PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ PHA LIÊN KẾT CỦA KIM LOẠI NẶNG TRONG TRẦM TÍCH CỘT THUỘC HỆ THỐNG SÔNG TỈNH HẢI DƯƠNG

Đến tòa soạn 20 - 08 - 2016

Vũ Huy Thông

Bộ môn Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Phòng cháy chữa cháy, Hà Nội Nguyễn Văn Linh, Phạm Bá Lịch, Tạ Thị Thảo

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Trinh Anh Đức

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam

SUMMARY

ANALYSIS AND ASSESSMENT OF GEOCHEMICAL SPECIATION OF HEAVY METALS IN SEDIMENT CORES COLLECTED IN HAI DUONG'S RIVERS

The accumulation of heavy metals in sediment is a serious problem that creates a hazard to environments and human health when metals are transferred to water and plants. Thus, determination of the chemical form of a metal in sediment is used to evaluate its mobility and bioavailability. In this study, sequential extraction was used to fractionate nine heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Fe, Ni, Mn and Cr) from six sampling sites of rivers in Hai Duong province into five operationally defined groups: exchangeable, carbonate, Fe-Mn oxide, organic and residual. Analysis of the extracts was carried out by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The observed results indicated that 4 main groups of metal including Cd, Mn (exchangeable, carbonate group), Zn, Fe, Co (Fe-Mn oxide group), Cu, Pb (organic group), Cr, Ni (residual group). From the results of correlation and principle component analyses, there were 3 PCs with different contamination sources: (1) the Cu, Pb, Cd and Mn resulted from originally anthropogenic sources; (2) the Cr, Fe and Ni derived from natural geological sources - lithogenic component; (3) combined component consisting of Zn, Co.

Keywords: heavy metals, geochemical speciation, sediment cores, sequential extraction.

1. MỞ ĐẦU

Sự gia tăng nồng độ kim loại nặng trong môi trường nước có thể từ nguồn gốc tự nhiên và phần nhiều do các hoạt động nhân tạo. Chúng dần dần tích lũy vào trầm tích,

qua nhiều con đường như: kết hợp với các phối tử hữu cơ, vô cơ dạng hòa tan; liên kết với các vật chất lơ lửng qua quá trình hấp phụ vật lí, hóa học, quá trình kết tủa và đồng kết tủa [1, 2]. Kim loại nặng không phân hủy sinh học và luôn trao đổi qua lại trong môi trường nước - trầm tích, gây ô nhiễm môi trường, tích lũy trong cơ thể sống, gây ra một số bệnh nguy hiểm ở người như phá hủy hệ thần kinh hoặc ung thư [3].

Nghiên cứu về trầm tích đóng vai trò quan trọng trong việc cung cấp thông tin và bằng chứng về mức độ ô nhiễm kim loại nặng và nguồn gốc gây ô nhiễm. Tuy nhiên, việc phân tích tổng hàm lượng kim loại nặng sử dụng axit mạnh để phá hủy mẫu trầm tích chỉ có thể đưa ra chỉ số ô nhiễm chung, nhưng chưa đủ thông tin để hiểu rõ về dạng tồn tại, khả năng trao đổi và nguy cơ ảnh hưởng đến môi trường của chúng [1] trong khi độc tính của kim loại nặng lại phụ thuộc rất nhiều vào pha liên kết hóa học của chúng với trầm tích hơn là phân tích tổng hàm lượng. Chính vì vậy, phân tích pha liên kết kim loại trong trầm tích có thể cho biết thông tin rõ hơn về chất lượng hệ sinh thái.

Kim loại trong trầm tích sông có thể tồn tại ở 5 pha liên kết khác nhau: (1) pha trao đổi; (2) pha cacbonat, sunfat; (3) pha liên kết với Fe-Mn oxit/ hidroxit vô định hình; (4) pha liên kết với các chất hữu cơ và (5) pha còn lại liên kết chặt chẽ với tầng khoáng hóa, sét sillicat [4]. Kĩ thuật chiết phân đoạn có thể chiết các pha liên kết địa hóa (như đã nêu ở trên) của kim loại với các lớp trầm tích sâu, từ đó đưa ra thông tin về nguồn gốc phát thải kim loại (nguồn tự nhiên hay nhân tạo), phản ánh sự trao đổi kim loại giữa các pha trong trầm tích cũng như mức độ ô nhiễm tại các địa điểm mặc dù độ chọn lọc không cao [5].

