

Sự biến đổi nồng độ asen trong nước ngầm dọc theo một mặt cắt ở làng Vạn Phúc, Hà Nội

Vũ Thị Duyên^{1,2}, Lăng Thế Anh¹, Phạm Thị Kim Trang^{1,2}, Phạm Hùng Việt^{1,2*}, Michael Berg³

¹Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ môi trường và Phát triển bền vững (CETASD), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Viện Khoa học và Công nghệ nước Liên bang Thụy Sĩ (Eawag)

Ngày nhận bài 17/6/2021; ngày chuyển phản biện 22/6/2021; ngày nhận phản biện 21/7/2021; ngày chấp nhận đăng 23/7/2021

Tóm tắt:

Nghiên cứu trình bày kết quả về sự biến đổi nồng độ asen (As) trong nước ngầm dọc theo một mặt cắt tại khu vực gần trung tâm thành phố Hà Nội. Kết quả cho thấy, nước ngầm tại khu vực này không đủ an toàn để sử dụng cho mục đích ăn uống, với 64% số mẫu có nồng độ As vượt quá tiêu chuẩn cho phép của Tổ chức Y tế thế giới (WHO) về nồng độ As trong nước ăn uống. Sự biến đổi As dọc theo mặt cắt nghiên cứu phụ thuộc mạnh vào đặc điểm trầm tích của từng vùng tương ứng. Ngoài As, nước ngầm tại đây cũng bị ô nhiễm bởi nồng độ cao của Fe, Mn và amoni. Nghiên cứu cũng cho thấy mối tương quan thuận giữa As với các thành phần thể hiện tính khử cho môi trường nước là DOC (cacbon hữu cơ hòa tan), NH_4^+ và CH_4 . Tuy mối tương quan giữa As với Fe và Mn không rõ ràng theo một chiều hướng, nhưng với các kết quả đã đạt được có thể khẳng định, sự hình thành của As trong nước ngầm ở khu vực nghiên cứu là theo cơ chế khử hòa tan các khoáng Fe dưới điều kiện khử.

Từ khóa: asen, asen địa hóa, mặt cắt, nước ngầm, Vạn Phúc, vùng chuyển tiếp oxy hóa khử.

Chỉ số phân loại: 1.5

Giới thiệu

Nước ngầm bị ô nhiễm As không phải là vấn đề mới, nó đã được phát hiện ở nhiều nơi trên thế giới từ đầu những năm 1980. Ở Việt Nam, những nghiên cứu về ô nhiễm As ở Hà Nội và các khu vực lân cận lần đầu tiên được công bố vào năm 2001 bởi M. Berg và cs [1]. Sau đó, nhiều nghiên cứu về As trong nước ngầm đã được thực hiện ở Hà Nội, các khu vực lân cận và toàn bộ Đồng bằng sông Hồng [2-5]. Kết quả của các nghiên cứu cho thấy, tầng chứa nước ở Đồng bằng sông Hồng bị ô nhiễm bởi As với nồng độ lên tới hơn 3.000 $\mu\text{g/l}$, trong đó nước ngầm tầng nông ở Hà Nội có nồng độ As trong khoảng 240-320 $\mu\text{g/l}$ [1]. Hơn nữa, một khảo sát trên toàn bộ vùng Đồng bằng sông Hồng cho thấy, các giếng có nồng độ As cao tập trung chủ yếu ở các khu vực đông dân cư dọc theo sông Hồng như Hà Nội, Hà Nam, Nam Định, Hưng Yên, Thái Bình [5]. Tuy nhiên, không phải tầng chứa nước nào ở các khu vực này cũng bị ô nhiễm As. Các nghiên cứu trên cũng chỉ ra rằng, nước ngầm tầng nông hay tầng chứa nước Holocene với trầm tích trẻ và điều kiện khử mạnh dễ bị ô nhiễm bởi As nồng độ cao. Trong khi đó, tầng chứa nước sâu hơn, với trầm tích già hơn và điều kiện khử yếu hoặc một số nơi thậm chí có tính oxy hóa thì ít có khả năng bị ô nhiễm bởi As [2-4].

Nước ngầm thường được sử dụng làm nước ăn uống, sinh hoạt trước khi có nước cấp. Tuy nhiên, do sự gia tăng dân số, đặc biệt ở Hà Nội trong các thập kỷ qua đã dẫn đến

