

Chuẩn hóa dữ liệu phân tích thành phần hóa học của trầm tích bằng XRF phục vụ nghiên cứu biến đổi môi trường: Lấy ví dụ cột trầm tích tại cửa Ba Lạt

Nguyễn Hồng Quân*, Nguyễn Thùy Dương, Đinh Xuân Thành, Trần Thị Dung, Nguyễn Đình Thái, Nguyễn Quốc Tuấn, Nguyễn Văn Hương

Khoa Địa chất, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: nguyenhongquan160198@gmail.com

Ngày gửi bài: 16/3/2025

Ngày chấp nhận đăng: 21/9/2025

Từ khóa: Kỹ thuật chuẩn hóa, tỷ lệ logarit trung tâm (clr), tỷ lệ logarit từng cặp nguyên tố (pwlr), biến đổi môi trường, cửa Ba Lạt.

Tóm tắt: Nghiên cứu áp dụng kỹ thuật chuẩn hóa theo tỷ lệ logarit trung tâm (clr) và tỷ lệ logarit từng cặp nguyên tố (pwlr) trên bộ dữ liệu thành phần hóa học phân tích bằng các phương pháp XRF (XRF quét lõi - XRF-CS và XRF cầm tay - pXRF) từ cột trầm tích nguyên dạng tại cửa Ba Lạt. Kết quả cho thấy sau khi được chuẩn hóa clr, các nguyên tố hóa học trong hai bộ dữ liệu phân tích từ các phương pháp XRF đều thể hiện cùng xu hướng với nhau, mặc dù bộ dữ liệu thô có những điểm khác biệt. Các nguyên tố hoá học trong cột trầm tích ở cửa Ba Lạt thể hiện rõ việc loại bỏ được các ảnh hưởng của đặc điểm trầm tích, hàm lượng nước, vật chất hữu cơ và thông số kỹ thuật của từng thiết bị phân tích, tạo được bộ dữ liệu (sau chuẩn hoá) có thể sử dụng hiệu quả trong phân tích thống kê đa biến thể hiện ở các mối tương quan địa hoá đáng tin cậy. Cùng với kỹ thuật clr, tỷ lệ logarit từng cặp nguyên tố (pwlr) cũng có khả năng loại bỏ được các yếu tố gây 'nhiều' và khắc phục được tính bất đối xứng từ dữ liệu phân tích của các cặp nguyên tố nhạy cảm với môi trường. Các kỹ thuật clr và pwlr đã được áp dụng thành công đối với hai bộ dữ liệu phân tích XRF độc lập cho cùng cột trầm tích ở cửa Ba Lạt, và đã nhận diện được sự kiện bão lũ lịch sử năm 1971 trên lớp trầm tích dị thường ở độ sâu 65-68 cm. Có thể thấy xử lý các dữ liệu thành phần hóa học được phân tích bằng các thiết bị XRF bằng kỹ thuật clr và pwlr là bước cần thiết và quan trọng trong nghiên cứu trầm tích.

1. Mở đầu

Cột trầm tích nguyên dạng tại các thủy vực là một trong những đối tượng lý tưởng để nghiên cứu biến đổi môi trường nhờ khả năng lưu giữ trầm tích liên tục theo thời gian (Davies và nnk, 2015). Nhiều thông tin có giá trị có thể thu nhận được trên cơ sở nghiên cứu đặc điểm các lớp trầm tích như: nguồn gốc, cơ chế vận chuyển, tốc độ lắng đọng của vật chất được đưa đến, quá trình phong hóa (Davies và nnk, 2015) và các sự kiện thời tiết

cực đoan xuất hiện (Sabatier và nnk, 2022; Wilhelm và nnk, 2022). Trong đó, thành phần hoá học của các lớp trầm tích là dữ liệu được áp dụng phổ biến nhất (Bertrand và nnk, 2024). Mỗi nguyên tố hóa học thể hiện hành vi hóa học riêng biệt trong những điều kiện môi trường nhất định (Calvert và nnk, 2007), do đó chúng giúp các nhà khoa học có thể khôi phục những thay đổi của môi trường trong quá khứ, từ đó hiểu rõ hơn các quy luật biến đổi hiện tại và dự báo kịch bản diễn biến trong tương lai.

Thành phần hóa học của các thành tạo địa chất thường được xác định bằng các phương pháp phân tích truyền thống như quang phổ phát xạ plasma (ICP-OES), khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS), huỳnh quang tia X phân tán bước sóng (WD-XRF), huỳnh quang tia X phân tán năng lượng (ED-XRF)... Các phương pháp này cung cấp kết quả phân tích định lượng với hàm lượng các nguyên tố được biểu thị bằng phần trăm (%) hoặc phần triệu (ppm) theo khối lượng, với độ chính xác cao và sai số thấp (Bertrand và nnk, 2024). Tuy nhiên, các phương pháp phân tích này đều có chi phí thực hiện tương đối cao, yêu cầu quy trình chuẩn bị, phân tích mẫu phức tạp và cần nhiều thời gian. Hơn nữa, các phương pháp phân tích chỉ có thể áp dụng trên mẫu riêng biệt và đều phá hủy ở các mức độ khác nhau. Đây chính là rào cản lớn đối với nghiên cứu thành phần hoá học của cột trầm tích nguyên dạng ở độ phân giải chi tiết.

Phương pháp phân tích thành phần hóa học trực tiếp trên bề mặt mẫu trầm tích được áp dụng từ cuối thế kỷ 20 với sự ra đời của máy phân tích huỳnh quang tia X quét lõi (XRF core scanner - XRF-CS) (Jansen và nnk, 1998). Từ đầu thế kỷ 21, hệ thống XRF-CS đã phát triển với nhiều loại thiết bị và được các nhà khoa học sử dụng để thu thập dữ liệu thành phần hóa học vô cơ trong nghiên cứu địa chất, đặc biệt áp dụng trên cột trầm tích nguyên dạng (Croudace và nnk, 2006; Sakamoto và nnk, 2006; Richter và nnk, 2006; Murdmaa và nnk, 2021; Bertrand và nnk, 2024). Phương pháp XRF-CS được áp dụng phổ biến do có những ưu điểm lớn như: (i) ghi nhận thành phần hóa học trực tiếp và liên tục mà không cần phá hủy mẫu; (ii) thời gian, quy trình chuẩn bị và phân tích mẫu nhanh gọn, đơn giản; và (iii) chi phí hợp lý (Gregory và nnk, 2019). Nhờ đó, thành phần các nguyên tố có thể được ghi nhận nhanh chóng, ở độ phân giải chi tiết với quy trình chuẩn bị mẫu và phân tích đơn giản.

Hệ thống XRF-CS hoạt động trên nguyên lý sử dụng một chùm tia X có năng lượng cao (chùm tia X sơ cấp) chiếu trực tiếp lên bề mặt mẫu, làm kích hoạt electron tại các lớp bên trong nguyên tử hoá học (thường là lớp K hoặc L) bật ra khỏi quỹ đạo. Điều này làm

cho nguyên tử trở nên mất cân bằng, và do đó, electron từ lớp vỏ ngoài có xu hướng đi vào lấp chỗ trống ở lớp vỏ trong. Khi quá trình này xảy ra, năng lượng chênh lệch giữa hai mức năng lượng của electron di chuyển từ lớp vỏ ngoài vào lớp vỏ trong sẽ được giải phóng ra dưới dạng bức xạ điện từ thứ cấp (tia X huỳnh quang). Các chùm tia X huỳnh quang phát ra có năng lượng đặc trưng cho từng nguyên tố và được thiết bị ghi lại thông qua bộ cảm biến (detector) dưới dạng cường độ của từng mức năng lượng. Thành phần các nguyên tố hoá học được xác định dựa vào số lượng tia X của mỗi mức năng lượng ghi nhận được trong một đơn vị thời gian, và thường được biểu diễn bằng đơn vị cps (count per second) (Richter và nnk, 2006). Phương pháp XRF-CS được thực hiện trực tiếp trên bề mặt mẫu, do đó dữ liệu ghi nhận thường bị ảnh hưởng bởi đặc tính của mẫu nguyên dạng (hàm lượng nước, vật chất hữu cơ (VCHC), kích thước hạt trầm tích, mật độ mẫu, sức căng bề mặt nước lỗ rỗng và độ phẳng bề mặt của lõi trầm tích) (Jansen và nnk, 1998; Croudace và nnk, 2006; Tjallingii và nnk, 2007). Vì vậy, kết quả phân tích thành phần hoá học bằng phương pháp XRF-CS cần phải được hiệu chuẩn/chuẩn hóa trước khi sử dụng trong bất kỳ nghiên cứu nào.

Để có thể sử dụng hiệu quả dữ liệu từ máy quét XRF-CS, có hai cách tiếp cận chính là hiệu chuẩn (calibration) và chuẩn hóa (normalization) dữ liệu cường độ nguyên tố (Gregory và nnk, 2019; Bertrand và nnk, 2024). Hiệu chuẩn (calibration) là quá trình định lượng hóa, quy đổi hàm lượng khối lượng các nguyên tố (theo tỷ lệ % hoặc ppm) từ cường độ nguyên tố trong phép đo (cps) bằng cách so sánh với các mẫu đã được phân tích bằng phương pháp định lượng truyền thống (ví dụ: ICP-OES, WD-XRF hoặc ICP-MS). Kỹ thuật này cho phép các nhà khoa học có thể sử dụng kết quả phân tích XRF-CS tương đương với các phân tích định lượng, có thể so sánh và tổng hợp dữ liệu giữa các thiết bị phân tích khác nhau (Dunlea và nnk, 2020). Tuy nhiên, kỹ thuật này yêu cầu quy trình phức tạp hơn nhiều khi phải thực hiện phép đo song song với phân tích định lượng ở

một số lượng mẫu nhất định để làm cơ sở hiệu chuẩn (Weltje và nnk, 2008; Gregory và nnk, 2019).

Chuẩn hoá (normalization) là kỹ thuật xử lý dữ liệu chú trọng vào việc loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng và sai số của kỹ thuật đo bằng các thuật toán, biểu diễn được sự thay đổi tương đối các nguyên tố hoá học của cột trầm tích nguyên dạng (Weltje và nnk, 2008). Trong nghiên cứu điều kiện môi trường trong cột trầm tích nguyên dạng, sự thay đổi thành phần các nguyên tố hoá học là các chỉ thị quan trọng, phản ánh được chính xác những biến đổi về đặc điểm vật chất và điều kiện môi trường diễn ra quá trình lắng đọng. Các thông tin này rất có ý nghĩa để luận giải lịch sử tiến hoá môi trường, một vấn đề nghiên cứu đang được chú ý quan tâm hiện nay.

Nghiên cứu này áp dụng kỹ thuật chuẩn hoá (normalization) kết quả phân tích thành phần hoá học từ các thiết bị phân tích huỳnh quang tia X, gồm huỳnh quang tia X quét lõi (XRF-CS) và huỳnh quang tia X cầm tay (portable XRF - pXRF), áp dụng trên cột trầm tích nguyên dạng ở phía bắc cửa Ba Lạt. Dữ liệu sau khi chuẩn hoá và đối sánh với nhau sẽ được áp dụng luận giải một số điều kiện môi trường tại cửa sông Ba Lạt.

