

SPECIATION OF METALS AND CONTAMINATION ASSESSMENT OF Sb, Bi IN SURFACE SEDIMENTS OF THE CAU RIVER - THAI NGUYEN CITY

Pham Thi Thu Ha

TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 03/01/2023	Antimony (Sb) and Bismuth (Bi) are two heavy metals that have many practical applications, but both are toxic, especially Sb is as toxic as As. Therefore, this study focuses on analyzing the concentration of the bonded forms and the total metal concentration of both Sb and Bi, which have never been studied in surface sediments of the Cau river - Thai Nguyen city. The bound form of the metal in the sediment was separated based on a modified sequential extraction procedure of BCR and Tessier. Contamination levels of Sb and Bi were assessed according to Igeo, %RAC and ICF. The analysis results showed that the bonding form of Sb follows the order $F_5 > F_3 > F_4 > F_{1,2}$ and that of Bi follows $F_3 > F_5 > F_4 > F_{1,2}$. Bi concentration is about 3.54 mg/kg – 5.55 mg/kg and Sb concentration is from 0.32 mg/kg to 1.69 mg/kg. The level of contamination and ecological risk of Sb is low ($I_{geo} < 1$, %RAC < 10 and ICF < 1) except for 3 locations S2, S5, S6. For Bi, the pollution level was heavily to extremely contaminated according to Igeo ($3 < I_{geo} < 5$) and moderately according to ICF ($1 < ICF < 3$) but has a low risk to the ecosystem (%RAC < 10), this is because the $F_{1,2}$ form of Bi was very small, only about 0.27% - 2.9%. These results will provide reference data for studies on heavy metal pollution in Cau river sediments.
Revised: 08/02/2023	
Published: 09/02/2023	
KEYWORDS	
Speciation of metals	
Surface sediments	
Sb	
Bi	
Igeo	
RAC, ICF	

PHÂN TÍCH DẠNG LIÊN KẾT VÀ ĐÁNH GIÁ Ô NHIỄM CỦA Sb, Bi TRONG TRẦM TÍCH BỀ MẶT SÔNG CẦU – THÀNH PHỐ THÁI NGUYÊN

Phạm Thị Thu Hà

Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 03/01/2023	Antimon (Sb) và Bismuth (Bi) là hai kim loại nặng có nhiều ứng dụng trong thực tế nhưng cả hai đều có tính độc hại, đặc biệt Sb độc hại tương đương As. Do đó, nghiên cứu này tập trung vào phân tích hàm lượng các dạng liên kết và hàm lượng tổng của hai kim loại Sb, Bi; đây là hai kim loại chưa từng được nghiên cứu trong trầm tích bề mặt sông Cầu – thành phố Thái Nguyên. Dạng liên kết của kim loại trong trầm tích được tách dựa trên quy trình chiết tuần tự đã được sửa đổi của BCR và Tessier. Mức độ ô nhiễm của Sb và Bi được đánh giá theo các chỉ số Igeo, %RAC và ICF. Kết quả phân tích cho thấy, dạng liên kết của Sb tuân theo thứ tự $F_5 > F_3 > F_4 > F_{1,2}$ và của Bi tuân theo $F_3 > F_5 > F_4 > F_{1,2}$. Hàm lượng Bi khoảng 3,54 mg/kg – 5,55 mg/kg còn hàm lượng Sb từ 0,32 mg/kg – 1,69 mg/kg. Mức độ ô nhiễm và rủi ro đối với hệ sinh thái của Sb là thấp ($I_{geo} < 1$, %RAC < 10 và ICF < 1) trừ 3 vị trí S2, S5, S6. Đối với Bi, mức độ ô nhiễm từ nặng đến nghiêm trọng theo Igeo ($3 < I_{geo} < 5$) và mức trung bình theo ICF ($1 < ICF < 3$) nhưng có mức rủi ro đối với hệ sinh thái lại là thấp (%RAC < 10), điều này do dạng $F_{1,2}$ của Bi rất nhỏ, chỉ khoảng 0,27% - 2,9%. Các kết quả này sẽ cung cấp dữ liệu tham khảo cho các nghiên cứu về ô nhiễm kim loại nặng trong trầm tích sông Cầu.
Ngày hoàn thiện: 08/02/2023	
Ngày đăng: 09/02/2023	
TỪ KHÓA	
Dạng kim loại	
Trầm tích bề mặt	
Sb	
Bi	
Igeo	
RAC, ICF	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7193>

