

CHEMICAL FRACTION ANALYSIS AND ASSESSMENT OF MANGANESE IN TAILING AND AGRICULTURAL SOILS SAMPLED IN THE LEAD AND ZINC MINE AREA AT HICH VILLAGE, DONG HY DISTRICT, THAI NGUYEN PROVINCE

Vuong Truong Xuan^{1*}, Dang Van Phat²

¹TNU - University of Sciences

²Minh Ha high school – Quang Yen district – Quang Ninh province

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 14/2/2022	The chemical speciation of Manganese in tailing and agricultural soils in the mining area is crucial to access the contaminated levels of Manganese in soil samples collected in the mining zone. In the present study, the concentration of Manganese in soil samples was analyzed by using Inductively coupled plasma mass spectroscopy method. This study also applied the Tessier extraction procedure to determine chemical speciation of Manganese (Mn) in soil samples in lead/zinc mining area at Hich village, in Dong Hy district, Thai Nguyen province. The results showed that Mn existed primarily in residue fraction (F5) and least in the fraction of organic bonds (F4) in tailing samples. Whereas, in the agricultural soils, Manganese exists predominantly in the phases of Fe-Mn oxihydroxide (F3), carbonate (F2) and least in the phase of organic bonds (F4). According to geo-accumulation index values, tailing samples are severely contaminated with Mn, while the agricultural soil samples have no contamination of Mn. According to RAC values, tailing samples have a moderate contamination of Mn, whereas the agricultural soil samples are at high and extremely high risk of Mn contamination.
Revised: 25/4/2022	
Published: 26/4/2022	
KEYWORDS	
Chemical fraction	
Soil pollution	
Polluted level Pb/Zn	
Mine at Hich village	
Manganese in soil	

PHÂN TÍCH DẠNG HOÁ HỌC VÀ ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ Ô NHIỄM CỦA MANGAN TRONG ĐẤT BÃI THẢI VÀ ĐẤT NÔNG NGHIỆP Ở KHU VỰC MỎ CHÌ KẼM LÀNG HÍCH, HUYỆN ĐỒNG HỖ, TỈNH THÁI NGUYÊN

Vương Trường Xuân^{1*}, Đặng Văn Phát²

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

²Trường THPT Minh Hà – huyện Quảng Yên - tỉnh Quảng Ninh

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 14/2/2022	Phân tích dạng hóa học của nguyên tố Mangan là cần thiết để đánh giá mức độ ô nhiễm của Mangan trong đất ở các khu vực khai thác khoáng sản. Trong nghiên cứu này, nồng độ của Mangan trong các mẫu đất được xác định bằng phương pháp quang phổ khối plasma cảm ứng cao tần. Nghiên cứu này cũng áp dụng quy trình chiết liên tục Tessier để xác định các dạng hoá học của Mangan trong các mẫu đất bãi thải và đất nông nghiệp gần khu vực bãi thải ở khu vực mỏ chì/kẽm làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên. Kết quả cho thấy, trong các mẫu đất bãi thải, Mn tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư (F5) và ít nhất ở dạng liên kết với hợp chất hữu cơ (F4), còn trong các mẫu đất nông nghiệp ở gần khu vực bãi thải thì Mangan tồn tại chủ yếu ở dạng cacbonat (F2), dạng liên kết với Fe/Mn oxihydroxit (F3) và ít nhất ở dạng liên kết với chất hữu cơ (F4). Theo chỉ số Igeo cho thấy nồng độ Mn trong các mẫu đất bãi thải ở mức ô nhiễm nặng, còn trong các mẫu đất nông nghiệp không gây ô nhiễm. Theo chỉ số RAC, nồng độ Mn trong các mẫu đất bãi thải ở mức rủi ro trung bình, trong khi Mn trong các mẫu đất nông nghiệp ở mức rủi ro cao và rất cao.
Ngày hoàn thiện: 25/4/2022	
Ngày đăng: 26/4/2022	
TỪ KHÓA	
Dạng hoá học	
Ô nhiễm đất	
Mức độ ô nhiễm	
Mỏ Pb/Zn làng Hích	
Mangan trong đất	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5541>

* Corresponding author. Email: xuanvt@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Khai thác quặng là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm kim loại nghiêm trọng nhất đối với môi trường [1]. Ngoài các kim loại nặng như Pb, Zn, Cd thì Mangan cũng là kim loại có nhiều trong đất xung quanh các mỏ quặng và có thể gây ra rủi ro nghiêm trọng tới sức khỏe con người sống ở khu vực này [2], [3].

Mangan cần thiết cho sự hình thành xương và chuyển hoá axit amin, lipid, protein và carbonhydrat. Nguyên tố này cũng cần thiết cho hệ thống miễn dịch bình thường, điều chỉnh lượng đường trong máu và năng lượng tế bào, sinh sản, tiêu hoá và cho các cơ chế bảo vệ chống lại các gốc tự do [4]. Mặc dù mangan là một khoáng chất thiết yếu cho con người ở hàm lượng nhỏ, nhưng nếu hàm lượng kim loại này trong cơ thể cao sẽ gây ra độc tính. Các bệnh xơ gan, đa hồng cầu, tăng kali huyết và các triệu chứng giống Parkinson đã được báo cáo ở những bệnh nhân bị ngộ độc mangan [4].