việc khai thác quá mức nguồn nước này, gây nên tình trạng nước ngầm dễ bị ô nhiễm bởi As, các chất hữu cơ, amoni và những chất ô nhiễm khác. Hiện nước ngầm đã được hạn chế khai thác sau khi nhiều nghiên cứu cho thấy, các tầng chứa nước ở khu vực Đồng bằng sông Hồng bị ô nhiễm bởi As với nồng độ cao [1, 2, 4-6]. Do đó, các nhà máy xử lý nước đã dần chuyển sang sử dụng nước mặt để xử lý và cung cấp nước sinh hoạt cho thành phố. Mặc dù vậy, nước ngầm vẫn là nguồn cung cấp chính cho nước sinh hoạt của cả thành phố. Ước tính năm 2017, tổng lượng khai thác nước ngầm của toàn Hà Nội là 1 triệu $\text{m}^3/\text{ngày}$, trong khi đó, lượng nước mặt được khai thác từ sông Đà và sông Hồng bởi các nhà máy xử lý nước chỉ đạt khoảng 330-350 nghìn $\text{m}^3/\text{ngày}$ [7]. Việc khai thác quá mức nguồn nước ngầm có thể làm thay đổi hướng dòng chảy tự nhiên và xu hướng bổ cập của nước ngầm. Chính việc thay đổi hướng dòng chảy và sự bổ cập này có thể dẫn đến sự lan truyền các chất ô nhiễm, đặc biệt là As, từ tầng chứa nước phía trên xuống tầng dưới vốn được coi là an toàn [8, 9].

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về sự biến đổi As dọc theo một mặt cắt tại làng Vạn Phúc, huyện Thanh Trì, thành phố Hà Nội cũng như mối tương quan giữa As và một số thành phần hóa học của nước ngầm trong khu vực nghiên cứu dưới tác động của quá trình khai thác nước tập trung tại trung tâm thành phố.

*Tác giả liên hệ: Email: phamhungviet@hus.edu.vn

Variations of arsenic in groundwater from a transect in Van Phuc village, Hanoi

Thi Duyen Vu^{1,2}, The Anh Lang¹, Thi Kim Trang Pham^{1,2}, Hung Viet Pham^{1,2*}, Michael Berg³

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Research Center for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD),

University of Science, Vietnam National University, Hanoi

³Eawag - Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology

Received 17 June 2021; accepted 23 July 2021

Abstract:

In this study, the author report detailed results of the variation of arsenic in groundwater along a transect in an area near the Hanoi city centre. The results showed that 64% of collected samples exceeded the WHO guideline value for arsenic concentration in drinking water. The arsenic concentration varied in a wide range, strongly depending on the sediment characteristics of each zone along the transect. Aside from As, groundwater in this area also was contaminated by elevated concentrations of Fe, Mn, and ammonium. The study also pointed out a positive correlation between As and reductive chemical species, namely DOC, NH_4^+ , and CH_4 in groundwater. Although there is no clear trend in the correlation between As and Fe, Mn, it can be concluded that the formation of arsenic in groundwater in the study area was due to the reductive dissolution of As-bearing iron minerals under the presence of organic matter.

Keywords: arsenic, arsenic geochemistry, groundwater, redox transition zone, transect, Van Phuc.

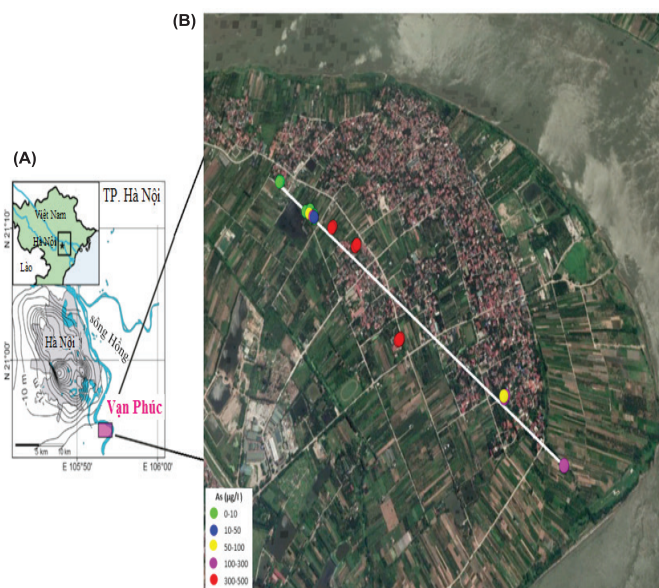
Classification number: 1.5

Phương pháp nghiên cứu

Vị trí nghiên cứu

Khu vực nghiên cứu thuộc địa phận xã Vạn Phúc, huyện Thanh Trì, cách trung tâm thành phố Hà Nội khoảng 13 km về phía nam và đông nam (hình 1). Đây là một trong những khu vực điển hình cho Đồng bằng sông Hồng do nằm ở khúc quanh của sông, hàng năm nhận được lượng phù sa lớn đổ về giúp cho đất đai màu mỡ, thuận tiện cho việc trồng các loại hoa màu và cây công nghiệp. Trước đây, khu vực này thường xảy ra lụt lội vào mùa mưa và nước ngầm hầu hết được khai thác để phục vụ cho mục đích ăn uống, sinh

hoạt của người dân nơi đây. Hiện nay, người dân đã sử dụng nước cấp cho ăn uống và sinh hoạt, nhưng nước ngầm vẫn được khai thác, sử dụng tại một số hộ dân cho các mục đích khác nhau (tưới tiêu vào mùa khô hoặc tắm giặt). Hơn nữa, nước ngầm tại khu vực này cũng chịu ảnh hưởng trực tiếp từ quá trình khai thác nước tập trung từ các nhà máy xử lý nước tại trung tâm thành phố. Với các đặc điểm tự nhiên về dòng chảy nước ngầm, các đặc tính về trầm tích tầng chứa nước Holocene và Pleistocene cũng như vị trí địa lý làm cho khu vực này đặc biệt phù hợp cho các nghiên cứu về sự lan truyền của As giữa các tầng chứa nước [3, 4, 10]. Vì vậy, các giếng quan trắc đã được lắp đặt dọc theo một mặt cắt ở khu vực làng Vạn Phúc nhằm phục vụ cho các mục đích nghiên cứu sự ô nhiễm As trong nước ngầm và sự lan truyền giữa các tầng chứa nước.