2. Chuẩn hóa và xử lý dữ liệu phân tích thành phần hóa học bằng XRF

Chuẩn hoá dữ liệu XRF-CS là một bước xử lý thiết yếu, được áp dụng rộng rãi trong các nghiên cứu trên cột trầm tích nguyên dạng. Mục đích chính của kỹ thuật này là nhằm loại bỏ ảnh hưởng từ các đặc điểm vật lý của mẫu (như sự thay đổi về hàm lượng nước, VCHC, kích thước hạt, độ rỗng và độ gồ ghề của bề mặt lõi mẫu) và khác biệt trong thông số kỹ thuật của các thiết bị đo, như mức năng lượng nguồn tia X, điện áp và thời gian mỗi phép đo. Kết quả phân tích được biểu diễn bằng đơn vị cps được xem như dữ liệu thô trong nghiên cứu này. Nguyên tắc cơ bản của kỹ thuật chuẩn hoá là coi tất cả các nguyên tố trong phân tích tại mỗi điểm đều bị ảnh hưởng như nhau bởi các đặc điểm trầm tích (Weltje và nnk, 2008). Dữ liệu phân tích của từng nguyên tố (dữ liệu thô) có thể được chuẩn hoá dựa vào một số cách như sau:

(i) Tỷ lệ với cường độ nguyên tố được lựa chọn tham chiếu, ví dụ: Al, Fe (Jansen và nnk, 1998; Weltje và nnk, 2008; Löwemark, 2011). Kỹ thuật chuẩn hoá này có thể giảm thiểu được hiệu ứng tổng đóng (Closure Effect). Đây là một sai số hệ thống mang tính thống kê, phát sinh trực tiếp từ ràng buộc tổng không đổi (Constant-Sum Constraint) của dữ liệu thành phần, vốn gây ra các mối tương quan giả tạo giữa các biến. Tuy nhiên, hạn chế của kỹ thuật này là tính bất đối xứng dữ liệu tỷ lệ, nghĩa là phân tích thống kê trên tỷ lệ nguyên tố A:B khác với B:A. Như vậy, kết quả luận giải có thể phụ thuộc vào quyết định chủ quan người phân tích. Hơn nữa, việc lựa chọn nguyên tố tham chiếu phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như tính ổn định của từng nguyên tố trong các môi trường là khác nhau (Swarnalatha và nnk 2013) hoặc thiết bị phân tích có độ nhạy kém với nguyên tố tham chiếu. Chẳng hạn, Al là nguyên tố thường được lựa chọn trong các kỹ thuật chuẩn hoá dữ liệu địa hoá, nhưng lại có tín hiệu không ổn định (cường độ năng lượng thấp và/hoặc dao động lớn) trong phân tích XRF-CS (Bertrand và nnk, 2024).

(ii) Tỷ lệ với cường độ tán xạ kết hợp (Coherent/Rayleigh Scattering) (Hunt và nnk, 2015) và/hoặc cường độ tán xạ không kết hợp (Incoherent/Compton Scattering) (Hahn và nnk, 2014) và/hoặc tổng cường độ tán xạ kết hợp và không kết hợp (Croudace và nnk, 2006; Kylander và nnk, 2011). Cường độ tán xạ kết hợp và không kết hợp đều được thể hiện bằng đơn vị cps trong phân tích XRF-CS. Ưu điểm lớn nhất của kỹ thuật chuẩn hóa này là có thể loại bỏ sự không đồng nhất của các đặc tính hóa lý trong cột trầm tích. Tuy nhiên, ở một số thiết bị, phổ tán xạ kết hợp có thể chồng chéo với phổ của một số nguyên tố chính, như Ca và Fe, và do đó khó có thể xác định được chính xác cường độ tán xạ để thực hiện chuẩn hoá (Hahn và nnk, 2014).

(iii) Tỷ lệ với tổng tốc độ đếm của bộ nhận tín hiệu (Ohlendorf và nnk, 2015). Kỹ thuật chuẩn hoá này sử dụng tổng cường độ năng lượng (kcps) thiết bị có thể ghi nhận, gồm tia X huỳnh quang từ các nguyên tố, tia X tán xạ (coherent và incoherent), và các nhiễu nền khác, để làm biến số chuẩn hoá.

Tổng mức năng lượng có thể bị tác động mạnh mẽ từ các yếu tố kỹ thuật, như cường độ dòng điện (mA), tình trạng nguồn tia X (khi nguồn cũ đi, kcps sẽ giảm xuống dù vẫn đo cùng một loại vật liệu).

(iv) Tỷ lệ với tổng cường độ của tất cả các nguyên tố đo được và biểu diễn dưới dạng tỷ lệ phần trăm (Jansen và nnk, 1998). Kỹ thuật chuẩn hoá này sử dụng tổng cường độ năng lượng của các nguyên tố mà thiết bị ghi nhận được và hoàn toàn bỏ qua các thành phần quan trọng khác như hàm lượng nước, vật chất hữu cơ và các nguyên tố nhẹ không phát hiện được. Do vậy, tổng cường độ năng lượng không phản ánh được tổng thành phần hoá học thực của mẫu và do đó không phản ánh được đầy đủ thông tin các nguyên tố.

Các kỹ thuật chuẩn hóa trên đều có một hạn chế là không đáp ứng đầy đủ được hiệu ứng ma trận phi tuyến tính của bộ dữ liệu. Hiệu ứng này mô tả mối quan hệ phi tuyến tính giữa hàm lượng thực trong mẫu và cường độ năng lượng đo được của từng nguyên tố. Các kỹ thuật chuẩn hoá trên dựa theo nguyên lý tuyến tính, nên về cơ bản không thể chuẩn hoá được chính xác mối quan hệ có bản chất phi tuyến tính. (Jansen và nnk, 1998; Croudace và nnk, 2006; Richter và nnk, 2006; Weltje và nnk, 2008; Löwemark, 2011; Kylander và nnk, 2011; Ohlendorf và nnk, 2015).

Để khắc phục các nhược điểm trên, Weltje và Tjallingii (2008) đã đề xuất kỹ thuật chuẩn hoá theo tỷ lệ logarit, trong đó thành phần từng nguyên tố hóa học được biểu diễn dưới dạng tỷ lệ logarit với cường độ nguyên tố được lựa chọn tham chiếu (Weltje và nnk, 2008). Kỹ thuật chuẩn hoá này tổng hợp được những ưu điểm của các kỹ thuật chuẩn hoá được trình bày ở trên đồng thời tính đến hiệu ứng ma trận phi tuyến tính. Năm 2015, Weltje đã phát triển kỹ thuật chuẩn hoá theo tỷ lệ logarit thành tỷ lệ logarit trung tâm (Center logarit ratio-clr), trong đó thành phần từng nguyên tố được xác định bằng cách biến đổi theo tỷ lệ logarit đa biến (gồm các nguyên tố được lựa chọn tính toán), được gọi là tỷ lệ logarit trung tâm – clr. Nguyên tố A tại vị trí z ($CLR_A(z)$) được xác định theo công thức: (Weltje và nnk, 2015):

$$CLR_A(z) = \ln \left[\frac{counts_{elementA(z)}}{g(z)} \right]$$

Trong đó:

$g(z)$ là trung bình hình học của cường độ tất cả các nguyên tố được lựa chọn để tính toán tại vị trí z;

$$g(z) = \sqrt[n]{counts_{elementA(z)} * counts_{elementB(z)} * ... * counts_{elementM(z)}}$$

$counts_{elementA(z)}$ là cường độ của nguyên tố A tại mẫu z.

Các nguyên tố được lựa chọn để tính toán giá trị CLR cần có kết quả đo tốt, không nhiễu và có giá trị lớn hơn khả năng phát hiện của đầu dò. Kỹ thuật chuẩn hoá theo tỷ lệ logarit trung tâm có thể thực hiện bằng các công cụ hỗ trợ tính toán phổ biến, như Excel và Rstudio.

Cùng với kỹ thuật chuẩn hoá clr, tỷ lệ logarit từng cặp nguyên tố (Pairwise logarit ratios - pwlr) cũng được xem là một kỹ thuật hiệu quả trong nghiên cứu biến đổi môi trường, cho phép các nhà khoa học xây dựng các chỉ thị địa hóa nhằm khôi phục các điều kiện môi trường trong quá khứ (Weltje và nnk, 2008). Kỹ thuật này được xây dựng trên nền tảng lý thuyết phân tích dữ liệu thành phần do Aitchison (1982) khởi xướng, nhằm giải quyết các vấn đề thống kê do hiệu ứng tổng không đổi (Aitchison, 1982). Phương pháp này đặc biệt phù hợp khi cần theo dõi một quá trình cụ thể được phản ánh thông qua mối quan hệ tương đối giữa hai nguyên tố (Leung, 2006). Dựa vào hành vi địa hoá đặc trưng của các nguyên tố nhạy cảm với điều kiện môi trường, một số tỷ lệ logarit nguyên tố thường được sử dụng gồm: Zr/Rb – chỉ thị cho sự thay đổi kích thước hạt và năng lượng lắng đọng; Si/Zr – chỉ thị cho năng suất sinh học và nguồn gốc vật liệu; Fe/Mn – phản ánh điều kiện oxy hóa-khử; Ca/Fe – biểu hiện sự thay đổi tương đối giữa nguồn vật liệu biển và nguồn vật liệu lục địa (Davies và nnk, 2015).

3. Ứng dụng trong cột trầm tích phía Bắc cửa Ba Lạt

Để đánh giá hiệu quả của phương pháp chuẩn hoá dữ liệu địa hóa trong các nghiên cứu biến đổi môi trường, nghiên cứu này đã

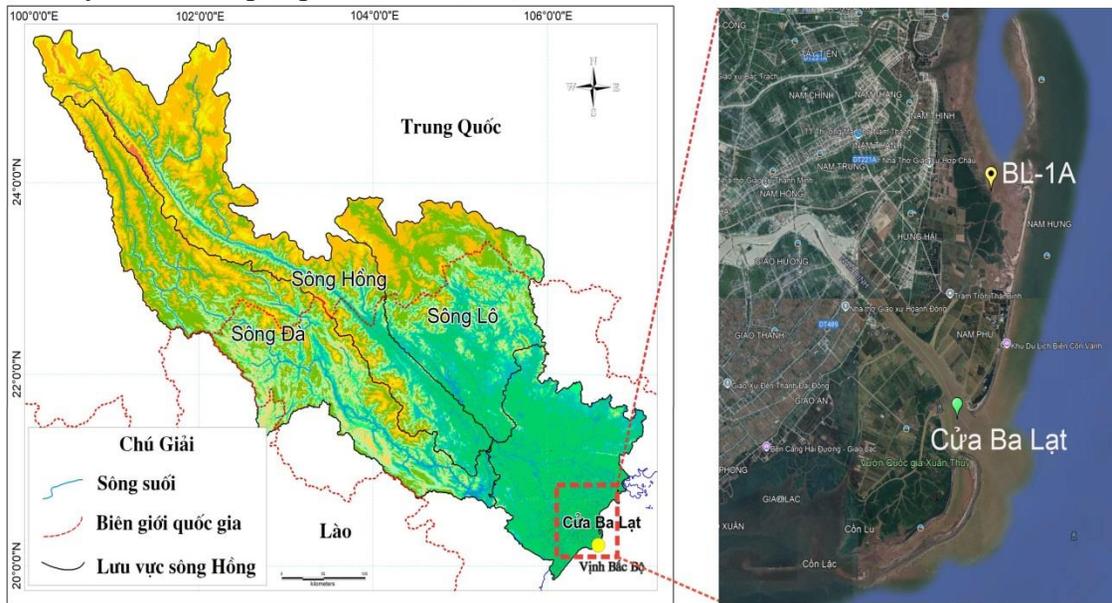
áp dụng trên cột trầm tích nguyên dạng, dài 80 cm, được thu thập tại khu vực phía Bắc cửa Ba Lạt, sông Hồng. Môi trường cửa sông này đóng vai trò là vùng chuyển tiếp động lực giữa hệ sinh thái trên cạn và biển, nơi diễn ra sự pha trộn phức tạp giữa nước ngọt từ sông và nước mặn từ biển. Sự tương tác này tạo ra các gradient thành phần hóa học độc đáo và các thông tin này đều được ghi dấu trong các lớp trầm tích.