Email: haptt@tnus.edu.vn

<http://jst.tnu.edu.vn>

1. Giới thiệu

Hiện nay, các hoạt động sản xuất công nghiệp và nông nghiệp đã dẫn đến sự làm giàu kim loại nặng trong trầm tích sông, hồ, đây là mối đe dọa đối với hệ sinh thái dưới nước [[1]]. Kim loại nặng có khả năng tích lũy sinh học rất lớn và không thể phân hủy sinh học. Kim loại nặng có thể tích lũy thông qua chuỗi thức ăn cũng gây ra những rủi ro nghiêm trọng đối với sức khỏe con người [[2]]. Đánh giá rủi ro sinh thái tiềm ẩn của kim loại nặng trong trầm tích sông là điều rất cần thiết để thúc đẩy việc quản lý sông một cách hợp lý trong hệ sinh thái dưới nước. Thái Nguyên là một khu vực có hoạt động công nghiệp và khai thác khoáng sản rất mạnh, các hoạt động này có thể phát tán một lượng lớn kim loại nặng gây ô nhiễm lưu vực sông Cầu đoạn chảy qua tỉnh Thái Nguyên. Đối với trầm tích sông Cầu thuộc tỉnh Thái Nguyên, đã có các nghiên cứu về phân tích dạng liên kết của nhiều kim loại nặng như Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co,... trong một số cột trầm tích, tuy nhiên về vấn đề phân tích dạng kim loại và đánh giá các mức độ ô nhiễm của Antimon (Sb) và Bismuth (Bi) trong trầm tích bề mặt còn chưa được nghiên cứu [[3]] – [[5]].

Antimony là chất gây ô nhiễm hàng đầu ở nhiều quốc gia và khu vực do độc tính và khả năng gây ung thư tiềm ẩn của nó. Sb được Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ và Liên minh châu Âu coi là chất gây ô nhiễm ưu tiên [[6]], [[7]]. Nồng độ antimon trong môi trường có liên quan đến các hiện tượng tự nhiên như phong hóa hoặc hoạt động núi lửa [[7]]. Trong những năm gần đây, nồng độ Sb trong môi trường đã tăng lên đáng kể do hoạt động khai thác và luyện kim, lò đốt chất thải, đốt than và dầu mỏ, đạn dược đã qua sử dụng, công nghiệp polyetylen terephthalate, nhà máy sản xuất pin và sử dụng được phẩm và thuốc trừ sâu từ đó làm tăng hàm lượng Sb trong nước và môi trường đất, trầm tích [[9]], gây rủi ro lớn đối với hệ sinh thái dưới nước, nguồn cung cấp nước uống và ảnh hưởng sức khỏe con người.

Đối với Bismuth, ngoài việc sử dụng trong dược phẩm, Bi còn được sử dụng trong mỹ phẩm để tạo màu và trong chất bán dẫn. Ngoài ra, Bi còn được sử dụng trong đường ống nước như một kim loại thay thế chì (Pb). Cho đến nay, độc tính của Bi đối với động vật đã được nghiên cứu. Bi có độc tính thấp so với các kim loại khác như Pb [[10]]. Ngoài ra, Bi còn có tác dụng diệt khuẩn *Helicobacter pylori* bằng hai loại kháng sinh [[11]]. Bi không phải là một yếu tố thiết yếu và người ta đã chứng minh rằng Bi có thể ảnh hưởng đến quá trình vận chuyển sắt trong tế bào thực vật [[12]]. Như vậy tuy độc tính của Bi không cao nhưng vẫn tiềm ẩn những khả năng rủi ro cho hệ sinh thái, nên việc kiểm soát ô nhiễm Bi trong môi trường là cần thiết.