Để đánh giá mức độ ô nhiễm và ảnh hưởng của các kim loại trong đất đối với hệ sinh thái một cách toàn diện, việc phân tích và đánh giá dựa trên nồng độ tổng số của các kim loại là chưa đủ, cần phải nghiên cứu phân tích các dạng hoá học của chúng trong đất, qua đó sẽ có cái nhìn sâu hơn về nguồn gây ô nhiễm trong các môi trường nước và các ảnh hưởng sinh học của chúng. Đã có nhiều công trình nghiên cứu phân tích dạng hoá học của Mangan trong đất ở các khu vực khai thác quặng để đánh giá mức độ ô nhiễm của chúng trong đất [5]-[8].

Khu vực mỏ Pb/Zn tại làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên là khu vực ô nhiễm môi trường cao và được quan tâm đánh giá [9]-[11]. Đã có một số công trình nghiên cứu phân tích hàm lượng tổng số và dạng hoá học của các kim loại Pb, Zn, Cd trong các mẫu đất tại khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên để đánh giá mức độ và nguy cơ ô nhiễm của các kim loại này trong đất [10], [11]. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu về dạng hoá học của Mn trong đất bãi thải và đất nông nghiệp của khu vực này để đánh giá mức độ ô nhiễm của kim loại này trong đất.

Nghiên cứu này tiến hành phân tích hàm lượng tổng số và các dạng hoá học của Mangan bằng thiết bị ICP-MS và đánh giá mức độ nguy cơ ô nhiễm của nguyên tố Mn thông qua các chỉ số đánh giá môi trường như chỉ số tích lũy địa hoá (Igeo) và mã đánh giá rủi ro (RAC) đối với Mn trong các mẫu đất bãi thải và đất nông nghiệp ở khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên nhằm cung cấp thêm các thông tin cần thiết về Mn trong đất ở khu vực nghiên cứu cho các đơn vị quản lý và bảo vệ môi trường.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Mẫu phân tích

Tổng số 12 mẫu đất ở tầng mặt (0-20 cm), bao gồm 5 mẫu đất bãi thải và 7 mẫu đất ruộng ở gần khu vực bãi thải đã được lấy vào tháng 11/2018 ở khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích (21° 43.401'N; 105°51.276'E), huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên. Sau khi đưa về phòng thí nghiệm, các mẫu được tiền xử lý bằng cách phơi khô tự nhiên trong không khí rồi nghiền nhỏ và sàng qua rây có đường kính lỗ 2 mm và bảo quản bằng túi nilon kín. Thông tin về vị trí các mẫu đất bãi thải được thể hiện ở Hình 1.

2.2. Phương pháp xử lý mẫu và phân tích mẫu

Xử lý mẫu phân tích bằng phương pháp vô cơ hóa ướt với hỗn hợp axit HNO₃ và HCl đặc. Cân 0,5g mẫu đất khô đã nghiền nhỏ, sau đó thêm 2,0 mL dung dịch axit HNO₃ đặc và 6,0 mL dung dịch HCl đặc, chuyển vào ống Teflon của lò vi sóng Mars 6. Đóng lại theo quy định của nhà sản xuất và đặt chế độ lò vi sóng để phá mẫu. Quy trình chiết các dạng liên kết của kim loại Mn trong đất được mô tả và thực hiện theo quy trình chiết Tessier cải tiến được trình bày như bảng 1.



Hình 1. Địa điểm lấy mẫu và kí hiệu các mẫu đất lấy ở khu vực bãi thải của mỏ Pb/Zn, làng Hích, tỉnh Thái Nguyên (S1-S5: đất bãi thải mỏ Pb/Zn; S6-S8: đất ruộng ngô; S9-S12: đất ruộng lúa)

Bảng 1. Chiết dạng hóa học của Mangan theo quy trình Tessier cải tiến [12], [13]

Dạng chiết	Dạng hóa học	Hóa chất	Thời gian lắc/nhiệt độ
F1	Dạng trao đổi	NH ₄ OAc 1M (pH = 7)	1h/25°C
F2	Dạng liên kết với cacbonat	NH ₄ OAc (HAc pH = 5)	5h/25 °C
F3	Dạng liên kết với Fe-Mn oxihydroxide	NH ₂ OH.HCl 0,04M/HOAc 25%(V/V)	5h/95°C
F4	Dạng liên kết với hữu cơ	NH ₄ OAc 3,2M/ HNO ₃ 20%	0,5h/25 °C
F5	Dạng cặn dư	HNO ₃ : HCl (3:1 V/V)	0,5h/25 °C

2.3. Đánh giá quy trình phân tích hàm lượng tổng của mangan

Độ thu hồi trung bình của Mangan được đánh giá dựa trên kết quả phân tích hàm lượng tổng của Mn trong mẫu trầm tích chuẩn MESS-4 và giá trị độ thu hồi thu được là 97,65%. Giá trị này nằm trong phạm vi cho phép của tiêu chuẩn AOAC (80% ÷ 120%).