3.1. Hệ phương pháp nghiên cứu

a. Thu thập mẫu

Cột trầm tích BL-1A dài 80 cm được thu thập tại vị trí có tọa độ: 20°19'31.98"N - 106°36'0.47"E, tại ranh giới giữa rừng ngập mặn của khu Bảo tồn Thiên nhiên Tiên Hải và đầm phá nước nông (lagoon) (Hình 1). Cột

trầm tích được thu thập bằng thiết bị lấy mẫu trọng lực theo nguyên lý piston, được phát triển bởi nhóm nghiên cứu EOS-VNU đảm bảo cột trầm tích không bị xáo trộn (Nguyễn-Văn Hương và nnk, 2020). Quy trình lấy mẫu được thực hiện theo Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 6663-19:2015 (Hướng dẫn lấy mẫu trầm tích biển) (TCVN 6663-19:2015). Cột trầm tích được thu thập và bảo quản trong ống nhựa PVC đường kính 70 mm, được đưa về phòng thí nghiệm và tiến hành chia đôi theo chiều dọc ống thành hai phần bằng nhau. Mỗi nửa cột trầm tích được làm sạch và mô tả đặc điểm trầm tích (màu sắc, tính phân lớp, cấp hạt trầm tích) trước khi đo độ từ cảm và phân tích huỳnh quang tia X.



Hình 1. Khu vực nghiên cứu và vị trí cột trầm tích BL-1A.

b. Phân tích thành phần hóa học cột trầm tích

Thành phần các nguyên tố hoá học được xác định trực tiếp trên bề mặt cột trầm tích bằng phương pháp huỳnh quang tia X quét lõi (XRF-CS) và huỳnh quang tia X cầm tay (pXRF).

Phương pháp huỳnh quang tia X quét lõi (XRF-CS) được tiến hành trên thiết bị Avaatech (Avaatech XRF Core Scanner) tại Đại học Heidelberg, CHLB Đức. Phân tích được thực hiện ở độ phân giải 1 cm với các

mức năng lượng lần lượt 10 kV (thời gian phơi sáng 15 giây ở cường độ dòng 25 μ A, xác định các nguyên tố: Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu và Zn) và 30 kV (thời gian phơi sáng 25 giây ở cường độ dòng 750 μ A, xác định các nguyên tố: Rb, Sr, Y, Zr, Mo và Pb) (Richter và nnk, 2006).

Phân tích huỳnh quang tia X cầm tay (Portable X-ray Fluorescence - pXRF) được thực hiện trên thiết bị Olympus DELTA Professional, tại khoa Địa chất, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các phân tích pXRF được thực hiện ở

chế độ Soil Mode, sử dụng đèn phát tia X có cực dương Ta/Au 4W làm nguồn kích thích. Phân tích được thực hiện ở độ phân giải 1 cm với các mức năng lượng lần lượt 50 kv (xác định các nguyên tố: Ba, Ta, Pb), 40 kv (xác định các nguyên tố: V, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb) và 15 kv (xác định các nguyên tố: S, Cl, Ca), trong khoảng thời gian 60 giây cho mỗi mức năng lượng (Tjallingii và nnk, 2007; Goff và nnk, 2020). Kết quả phân tích pXRF được hiển thị dưới dạng hàm lượng các nguyên tố hoặc oxid, với đơn vị đo là nồng độ ppm. Dữ liệu biểu diễn từ phương pháp được chuẩn hoá tự động theo tổng các hợp phần thiết bị có thể ghi nhận được. Đây chính là hạn chế của kết quả phân tích pXRF, vì mô hình hiệu chuẩn nội bộ của thiết bị không tính đến các thành phần quan trọng khác không thể đo được, như hàm lượng nước và VCHC thậm chí cả các nguyên tố không phát hiện được (Goff và nnk, 2020). Hàm lượng các nguyên tố dù được hiển thị theo các đơn vị định lượng, nhưng cũng chỉ phản ánh được tỷ lệ tương đối hợp phần các nguyên tố hoá học đo được, và do vậy, dữ liệu phân tích cũng cần phải được chuẩn hoá trước khi sử dụng cho các mục đích nghiên cứu.

Nghiên cứu này lựa chọn các nguyên tố có độ nhạy cao với biến đổi điều kiện môi trường, bao gồm: Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Zr, và Pb để thực hiện kỹ thuật chuẩn hóa theo tỷ lệ logarit trung tâm (clr) với mục tiêu làm nổi bật các mối quan hệ địa hóa nhất định để đánh giá khả năng áp dụng dữ liệu clr cho các phân tích thống kê mà không bị "nhiều" bởi sự biến động của các thành phần khác.

c. Xác định độ từ cảm

Độ từ cảm của các lớp trầm tích được xác định bằng thiết bị MS2 Magnetic Susceptibility System của hãng Bartington, Anh Quốc, với cảm biến MS2E – High Resolution Surface Scanning Sensor, tại khoa Địa chất, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Thiết bị có độ nhạy cao (2×10^{-6} SI ở dải đo 0.1 – đo 3 lần và lấy giá trị trung bình) và có thể ghi nhận từ tính của các vật chất mang từ ở các mức độ khác nhau (Lecoanet và nnk, 1999; Lee và nnk, 2013). Phân tích được thực hiện trực tiếp trên bề mặt cột trầm

tích, không cần phá huỷ mẫu và được đo liên tục với bước di chuyển 1 cm.

d. Xác định hàm lượng nước và vật chất hữu cơ

Hàm lượng nước và vật chất hữu cơ trong các mẫu trầm tích được xác định bằng phương pháp mất khi nung (Loss on ignition, LOI). Khoảng 2 g mẫu trầm tích ở mỗi 1 cm cột trầm tích được sấy/nung ở các ngưỡng nhiệt độ khác nhau, khối lượng mẫu giảm đi được dùng để xác định hàm lượng nước tại 105°C trong 4 giờ, hàm lượng vật chất hữu cơ (VCHC) tại 550°C trong 2 giờ (Herio và nnk, 1996).

4. Kết quả và thảo luận

4.1. Đặc điểm cột trầm tích và các tham số hóa lý

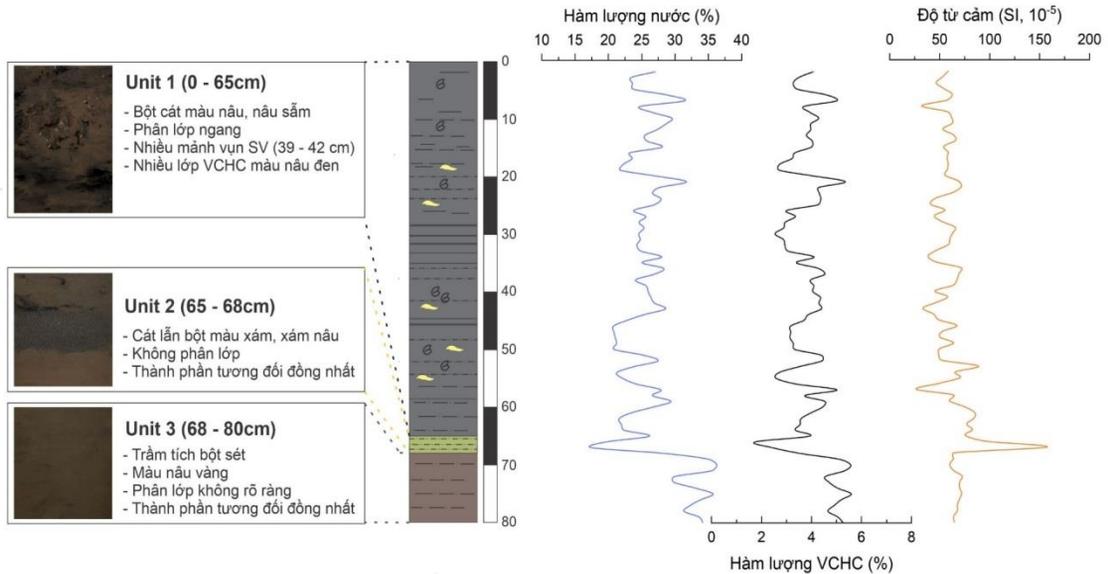
Cột trầm tích BL-1A, với tổng chiều dài 80 cm, được phân chia thành ba đơn vị trầm tích (ký hiệu từ trên xuống là U1, U2 và U3) dựa trên các đặc điểm về thạch học, cấu trúc trầm tích và thành phần vật chất (Hình 2): **đơn vị U1** (0–65 cm): gồm trầm tích bột cát màu nâu đến nâu sẫm, đặc trưng bởi cấu tạo phân lớp ngang song song, chứa nhiều mảnh vụn sinh vật và vật chất hữu cơ (VCHC tập trung tại khoảng độ sâu 20–35 cm), một số lớp/thấu kính cát xuất hiện tại các độ sâu 18–20 cm, 25–33 cm và 45–50 cm; **đơn vị U2** (65–68 cm): là một lớp cát hạt mịn, có màu xám đến xám nâu, không phân lớp, thành phần tương đối đồng nhất; và **đơn vị U3** (68–80 cm): gồm trầm tích bột sét có màu nâu đến nâu vàng có cấu tạo phân lớp không rõ ràng, thành phần tương đối đồng nhất.

Thành phần các tham số hóa lý được biểu diễn theo chiều sâu cột trầm tích (Hình 2) với hàm lượng nước thay đổi từ 17,5% đến 36,3%, hàm lượng VCHC dao động trong khoảng 1,8 - 5,6% và độ từ cảm dao động trong khoảng $26,5 \times 10^{-5}$ SI đến $157,6 \times 10^{-5}$ SI. Sự thay đổi của hàm lượng nước và VCHC cho thấy các xu hướng biến đổi tương đồng. Cụ thể, hàm lượng nước và VCHC ở mức cao và ổn định với giá trị trung bình lần lượt là 33,4% và 5,1% trong đơn vị trầm tích U3 (69–80 cm), giảm đột ngột ở đơn vị U2 (65–68 cm) và tăng trở lại ở đơn vị U1 (0–64 cm) với hàm lượng trung bình thấp hơn U3 (giá

trị trung bình là 25,32%, 3,76% tương ứng lần lượt với hàm lượng nước và VCHC). Độ từ cảm tại đơn vị trầm tích U2 (65–68 cm) cũng có xu hướng tăng đột ngột, đạt giá trị cực đại $157,6 \times 10^{-5}$ SI tại 67 cm, trong khi tương đối ổn định trong phần lớn cột trầm tích với giá trị trung bình $61,4 \times 10^{-5}$ SI.