Với những vấn đề đặt ra ở trên cho thấy sự cần thiết phải nghiên cứu về hai nguyên tố Sb, Bi để kiểm soát sự ô nhiễm của chúng trong các môi trường như nước, đất và trầm tích. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này tập trung vào việc xác định hàm lượng các dạng liên kết và hàm lượng tổng của Sb, Bi để từ đó đánh giá các mức độ ô nhiễm của Sb, Bi trong các mẫu trầm tích bề mặt thuộc lưu vực sông Cầu - đoạn chảy qua thành phố Thái Nguyên. Quy trình để chiết dạng liên kết của kim loại trong trầm tích dựa trên quy trình chiết tuần tự đã được sửa đổi của BCR [[13]] và Tessier [[14]]. Các mức độ ô nhiễm của Bi, Sb được đánh giá dựa vào chỉ số tích lũy địa chất (Geoaccumulation Index - Igeo) [[15]], mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái (Risk Assessment Code - %RAC), hệ số ô nhiễm cá nhân (Individual contamination factor - ICF) [[16]].

2. Phương pháp nghiên cứu

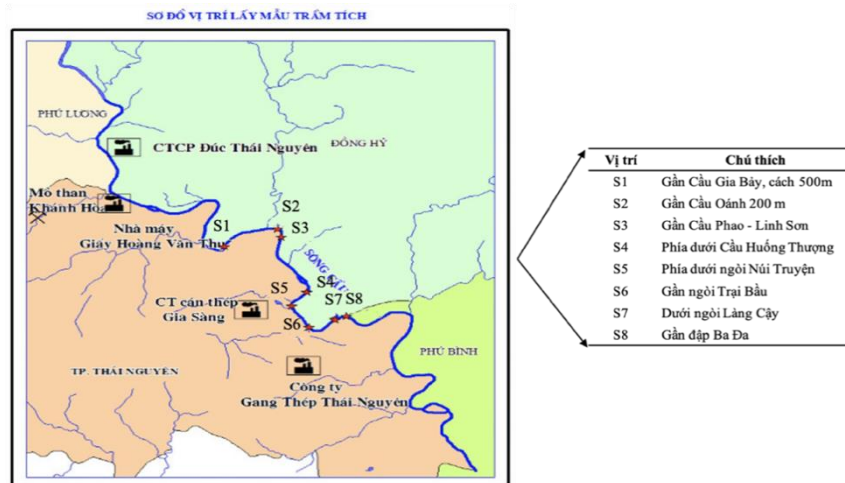
2.1. Phương pháp thực nghiệm

2.1.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị

Các hoá chất thí nghiệm HNO_3 65%, HCl 37%, CH_3COOH 99%, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 99% đều là các hoá chất tinh khiết của hãng Merck. Các dung dịch chuẩn của Sb và Bi đều được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn gốc 1000 ppm của Merck. Các dụng cụ đều được ngâm rửa bằng HNO_3 20% sau đó tráng sạch bằng nước cất và sấy khô trước khi sử dụng.

Hệ thống lò vi sóng phá mẫu Berghof - Đức, hàm lượng Sb, Bi được xác định bằng thiết bị phân tích khối phổ cảm ứng plasma ICP-MS Nexion 2000 của hãng Perkin Elmer.