Hình 1. Mặt cắt nghiên cứu tại làng Vạn Phúc, Thanh Trì, Hà Nội. (A) Mô tả vị trí địa lý của làng Vạn Phúc trong khu vực Đồng bằng sông Hồng; (B) Ảnh vệ tinh (Google Earth, 2020) mô tả vị trí mặt cắt và các giếng quan trắc. Đường kẻ màu trắng đánh dấu mặt cắt nghiên cứu.

Lấy mẫu và phân tích

Tổng cộng 25 mẫu nước ngầm ở các độ sâu khác nhau (khoảng -20 đến -54 m từ mặt đất) được lấy từ các giếng quan trắc dọc theo mặt cắt nghiên cứu trong tháng 4/2019 bằng bơm chìm và phần nước đọng trong giếng được bơm bỏ hoàn toàn. Sau khi các thông số hiện trường ổn định (pH, oxy hòa tan, độ dẫn điện - Ec, thế oxy hóa khử - Eh), các mẫu nước này được lọc qua màng CA 0,45 µm để loại bỏ phần không tan vào trong 2 lọ nhựa. Một lọ cho phân tích các ion kim loại, NH_4^+ và PO_4^{3-} được axit hóa bằng HNO_3 (65%, Merck) tới pH<2, lọ còn lại cho phân tích các anion. Mẫu cho phân tích tổng DOC được lọc vào lọ thủy tinh có nắp kín với septum và axit hóa bằng HCl (37%, Merck) tới pH<2. Các mẫu này sau đó được bảo quản lạnh ngoài hiện trường và ở 4°C trong phòng thí nghiệm cho các phân tích

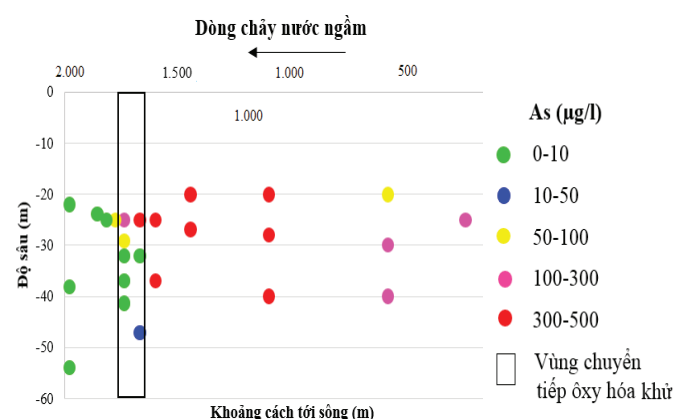
tiếp theo. Mẫu cho phân tích CH_4 được lấy trực tiếp từ đầu vòi vào lọ chân không (819 W, Labco Ltd) với thể tích nước khoảng 2/3 lọ. Sau đó, các lọ này được úp ngược và bảo quản trong đá khô ngoài hiện trường, rồi trong ngăn đá tủ lạnh đến khi phân tích.

Các ion kim loại được phân tích trên thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800, Shimadzu. As tổng được phân tích trên cùng thiết bị kết hợp với bộ hydrua hóa (HVG-AAS). Các anion: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} được phân tích bằng thiết bị sắc ký trao đổi ion HIC-20A Super, Shimadzu. Các ion NH_4^+ và PO_4^{3-} được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử trên thiết bị UV 1800, Shimadzu. Nồng độ DOC trong nước ngầm được thực hiện trên thiết bị phân tích tổng C hữu cơ TOC-V^{CSH}, Shimadzu. CH_4 được phân tích trên thiết bị sắc ký khí GC-2014, Shimadzu. Các mẫu kiểm chứng với nồng độ có sẵn của các chất cần phân tích (dung dịch chuẩn đa nguyên tố ICP IV và ICP IX, Merck, mẫu kiểm chứng nội bộ ARS 26 và ARS 27; dung dịch kiểm chứng anion PIA, Shimadzu) được phân tích kèm theo trong suốt quá trình phân tích mẫu thực với độ thu hồi trong khoảng 90-110%. Mỗi phép đo cho cả mẫu thực và kiểm chứng được thực hiện 3 lần và %RSD của các phép đo luôn <10%.