Trong nghiên cứu này, hàm lượng 9 kim loại nặng gồm Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Cu, Cd, Cr, Pb trong trầm tích tại 6 địa điểm lấy mẫu thuộc hệ thống sông tỉnh Hải Dương theo các độ sâu khác nhau của trầm tích được phân tích bằng phương pháp khối phổ cao tần plasma cảm ứng (ICP – MS) từ đó đánh giá mức độ ô nhiễm và xu hướng phân bố kim loại nặng tại các địa điểm quan trắc cũng như sơ bộ dự đoán được nguồn gốc của chúng trong môi trường thông qua phân tích tương quan kết hợp với phân tích thành phần chính (PCA).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vị trí lấy mẫu

Việc lấy mẫu trầm tích cột được thực hiện tại 6 địa điểm trên 2 hệ thống sông chính của tỉnh Hải Dương (nằm cuối lưu vực sông Cầu) là sông Thái Bình và sông Bắc Hưng Hải ngày 01/9/2015 tại các điểm: S5, S11, S15, S22, S25L2, S31 (kí hiệu đường tròn trên bản đồ). Bốn điểm thuộc hệ thống sông Thái Bình gồm S5, S11, S15, S22 còn 2 điểm S25L2, S31 thuộc hệ thống sông Bắc Hưng Hải. Bản đồ các vị trí lấy mẫu được biểu diễn ở hình 1 và bảng 1.

	0 0	•	U
Kí hiệu	Điểm lấy mẫu	Tọa độ địa lí	Miêu tả
S5	Cầu Phả Lại, Chí Linh	N: 21° 6'10.53" E: 106°17'51.84"	Gần cửa xả thải nhà máy
			nhiệt điện Phả Lại
S11	Phú Thái, Kim Thành	N: 20°57'48.70" E: 106°31'51.77"	500m từ sông Vạn
S15	CCN Lai Vu, Nam	N: 20°59'38.24" E: 106°24'37.19"	Gần khu công nghiệp Lai
	Sách		Vu
S22	Tiền Phong, Thanh	N: 20°42'1.12" E: 106°15'9.65"	Khu tập kết tàu khai thác
	Miện		cát
S25L2	Cầu Kẻ Sặt, Kẻ Sặt	N: 20°54'54.25" E: 106° 8'57.66"	5m từ bờ sông
S31	Cầu Hiệp, Ninh Giang	N: 20°45'50.36" E: 106°17'13.91"	70 m từ cầu

Bảng 1: Thông tin về vị trí lấy mẫu trầm tích tại tỉnh Hải Dương



Hình 1: Bản đồ sông và bản đồ vị trí của các điểm lấy mẫu

2.2. Hóa chất

- Các hóa chất đều sử dụng loại tinh khiết phân tích, siêu tinh khiết phân tích (axit axetic dạng băng 100% Fisher Scientific, amonihidroxyl clorua NH₂OH. HCl ACROS Organics, hidro peoxit 30% Fisher Scientific, amoni axetat và HNO₃ 65%) và pha chế bằng nước cất đeion (siêu sạch) độ dẫn 18,2 MΩ.

- Dung dịch chuẩn gốc (Merk) là dung dịch chuẩn 9 nguyên tố hàm lượng 10 μ g/ml trong HNO₃ 5%.

- Dung dịch chuẩn làm việc chứa đồng thời các kim loại có nồng độ từ 4 đến 200 ppb, riêng sắt từ 8 đến 400 ppb, được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp của Merk sử dụng $HNO_3 2\%$.

- Thuốc thử chiết pha liên kết gồm:

- + Pha 1 (500 ml dung dịch CH_3COONH_4 1M, pH = 7)
- + Pha 2 (500 ml dung dịch CH_3COONH_4 1M, pH = 5)
- + Pha 3 (500 ml dd NH₂OH.HCl 0,04M / CH₃COOH 25%)
- + Pha 4 : Pha dung dịch H_2O_2 8,8M và bền hóa bằng axit với pH = 2-3

+ Pha 5 : Pha một hỗn hợp axit gồm 3mL HNO3 65% ; 1mL H2O2 30% và 0,5 mL HF 40%.