2.1.2. Lấy mẫu



Hình 1. Bản đồ vị trí lấy mẫu

Các mẫu trầm tích được lấy bằng thiết bị chuyên dụng, có độ sâu từ 0 - 20 cm tại lưu vực sông Cầu đoạn chảy qua thành phố Thái Nguyên. Mẫu sau khi được thu thập, tiến hành sấy khô ở 100°C, nghiền mịn bằng cối sứ và rây để được kích thước hạt nhỏ hơn 0,16 mm đồng thời loại bỏ cát, sỏi. Mẫu trầm tích được thu thập tại 8 vị trí, kí hiệu từ S1 đến S8. Vị trí lấy mẫu được thể hiện trong hình 1. Mẫu được lấy vào tháng 10 năm 2021.

2.1.3. Phương pháp xử lý mẫu

a) Quy trình chiết xác định hàm lượng các dạng liên kết

Các dạng liên kết của kim loại được chiết tuần tự ra theo quy trình chiết của BCR đã được sửa đổi trên trầm tích và mẫu bùn thải [[13]] và của Tessier đã được cải tiến [[14]], trong đó dạng trao đổi (F1) và dạng liên kết với cacbonat (F2) được gộp lại thành một dạng liên kết. Quy trình chiết được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Quy trình chiết các dạng liên kết của kim loại

Dạng liên kết	Điều kiện chiết (1 gam mẫu)
Dạng trao đổi và liên kết với cacbonat (F1,2)	20 mL CH_3COOH 0,11 M (pH = 2,85), lắc liên tục trong 16 giờ, t° phòng
Liên kết với Fe-Mn oxit (F3)	20 ml $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,4 M trong CH_3COOH 25%, ở 95°C lắc liên tục 5 giờ,
Liên kết với hữu cơ (F4)	10 ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,2 M trong HNO_3 20%, lắc 30 phút, $t^\circ\text{C}$ phòng
Cặn dư (F5)	Nước cường thủy

b) Xử lý mẫu xác định hàm lượng kim loại tổng

Để xác định hàm lượng kim loại tổng cũng như hàm lượng kim loại trong dạng cặn dư, các mẫu trầm tích được phân hủy bằng nước cường thủy (tỷ lệ HNO_3/HCl là 3:1) và vô cơ hóa mẫu bằng hệ lò vi sóng dựa theo phương pháp EPA Hoa Kỳ 3051A. Cụ thể: Cân 1,0 g mẫu trầm tích khô cho vào bình Teflon, cho thêm 15 ml hỗn hợp cường thủy, giữ ở nhiệt độ phòng từ 2-3 giờ, sau đó đóng nắp, đưa bình Teflon vào hệ lò vi sóng phá mẫu ở nhiệt độ 180°C, thời gian phá mẫu 50 phút. Sau đó để nguội, đuổi axit dư và cô về muối ẩm rồi định mức bằng HNO_3 1% đến 25 ml, lọc lấy dung dịch chứa kim loại cần xác định. Mẫu trắng được xử lý tương tự như mẫu thật nhưng

thay 1,0 gam mẫu bằng 1,0 mL nước cất. Các mẫu được xử lý lặp lại 3 lần. Hàm lượng các kim loại được xác định bằng phương pháp ICP-MS.

Các thí nghiệm được thực hiện tại Trung tâm thực hành, thí nghiệm - Trường Đại học Khoa Học - Đại học Thái Nguyên và đo đạc tại Viện Hoá học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Phương pháp đánh giá mức độ ô nhiễm

2.2.1. Chỉ số tích lũy địa chất (Igeo)

Chỉ số tích lũy địa chất (Igeo) do Müller đề xuất năm 1969 [[17]] để đánh giá mức độ ô nhiễm trầm tích đáy. Phương trình được sử dụng để tính toán Igeo là:

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

Trong đó, C_n là hàm lượng kim loại trong mẫu trầm tích, B_n là hàm lượng nền địa hoá của kim loại trong vỏ trái đất [[18]] hay trong đá phiến sét. 1,5 là hệ số bù cho hàm lượng nền do những biến đổi về thạch học trong trầm tích. Nếu giá trị chỉ số tích lũy địa chất (Igeo) là $I_{geo} \leq 0$ – không bị ô nhiễm; $0 \leq I_{geo} \leq 1$ – ô nhiễm nhẹ; $1 \leq I_{geo} \leq 2$ – ô nhiễm trung bình; $2 \leq I_{geo} \leq 3$ – ô nhiễm trung bình đến nặng; $3 \leq I_{geo} \leq 4$ – bị ô nhiễm nặng; $4 \leq I_{geo} \leq 5$ – ô nhiễm nặng đến ô nhiễm rất nghiêm trọng; và $5 < I_{geo}$ – ô nhiễm rất nghiêm trọng [[17]].

2.2.2. Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro (%RAC)

Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro (%RAC) dùng để đánh giá khả năng giải phóng kim loại vào nước từ trong trầm tích. Chỉ số này được xác định dựa vào hai dạng liên kết tương đối yếu với trầm tích (dạng trao đổi và dạng liên kết với cacbonat), đây là hai dạng dễ giải phóng vào nước gây ô nhiễm môi trường [[16]]. Chỉ số %RAC được tính theo công thức:

$$\%RAC = \%F1 + \%F2 \quad (2)$$

%F1 là phần trăm của dạng trao đổi, %F2 là phần trăm của dạng liên kết với cacbonat. Mức độ rủi ro được coi là thấp khi $\%RAC < 10$, mức trung bình khi $10 \leq \%RAC \leq 30$, mức cao khi $30 \leq \%RAC \leq 50$ và mức rất cao khi $\%RAC > 50$ [[16]].

2.2.3. Hệ số ô nhiễm cá nhân (ICF)

Hệ số ô nhiễm cá nhân (ICF) được xác định dựa trên tỷ số của nồng độ dạng liên kết không phải cặn dư với dạng cặn dư [[16]]. Do đó, ICF được tính theo công thức:

$$ICF = \frac{F1+F2+F3+F4}{F5} \quad (3)$$

Trong đó, F1 là dạng trao đổi, F2 là dạng liên kết với cacbonat, F3 là dạng liên kết với sắt - mangan oxi hydroxit, F4 là dạng liên kết với hữu cơ và F5 là dạng cặn dư. Mức độ ô nhiễm thấp nếu $ICF < 1$, ô nhiễm trung bình nếu $1 \leq ICF \leq 3$, ô nhiễm cao ứng với $3 \leq ICF \leq 6$ và ô nhiễm rất cao ứng với $ICF \geq 6$ [[16]].

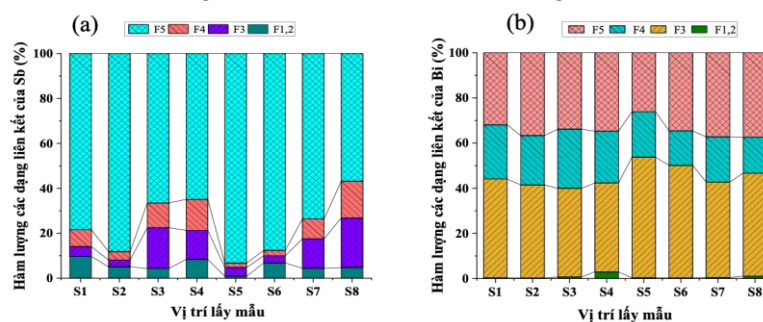
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả phân tích hàm lượng các dạng liên kết của Sb và Bi