Đặc điểm nổi bật nhất trong cột trầm tích là sự hiện diện của đơn vị trầm tích U2 (từ 65 đến 68 cm). Tại đơn vị này, các thông số hóa lý cho thấy sự biến đổi đột ngột và đồng thời: hàm lượng nước và VCHC giảm mạnh, trong khi độ từ cảm tăng đột ngột, tạo thành một

đỉnh dị thường rõ rệt (Hình 2). Kết hợp các đặc điểm (U2): lớp cát thạch anh đồng nhất, nghèo VCHC, kẹp giữa các lớp bột sét giàu vật chất hữu cơ và mảnh vụn sinh vật, cùng với sự tập trung cao của các khoáng vật chứa từ tính - là những bằng chứng thuyết phục cho thấy đơn vị U2 được hình thành bởi một sự kiện lắng đọng năng lượng cao, xảy ra trong thời gian ngắn và đã làm gián đoạn chế độ lắng đọng năng lượng thấp, tương đối yên tĩnh vốn đặc trưng cho môi trường trầm tích của khu vực (Sabatier và nnk, 2022; Wilhelm và nnk, 2022).



Hình 2. Đặc điểm thạch học và các tham số hoá lý (hàm lượng nước, VCHC và độ từ cảm) theo độ sâu cột trầm tích BL-1A.

4.2. So sánh, chuẩn hóa và xử lý dữ liệu địa hóa từ XRF-CS và pXRF

4.2.1. Kết quả phân tích thành phần hoá học

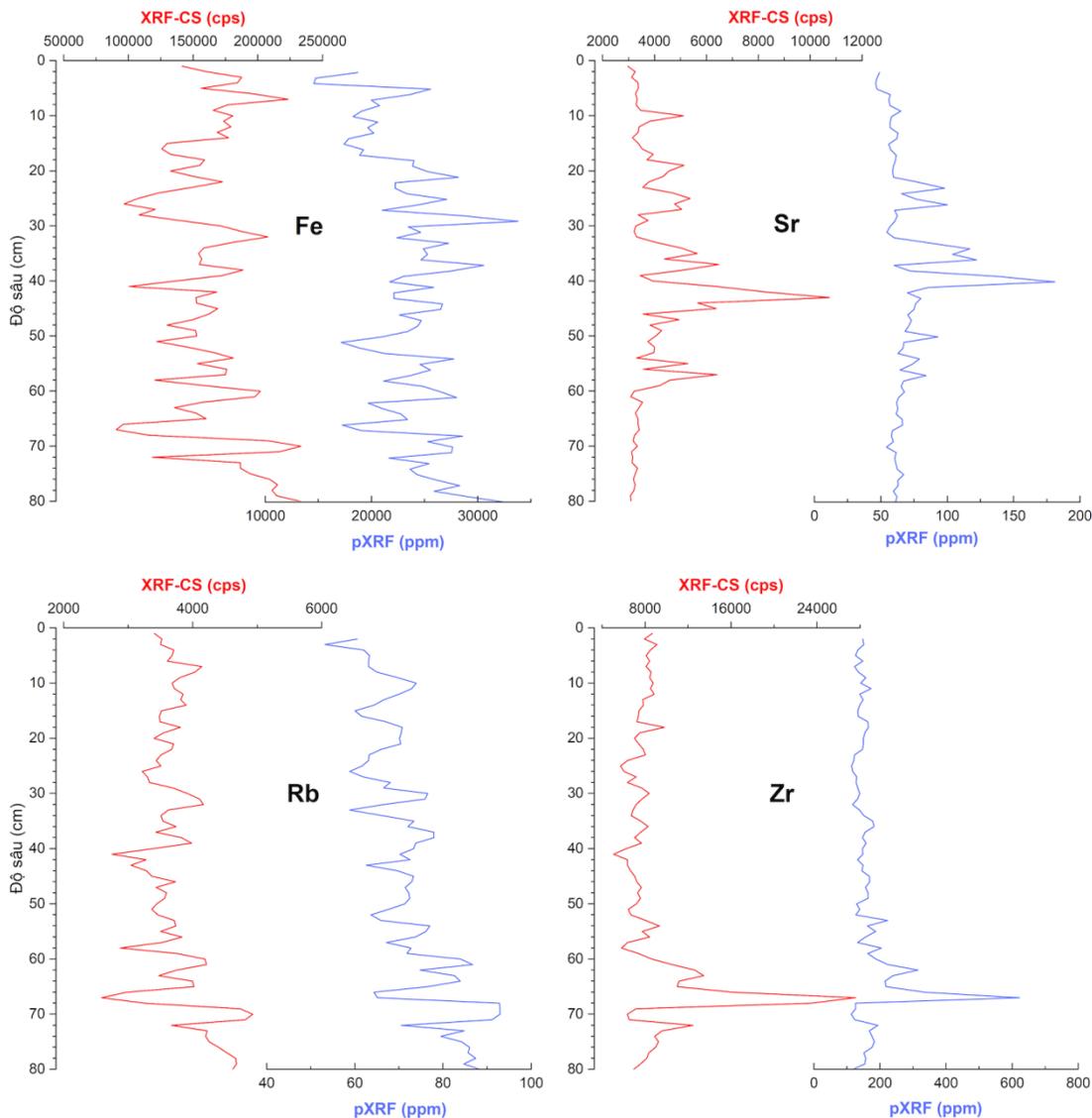
Thành phần hóa học của cột trầm tích được xác định bằng hai hệ thống huỳnh quang tia X (XRF) khác nhau. Máy quét lõi Avaatech (XRF-CS) được vận hành trong điều kiện phòng thí nghiệm, thiết bị này đảm bảo tính nhất quán của dữ liệu nhờ vào hình học đo không đổi (khoảng cách và góc giữa đầu dò và bề mặt mẫu được giữ cố định). Máy phân tích cầm tay Olympus DELTA Professional (pXRF) cho phép thu thập dữ liệu một cách linh hoạt tại hiện trường. Tuy nhiên, do việc đặt máy được thực hiện thủ

công bởi người vận hành, các sai số hình học có thể phát sinh và ảnh hưởng đến độ chính xác của kết quả.

Kết quả phân tích từ hai phương pháp XRF-CS và pXRF cho thấy sự khác biệt rõ rệt về đơn vị đo và thang giá trị, làm việc so sánh trực tiếp các dữ liệu trở nên không khả thi (hình 3). Cụ thể, kết quả phân tích XRF-CS được biểu diễn dưới dạng cường độ nguyên tố (cps), trong khi kết quả pXRF thể hiện dưới dạng hàm lượng (ppm). Sự khác biệt về bản chất này dẫn đến chênh lệch lớn về giá trị tuyệt đối; ví dụ, cường độ Fe đo bằng XRF-CS có thể đạt tới 250.000 cps, trong khi giá trị tương ứng từ pXRF chỉ khoảng 30.000 ppm. Do đó, việc sử dụng dữ liệu thô để đối chiếu trực tiếp hoặc diễn giải

xu hướng biến đổi sẽ gặp nhiều hạn chế và thiếu độ tin cậy. Bên cạnh đó, mặc dù các đỉnh và đáy chính của hàm lượng nguyên tố thường xuất hiện ở cùng độ sâu trên cả hai

phương pháp, xu hướng biến thiên tổng thể giữa chúng vẫn tồn tại sự khác biệt đáng kể, rõ nhất là ở nguyên tố Rb (hình 3).



Hình 3. Kết quả phân tích trực tiếp từ XRF-CS (cps) và pXRF (ppm) theo độ sâu cột trầm tích của các nguyên tố Fe, Sr, Rb và Zr.

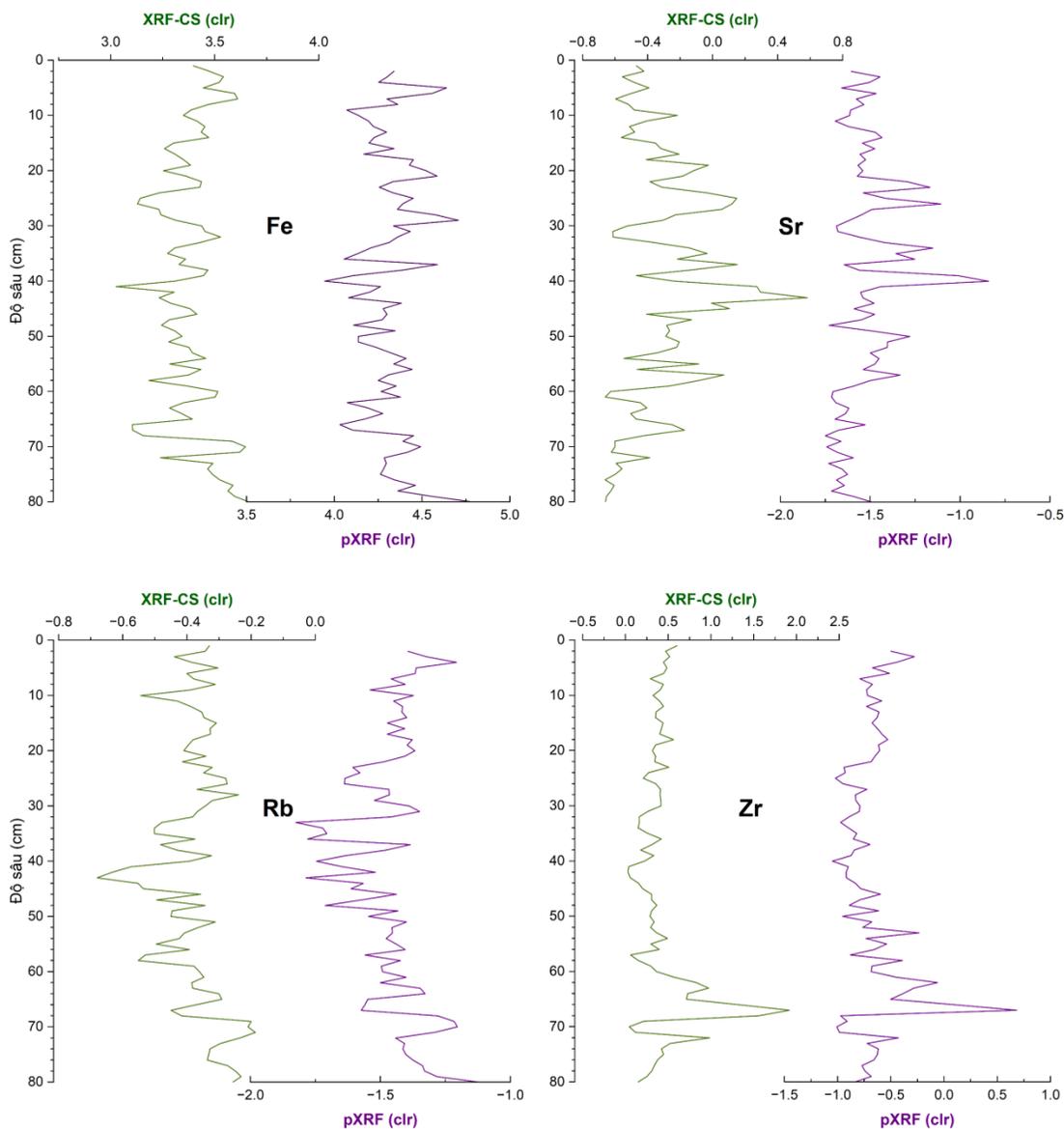
4.2.2. Kết quả chuẩn hóa thành phần hóa học theo tỷ lệ logarit trung tâm (clr)

Kết quả sau khi áp dụng kỹ thuật chuẩn hóa tỷ lệ logarit trung tâm (clr) cho dữ liệu thành phần hóa học thô từ hai phương pháp XRF-CS và pXRF được trình bày trong hình 4. Kết quả sau khi chuẩn hóa cho thấy xu hướng biến thiên của các nguyên tố Fe, Rb, Sr và Zr có sự tương đồng giữa hai bộ dữ liệu. Đáng chú ý, ngay cả nguyên tố Rb, vốn

thể hiện sự khác biệt đáng kể trong dữ liệu thô (Hình 3), cũng cho thấy xu hướng nhất quán rõ rệt sau khi chuẩn hóa (Hình 4). Điều này cho thấy phương pháp clr đã loại bỏ thành công các "nhiều" từ đặc tính vật lý của mẫu cũng như sự khác biệt kỹ thuật giữa hai thiết bị, làm nổi bật lên tín hiệu địa hóa thực sự và khẳng định cả hai thiết bị đều ghi nhận cùng sự thay đổi thành phần hóa học trong cột trầm tích.