2.4. Chỉ số tích lũy địa hoá (Igeo)

Chỉ số tích lũy địa chất (Igeo) được giới thiệu vào đầu những năm 1960 trong lĩnh vực địa hóa trầm tích để đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong trầm tích. Tuy nhiên, một số nhà nghiên cứu đã áp dụng chỉ số này để đánh giá cả mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong đất trên thế giới [14]–[16]. Nó được tính bằng cách sử dụng phương trình sau:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n} \quad (1)$$

Trong đó, C_n là nồng độ kim loại nặng trong đất và B_n là giá trị nền địa hóa (giá trị B_n của Mn trong vỏ trái đất là 850) [17]. Hằng số 1,5 cho phép phân tích các biến động tự nhiên về hàm lượng của một chất nhất định trong môi trường. Chỉ số Igeo cho mỗi kim loại được tính toán và phân loại là không nhiễm ($I_{geo} \leq 0$); không bị ô nhiễm đến ô nhiễm vừa phải ($0 < I_{geo} \leq 1$); bị ô nhiễm vừa phải ($1 < I_{geo} \leq 2$); ô nhiễm từ trung bình đến nặng ($2 < I_{geo} \leq 3$); bị ô nhiễm nặng ($3 < I_{geo} \leq 4$); ô nhiễm nặng đến cực kỳ ô nhiễm ($4 < I_{geo} \leq 5$); và cực kỳ ô nhiễm ($I_{geo} \geq 5$).

2.5. Mã mức độ rủi ro (RAC)

Mã đánh giá rủi ro (RAC: Risk Assessment Code) được tính toán dựa trên nồng độ kim loại khả dụng sinh học (bioavailability) theo tổng tỷ lệ phần trăm dạng hoá học của kim loại trong dạng linh động (F1) và trong dạng liên kết với cacbonat (F2) trong quy trình chiết liên tục Tessier và được tính theo công thức sau [18]:

$$RAC = \frac{F1 + F2}{C} \cdot 100\% \quad (2)$$

Trong đó, F1 và F2 là nồng độ các dạng của kim loại trong dạng linh động (F1) và dạng liên kết với cacbonat (F2). C là nồng độ tổng 5 dạng (F1+ F2+ F3+ F4+ F5). Mã đánh giá rủi ro (RAC) có thể được phân loại như sau: RAC <1% không có rủi ro đối với hệ sinh thái, RAC = 1–10% rủi ro thấp, RAC = 11–30% rủi ro trung bình, RAC = 31 – 50% rủi ro cao và RAC > 50 có thể gây ra rủi ro rất cao, dẫn tới nguy cơ là các kim loại có thể dễ dàng xâm nhập vào chuỗi thức ăn [19].

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nồng độ tổng số của Mn trong các mẫu đất

Nồng độ tổng số của Mangan trong 12 mẫu đất đã được xác định bằng phương pháp ICP-MS, kết quả thu được thể hiện ở bảng 2. Nồng độ tổng số của Mn trong các mẫu đất phân tích nằm trong khoảng từ 105,8 ÷ 17875,3 mg/Kg. Hàm lượng Mn cao nhất trong mẫu đất thải S3 (17875,3 mg/Kg) và thấp nhất trong mẫu đất ruộng S9 (105,8 mg/Kg). Trong 12 mẫu đất, hàm lượng Mn trong các mẫu đất bãi thải là rất cao nằm trong khoảng từ 12056,0 ÷ 17875,3 mg/Kg, trong đó mẫu S3 có nồng độ Mn cao nhất, điều này có thể được giải thích là do vị trí S3 là trũng và thấp nhất so với 4 vị trí lấy mẫu còn lại, nên hàm lượng Mn tích tụ ở vị trí này cao hơn so với các vị trí còn lại của đất bãi thải. Trong khi đó, các mẫu đất ruộng có hàm lượng thấp hơn nhiều so với các mẫu đất bãi thải và nằm trong khoảng từ 105,8 ÷ 668,2 mg/Kg. Trong 7 mẫu đất nông nghiệp phân tích thì mẫu S8 (668,2 mg/Kg) có nồng độ Mn cao nhất và mẫu S9 có nồng độ Mn thấp nhất (105,8 mg/Kg). Hiện chưa có tiêu chuẩn Việt Nam về giới hạn nồng độ cho phép của Mn trong đất. Nồng độ của Mn trong nghiên cứu này được so sánh với một số kết quả nghiên cứu về nồng độ trung bình của Mn trong các mẫu đất tại các khu vực mỏ Pb/Zn của một số quốc gia trên thế giới ở trong bảng 2. Nhìn chung, nồng độ trung bình của Mn trong các mẫu đất ở nghiên cứu này cũng nằm trong khoảng giá trị trung bình của các nghiên cứu khác khi so sánh (Bảng 2). Nồng độ trung bình cao nhất của Mn trong các mẫu đất của nghiên cứu này cao hơn so với các kết quả báo cáo của mỏ Pb/Zn ở Pakistan, Ấn Độ, và cao hơn nhiều so với Tây Ban Nha và Nigeria, nhưng lại thấp hơn so với khu vực mỏ Pb/Zn của Algeri (Bảng 2). Sự khác biệt này có thể được giải thích là do sự khác nhau về đặc điểm khí hậu, địa lý của từng khu vực, khác nhau về thời gian lấy mẫu (mùa mưa, mùa khô), loại mẫu đất phân tích khác nhau. Tất cả các nghiên cứu này đều cho kết quả nồng độ Mn trong nhiều mẫu đất cao hơn so với giá trị trung bình của Mn trong vỏ trái đất (1000 mg/Kg).