Kết quả và thảo luận

Sự biến đổi nồng độ As trong nước ngầm dọc theo mặt cắt nghiên cứu

Nồng độ As tổng trong nước ngầm ở mặt cắt nghiên cứu biến đổi trong khoảng <5-525 $\mu\text{g/l}$, trong đó có tới 64% (16/25 mẫu) số giếng nghiên cứu có nồng độ As vượt quá tiêu chuẩn của WHO và quy chuẩn Việt Nam đối với nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt (10 $\mu\text{g/l}$) từ 2 đến 50 lần [11, 12]. Hơn nữa, có thể thấy, nước ngầm có nồng độ As cao đều tập trung ở các giếng có độ sâu trong khoảng 20-40 m (hình 2). Khoảng nồng độ tương tự của As trong nước ngầm cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Stopelli và cs (2020) [3], Eiche và cs (2008) [10] tại làng Vạn Phúc.



Hình 2. Sự biến đổi As trong nước ngầm dọc theo mặt cắt nghiên cứu.

Ngoài ô nhiễm As, nước ngầm tại khu vực này còn bị ô nhiễm bởi Fe, Mn và amoni với tỷ lệ số giếng vượt quá QCVN 01-1:2018/BYT về chất lượng nước sạch cho mục đích sinh hoạt lần lượt là 80 (20/25), 68 (17/25) và 72% (18/25). Nếu xét theo giá trị dựa trên sức khỏe của WHO là 2 mg/l đối với Fe, 0,4 mg/l đối với Mn thì vẫn có tới 68 và 60% số giếng bị ô nhiễm (bảng 1). Vì vậy, hầu hết các giếng này không đủ tiêu chuẩn để sử dụng làm nước ăn uống [11, 12].

Bảng 1. Nồng độ As, DOC, CH_4 và NH_4^+ tại mặt cắt nghiên cứu.

Độ sâu (m)	Khoảng cách (m)	As ($\mu\text{g/l}$)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	DOC (mg C/l)	CH_4 (mg/l)	NH_4^+ (mgN/l)
-25	240	144,53	12,58	0,77	0,65	-	0,60
-20	580	78,01	17,89	0,34	2,06	12,66	10,65
-30	580	244,91	22,14	0,23	2,24	10,15	15,60
-40	580	235,62	23,54	0,29	2,01	6,92	12,34
-20	1.100	439,34	9,97	1,05	5,64	39,87	53,00
-28	1.100	524,05	12,16	0,27	4,54	47,53	33,80
-40	1.100	388,77	13,60	<0,2	2,55	20,83	29,73
-27	1.490	339,95	20,20	<0,2	3,14	2,31	5,69
-20	1.490	437,59	20,09	<0,2	1,73	11,26	5,24
-25	1.640	525,33	12,22	<0,2	6,26	57,84	67,40
-37	1.640	416,37	11,40	0,21	1,98	6,06	10,17
-25	1.730	423,07	11,46	0,55	3,89	37,36	26,50
-32	1.730	<5	<0,3	1,59	0,82	-	9,46
-47	1.730	10,50	16,00	1,14	1,13	0,18	0,54
-25	1.740	293,05	10,44	0,96	2,70	15,55	18,20
-29	1.740	51,40	9,45	2,36	1,78	13,65	14,60
-32	1.740	<5	0,68	2,06	0,74	-	5,71
-37	1.740	<5	<0,3	2,69	0,72	-	0,97
-41,5	1.740	5,61	1,85	2,24	0,84	-	1,71
-25	1.760	70,83	8,46	3,38	2,07	18,90	15,30
-25	1.780	<5	0,73	1,99	1,23	0,38	11,04
-24	1.790	-	<0,3	1,26	0,91	-	11,93
-22	1.980	-	<0,3	2,49	0,67	-	<0,2
-38	1.980	-	<0,3	0,32	<0,50	-	<0,2
-54	1.980	6,90	24,83	1,14	0,61	-	0,65

Ghi chú: "-": không phát hiện.

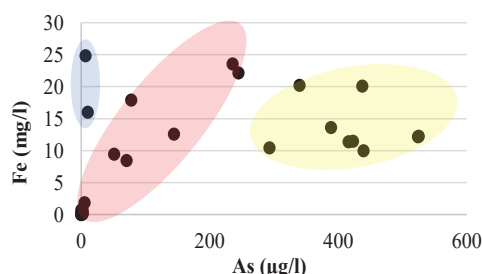
Vùng chuyển tiếp giữa tầng chứa nước Holocene và Pleistocene thường được xác định bởi sự thay đổi điều kiện khử của tầng chứa nước (từ khử mạnh sang yếu hơn), từ đó tạo thành vùng chuyển tiếp oxy hóa khử. Vùng chuyển tiếp oxy hóa khử trong khu vực nghiên cứu được xác định như trong các nghiên cứu của Stopelli và cs (2020) [3], Geen và cs (2013) [4]. Nếu xét dọc theo mặt cắt và hướng của dòng chảy nước ngầm có thể thấy, nồng độ As trong nước ngầm cao, tăng dần từ bờ sông đến trước vùng chuyển tiếp và ít thay đổi theo độ sâu. Tại vùng chuyển tiếp oxy hóa khử, nồng độ As lại giảm dần và đặc biệt giảm mạnh theo độ sâu. Sau vùng chuyển tiếp, hầu như không thấy sự xuất hiện của As trong nước ngầm tại các giếng này (hình 1 và 2).