2.3. Dụng cụ, thiết bị

- Quá trình lấy mẫu trầm tích cột sử dụng cột trụ Inox rỗng loại tự thiết kế. Cột có kích cỡ (dài x đường kính) tương ứng 40 cm x 8 cm.

- Thiết bị phân tích các kim loại nặng: ICP-MS Elan 9000 Perkin Elmer tại Khoa Hóa, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐH QGHN

2.4. Phương pháp phân tích kim loại nặng và xử lí số liệu

Sau khi lấy mẫu ngoài hiện trường mang về phòng thí nghiệm, mẫu trầm tích cột được chia thành bốn phần bằng nhau phân theo độ sâu tương ứng với các phân đoạn 0-10cm, 10-20cm, 20-30cm và 30-40cm. Sau đó, từng mẫu được làm khô và nghiền nhỏ bằng cối mã não, rây qua sàng 0,63 µm.

Mẫu trầm tích cột được phân tích theo quy trình chiết phân đoạn Tessier 1979 [4] (hình 2) và phân tích pha liên kết của 9 kim loại nặng Fe, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Ni trên hệ ICP - MS Elan 9000 Perkin Elmer theo các điều kiện đo ở bảng 2.

Số liệu được tập hợp trên Excel và phân tích thống kê bằng phần mềm Minitab 16. Mối tương quan về hàm lượng của các cặp kim loại được xác định theo theo hệ số tương quan Pearson với mức ý nghĩa thống kê P_{α} = 95% đồng thời xác định nguồn gốc chính phát tán kim loại nặng từ trầm tích vào nước lỗ rỗng theo kỹ thuật phân tích thành phần chính (PCA).

Thông số	Giá trị	Thông số	Giá trị
Công suất cuộn cao tần (RF)	1,4 kW	Số lần quét khối	20 lần
Lưu lượng khí mang	0,9 L/phút	Số lần đo lặp	3 lần
Lưu lượng Ar tạo plasma	15 L/phút	Độ sâu plasma	Chỉnh tối ưu
Thế thấu kính ion	6,5V	Tốc độ bơm rửa	48 vòng/ phút
Thế xung cấp	1000V	Tốc độ bơm mẫu	26 vòng/ phút
Thế quét phổ trường tứ cực	Tự động theo m/Z	Các thông số khác	Tự động

Bảng 2: Các thông số phân tích của hệ thiết bị ICP-MS Elan 9000 Perkin Elmer.

Bång 3. Gi	ói hạn phát	hiện (ppb,) của từng k	tim loại nặng	trên hệ ICP-MS	(IDL)
0	• 1	• \1 1 /		• • • •	•	\ /

Kim loại	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Со	Ni	Mn	Cr
IDL	2,1	1,8	0,8	5,6	19,9	2,0	2,6	2,3	2,9
(ppb)									



Hình 2: Quy trình chiết phân đoạn trầm tích cột

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự phân bố pha của kim loại nặng trong trầm tích cột ở độ sâu 0-10 cm

Hàm lượng μ g/g của từng kim loại trong số 9 kim loại nặng phân tích từ tất cả các mẫu trầm tích theo độ sâu 10 cm tại mỗi điểm lấy mẫu sau khi phân tích bằng ICP-MS được trình bày trong bảng 4.

Từ bảng số liệu 4 và hình 3, sự phân bố kim loại nặng theo các pha trầm tích có thể được sắp xếp theo thứ tự giảm dần mức độ liên kết dưới đây đối với từng kim loại :

Fe: Fe-Mn oxit > hữu cơ > còn lại > cacbonat > trao đổi Cu: hữu cơ > còn lại > cacbonat > Fe-Mn oxit > trao đổi Pb: hữu cơ > cacbonat > Fe-Mn oxit > còn lại > trao đổi Zn: cacbonat \approx Fe-Mn oxit > còn lại > hữu cơ > trao đổi Co: cacbonat > Fe-Mn oxit > hữu cơ \approx còn lại > trao đổi Cd: trao đổi \approx cacbonat > còn lại \approx hữu cơ > Fe-Mn oxit Mn: trao đổi \approx cacbonat > Fe-Mn oxit > hữu cơ > còn lại Ni: còn lại > cacbonat > Fe-Mn oxit > hữu cơ > trao đổi Cr: còn lại > hữu cơ \approx Fe-Mn oxit > hữu cơ > trao đổi