Tuy nhiên, thang giá trị tuyệt đối của các bộ dữ liệu sau khi chuẩn hoá vẫn có sự khác biệt giữa các hệ thiết bị. Sự khác biệt này chủ yếu từ các thông số kỹ thuật, gồm mức năng lượng của nguồn tia X (30 kV và 10 kV đối với XRF-CS; và 50 kV, 40 kV và 15 kV đối với pXRF) (Tjallingii và nnk, 2007; Goff và nnk, 2020); dải phổ huỳnh quang ghi nhận được của các nguyên tố, độ nhạy của từng hệ thiết bị. Thêm vào đó, điều kiện đo của các

hệ thiết bị cũng ảnh hưởng đáng kể đến kết quả phân tích, phương pháp XRF-CS được thực hiện trong phòng thí nghiệm, mẫu được gắn lên giá đỡ cố định; trong khi pXRF là thiết bị cầm tay, mẫu và thiết bị có thể không cố định khi thực hiện đo. Mặc dù vậy, khác biệt về thang giá trị tuyệt đối cũng không làm ảnh hưởng đến việc phân tích xu hướng tương đối hay các đánh giá thống kê đa biến trong nghiên cứu biến đổi môi trường.

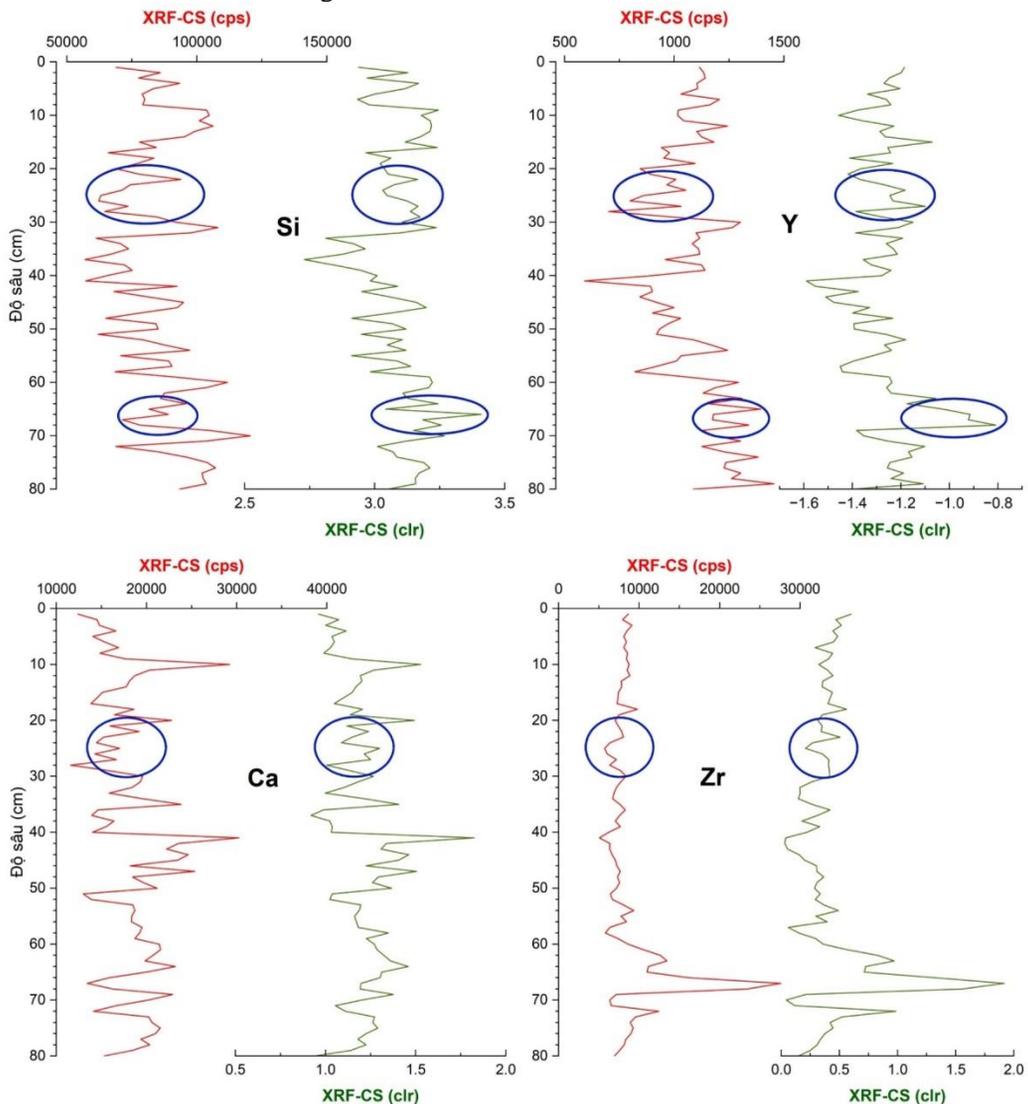


Hình 4. Kết quả chuẩn hoá clr của các nguyên tố Fe, Sr, Rb và Zr từ phân tích XRF-CS và pXRF theo độ sâu cột trầm tích.

4.2.3. Phân tích xu hướng biến đổi của các bộ dữ liệu

Dữ liệu thô và chuẩn hoá của một số nguyên tố được biểu diễn trên Hình 5 cho thấy khả năng của kỹ thuật clr trong việc khắc phục các biến đổi biểu kiến và thể hiện xu hướng thực của các nguyên tố. Ở khoảng độ sâu 20-30 cm, các nguyên tố Si, Ca, Y và Zr thể hiện xu hướng giảm ở dữ liệu thô (cps) và tăng ở dữ liệu chuẩn hoá (Hình 5). Xu hướng giảm của dữ liệu thô là do 'hiệu ứng pha loãng' xuất hiện từ hàm lượng nước và VCHC tăng trong các lớp trầm tích đó (Hình 2). Lớp trầm tích 65-68 cm, thể hiện đặc điểm trầm tích khác biệt trong cả cột trầm

tích, gồm thành phần chủ yếu là cát hạt mịn (Hình 2), dấu hiệu của điều kiện môi trường lắng đọng với nhiều vật liệu từ nơi khác đến có mức năng lượng cao (Sabatier và nnk, 2022; Wilhelm và nnk, 2022). Lớp trầm tích này thường giàu các khoáng vật bền (thạch anh) và khoáng vật nặng, và do đó có xu hướng tăng cao thành phần các nguyên tố đại diện, ví dụ Si, Y. Tuy nhiên, dữ liệu thô (kết quả phân tích) lại không thể hiện được xu hướng biến đổi này (Hình 5), nguyên nhân có thể do kích thước hạt trầm tích không đồng nhất trong lớp trầm tích. Ngược lại, dữ liệu chuẩn hoá lại thể hiện biến đổi đồng nhất với đặc điểm trầm tích (Hình 7).



Hình 5. Đối sánh xu hướng biến đổi theo độ sâu của các nguyên tố giữa bộ dữ liệu thô và chuẩn hoá của các nguyên tố Si, Y, Ca và Zr.

4.2.4. Phân tích thống kê

Để đánh giá mức độ phản ánh chính xác mối quan hệ và hành vi địa hóa của các nguyên tố, phân tích thống kê đa biến được áp dụng đồng thời trên hai bộ dữ liệu: cường độ nguyên tố phân tích (cps) và dữ liệu đã chuẩn hóa theo kỹ thuật clr từ phương pháp phân tích XRF-CS. Kết quả từ các ma trận hiệp phương sai và hệ số tương quan cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa hai cách tiếp cận, được trình bày trong Bảng 1-4.

Đối với bộ dữ liệu thô (cps), ma trận hiệp phương sai cho thấy các giá trị phương sai dao động tương đối lớn (từ 1×10^4 đến 108455×10^4) (Bảng 1). Các giá trị này thiếu ý

nghĩa thực tiễn do thang giá trị tuyệt đối chịu ảnh hưởng đáng kể bởi hiệu ứng tổng đóng (closure effect) và tính không đồng nhất về đặc điểm hoá lý của mẫu. Kết quả là dễ hình thành các tương quan giả (spurious correlations) và phản ánh không đúng bản chất địa hóa giữa các nguyên tố hoá học (Bảng 1 và 3). Trong bảng 3, các tương quan thuận giữa Ca và nhóm nguyên tố Mn, Fe, Zn, Rb, Pb; giữa Mn với Zn và Pb; hoặc mỗi tương quan nghịch giữa Rb và Zr phản ánh chưa đúng nguồn gốc và hành vi địa hóa thực sự của các nguyên tố đối với cột trầm tích cửa sông ở khu vực nghiên cứu.