Trầm tích khu vực nghiên cứu có sự đan xen giữa tầng Holocene (độ sâu 15-55 m), Pleistocene (18-45 m) và được ngăn cách bởi lớp cách nước [3, 4, 10]. Theo các kết quả nghiên cứu về đặc tính trầm tích tại khu vực nghiên cứu cho thấy, ứng với mỗi dạng trầm tích sẽ quan sát thấy nồng độ As khác nhau trong nước ngầm. Khoảng cách từ bờ sông vào 600 m, nồng độ As trong nước ngầm tại đây nằm trong khoảng 78-245 $\mu\text{g/l}$ ứng với trầm tích Holocene gần bờ sông (bảng 1). Tiến xa hơn so với bờ sông ở khoảng cách 1.000-1.600 m ứng với trầm tích Holocene, nồng độ As trong nước ngầm là cao nhất (340-525 $\mu\text{g/l}$) (bảng 1). Ứng với vùng này, nồng độ NH_4^+ , CH_4 và DOC cũng là cao nhất, qua đó cho thấy tính khử của nước ngầm ở vùng này mạnh nhất. Còn tại vùng chuyển tiếp, có thể thấy rõ nồng độ As giảm mạnh theo độ sâu tương ứng với sự thay đổi màu sắc của trầm tích tại vùng này (từ cát/cát-bùn trộn xám sang cát/cát-bùn trộn vàng-nâu). Cuối cùng, vùng mà hầu như tìm thấy rất ít sự có mặt của As ở khoảng cách 1.760-1.800 m ứng với trầm tích tầng Pleistocene.

Nghiên cứu cho thấy, khả năng tầng chứa nước Pleistocene bị ô nhiễm As do sự lan truyền từ tầng Holocene hoàn toàn có thể xảy ra ở khu vực này. Từ bảng 1 có thể nhận thấy, nồng độ DOC trong nước ngầm là khá cao ở 2 vùng từ bờ sông tới trước vùng chuyển tiếp (trong khoảng 0 đến 1.640 m). Nếu có sự lan truyền xảy ra thì các vật chất hữu cơ này cũng có khả năng được vận chuyển theo dòng nước ngầm tới vùng xa hơn và sâu hơn, thậm chí vật chất hữu cơ từ các tầng cách nước cũng có thể được vận động và đi vào tầng chứa nước Pleistocene. Điều này làm cho tầng chứa nước Pleistocene càng có nguy cơ bị ô nhiễm As. Nguyên nhân hình thành As trong nước ngầm được đa số các nhà khoa học thống nhất là do As được giải phóng vào nước ngầm thông qua quá trình khử hòa tan các khoáng Fe dưới điều kiện khử với sự có mặt của các vật chất hữu cơ [2, 13]. Tuy nhiên, để kết luận chính xác về khả năng lan truyền As tới tầng chứa nước sâu hơn dưới tác động của quá trình khai thác nước ngầm quá mức thì các nghiên cứu về sự biến đổi As trong nước ngầm theo thời gian vẫn cần thiết.

Mối tương quan giữa As và các thành phần khác trong nước ngầm

Tương quan giữa As và Fe: đây là mối tương quan mà hầu hết các nghiên cứu về As đều đề cập đến. Theo các nhà khoa học, một trong những giả thiết về cơ chế làm cho nước ngầm bị ô nhiễm As nồng độ cao là do As hình thành dưới điều kiện khử thông qua quá trình khử hòa tan các khoáng Fe có chứa As trong tầng chứa nước với sự có mặt của các chất hữu cơ [2, 10]. Theo giả thuyết này, As sẽ có mối tương quan thuận với Fe. Tuy nhiên, trong thực tế, mối tương quan thuận này không phải bao giờ cũng có thể quan sát được. Do trong tự nhiên, các tầng chứa nước thường chịu tác động bởi nhiều yếu tố địa chất, thủy văn phức tạp cũng như các hoạt động của vi khuẩn nên thành phần hóa học nước ngầm cũng bị ảnh hưởng theo.



Hình 3. Mối tương quan As-Fe.

Hình 3 thể hiện mối tương quan giữa As tổng và Fe tổng ở khu vực nghiên cứu. Từ hình 3 có thể thấy, tương quan giữa As và Fe tại mặt cắt này được chia làm 3 vùng tương ứng với 3 mối tương quan khác nhau nếu xét dựa trên cơ chế hình thành As trong nước ngầm.