Điểm	Pha	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Со	Ni	Mn	Cr
S5	Trao đổi	0,19	0,01	0,05	0,25	9,44	0,04	0,09	79,2	0,00
	Cacbon at	2,04	3,53	0,11	5,88	754	0,95	0,78	159	0,43
	Fe-Mn oxit	1,12	6,65	0,03	5,08	2690	1,05	0,80	120	0,82
	Hữu cơ	5,21	11,5	0,03	3,22	1860	0,54	0,62	46,2	1,05
	Còn lại	0,80	1,67	0,01	2,99	1140	0,37	1,28	7,40	3,53
	Tổng	9,36	23,39	0,24	17,42	6450	2,95	3,57	412	5,84
	Trao đổi	0,03	0,08	0,03	0,97	8,96	0,29	0,38	101	0,03
	Cacbon at	0,27	0,61	0,02	2,05	80,7	0,62	0,59	31,6	0,24
S 11	Fe-Mn oxit	0,22	1,72	0,01	3,10	1640	0,59	0,73	36,1	0,90
	Hữu cơ	4,23	4,78	0,02	2,04	1610	0,37	0,65	14,2	1,03
	Còn lại	0,68	1,86	0,02	2,18	1040	0,29	0,97	5,16	3,17
	Tổng	5,44	9,05	0,10	10,4	4380	2,17	3,33	188	5,37
	Trao đổi	0,03	0,15	0,04	1,03	3,44	1,22	0,44	144	0,01
	Cacbon at	0,21	0,78	0,03	1,89	152	1,69	1,14	58,4	0,33
S15	Fe-Mn oxit	0,10	1,06	0,01	2,59	1300	0,81	0,82	80,2	0,64
	Hữu cơ	2,59	3,15	0,01	2,21	1310	0,52	0,73	33,3	0,76
	Còn lại	0,69	2,52	0,05	34,9	832	0,24	0,65	5,01	2,11
	Tổng	3,62	7,66	0,13	42,7	3590	4,47	3,79	321	3,85
	Trao đổi	3,59	0,32	0,10	0,89	27,9	0,04	0,17	61,5	0,03
	Cacbon at	16,5	25,02	0,17	10,7	923	1,14	0,99	250	0,44
S22	Fe-Mn oxit	2,75	5,18	0,01	4,66	657	0,46	0,43	25,7	0,32
	Hữu cơ	3,16	3,69	0,02	2,84	1530	0,46	0,64	32,8	0,99
	Còn lại	0,93	1,68	0,01	4,21	1360	0,43	1,57	7,40	3,89

Bảng 4: Hàm lượng (µg/g) kim loại nặng của các pha khác nhau trong trầm tích cột.

	Tổng	26,9	35,9	0,30	23,3	4490	2,53	3,80	378	5,67
	Trao đổi	0,40	0,03	0,04	1,00	7,83	0,06	0,17	49,5	0,01
	Cacbon at	2,89	4,47	0,06	8,73	341	0,85	1,14	97,3	0,31
S25 L2	Fe-Mn oxit	1,78	4,85	0,01	8,14	1490	0,94	1,30	52,4	0,80
	Hữu cơ	5,56	10,3	0,02	2,96	1620	0,38	0,72	25,88	0,98
	Còn lại	1,24	1,53	0,01	5,16	1220	0,39	1,51	7,22	3,74
	Tổng	11,9	21,1	0,15	26,0	4680	2,63	4,85	232	5,83
	Trao đổi	0,11	0,03	0,04	0,76	8,55	0,19	0,24	149	0,01
	Cacbon									
	at	1,35	1,93	0,05	4,32	230	1,08	1,55	84,8	0,54
S31	Fe-Mn oxit	0,68	3,47	0,02	4,97	2020	1,07	1,46	75,3	0,97
	Hữu cơ	5,02	6,32	0,02	2,83	1710	0,56	0,98	28,2	1,14
	Còn lại	1,44	2,36	0,01	4,25	1270	0,48	1,78	6,91	4,61
	Tổng	8.60	14.1	0.14	17.1	5230	3.37	6.01	344	7.26