Bảng 2. So sánh giá trị trung bình của nồng độ Mn trong các mẫu đất ở các khu vực mỏ Pb/Zn trong nghiên cứu này và một số nghiên cứu trước đây trên thế giới

STT	Khu vực nghiên cứu	Nồng độ Mn tổng số (g/Kg)	Phương pháp phân tích	Tài liệu tham khảo
1	Nghiên cứu này	105,8 ÷ 17875,3	ICP-MS	
2	Khu vực mỏ Pb/Zn, Kohistan, Pakistan	14-15420	AAS	[20]
3	Khu vực mỏ Pb/Zn, Ấn Độ	232-16295	ICP-AES	[21]
4	Khu vực mỏ Pb/Zn, Tây Ban Nha	730-5800	F-AAS	[22]
5	Khu vực mỏ Pb/Zn, Tây Nam Nigeria	71,97-1721,9	ICP-MS	[23]
6	Khu vực mỏ Pb/Zn, Algeri	10203,20-22340,6 (đất bãi thải) 611,60-1037,60 (đất nông nghiệp)	XRF	[24]
7	Trong vỏ trái đất	850		[17]
8	Trong vỏ trái đất	1000		[17]

ICP-MS: Quang phổ khối plasma; AAS: Quang phổ hấp thụ nguyên tử; ICP-AES: Quang phổ phát xạ plasma; F- AAS: Quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa; XRF: Quang phổ huỳnh quang tia X

3.2. Phân tích dạng hoá học của Mn trong các mẫu đất

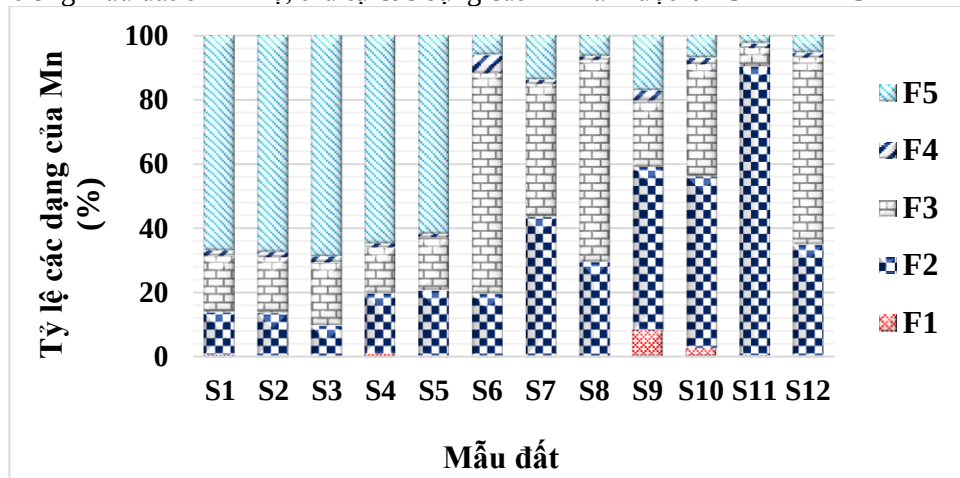
Để đánh giá đầy đủ và chính xác hơn về Mangan, phân tích dạng hoá học đối với Mn đã được thực hiện dựa trên quy trình chiết liên tục Tessier cải tiến. Kết quả nồng độ các dạng của Mangan và tỷ lệ phân bố của chúng được thể hiện ở bảng 3 và hình 2.

Bảng 3. Nồng độ tổng, các dạng hoá học của Mn các mẫu đất bãi thải và nông nghiệp

Mẫu	Dạng F1	Dạng F2	Dạng F3	Dạng F4	Dạng F5	Tổng
mg/Kg						
S1	106,0 (7,2)	1710,4 (43,9)	2270,2 (58,3)	239,9 (6,2)	8775,2 (97,6)	13102,1
S2	59,36 (3,2)	1591,0 (66,0)	2063,2 (85,6)	204,0 (8,5)	8138,4 (337,7)	12056,0
S3	53,7 3,2 (1,1)	1684,3 (142,9)	3489,4 (473,4)	357,4 (48,5)	12290,5 (977,8)	17875,3
S4	116,5 (9,8)	1980,2 (111,4)	1501,7 (84,5)	132,2 (7,4)	6877,6 (387,0)	10608,3
S5	52,9 (0,5)	2814,3 (192,9)	2292,8 (157,2)	142,5 (9,8)	8587,6 (588,6)	13890,1
S6	2,3 (0,1)	105,0 (10,7)	373,1 (7,8)	31,0 (2,3)	33,5 (1,4)	544,9
S7	1,1 (0,0)	125,3 (5,1)	119,9 (6,5)	3,8 (0,1)	40,1 (2,8)	290,2
S8	1,3 (0,1)	195,7 (12,5)	420,4 (28,4)	6,9 (0,5)	43,9 (1,6)	668,2
S9	8,8 (0,1)	53,8 (2,6)	21,8 (0,8)	3,3 (0,1)	18,1 (0,5)	105,8
S10	6,9 (0,4)	131,5 (13,4)	85,6 (1,8)	5,0 (0,4)	17,2 (0,7)	246,2
S11	2,1 (0,2)	316,5 (20,2)	20,2 (1,4)	5,1 (0,4)	8,9 (0,9)	352,8
S12	1,3 (0,0)	87,1 (4,1)	147,0 (5,5)	3,9 (0,1)	13,7 (0,4)	253,0