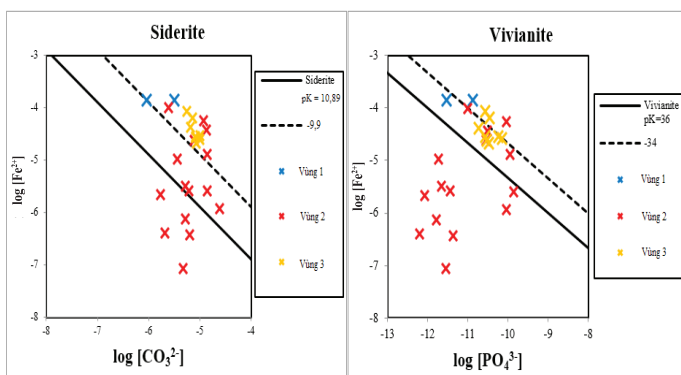
Vùng 1 (màu xanh): As thấp - Fe cao. Việc nồng độ Fe tổng tại các giếng này cao trong khi sự có mặt của As lại rất thấp có thể là do trầm tích tại đây không có As hoặc có nhưng đã giải phóng và vận chuyển đi nơi khác sau khi quá trình khử hòa tan các khoáng Fe có chứa As xảy ra. Hoặc cũng có thể do As liên kết với các pha khoáng bền của Fe (như pha pyrit) mà ở điều kiện khử thông thường của tầng chứa nước thì không đủ mạnh để có thể hòa tan các khoáng này, đồng thời giải phóng As. Vì các nghiên cứu về sự phân bố của As trên các pha khoáng Fe trong trầm tích tầng chứa nước ở Đồng bằng sông Hồng chỉ ra rằng, As phần lớn liên kết với pha khoáng Fe (oxihydr)oxit tinh thể, một phần nhỏ được phân bố trên pha khoáng dễ hòa tan và pha hấp phụ ion. Trong khi đó, Fe lại chủ yếu được tìm thấy trên 2 pha là (oxihydr)oxit tinh thể và khoáng dễ hòa tan [2, 10, 14, 15].

Vùng 2 (màu đỏ): Fe thấp - As thấp, Fe cao - As cao. Vùng này cho thấy mối tương quan thuận giữa As và Fe, khi nồng độ Fe tăng thì nồng độ As cũng tăng theo. Hay nói cách khác, các giếng thuộc vùng này tuân theo lý thuyết về cơ chế giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm qua quá trình khử hòa tan các khoáng Fe có chứa As.

Vùng 3 (màu vàng): Fe cao và As cũng cao, As tăng nhưng Fe thì không tăng. Mối tương quan không rõ ràng như vùng này có thể là do quá trình tái kết tủa của Fe với các ion như carbonat và/hoặc ion phosphate có mặt trong nước ngầm. Tức là, tại các giếng này cơ chế giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm vẫn tuân theo cơ chế khử hòa tan các khoáng Fe và làm cho nồng độ Fe và As tại đây cao. Nhưng sau khi đi vào nước ngầm, với sự có mặt của các ion như CO_3^{2-} và PO_4^{3-} đã diễn ra quá trình tái kết tủa của Fe với các ion này và làm cho nồng độ As tăng, nhưng nồng độ của Fe thì không tăng theo.

Khả năng hình thành hay hòa tan một khoáng nào đó trong tầng chứa nước thường được xem xét dựa trên chỉ số bão hòa của khoáng đó. Hình 4 biểu diễn mối quan hệ giữa hàm logarit hoạt độ cation và anion của các khoáng Siderite

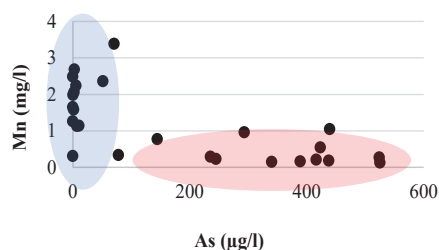
và Vivianite ứng với từng vùng tương quan Fe-As (các điểm chấm) với các đường biểu diễn tích số tan của các khoáng đó (đường liền và đường đứt đoạn). Nhìn vào vị trí của các điểm so với các đường tích số tan của từng khoáng có thể biết được trạng thái bão hòa của khoáng đó trong nước ngầm. Nếu các điểm nằm phía dưới đường biểu diễn tích số tan thì khoáng chưa bão hòa. Nếu điểm trùng với đường thì chứng tỏ khoáng đó đã đạt trạng thái bão hòa. Trường hợp các điểm nằm ở phía trên đường biểu diễn thì khoáng đó đạt trạng thái quá bão hòa và sẽ tái kết tủa.



Hình 4. Trạng thái bão hòa của các khoáng Siderite và Vivianite tương ứng với từng vùng tương quan giữa As và Fe. Các đường nét liền và nét đứt trong biểu đồ biểu diễn cho tích số tan của các khoáng.