Bảng 1. Ma trận hiệp phương sai bộ dữ liệu XRF-CS (cps) (Đơn vị 1×10^4)

XRF-CS (cps)	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Zr	Pb
Ca	1318							
Mn	46	220						
Fe	2759	1222	108455					
Zn	9.43	2.84	352	1.38				
Rb	17.75	-5.65	1273	4.57	20.80			
Sr	163	61.98	-1040	-3.00	-27.86	162		
Zr	-150	-272	-2650	-11	-29.04	-120	1074	
Pb	9.06	0.11	325	1.19	4.50	-4.42	-7.77	1.38

Bảng 2. Ma trận hiệp phương sai bộ dữ liệu XRF-CS đã chuẩn hóa (CLR)

XRF-CS (clr)	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Zr	Pb
Ca	0.024							
Mn	-0.008	0.061						
Fe	-0.008	-0.0003	0.018					
Zn	-0.007	-0.004	0.012	0.014				
Rb	-0.006	-0.010	0.005	0.006	0.009			
Sr	0.012	0.019	-0.026	-0.019	-0.016	0.068		
Zr	-0.001	-0.047	-0.013	-0.013	0.004	-0.016	0.091	
Pb	-0.006	-0.011	0.011	0.011	0.007	-0.022	-0.007	0.017

Các nguyên tố Ca và Sr thường liên quan đến quá trình thành tạo vật liệu carbonat tại chỗ hoặc phản ánh nguồn vật liệu có xu hướng biển (Dypvik và nnk, 2001; Davies và nnk, 2015; Bertrand và nnk, 2024). Ngược

lại, các nguyên tố Mn, Fe, Zn, Pb và Rb đại diện cho nhóm khoáng vật sulfide và silicat, đặc trưng cho vật liệu có nguồn gốc lục địa (Morse và nnk, 1990; Dzombak và nnk, 1991). Đối với khu vực nghiên cứu, là môi

trường cửa sông ven biển, nơi diễn ra sự chuyên tiếp và trộn lẫn giữa vật liệu biển và lục địa, Ca và nhóm Mn, Fe, Zn, Pb và Rb cần có tương quan nghịch. Các nghiên cứu trước đây đều khẳng định trầm tích sông Hồng có sự pha trộn vật liệu từ nhiều vùng đá gốc trong toàn bộ lưu vực (Liu và nnk, 2007; Wan và nnk, 2015; Phung Thai Duong, 2024). Do đó, Zr và Rb là các nguyên tố lục địa điển hình, cần có tương quan thuận trong các môi trường trầm tích tại khu vực (Bertrand và nnk, 2024). Ở khu vực nghiên cứu, Mn và các nguyên tố Fe, Zn, Pb được xác định là có nguồn gốc khác nhau, với Mn có chủ yếu từ quá trình phong hoá vật liệu tự nhiên trong khi Fe, Pb, Zn được xác định có nguồn gốc từ các hoạt động nhân sinh (Nguyen Tai Tue và nnk, 2012; Nguyen và nnk, 2018; Nguyen và nnk, 2020; Nguyen Ngoc Anh, 2020). Và do vậy, Mn có tương quan nghịch với các nguyên tố này.

Đối với bộ dữ liệu chuẩn hoá bằng kỹ

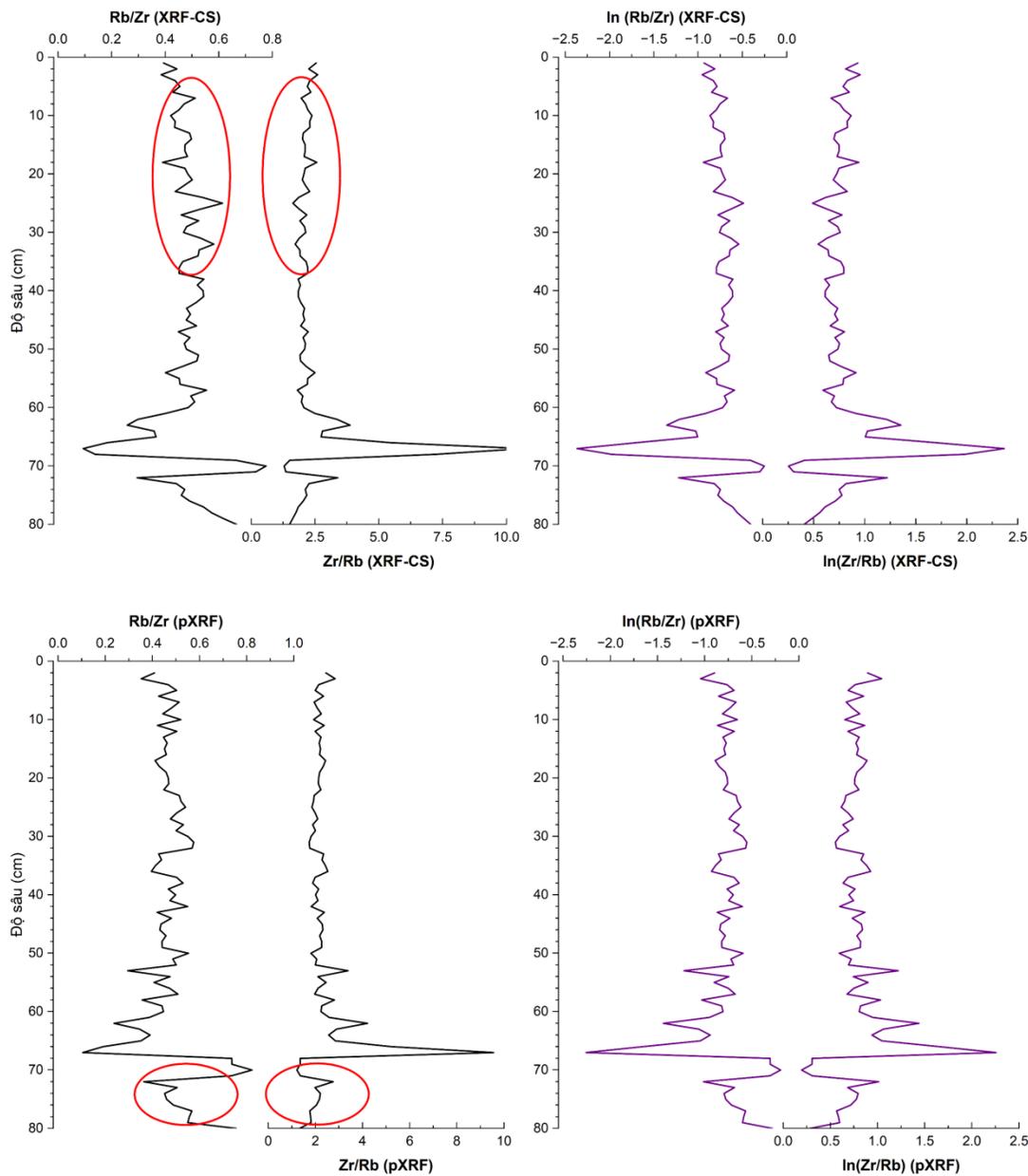
Bảng 3. Ma trận hệ số tương quan bộ dữ liệu XRF-CS (cps)

XRF-CS (cps)	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Zr	Pb
Ca	1.000							
Mn	0.085	1.000						
Fe	0.231	0.250	1.000					
Zn	0.221	0.163	0.909	1.000				
Rb	0.107	-0.084	0.848	0.853	1.000			
Sr	0.352	0.328	-0.248	-0.201	-0.480	1.000		
Zr	-0.126	-0.559	-0.246	-0.286	-0.194	-0.288	1.000	
Pb	0.212	0.006	0.840	0.864	0.839	-0.296	-0.202	1.000

Bảng 4. Ma trận hệ số tương quan bộ dữ liệu XRF-CS đã chuẩn hoá (CLR)

XRF-CS (clr)	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Zr	Pb
Ca	1.000							
Mn	-0.214	1.000						
Fe	-0.376	-0.009	1.000					
Zn	-0.363	-0.142	0.746	1.000				
Rb	-0.387	-0.408	0.401	0.490	1.000			
Sr	0.284	0.290	-0.726	-0.603	-0.640	1.000		
Zr	-0.025	-0.627	-0.308	-0.354	0.151	-0.199	1.000	
Pb	-0.294	-0.331	0.626	0.688	0.570	-0.661	-0.169	1.000

thuật clr, các hệ số trên ma trận hiệp phương sai và ma trận hệ số tương quan đều thể hiện sự đảo chiều rõ rệt giữa các nguyên tố so với dữ liệu thô (Bảng 2 và 4). Ca và nhóm Mn, Fe, Zn, Rb, Pb; Mn và Zn, Pb chuyển từ tương quan thuận sang tương quan nghịch sau khi chuẩn hóa. Sự đảo chiều này là hoàn toàn phù hợp với bối cảnh địa chất đặc trưng của khu vực nghiên cứu. Đáng chú ý, dữ liệu clr đã làm nổi bật tương quan nghịch giữa Sr và nhóm Fe, Zn, Pb ($p = -0,6$ đến $-0,7$) (Bảng 4), trong khi dữ liệu thô (cps) thể hiện tương quan thuận không rõ ràng ($p \sim 0,2$) (Bảng 2). Mối tương quan nghịch này càng khẳng định sự đối lập giữa các vật liệu chứa Ca-Sr với các vật liệu lục nguyên giàu Fe, Rb, Pb ở môi trường cửa sông ven biển như cửa Ba Lạt (Bảng 3 và 4). Zr và Rb là các nguyên tố đặc trưng cho vật liệu lục nguyên cũng thể hiện từ tương quan nghịch ở bộ dữ liệu thô (Bảng 1 và 3) sang tương quan thuận ở bộ dữ liệu chuẩn hoá (Bảng 2 và 4).



Hình 6. Tỷ lệ Rb-Zr và tỷ lệ $\ln(\text{Rb-Zr})$ từ dữ liệu XRF-CS và pXRF.

4.2.5. Sử dụng tỷ lệ logarit nguyên tố trong nghiên cứu biến đổi môi trường

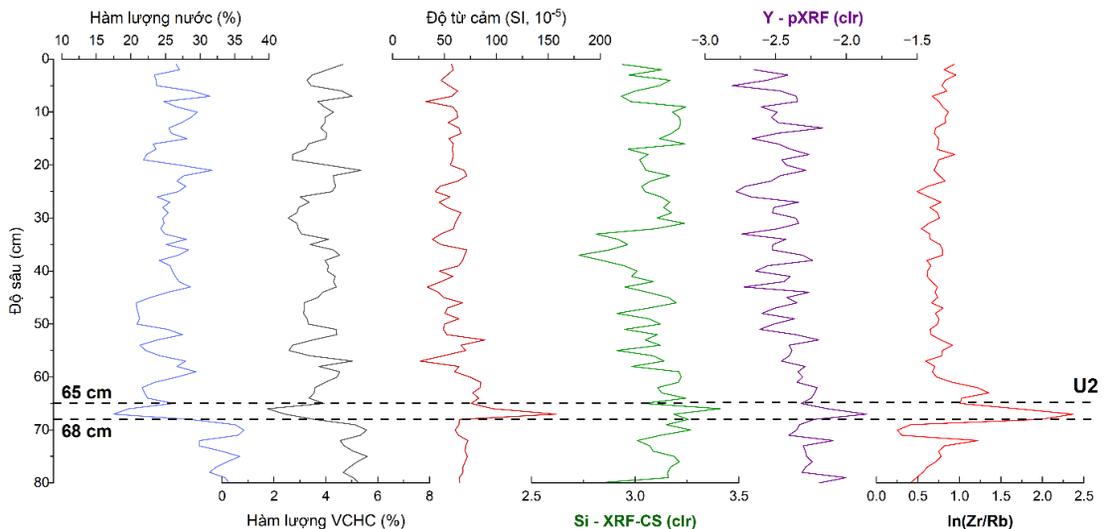
Tỷ lệ cường độ các nguyên tố, từ dữ liệu thô, được xác định là có thể có hiệu quả khi xem xét tương quan giữa các mẫu (ví dụ giữa các lớp trầm tích), do các giá trị tỷ lệ không bị ảnh hưởng bởi các thành phần khác hoặc ‘hiệu ứng pha loãng’ (Croudace và nnk, 2006; Richter và nnk, 2006; Calvert và nnk, 2007). Tuy nhiên, tỷ lệ trực tiếp này có một hạn chế nghiêm trọng về mặt toán học là tính

bất đối xứng, ví dụ tỷ lệ Rb/Sr không đối xứng với tỷ lệ Sr/Rb về mặt toán học (Hình 6), dẫn đến sự khác biệt rõ ràng về hình thái và xu hướng thể hiện. Hệ quả là, việc lựa chọn nguyên tố làm tử số hay mẫu số có thể dẫn đến những cách hiểu khác nhau, gây ảnh hưởng đến quá trình phân tích và luận giải. Sự tùy ý trong lựa chọn tỷ lệ như vậy có thể dẫn đến nhận định sai lệch hoặc nhầm lẫn trong việc xác định các quá trình biến đổi môi trường, đặc biệt khi không được kiểm chứng chéo bằng các phương pháp chuẩn hóa khác

hoặc bằng các chỉ thị độc lập (Jansen và nnk, 1998; Weltje và nnk, 2008; Löwemark, 2011).