F1: dạng trao đổi; F2: dạng cacbonat; F3: dạng liên kết với Fe/Mn-oxihydroxit; F4: dạng liên kết với các hợp chất hữu cơ; F5: dạng cặn dư; các giá trị trong ngoặc đơn là độ lệch chuẩn

Hình 2 cho thấy, đối với các mẫu đất bãi thải (S1-S5) thì Mn phân bố chủ yếu ở dạng F5 và ít nhất ở dạng F1. Thứ tự phân bố của các dạng lần lượt là $F5 > F3 > F2 > F4 > F1$. Như vậy, đối với các mẫu đất bãi thải, Mn chủ yếu tồn tại ở dạng cặn dư, dạng này bền với môi trường và hầu như không có nguy cơ gây ô nhiễm với môi trường xung quanh. Trong khi đó đối với các mẫu đất ruộng (S6-S12), nhìn chung hàm lượng Mn phân bố chủ yếu ở dạng cacbonat (F2) và dạng liên kết với Fe/Mn-oxihydroxit (F3). Thứ tự các dạng phân bố thường là $F3 > F2 > F5 > F4 > F1$ hoặc là $F2 > F3 > F5 > F1 > F4$. Việc các mẫu đất ruộng chủ yếu tồn tại ở dạng F3 là hợp lý vì đây là dạng tồn tại chủ yếu của Fe/Mn-oxihydroxit. Ngoài ra, Mn cũng tồn tại nhiều ở dạng cacbonat (F2), điều này được giải thích là do khu vực mỏ Pb/Zn Thái Nguyên loại quặng Pb và Zn tồn tại chủ yếu ở dạng cacbonat, Mn và một số kim loại khác cũng đi kèm với quặng Pb và Zn khi khai thác [25]. Các kết quả phân tích này cũng khá tương đồng với kết quả nghiên cứu dạng hoá học của Mn trong mẫu đất ở Ấn Độ, thứ tự các dạng của Mn lần lượt là $F3 > F2 > F5 > F1 > F4$ [7].

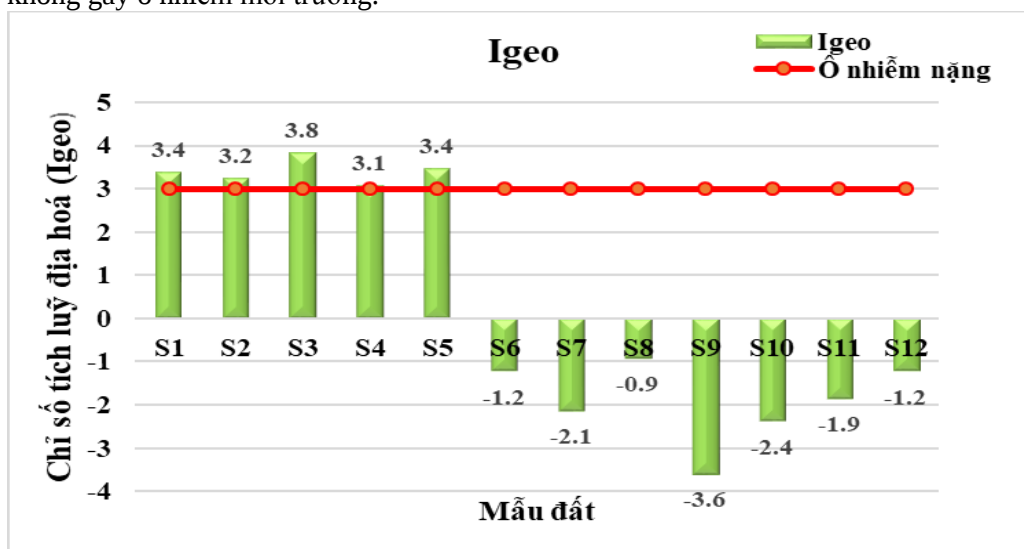


Hình 2. Sự phân bố các dạng hóa học của Mn trong các mẫu đất (F1: dạng trao đổi; F2: dạng cacbonat; F3: dạng Fe/Mn-Oxihydroxit; F4: dạng liên kết với các hợp chất hữu cơ; F5: dạng cặn dư)