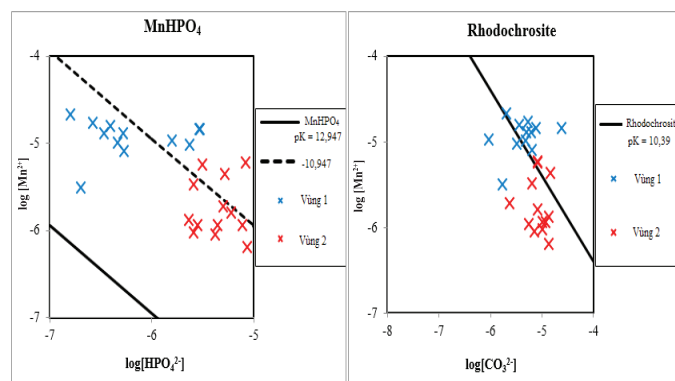
Từ hình 4 có thể thấy, các mẫu ứng với vùng 3 ở cả 2 khoáng trên đều ở trạng thái quá bão hòa. Điều này có thể chứng minh cho giải thích trên về sự tương quan không theo quy luật của As và Fe là xảy ra sự tái kết tủa của các khoáng Fe. Do đó, hàm lượng Fe tại các giếng này cao nhưng không tăng tỷ lệ với nồng độ As và quá trình tái kết tủa này cũng không kéo theo sự tái kết tủa/hấp phụ của As trên bề mặt các khoáng Fe này. Trạng thái quá bão hòa đối với các khoáng của Fe ở khu vực nghiên cứu cũng được khẳng định trong nghiên cứu ở cùng khu vực của Stopelli và cs (2020), Eiche và cs (2008) [3, 10].

Tương quan giữa As và Mn: theo thứ tự chuỗi oxy hóa khử xảy ra trong nước ngầm thì các oxit của Mn sẽ bị khử trước khi xảy ra quá trình khử hòa tan các oxit Fe, đồng thời giải phóng As [13]. Điều này có nghĩa là, nếu chiếu theo quy luật, nơi nào Mn cao thì chưa chắc đã có As, nơi nào As cao thì Mn cũng sẽ cao.



Hình 5. Mối tương quan As-Mn.

Tuy nhiên, mối tương quan giữa As và Mn ở khu vực nghiên cứu lại không hoàn toàn tuân theo quy luật này. Từ hình 5 có thể thấy, tương quan giữa As và Mn ở đây cũng được chia làm hai vùng. Vùng 1 (màu xanh) cho thấy, tại các giếng này nồng độ Mn trong nước ngầm cao nhưng nồng độ As lại thấp, có thể nói tương quan Mn và As trong nước ngầm tại các giếng này tuân theo quy luật trên. Tuy nhiên, ở vùng 2 (màu đỏ), quy luật này không còn đúng khi mà nồng độ As cao nhưng Mn lại thấp. Điều này có thể do quá trình tái kết tủa các khoáng của Mn với các ion CO_3^{2-} hoặc HPO_4^{2-} làm cho nồng độ Mn giảm xuống, trong khi đó As đã giải phóng ra sau quá trình khử hòa tan khoáng Fe thì vẫn còn tồn tại trong nước.

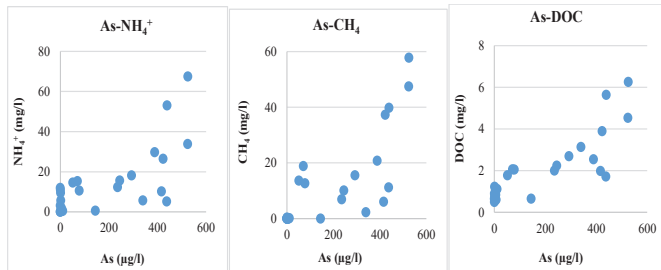


Hình 6. Trạng thái bão hòa các khoáng của Mn tương ứng với từng vùng tương quan As-Mn.

Hình 6 biểu diễn trạng thái bão hòa các khoáng MnHPO_4 và Rhodochrosite (MnCO_3) trong nước ngầm tại các giếng ở khu vực nghiên cứu. Từ hình 6 có thể thấy, nước ngầm tại khu vực nghiên cứu là quá bão hòa đối với khoáng MnHPO_4 và quá bão hòa một phần đối với khoáng Rhodochrosite ở cả hai vùng tương quan trên. Điều này có thể giải thích cho sự tương quan không thống nhất giữa Mn và As trên toàn bộ khu vực nghiên cứu và một lần nữa khẳng định sự phức tạp của hệ thống thủy địa hóa nước ngầm.

Tương quan giữa As và các thành phần thể hiện tính khử của nước ngầm: quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ đóng một vai trò quan trọng trong tầng chứa nước, liên quan trực tiếp đến tính oxy hóa khử của môi trường nước xung quanh nó. Nồng độ DOC trong nước càng cao càng thuận lợi cho quá trình phân hủy chất hữu cơ do vi sinh vật. Theo thứ tự dãy phản ứng oxy hóa khử xảy ra trong nước ngầm, NH_4^+ là sản phẩm khử đầu tiên và CH_4 là sản phẩm khử cuối cùng. Do đó, có thể nói rằng, bên cạnh DOC thì NH_4^+ và CH_4 cũng là một trong những chỉ thị và thước đo cho tính khử của môi trường nước ngầm [13, 16]. Vì vậy, về mặt lý thuyết, giữa As tổng với NH_4^+ , CH_4 và DOC sẽ có mối tương quan thuận theo giả thuyết môi trường càng có tính khử thì càng thuận lợi cho quá trình giải phóng As vào nước ngầm. Hình 7 thể hiện mối tương quan giữa As, NH_4^+ , CH_4 và DOC trong nước ngầm ở khu vực nghiên cứu. Qua hình này có thể thấy rõ một điều rằng, giữa As với NH_4^+ , As

với CH_4 , và giữa As với DOC đều có mối tương quan thuận, phù hợp với quy luật giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm qua quá trình khử hòa tan các khoáng Fe. Ngoài ra, mối tương quan này còn khẳng định môi trường nước ngầm tại khu vực nghiên cứu có tính khử.