Hình 2 mô tả sự phân bố hàm lượng % của các dạng liên kết của Sb và Bi trong 8 mẫu nghiên cứu. Kết quả cho thấy, Sb chủ yếu tồn tại ở dạng cặn dư F5 chiếm khoảng 56,9% - 93,3%, sau đó là dạng liên kết với sắt – mangan oxi hydroxit F3 trong khoảng 3,0% - 22%, dạng liên kết hữu cơ F4 chiếm 1,9% - 16,3% còn dạng trao đổi và liên kết với cacbonat F1,2 chiếm từ 0,87% đến 9,7% (hình 2a), kết quả này tương tự nghiên cứu về các dạng Sb trong đất thuộc tây bắc Sardinia [[19]]. Antimon thường xuất hiện trong môi trường dưới dạng các chất vô cơ Sb(III) hóa trị ba hoặc Sb(V) hóa trị năm, với antimonite $[Sb(OH)_3]$ và antimonate $[Sb(OH)_6]^-$ [[20]]. Trong đó, antimonate là dạng chiếm ưu thế [[21]]. Sb có thể liên kết với các bề mặt keo của đất (chất hữu

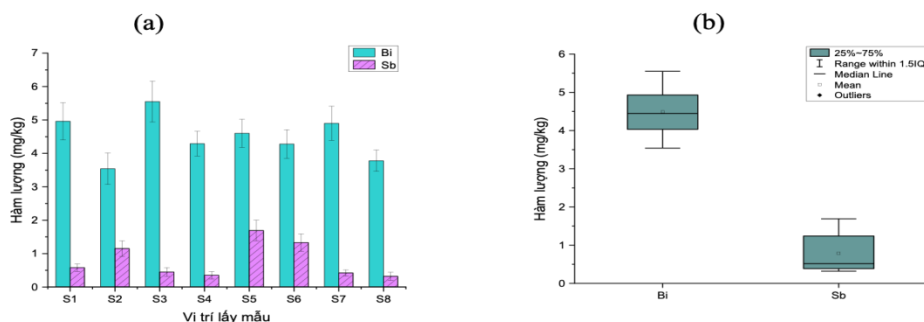
cơ, Fe, Al và Mn oxy-hydroxit) bằng các phản ứng hấp phụ cụ thể, cũng như sự kết hợp cấu trúc vào các khoáng chất Fe(III)-oxyhydroxide [[22]]. Cuối cùng, các tương tác tạo thành phức vòng càng giữa Sb(V) với Fe và Al oxy-hydroxit [[23]], cũng như cấu trúc Sb(V) kết hợp với Fe(III)-oxit (như goethite, ferrihydrite) thông qua thay thế Sb(V)/Fe(III) [[24]]. Điều này dẫn tới dạng F3 của Sb cao hơn các dạng F4 và F1,2.

Khác với Sb, Bi lại tồn tại ở dạng F3 là chủ yếu chiếm khoảng 39,3% - 53,4%, sau đó là ở dạng cặn dư Bi chiếm khoảng 26,1% - 37,4%, dạng F4 cũng khá cao 15,3% - 26,2% còn dạng F1,2 hầu như không đáng kể, chỉ khoảng 0,27% - 2,9% (hình 2b), kết quả này cho thấy Bi có khả năng hấp phụ lên bề mặt oxit sắt – mangan là rất mạnh và khả năng tạo phức với các axit humic cũng tốt nên tồn tại nhiều ở dạng liên kết Fe – Mn oxit và dạng liên kết hữu cơ.



Hình 2. Hàm lượng các dạng liên kết của Sb (a) và Bi (b) trong trầm tích bề mặt

3.2. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại tổng của Sb và Bi



Hình 3. (a) Hàm lượng kim loại tổng của Sb và Bi trong trầm tích bề mặt theo từng vị trí lấy mẫu; (b) khoảng hàm lượng của Sb và Bi trong trầm tích bề mặt sông Cầu – Thành phố Thái Nguyên