3.3. Đánh giá mức độ và nguy cơ ô nhiễm

3.3.1. Chỉ số tích lũy địa hoá (Igeo)

Chỉ số tích lũy địa hoá (Igeo) đã được áp dụng để đánh giá mức độ ô nhiễm của Mn trong các mẫu đất. Các giá trị Igeo của các mẫu đất được thể hiện ở Hình 3. Kết quả cho thấy, đối với 5 mẫu đất bãi thải (S1- S5), chỉ số Igeo của Mn trong các mẫu đất này nằm trong khoảng $3,1 \div 3,8$ và đều lớn hơn 3 (mức ô nhiễm nặng). Với các mẫu đất nông nghiệp (S6 - S12), chỉ số Igeo của Mn đều < 0 , nên ở mức không ô nhiễm theo phân loại của chỉ số Igeo. Điều này được giải thích là do giá trị Igeo được tính toán theo công thức (1), dựa trên tỷ lệ giá trị nồng độ tổng số của Mn trong các mẫu đất phân tích so với giá trị của Mn trong mẫu đất nền địa chất ($B_n = 850$). Điều đó có nghĩa là mẫu đất nào có nồng độ kim loại càng lớn thì giá trị Igeo càng lớn. Vì vậy, các mẫu đất bãi thải (S1- S5) có nồng độ tổng số của Mn rất cao (bảng 3) nên các giá trị Igeo lớn, còn các mẫu đất ruộng (S6 - S12) có nồng độ Mn thấp hơn nhiều (bảng 3) nên giá trị Igeo nhỏ hơn nhiều (Igeo đều < 0) (Hình 3). Như vậy, nếu đánh giá theo chỉ số Igeo thì các mẫu đất bãi thải (S1- S5) có nồng độ Mn ở mức ô nhiễm nặng, còn các mẫu đất ruộng (S6 - S12) có nồng độ Mn ở mức thấp không gây ô nhiễm môi trường.



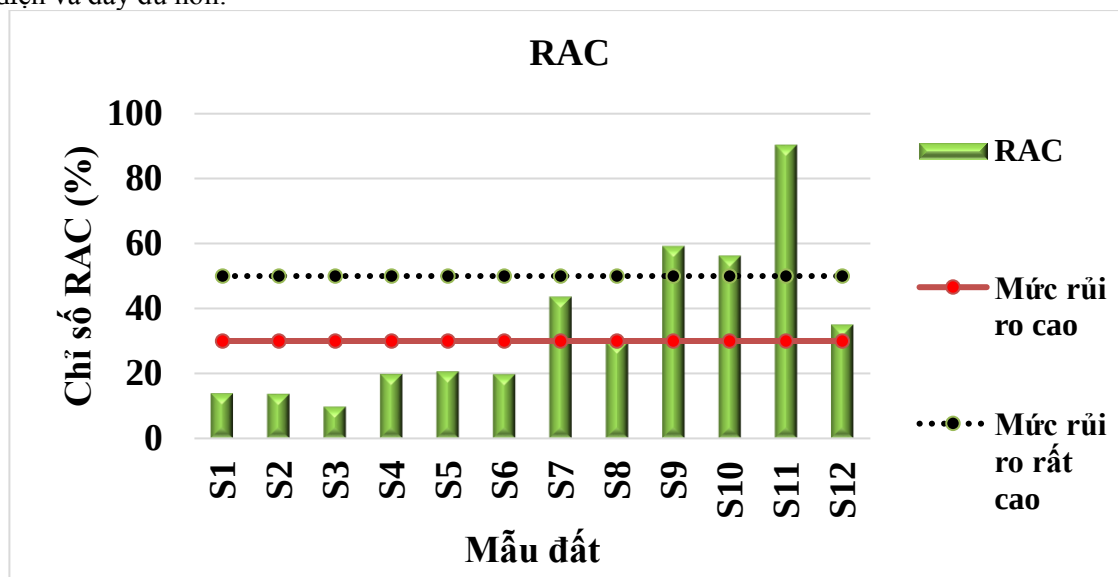
Hình 3. Chỉ số Igeo của Mn trong các mẫu đất

3.3.2. Mã đánh giá rủi ro (RAC)

Việc đánh giá theo chỉ số Igeo là đánh giá mức độ ô nhiễm của Mn chỉ dựa vào nồng độ tổng số. Để đánh giá đầy đủ và toàn diện hơn cần dựa vào dạng hoá học của Mn và theo chỉ số RAC (Risk Assessment Code). RAC dựa vào phần trăm dạng trao đổi (F1) và dạng liên kết với cacbonat (F2). Hai dạng này dễ đi vào môi trường xung quanh nên có khả năng gây ô nhiễm môi trường mặc dù có thể có nồng độ tổng số của kim loại thấp. Đây là chỉ số quan trọng trong việc đánh giá các hoạt động ô nhiễm nhân tạo, thể hiện rõ khả năng gây ảnh hưởng thực tế đến hệ sinh vật của các kim loại nặng trong đất hay trầm tích [26]. Các giá trị RAC của Mn trong các mẫu đất được tính theo công thức số (2) và thể hiện ở hình 4. Chỉ số RAC ở các mẫu đất bãi thải chỉ nằm ở mức RAC từ $10 \div 21$, thấp hơn rất nhiều so với các mẫu đất ruộng có các chỉ số RAC nằm trong khoảng từ $20 \div 90$. Giá trị RAC cao nhất ở mẫu đất ruộng S11 (90) và nhìn chung giá trị RAC của các mẫu đất ruộng (S6-S12) cao hơn so với các mẫu đất bãi thải (S1-S5). Điều này được giải thích như sau: mặc dù nồng độ tổng số của Mn trong các mẫu đất ruộng thấp hơn nhiều so với các mẫu đất bãi thải (bảng 3), tuy nhiên trong các mẫu đất ruộng thì tỷ lệ phân bố của Mn ở dạng F1 và F2 rất cao, đặc biệt là F2 và tồn tại rất ít ở dạng cặn dư F5 (Hình 2). Trong khi đó nồng độ tổng số của Mn trong các mẫu đất bãi thải là rất cao, tuy nhiên trong các mẫu đất này