Kỹ thuật tỷ lệ logarit từng cặp nguyên tố (pwlr) khắc phục được hạn chế về tính bất đối xứng của các tỷ lệ nguyên tố, xác lập được mối quan hệ đối xứng hoàn chỉnh giữa các nguyên tố được lựa chọn nghiên cứu. Ví dụ, tỷ số $\ln(\text{Rb}/\text{Zr}) = -\ln(\text{Zr}/\text{Rb})$ trên cả 2 bộ dữ liệu phân tích XRF-CS và pXRF (6). Nhờ tính chất đối xứng, kỹ thuật pwlr loại bỏ sai số chủ quan trong quá trình lựa chọn nguyên tố làm tử số hoặc mẫu số, đồng thời cho phép mô tả dữ liệu bằng một bộ thống kê duy nhất, ổn định và nhất quán. Có thể thấy, tỷ lệ logarit được xem như một chỉ thị địa hóa có

độ tin cậy cao, phản ánh chính xác hơn sự biến đổi tương đối trong thành phần hóa học và góp phần giảm thiểu nguy cơ đưa ra các kết luận sai lệch từ bộ dữ liệu địa hóa không chuẩn hóa. Tuy nhiên, kỹ thuật pwlr chỉ xét đến quan hệ của từng cặp nguyên tố tương đối độc lập, nên đôi khi không sử dụng được thông tin của các nguyên tố khác trong mẫu. Vì vậy, lựa chọn các cặp nguyên tố để áp dụng kỹ thuật pwlr trong nghiên cứu cần được đánh giá cẩn trọng theo vấn đề nghiên cứu và bối cảnh địa chất cụ thể. Kết hợp pwlr với các phương pháp chuẩn hóa toàn diện hơn như clr hoặc phân tích đa biến sẽ mang lại bức tranh toàn diện và chính xác hơn về quá trình biến đổi môi trường.



Hình 7. Dấu ấn của sự kiện bão lũ năm 1971 trong sự thay đổi đặc điểm vật lý và hóa học cột trầm tích BL-1A.

4.3. Các đặc điểm biến đổi đại diện cho sự kiện bão lũ 1971 tại khu vực nghiên cứu

Khu vực nghiên cứu được che chắn bởi hệ thống roi cát và rừng ngập mặn, nên ít chịu ảnh hưởng trực tiếp từ các tác động ngoài biển, như sóng gió, nhưng lại có thể lưu giữ tốt các vật liệu lắng đọng từ các sự kiện bất thường, như bão và lũ lụt (Hình 7). Các sự kiện bão lũ có thể để lại dấu ấn đặc trưng trong cột trầm tích và có thể được nhận diện một cách hiệu quả thông qua việc phân tích tổng hợp đa chỉ thị (multi-proxy approach), bao gồm đặc điểm thạch học, các tham số vật lý (như độ từ cảm, hàm lượng nước, vật chất hữu cơ), và đặc biệt là các dữ liệu thành phần hóa học.

Ở khoảng độ sâu 65 – 68 cm tương ứng với đơn vị trầm tích U2 ghi nhận được những biến động đột ngột và đồng thời của hầu hết các đặc điểm hóa lý của cột trầm tích: độ từ cảm tăng, hàm lượng nước và vật chất hữu cơ giảm mạnh và dị thường của thành phần các nguyên tố hóa học (Hình 7). Tỷ lệ $\ln(\text{Zr}/\text{Rb})$ và các nguyên tố Si, Y tăng cao đột ngột cho thấy bằng chứng về sự kiện bão lũ tại lớp trầm tích này. Si và Y là các nguyên tố đại diện cho vật liệu lục nguyên bền vững và tỷ lệ Zr/Rb là một chỉ thị địa hóa được sử dụng để luận giải về kích thước hạt trầm tích và năng lượng của môi trường lắng đọng trong quá khứ (Dypvik và nnk, 2001; Calvert và nnk, 2007). Nguyên tố Zr, chủ yếu tồn tại

trong các khoáng vật nặng như zircon, tập trung ở trầm tích hạt thô và biểu thị môi trường năng lượng cao. Ngược lại, Rb thường có hành vi giống K, liên quan với các khoáng vật sét, có kích thước hạt nhỏ mịn, đại diện cho điều kiện lắng đọng yên tĩnh, năng lượng thấp (Dypvik và nnk, 2001; Calvert và nnk, 2007). Do đó, tỷ lệ Zr/Rb cao thường đại diện cho trầm tích hạt thô và ngược lại.

Một số nghiên cứu trước đây đã xác định tốc độ trầm tích tại cửa Ba Lạt trong khoảng 1 thế kỷ trở lại đây dao động trong khoảng 0,81-1,46 cm/năm (trung bình 1,2 cm/năm tại khu vực phía Bắc cửa Ba Lạt) (Van Santen và nnk, 2007; Nguyen Tai Tue và nnk, 2012; Bùi Đắc Dũng và nnk, 2021). Áp dụng tốc độ lắng đọng trung bình 1,2 cm/năm đối với cột trầm tích BL-1A, có thể thấy lớp trầm tích U2 được hình thành khoảng năm 1971, tương ứng với trận lũ lịch sử ở khu vực nghiên cứu đã được nhiều tài liệu ghi nhận (Van de Bergh, 2007; Van Maren và nnk, 2007; Bùi Đắc Dũng và nnk, 2021)

Khu vực nghiên cứu cửa Ba Lạt được đặc trưng bởi sự chi phối của nhiều quá trình địa chất và nguồn gốc trầm tích đa dạng (Liu và nnk, 2007; Nguyen Tai Tue và nnk, 2012; Wan và nnk, 2015; Nguyen và nnk, 2018; Phung Thai Duong, 2024), do đó tính không đồng nhất của cột trầm tích gây ra một trở ngại lớn cho việc chuẩn hóa dữ liệu thành phần hóa học. Việc áp dụng thành công các bộ dữ liệu từ kỹ thuật clr, pwlr và các tham số hóa lý để nhận dạng lớp trầm tích đại diện cho trận bão lũ lịch sử năm 1971 cho thấy tính ứng dụng cao của quy trình chuẩn hóa này. Các kỹ thuật chuẩn hóa không chỉ giải quyết được các thách thức của đặc điểm khu vực nghiên cứu mà còn cho thấy tiềm năng ứng dụng rộng rãi ở những khu vực tương tự và các môi trường thủy vực khác nhau.

5. Kết luận

Nghiên cứu cho thấy sự cần thiết của kỹ thuật chuẩn hóa, tỷ lệ logarit trung tâm (clr) và tỷ lệ logarit từng cặp nguyên tố (pwlr), trên các dữ liệu phân tích huỳnh quang tia XRF, XRF-CS và pXRF. Kết quả cho thấy sự khác biệt rõ rệt về xu hướng biến đổi và thang giá trị đo (cps của XRF-CS và % hoặc ppm của pXRF) làm việc so sánh trực tiếp

các dữ liệu phân tích trở nên không khả thi. Sau khi được chuẩn hóa clr, sự biến thiên của các nguyên tố hóa học trong hai bộ dữ liệu này đều thể hiện các xu hướng tương đồng, do đã khắc phục được các ảnh hưởng từ tính không đồng nhất đặc điểm hoá lý của mẫu trầm tích (hàm lượng nước, VCHC, kích thước hạt trầm tích, mật độ mẫu, sức căng bề mặt nước lỗ rỗng và độ phẳng bề mặt của lõi trầm tích) và khác biệt trong thông số kỹ thuật của các thiết bị phân tích.

Bộ dữ liệu sau chuẩn hóa bằng các kỹ thuật clr và pwlr trở nên phù hợp hơn cho các phân tích thống kê đa biến, xác định được một cách logic các mối tương quan nguồn gốc và hành vi địa hóa tương ứng với điều kiện môi trường và địa chất tại khu vực cửa Ba Lạt, sông Hồng. Việc nhận diện lớp trầm tích dị thường tại độ sâu 65–68 cm gắn với sự kiện bão lũ năm 1971 bằng sự kết hợp các bộ dữ liệu từ kỹ thuật clr, pwlr và các tham số hóa lý của cột trầm tích cho thấy tính ứng dụng cao của hai phương pháp chuẩn hóa dữ liệu thành phần hóa học trong môi trường lắng đọng phức tạp. Do đó, kỹ thuật clr và pwlr được đề xuất như một quy trình chuẩn cho việc xử lý dữ liệu thành phần hóa học từ trầm tích, không chỉ cho các hệ thống cửa sông mà còn cho nhiều môi trường thủy vực khác.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài mã số TN.24.10, của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

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

Tài liệu tham khảo

Aitchison, J. 1982. The statistical analysis of compositional data. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 44(2), 139-160. <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1982.tb01195.x>.

Anh, N. N. 2022. An insight into source apportionment of metals in superficial sediments from the Tien Hai nature reserve of the Red River delta, Vietnam. *Marine Pollution Bulletin*, 185, 114278.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114278>.

Bertrand, S., Tjallingii, R., Kylander, M. E., Wilhelm, B., Roberts, S. J., Arnaud, F., ... & Bindler, R., 2024, “Inorganic geochemistry of lake sediments: A review of analytical techniques and guidelines for data interpretation”, *Earth-Science Reviews*, 104639. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104639>.

Calvert, S. E., & Pedersen, T. F., 2007. Chapter fourteen elemental proxies for palaeoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments: interpretation and application. *Developments in marine geology, 1*, 567-644. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01019-6](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01019-6).

Croudace, I.W., Rindby, A., Rothwell, R.G., 2006, “ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner”, *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 267, 51–63. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.04>.

Davies, S. J., Lamb, H. F., & Roberts, S. J., 2015. Micro-XRF core scanning in palaeolimnology: recent developments. *Micro-XRF studies of sediment cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences*, 189-226. Doi:10.1007/978-94-017-9849-5_7.

Dung, B. D., Thang, D. D., Van Thang, D., Bac, V. T., Ha, N. T. T., Hau, D. T., ... & Cuong, L. D. 2021, December. Use of 210Pb technique for calculating sedimentation rate in the Ba Lat coastal area (Red river). In *Vietnam Conference on Nuclear Science and Technology VINANST-14. Agenda and Abstracts* (No. INIS-VN--005, pp. 12-12).

Dunlea, A.G., Murray, R.W., Tada, R., Alvarez-Zarikian, C.A., Anderson, C.H., Gilli, A., Giosan, L., Gorgas, T., Hennekam, R., Irino, T., Murayama, M., Peterson, L.C., Reichart, G.J., Seki, A., Zheng, H.B., Ziegler, M., 2020. “Intercomparison of XRF core scanning results from seven labs and approaches to practical calibration”, *Geochem. Geophys. Geosyst*, 21. <https://doi.org/10.1029/2020GC009248>.