Từ kết quả phân tích thành phần phần trăm mỗi pha của từng kim loại nặng tại mỗi điểm cho thấy, Cd, Mn, Co, Ni là những kim loại có thành phần % lớn trong pha trao đổi (pha 1) gây ra ảnh hưởng xấu đến thủy sinh, mặc dù Cr, Fe hầu hết chỉ chiếm dưới 3%. Trong pha trao đổi, phần trăm của các kim loại giảm theo dãy: Cd - Mn > Ni-Co > Zn > Cu, Pb > Fe, Cr. O pha cacbonat, Co, Mn, Pb, Zn và Ni chiếm hàm lượngcao do các kim loai này có ái lực rất lớn với ion cacbonat (hằng số bền lớn) và có thể kết tủa cùng với các hat khoáng [2]. Ngoài ra, sư tương đồng về bán kính ion của chúng với Ca (Ca 0,99 A° , Cd = Mn 0,97 A°) thuận lợi cho quá trình thay thế Ca vào pha CO₃²⁻, tạo mạng lưới $Cd_{\alpha}Ca_{1-\alpha}CO_{3}$ [1, 2]. Pha liên kết Fe-Mn oxit (pha 3) là pha mà hầu hết các kim loại chiếm tỉ trọng lớn (ngoại trừ Cu, Cd) do quá trình hấp phụ, keo tụ và đồng kết tủa của kim loại nặng với chất keo Fe, Mn oxihidroxit [6]. Mặt khác, Cu, Pb, Fe, Cr, Co và Ni liên kết với pha hữu cơ (pha 4) dường như chiếm tỉ trọng lớn thứ 2 trong các pha. Ngược lại, Mn, Ni và Zn lại chỉ lượng nhỏ phần trăm trong pha này. Điều này có thể bắt nguồn từ sự cạnh tranh giữa hai quá trình tạo phức Fe/Mn- hữu cơ và dạng Fe/Mn oxit. Pha cuối cùng (pha 5) với tỉ trọng rất lớn với sự có mặt của Cr, Ni và Fe. Với các kim loại có tỉ trong càng lớn trong pha này thì mức đô ô nhiễm môi trường càng thấp và được coi là có nguồn gốc từ tự nhiên [7]. Chính vì vậy, Cr, Ni và Fe liên kết với lớp khoáng/sét sillicat khá bền chặt nên có khả năng ảnh hưởng thấp đối với môi trường.

Dựa trên % pha liên kết, có thể chia 9 nguyên tố thành 4 nhóm nguyên tố chính: (1) Nhóm Cd, Mn: là nhóm kim loại nặng liên kết phần lớn với các pha không bền (pha trao đổi, pha cacbonat), với khả năng dễ di chuyển và trao đổi trong lớp trầm tích nên chúng có nguy cơ gây ô nhiễm rất cao. Ngoài ra, Cd là nguyên tố độc đối với cơ thể con người; (2) Nhóm Zn, Fe, Co là nhóm hấp phụ chủ yếu lên lớp trầm tích Fe-Mn oxit; (3) Cu, Pb là những kim loại nặng có khả năng liên kết cao với pha hữu cơ bởi sự hình thành phức bền của Cu, Pb- vật chất hữu cơ với hằng số bền lớn; (4) Nhóm Ni, Cr là nhóm liên kết bền chặt với lớp sillicat, vật chất khoáng/sét trong trầm tích. Các vật chất khoáng/sét này sẽ tạo liên kết rất bền với kim loại và không ảnh hưởng lớn đến môi trường [8].



Hình 3: Biểu đồ biểu thị phần trăm các kim loại trong các pha liên kết khác nhau tại 6 địa điểm. (TĐ: trao đổi, CO₃: cacbonat)

3.2. Phân tích tương quan hàm lượng của các kim loại

Kết quả phân tích hệ số tương quan Pearson R (giá trị hàng trên), kèm theo trị số P (P_{value}) (hàng dưới) của các cặp kim loại tại từng điểm được thể hiện ở bảng 5.