Hình 7. Mối tương quan giữa As với NH_4^+ , CH_4 và DOC trong nước ngầm ở khu vực nghiên cứu.

Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy, nước ngầm tại khu vực nghiên cứu là không đủ an toàn để sử dụng cho mục đích sinh hoạt, bởi nồng độ As tại đây cao hơn từ 2 đến 50 lần so với tiêu chuẩn cho phép của WHO và QCVN 01-1:2018/BYT. Ngoài As, nước ngầm tại khu vực này còn bị ô nhiễm bởi Fe, Mn và amoni. Sự biến đổi của As trong nước ngầm tương ứng với đặc điểm trầm tích của từng vùng dọc theo mặt cắt nghiên cứu. Theo hướng dòng chảy, nồng độ As tăng dần từ bờ sông tới trước vùng chuyển tiếp và ít thay đổi theo độ sâu, tại vùng chuyển tiếp thì nồng độ As giảm mạnh theo độ sâu cho tới gần như không xuất hiện sau vùng chuyển tiếp. Nghiên cứu cũng cho thấy mối tương quan thuận giữa As và các thành phần mang tính khử trong nước ngầm như DOC, NH_4^+ và CH_4 . Ngoài ra, mối tương quan giữa As và Fe cũng như giữa As và Mn cũng đã được phân tích, tuy nhiên mối tương quan này lại không thể hiện một xu hướng rõ ràng. Qua đó cho thấy, tính phức tạp trong hệ thống thủy địa hóa nước ngầm. Mặt khác, các kết quả này cũng khẳng định sự hình thành As trong nước ngầm tại khu vực nghiên cứu là theo cơ chế khử hòa tan các khoáng Fe dưới điều kiện khử.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội thông qua đề tài mã số TN.19.19. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn dự án “Retardation and mobilization of As at redox fronts under advective flow conditions - a concerted multidisciplinary approach (AdvectAs)” đã cho phép nhóm tác giả sử dụng hệ thống các giếng khoan của dự án để phục vụ cho việc thu thập mẫu dùng làm đối tượng nghiên cứu trong công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Berg, et al. (2001), “Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat”, *Environmental Science & Technology*, **35**(13), pp.2621-2626.
- [2] D. Postma, et al. (2007), “Arsenic in groundwater of the Red river floodplain, Vietnam: controlling geochemical processes and reactive transport modeling”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(21), pp.5054-5071.
- [3] E. Stopelli, et al. (2020), “Spatial and temporal evolution of groundwater arsenic contamination in the Red river delta, Vietnam: interplay of mobilisation and retardation processes”, *Science of the Total Environment*, **717**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137143.
- [4] A. Van Geen, et al. (2013), “Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer”, *Nature*, **501**(7466), pp.204-207.
- [5] L.H.E. Winkel, et al. (2011), “Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **108**(4), pp.1246-1251.
- [6] T.T. Mai, et al. (2017), “Chemical characteristics of groundwater in southeastern Hanoi”, *HNUE Journal of Science, Chemical and Biological Science*, **62**(10), pp.44-51.
- [7] P.H. Giao, V.T. Hue, N.D. Han, N.T.H. Anh, N.N. Minh (2020), “Land subsidence prediction for a new urban mass rapid transit line in Hanoi”, *Underground Space*, **5**(2), pp.93-104.
- [8] H.V. Pham, T.K.T. Pham, V.N. Dao (2018), “Arsenic contamination in groundwater in the Red river delta, Vietnam - a review”, *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, **60**(1), pp.23-27.
- [9] M.O. Stahl, et al. (2016), “River bank geomorphology controls groundwater arsenic concentrations in aquifers adjacent to the Red river, Hanoi, Vietnam”, *Water Resources Research*, **52**(8), pp.6321-6334.
- [10] E. Eiche, et al. (2008), “Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentration in a village on Red river delta, Vietnam”, *Applied Geochemistry*, **23**, pp.3143-3154.
- [11] Bộ Y tế (2018), *QCVN 01-1:2018/BYT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt*.
- [12] World Health Organization (2017), *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*.
- [13] C.A.J. Appelo, D. Postma (2005), *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, CRC Press, 683pp.
- [14] M. Berg, et al. (2008), “Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: the impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction”, *Chemical Geology*, **249**, pp.91-112.
- [15] Vũ Thị Duyên và cs (2017), “Nghiên cứu sự phân bố As trong trầm tích tại khu vực tây bắc Hà Nội bằng phương pháp chiết đơn”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **12**(1), tr.12-17.
- [16] K.R. Henke (2009), *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, John Wiley & Sons, 588pp.