Mn tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư (F5) khó bị hoà tan và đi vào môi trường, nhưng lại tồn tại ở dạng F1 và F2 thấp hơn rất nhiều so với các dạng còn lại và hàm lượng tổng số. Như vậy cần phải đánh giá nguy cơ và mức độ ô nhiễm dựa trên cả giá trị Igeo và RAC. Nhiều mẫu đất bãi thải có Igeo rất lớn, tức là nồng độ tổng số của kim loại (Mn) rất lớn sẽ có nguy cơ ô nhiễm môi trường cao. Tuy nhiên, nếu Mn tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư F5 (bền với môi trường, rất khó bị hoà tan) và ít tồn tại ở dạng F1-F2 (dễ đi vào môi trường xung quanh) thì lại ít có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường xung quanh. Trong khi đó, nếu một mẫu đất ruộng, có thể có nồng độ tổng số nhỏ hơn, nhưng lại tồn tại rất ít ở dạng cặn dư (F5) mà chủ yếu ở dạng F1 và F2 thì sẽ có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường xung quanh cao. Vì vậy, cần phải đánh giá dựa trên cả tiêu chí nồng độ tổng số (Igeo) và nồng độ các dạng (RAC) của kim loại mặc dù có thể hai chỉ số cho kết luận ngược nhau về mức độ ô nhiễm của các mẫu đất, vì chúng đánh giá dựa trên các tiêu chí khác nhau.

Như vậy, mặc dù nồng độ tổng số và các giá trị Igeo của Mn trong các mẫu đất ruộng là rất thấp và không có gây ô nhiễm môi trường, nhưng khi đánh giá theo chỉ số RAC, có liên quan đến dạng hoá học của Mn thì hầu hết các mẫu đất ruộng đều có nồng độ Mn ở mức rủi ro cao và rất cao, chỉ có duy nhất mẫu đất ruộng S6 là ở mức rủi ro trung bình, giống như các mẫu đất bãi thải. Như vậy, việc đánh giá mức độ và nguy cơ rủi ro ô nhiễm cần được đánh giá không chỉ trên cơ sở nồng độ tổng số (chỉ số Igeo) mà cần dựa trên cả dạng hoá học (chỉ số RAC) để có đánh giá toàn diện và đầy đủ hơn.



Hình 4. Chỉ số RAC của Mn trong các mẫu đất phân tích

4. Kết luận

Tổng số 12 mẫu đất bãi thải và đất nông nghiệp đã được thu thập ở khu vực khai thác mỏ Pb/Zn tại làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên. Nồng độ các dạng hoá học của Mn đã được xác định dựa trên quy trình chiết liên tục Tessier và phân tích bằng phương pháp ICP-MS. Kết quả cho thấy, Mn có mặt trong tất cả 5 dạng F1-F5, các mẫu đất bãi thải có Mn phân bố chủ yếu ở dạng cặn dư (F5), còn với các mẫu đất ruộng thì Mn phân bố chủ yếu ở dạng cacbonat (F2) và dạng liên kết với Fe/Mn- oxihydroxit (F3). Các thông số đánh giá ô nhiễm môi trường đã được áp dụng để đánh giá mức độ và nguy cơ ô nhiễm của Mn. Theo chỉ số tích lũy địa hoá học (Igeo), các mẫu đất bãi thải có nồng độ Mn ở mức ô nhiễm nặng, còn các mẫu đất ruộng thì có nồng độ Mn thấp ở mức không gây ô nhiễm. Theo thông số RAC, các mẫu đất bãi thải có giá trị RAC ở mức nguy cơ ô nhiễm trung bình do có Mn phân bố chủ yếu ở dạng cặn dư (F5) bền vững, khó phân tán và đi vào môi trường xung quanh, trong khi đó các mẫu đất ruộng mặc dù có nồng độ Mn tổng số nhỏ hơn rất nhiều so với các mẫu đất bãi thải nhưng lại có giá trị RAC ở mức rủi ro