Duong, P. T., & Nhung, P. C., 2024. Heavy metals content in the bottom sediment of the lower Mekong river (Vietnam). *Revista de Gestão Social e Ambiental*, 18(5). <http://dx.doi.org/10.24857/rgsa.v18n5-127>.

Dypvik, H., & Harris, N. B. 2001. *Geochemical facies analysis of fine-grained siliciclastics using Th/U, Zr/Rb and (Zr+Rb)/Sr ratios. Chemical Geology*, 181(1-4), 131–146.

[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00278-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00278-9).

Dzombak, D. A., & Morel, F. M. 1991. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. John Wiley & Sons. Sác.

Goff, K., Schaetzl, R. J., Chakraborty, S., Weindorf, D. C., Kasmerchak, C., & Bettis III, E. A. 2020. Impact of sample preparation methods for characterizing the geochemistry of soils and sediments by portable X-ray fluorescence. *Soil Science Society of America Journal*, 84(1), 131-143. <https://doi.org/10.1002/saj2.20004>.

Gregory, B.R.B., Patterson, R.T., Reinhardt, E.G., Galloway, J.M., Roe, H.M. 2019, “An evaluation of methodologies for calibrating Itrax X-ray fluorescence counts with ICPMS concentration data for discrete sediment samples”, *Chem. Geol*, 521, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.05.008>.

Hahn, A., Kliem, P., Oehlerich, M., Ohlendorf, C., Zolitschka, B. 2014, “Elemental composition of the Laguna Potrok Aike sediment sequence reveals paleoclimatic changes over the past 51 ka in southern Patagonia, Argentina”, *J. Paleolimnol*, 52, 349–366. <http://dx.doi.org/10.1007/s10933-014-9798-y>.

Heiri, O., Lotter, A. F., & Lemcke, G. 2001, “Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results”, *Journal of paleolimnology*, 25, 101-110. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1008119611481>.

Hunt, J.E., Croudace, I.W., MacLachlan, S.E. 2015, “Use of calibrated ITRAX XRF data in determining turbidite geochemistry and provenance in Agadir Basin, Northwest African passive margin”, In: *Croudace, I.W., Rothwell, R.G. (Eds.), Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a Non-destructive Tool for the Environmental Sciences*. Springer, Dordrecht, pp. 127–146. https://doi.org/10.1007/9789401798495_4.

Jansen, J.H.F., Van der Gaast, S.J., Koster, B., Vaars, A.J. 1998, “CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores”, *Mar. Geol*, 151, 143–153. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00074-7).

Kylander M., Ampel L., Wohlfarth B., Veres D. 2011, “High-resolution X-ray fluorescence core scanning analysis of Les Echets (France) sedimentary sequence: new insights from chemical proxies”, *J Quat Sci*, 26:109–117. <https://doi.org/10.1002/jqs.1438>.

- Lecoanet, H., Lévêque, F., & Segura, S. 1999**, “Magnetic susceptibility in environmental applications: comparison of field probes”, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 115(3-4), 191-204. [https://doi.org/10.1016/S0031-9201\(99\)00066-7](https://doi.org/10.1016/S0031-9201(99)00066-7).
- Lee, M. D., & Morris, W. A. 2013**, “Comparison of Magnetic-susceptibility Meters Using Rock Samples from the Wopmay Orogen, Northwest Territories”, *Vancouver, BC, Canada: Geological Survey of Canada*. <http://dx.doi.org/10.4095/292739>.
- Leung, R. 2021**. Empirical observations on the effects of data transformation in machine learning classification of geological domains. *arXiv preprint arXiv:2106.05855*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2106.05855>.
- Liu, Z., Colin, C., Huang, W., Le, K. P., Tong, S., Chen, Z., & Trentesaux, A. (2007)**. Climatic and tectonic controls on weathering in south China and Indochina Peninsula: Clay mineralogical and geochemical investigations from the Pearl, Red, and Mekong drainage basins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(5). <https://doi.org/10.1029/2006GC001490>.
- Löwemark L., Chen H., Yang T., Kylander M., Yu E., Hsu Y., Lee T., Song S., Jarvis S., 2011**, “Normalizing XRF-scanner data: A cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organic-rich lakes”, *J Asian Earth Sci*, 40:1250–1256. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2010.06.002>.
- Morse, J. W., & Mackenzie, F. T. 1990**. *Geochemistry of sedimentary carbonates* (Vol. 48). Elsevier. Sách
- Murdmaa, I., Borisov, D., Dorokhova, E., Dara, O., 2021**. Lithology. In: Murdmaa, I., Ivanova, E. (Eds.), *The Ioffe Drift*. Springer, pp. 53–97. https://doi.org/10.1007/978-3-030-82871-4_6.
- Nguyen, N. T. T., & Volkova, I. V. 2018, November**. Assessment of heavy metal pollution in water and sediments in the red river delta (Vietnam). In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 451, No. 1, p. 012203). IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/451/1/012203>.
- Nguyen, T. T. H., Vuong, H. N., Zhang, W. G., Lai, V. C., Nguyen, V. H., Le, B. B., ... & Tran, T. N. 2020**. Distribution of heavy metals in the topsoil of agricultural land in Nam Dinh province, Vietnam. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(5), 6793-6811. http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1805_67936811.
- Nguyễn-Văn, H., Schimmelmann, J. P., Nguyễn-Thùy, D., Ojala, A. E., Unkel, I., Nguyễn-Đình, T., ... & Schimmelmann, A. 2022**. Environmental history recorded over the last 70 years in Biền Hồ maar sediment, Central Highlands of Vietnam. *Quaternary International*, 621, 84-100. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2020.05.013>.
- Ohlendorf, C., Wennrich, V., Enters, D., 2015**, “Experiences with XRF-scanning of long sediment records”, In: *Croudace, I.W., Rothwell, R.G. (Eds.), Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a Non-destructive Tool for the Environmental Sciences*. Springer, Dordrecht, pp. 351–372. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_13.
- Richter, T.O., Gaast, S.V.D., Koster, B., Vaars, A., Gieles, R., Stigter, H.C.D., Haas, H.D., Weering, T.C.E.V., Rothwell, R.G. 2006**, “The Avaatech XRF Core Scanner: Technical Description and Applications to NE Atlantic Sediments, New Techniques in Sediment Core Analysis”, *Geological Society of London*, p. 0. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.03>.
- Sabatier, P.; Moernaut, J.; Bertrand, S.; Van Daele; M., Kremer, K., Chaumillon, E., Arnaud, F., 2022**. A review of event deposits in lake sediments. *Quaternary* 5, 34. <https://doi.org/10.3390/quat5030034>. <https://doi.org/10.3390/quat5030034>
- Sakamoto, T., Kuroki, K., Sugawara, T., Aoike, K., Iijima, K., Sugisaki, S. 2006**, “Nondestructive x-ray fluorescence (XRF) core-imaging scanner”, *TATSCAN-F2. Sci. Drill*, 2, 37–39. <http://dx.doi.org/10.5194/sd-2-37-2006>.
- Swarnalatha, K., Letha, J., Ayoob, S., & Sheela, A. M. 2013**. Identification of silicon (Si) as an appropriate normaliser for estimating the heavy metals enrichment of an urban lake system. *Journal of Environmental Management*, 129, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.039>
- Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 6663-19:2015 (ISO 5667-19:2004) về Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 19: Hướng dẫn lấy mẫu trầm tích biển (năm 2015)**.
- Tjallingii, R., Rohl, U., Kolling, M., Bickert, T. 2007**, “Influence of the water content on Xray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments”, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8. <https://doi.org/10.1029/2006GC001393>.

Tue, N. T., Quy, T. D., Amano, A., Hamaoka, H., Tanabe, S., Nhuan, M. T., & Omori, K. 2012, "Historical profiles of trace element concentrations in mangrove sediments from the Ba Lat Estuary, Red River, Vietnam", *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 1315-1330. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0947-x>.

Van den Bergh, G. D., Boer, W., Schaapveld, M. A. S., Duc, D. M., & Van Weering, T. C. 2007. Recent sedimentation and sediment accumulation rates of the Ba Lat prodelta (Red River, Vietnam). *Journal of Asian Earth Sciences*, 29(4), 545-557. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2006.03.006>.

Van Maren, D. S. 2007. Water and sediment dynamics in the Red River mouth and adjacent coastal zone. *Journal of Asian Earth Sciences*, 29(4), 508-522. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2006.03.012>.

Van Santen, P., Augustinus, P. G. E. F., Janssen-Stelder, B. M., Quartel, S., & Tri, N. H. 2007. Sedimentation in an estuarine mangrove system. *Journal of Asian Earth Sciences*, 29, 566-575. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2006.05.011>.

Wan, S., Toucanne, S., Clift, P. D., Zhao, D., Bayon, G., Yu, Z., ... & Li, T. 2015. Human

impact overwhelms long-term climate control of weathering and erosion in southwest China. *Geology*, 43(5),439-442. <https://doi.org/10.1130/G36570.1>.

Weltje, G.J., Bloemsa, M.R., Tjallingii, R., Heslop, D., Rohl, U., Croudace, I.W. 2015, "Prediction of geochemical composition from XRF core scanner data: a new multivariate approach including automatic selection of calibration samples and quantification of uncertainties", In: Croudace, I.W., Rothwell, R.G. (Eds.), *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a Non-destructive Tool for the Environmental Sciences*. Springer, Dordrecht, pp. 507-534. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_21.

Weltje, G.J., Tjallingii, R. 2008, "Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: theory and application", *Earth Planet. Sci. Lett.*, 274, 423-438. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.054>.

Wilhelm, B., Amann, B., Corella, J.P., Rapuc, W., Giguet-Covex, C., Merz, B., Støren, E., 2022. Reconstructing paleoflood occurrence and magnitude from lake sediments. *Quaternary* 5, 9. <https://doi.org/10.3390/quat5010009>.

Summary

Normalization of geochemical data in sediments by XRF for environmental change research: A case study of a sediment core from the Ba Lat estuary.

Nguyen-Hong Quan*, Nguyen-Thuy Duong, Dinh Xuan Thanh, Tran Thi Dung, Nguyen-Dinh Thai, Nguyen Quoc Tuan, Nguyen-Van Huong

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

* Corresponding author: nguyenhongquan160198@gmail.com

This study examines the application of centered log-ratios (clr) normalization and pairwise log-ratios (pwlr) techniques to chemical composition derived from XRF core-scanning (XRF-CS) and portable XRF (pXRF) analyses of an undisturbed sediment core from the Ba Lat estuary. Results show that, once clr normalization is applied, both datasets exhibit consistent geochemical trends, despite discrepancies in the detected data. This process effectively minimizes the influence of sediment characteristics, water content, organic matter, and instrument-specific variability, thereby producing a dataset suitable for robust multivariate statistical analysis, as confirmed by reliable geochemical correlations. Similarly, the pwlr transformation reduces noise and corrects asymmetries in environmentally sensitive element pairs, further enhancing data reliability. By applying clr and pwlr techniques to two independent XRF datasets obtained using different instruments from the same core, this study successfully identified the historical 1971 typhoon-flood event, recorded as an anomalous sediment layer at 65–68 cm depth. These findings highlight the importance of clr and pwlr transformations as crucial preprocessing steps in handling XRF-derived chemical data for sedimentological and paleo-environmental researches.

Keywords: Normalization technique, Centered log-ratios (clr), Pairwise log-ratios (pwlr), Environmental change, Ba Lat estuary.