	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Со	Ni	Mn
Ph	0,937							
10	0,001							
Cd	0,635	0,524						
Cu	0,001	0,003						
Zn	0,132	0,210	0,213					
ZII	0,485	0,265	0,258					
Fo	0,197	0,378	-0,341	0,096				
ге	0,297	0,040	0,065	0,613				
Co	0,141	0,267	0,167	0,022	0,128			
CO	0,457	0,154	0,378	0,907	0,501			
Ni	0,032	0,112	-0,197	0,140	0,402	0,426		
111	0,868	0,556	0,297	0,460	0,027	0,019		
Mn	0,421	0,430	0,748	-0,040	-0,252	0,449	-0,214	
IVIII	0,021	0,018	0,001	0,833	0,180	0,013	0,255	
	-0 105	-0.069	-0 353	0.183	0 383	-0.214	0.673	-
Cr	0.582	0,007	0.056	0.333	0.036	0.256	0.001	0,553
	0,362	0,717	0,050	0,355	0,050	0,230	0,001	0,002

Bảng 5: Kết quả phân tích hệ số tương quan giữa các cặp kim loại

Theo kết quả từ bảng 5, với giá trị hệ số tương quan có nghĩa (in đậm) khi có trị số P < 0,01 thì chỉ có các cặp nguyên tố Cu-Pb- Cd; Cd-Mn, Cr-Ni, Cr-Mn có mối tương quan thuận trong các mẫu trầm tích tại 6 điểm lấy mẫu. Điều này có nghĩa là khi hàm lượng kim loại này trong mẫu cao thì hàm lượng kim loại có tương quan với nhau cũng tăng. Như vậy, có thể kết luận, các kim loại có tương quan hàm lượng sẽ có cùng nguồn phát tán.

3.3. Đánh giá nguồn gốc kim loại nặng bằng phân tích thành phần chính.

PCA là kỹ thuật phân tích đa biến, biến đổi tập số liệu từ n chiều trong không gian (tương ứng với hàm lượng của n kim loại tại mỗi điểm lấy mẫu về không gian ít chiều hơn (thường là 2 hoặc chiều theo 2-3 thành phần chính thứ nhất, thứ hai, thứ 3) trên cơ sở trị riêng của các thành phần này lớn hơn 1 và tổng phương sai tích lũy đạt trên 70%.

Kết quả phân tích thành phần chính dựa trên kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng ở các phân đoạn khác nhau ở độ sâu 10 cm và bằng việc sử dụng phần mềm Minitab 16, thu được ở bảng 6 và hình 4.

Diấm		Cấu tử chính	
Blen	1	2	3
Cu	0,44	0,27	-0,28
Pb	0,42	0,35	-0,19
Cd	0,49	-0,06	-0,13
Zn	0,07	0,23	-0,33
Fe	-0,08	0,49	-0,02
Со	0,22	0,19	0,73
Ni	-0,12	0,52	0,36
Mn	0,48	-0,13	0,26
Cr	-0,30	0,43	-0,16
Trị riêng	3,18	2,34	1,25
Phương sai thành phần	0,35	0,26	0,14
%Phương sai tích lũy	35,4	61,4	75,2
	Do thi tron	g so	

Bảng 6: Trọng số hàm lượng các kim loại trong các thành phần chính



Hình 4: Trọng số của hàm lượng kim loại trong 2 cấu tử chính ban đầu.

Kết quả PCA đối với nồng độ của 9 kim loại tại 6 địa điểm (hình 4, bảng 6) chỉ ra rằng từ 9 biến hàm lượng của 9 kim loại ban đầu ta có thể gộp thành 3 thành phần chính với trị riêng mỗi cấu tử đều lớn hơn 1 và tổng phương sai tích lũy lên tới 75,2%. Như vậy việc quy 9 kim loại về 3 thành phần chính PC1, PC2, PC3 là hoàn toàn phù hợp và có ý nghĩa thống kê. Tương ứng với 3 PC là 3 nhóm kim loại với 3 nguồn phát tán chủ yếu của các kim loại nặng trong môi trường: (1) Nhóm các kim loại Cu, Pb, Cd, Mn có trọng số lớn hơn 0,4 ở PC1 (chiếm 35,4 % phương sai tích lũy) đều có tính tương quan cao về hàm lượng (tuy Mn có thấp hơn chỉ tương quan với trị số P < 0,05) được dự đoán đều gây ra do các hoạt động của con người, đặc biệt sản xuất công nghiệp thải vào môi trường và lắng đọng ở trầm tích sông. Trong khi Cd, Mn chiếm phần lớn trong các pha trao đổi, cacbonat thì Cu, Pb lại có tỉ trọng cao trong pha hữu cơ trong trầm tích [3]. Tuy nhiên, Mn được coi là nguyên tố có sẵn trong trầm tích. Nhóm này chịu ảnh hưởng bởi các hoạt động của con người, ; (2) Nhóm các kim loại Fe, Ni và Cr là những kim loại có trọng số lớn trong PC2 (chiếm 61,4% phương sai tích lũy). Đây cũng là các kim loại có mối tương quan hàm lượng cao, đồng thời chúng cũng có hàm lượng lớn trong