cao và rất cao do có Mn phân bố nhiều ở dạng F1 và F2 dễ bị hoà tan và đi vào môi trường trong điều kiện phù hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] H. S. Lim, J. S. Lee, H. T. Chon, and M. Sager, "Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea," *J. Geochemical Explor.*, vol. 96, no. 2-3, pp. 223-230, 2008, doi: 10.1016/j.gexplo.2007.04.008.
- [2] Q. Li, H. Ji, F. Qin, L. Tang, X. Guo, and J. Feng, "Sources and the distribution of heavy metals in the particle size of soil polluted by gold mining upstream of Miyun Reservoir, Beijing: implications for assessing the potential risks," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 186, no. 10, pp. 6605-6626, 2014, doi: 10.1007/s10661-014-3877-4.
- [3] N. Basu *et al.*, "Integrated Assessment of Artisanal and Small-Scale Gold Mining in Ghana-Part 1: Human Health Review," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 12, no. 5, pp. 5143-5176, 2015, doi: 10.3390/ijerph120505143.
- [4] C. S. e Silva, C. Moutinho, A. Ferreira da Vinha, and C. Matos, "Trace minerals in human health: iron, zinc, copper, manganese and fluorine," *Int. J. Sci. Res. Methodol.*, vol. 13, no. 3, pp. 57-80, 2019.
- [5] P. K. Padmavathiamma and L. Y. Li, "Phytoavailability and fractionation of lead and manganese in a contaminated soil after application of three amendments," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5667-5676, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.149.
- [6] P. J. C. Favas, J. Pratas, M. E. P. Gomes, and V. Cala, "Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 111, no. 3, pp. 160-171, 2011, doi: 10.1016/j.gexplo.2011.04.009.
- [7] M. J. Mahanta and K. G. Bhattacharyya, "Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 173, no. 1-4, pp. 221-240, 2011, doi: 10.1007/s10661-010-1383-x.
- [8] G. Liu, L. Tao, X. Liu, J. Hou, A. Wang, and R. Li, "Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China," *J. Geochemical Explor.*, vol. 132, pp. 156-163, 2013, doi: 10.1016/j.gexplo.2013.06.017.
- [9] B. T. K. Anh, D. D. Kim, T. Van Tua, N. T. Kien, and D. T. Anh, "Phytoremediation potential of indigenous plants from Thai Nguyen province, Vietnam," *J. Environ. Biol.*, vol. 32, no. 2, pp. 257-262, 2011.
- [10] V. M. Dang *et al.*, "Immobilization of heavy metals in contaminated soil after mining activity by using biochar and other industrial by-products: the significant role of minerals on the biochar surfaces," *Environmental Technology (United Kingdom)*, pp. 1-16, 2018.
- [11] V. M. Dang *et al.*, "Evaluation of fly ash, apatite and rice straw derived-biochar in varying combinations for in situ remediation of soils contaminated with multiple heavy metals," *Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 66, no. 2, pp. 379-388, 2020, doi: 10.1080/00380768.2020.1725913.
- [12] T. T. A. Duong and V. H. Cao, "Studying the distribution of heavy metal in Cau river's sediment," *Journal of Analytical Sciences (in Vietnamese)*, vol. 20, no. 4, pp. 36-43, 2015.
- [13] T. T. H. Pham and D. L. Vu, "Speciation of copper, zinc in columned sediment of Cau River Basin, Thai Nguyen Province," *Journal of Analytical Sciences (in Vietnamese)*, vol. 20, no. 3, pp. 152-160, 2015.
- [14] S. Lu, Y. Wang, Y. Teng, and X. Yu, "Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils near a zinc-lead mining area in Hunan," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 187, no. 10, 2015, doi: 10.1007/s10661-015-4835-5.
- [15] S. Cheng, G. Liu, C. Zhou, and R. Sun, "Chemical speciation and risk assessment of cadmium in soils around a typical coal mining area of China," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 160, no. May, pp. 67-74, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.05.022.
- [16] D. Qiao, G. Wang, X. Li, S. Wang, and Y. Zhao, "Pollution, sources and environmental risk assessment of heavy metals in the surface AMD water, sediments and surface soils around unexploited Rona Cu deposit, Tibet, China," *Chemosphere*, vol. 248, p. 125988, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125988.
- [17] P. N. Nnabo, "Heavy Metal Distribution and Contamination in Soils around Enyigba Pb-Zn Mines District, South Eastern Nigeria," *Journal of Environment and Earth Science*, vol. 5, no. 16, pp. 38-54, 2015.

- [18] A. Pejman, G. Nabi Bidhendi, M. Ardestani, M. Saedi, and A. Baghvand, "Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A case study in the northwestern of Persian Gulf," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 114, no. 2, pp. 881-887, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.021.
- [19] M. Saleem, J. Iqbal, and M. H. Shah, "Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments - A case study from Mangla Lake, Pakistan," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 4, pp. 27-36, 2015, doi: 10.1016/j.enmm.2015.02.002.
- [20] S. Muhammad, M. T. Shah, and S. Khan, "Heavy metal concentrations in soil and wild plants growing around Pb-Zn sulfide terrain in the Kohistan region, northern Pakistan," *Microchem. J.*, vol. 99, no. 1, pp. 67-75, 2011, doi: 10.1016/j.microc.2011.03.012.
- [21] M. Anju and D. K. Banerjee, "Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb-Zn mining area, India," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 184, no. 7, pp. 4191-4206, 2012, doi: 10.1007/s10661-011-2255-8.
- [22] C. Monterroso *et al.*, "Heavy metal distribution in mine-soils and plants growing in a Pb/Zn-mining area in NW Spain," *Appl. Geochemistry*, vol. 44, pp. 3-11, 2014, doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.09.001.
- [23] S. C. Obiora, A. Chukwu, and T. C. Davies, "Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb-Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria," *J. African Earth Sci.*, vol. 116, pp. 182-189, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jafrearsci.2015.12.025.
- [24] M. Khelfaoui *et al.*, "Chemical and mineralogical characterization of weathering products in mine wastes, soil, and sediment from the abandoned Pb/Zn mine in Skikda, Algeria," *Environ. Earth Sci.*, vol. 79, no. 12, pp. 1-15, 2020, doi: 10.1007/s12665-020-09043-x.
- [25] Can *et al.*, "Characteristic of ore and minerals of Hich village Lead/Zinc mine," *Vietnam J. Earth Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 85-93, 2011, doi: 10.15625/0866-7187/33/1/281.
- [26] S. K. Sundaray, B. B. Nayak, S. Lin, and D. Bhatta, "Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, no. 2-3, pp. 1837-1846, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.081.