Bin, Inc., Corvallis, USA.*

21. Virendra K.M., Alka R.U. Sudhir K.P., Tripathi B.D., 2008. Concentrations of heavy metals and aquatic macrophytes of Govind Ballabh Sagar an anthropogenic lake affected by coal mining effluent. *Environ. Monit. Assess.*, 141 : 49-58.

22. Wang F., Chen J., 2000. Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study. *Water Res.*, 34/2 : 694-698.

23. Woitke P., Wellnitz J., Helm D., Kube P., Lepom P., Litheraty P., 2003. Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. *Chemosphere*, 51 : 633-642.