pha liên kết với lớp khoáng/sét sillicat hay đá mẹ trầm tích. Nhóm này được coi là bắt nguồn từ tự nhiên [1, 3]. Nhóm 3 chỉ có trọng số hàm lượng Co là đóng góp đáng kể vào PC3 (chiếm 13,9 % tổng phương sai). Đây cũng là kim loại có % tồn tại trong pha cacbonat và Fe-Mn oxit khá cao.

4. KẾT LUẬN

Kĩ thuật chiết phân đoạn được sử dụng để nghiên cứu sự dịch chuyển và trao đổi của các pha liên kết của kim loại nặng trong trầm tích cột tại hệ thống sông tỉnh Hải Dương. Kết quả phân tích pha liên kết kim loại với trầm tích cột chỉ ra rằng nhóm kim loại Cd, Cu, Pb và Mn có nguy cơ ảnh hưởng môi trường cao do có hàm lượng lớn nằm trong pha trao đổi. Những kim loại như Cd, Co, Mn, Cu, Ni và Pb chiếm phần lớn trong pha cacbonat vì chúng có ái lực lớn với cacbonat và có thể kết tụ với các chất khoáng khác lắng xuống trầm tích. Nghiên cứu này cho biết các chất keo Fe-Mn oxit đóng vai trò quan trọng trong việc kết hợp với hầu hết các kim loại, đặc biệt Zn, Fe và Co. Cd được coi là một trong những nguyên tố dễ trao đổi và cũng là nguyên tố dễ gây độc và ảnh hưởng môi trường nhất. Kết hợp sử dụng phương pháp phân tích tương quan và thành phần chính, có thể chia thành những nhóm nguồn từ hoạt động của con người: Cu, Pb, Cd và Mn ; (2) nhóm bắt nguồn từ tự nhiên: Cr, Fe và Ni ; (3) nhóm kim loại nặng nguồn gốc không rõ ràng: Zn, Co.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Sundaray, S.K. (2011), et al., Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments--a case study: Mahanadi basin, India. J Hazard Mater. 186(2-3): p. 1837-46.
- Linglong Cao, H.T., Jie Yang, Ping Shi, Quansheng Lou, Lali Waxi, Zhixin Ni, Xiaojuan Peng, (2015) Multivariate Analyses and Evaluation of Heavy Metals by Chemometric BCR Sequential Extraction Method in Surface Sediments from Lingdingyang Bay, South China. Sustainability. 7: p. 4938-4951.
- 3. Yongmin Qiao, Y.Y., Jiguang Gu, Jiangang Zhao, (2013) *Distribution and geochemical speciation of heavy metals in sediments from coastal area suffered rapid urganizatio, a case study of Shantou Bay, China.* Marine Pollution Bulletin, 2013. **68**: p. 140-146.
- 4. Tessier A, C.P., Bisson M. (1979), Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. **51**(1979): p. 844-851.
- 5. Liyuan Yang, L.W., Yunqian Wang, Wei Zhang, (2015) Geochemical speciation and pollution assessment of heavy metals in surface sediments from Nansi Lake, China. Environ Monit Assess, 2015. **187**: p. 261.
- 6. Chen, M., et al. (2008), *Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China.* J Hazard Mater,. **160**(2-3): p. 324-9.
- 7. Gu, Y.G., et al. (2015), Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavy metals in edible nekton in Beibu Gulf, China: A case study of Qinzhou Bay. Mar Pollut Bull, 101(2): p. 852-9.
- 8. Li, M., et al. (2014), Speciation and distribution characteristics of heavy metals and pollution assessments in the sediments of Nashina Lake, Heilongjiang, China. Ecotoxicology, 23(4): p. 681-8.