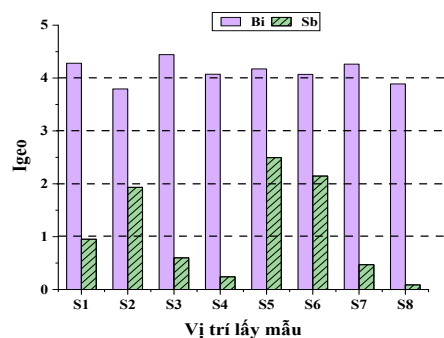
Hàm lượng kim loại tổng của Sb và Bi được thể hiện trong hình 3. Trong các mẫu trầm tích nghiên cứu, hàm lượng Bi khá cao vào khoảng 3,54 mg/kg – 5,55 mg/kg (hình 3a) với hàm lượng trung bình là 4,45 mg/kg (hình 3b), còn hàm lượng Sb rất nhỏ chỉ từ 0,32 mg/kg – 1,69 mg/kg (hình 3a) với hàm lượng trung bình là 0,77 mg/kg (hình 3b). Hàm lượng Bi cao hơn Sb có thể là do các hợp chất Bi hiện đang được sử dụng ngày càng nhiều trong các ngành công nghiệp khác nhau như một chất thay thế cho chì độc hại. Bi được sử dụng ngang hàng với nito, cacbon và clo [[25]]. Các nguồn chính gây ô nhiễm Bi có thể bao gồm cả từ đất, luyện kim màu, giao thông, nhà máy nhiệt điện và công nghiệp khai thác mỏ. Sự phân bố hàm lượng Sb, Bi theo các vị trí lấy mẫu trong hình 3a cho thấy, hàm lượng Sb ở các vị trí S2, S5, S6 cao hơn các vị trí còn lại điều này có thể là do vị trí S2 gần ngòi chảy từ huyện Đồng Hỷ vào sông Cầu, còn vị trí S5, S6 gần các ngòi thải ra từ các khu công nghiệp sản xuất thép (hình 1), kết quả cũng cho thấy sự tác động của con người đến hàm lượng Sb trong trầm tích sông Cầu. Đối với Bi, sự phân bố hàm lượng khá đồng đều, tuy nhiên ở vị trí S1, S3, S7 hàm lượng Bi có cao hơn các vị trí còn lại, vị trí S1, S3 gần khu vực dân cư đông đúc của thành phố nơi tập trung nguồn thải sinh hoạt của người dân,

còn vị trí S7 xa khu vực trung tâm thành phố, điều này cho thấy hoạt động công nông nghiệp và sinh hoạt của người dân ảnh hưởng đến hàm lượng Bi trong trầm tích là chưa rõ ràng.

3.3. Đánh giá mức độ ô nhiễm của Sb và Bi

3.3.1. Chỉ số tích lũy địa chất (Igeo)

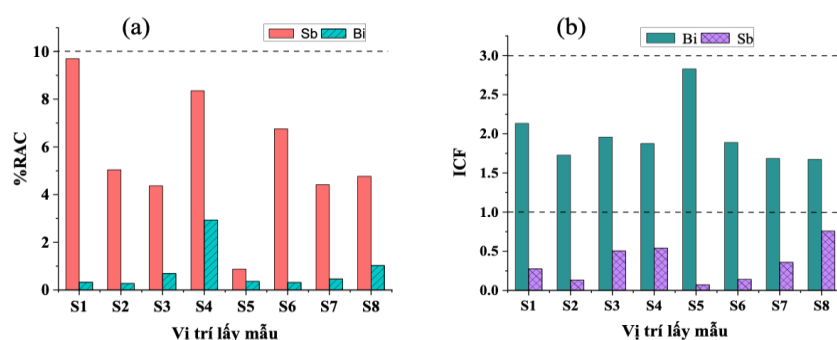
Để đánh giá hiện trạng mức độ ô nhiễm của Sb và Bi trong trầm tích theo hàm lượng kim loại tổng, từ kết quả phân tích thu được ở trên chỉ số tích lũy địa chất (Igeo) được tính toán cho hai kim loại ở 8 vị trí lấy mẫu, với giá trị nền Bn của Sb và Bi lần lượt là 0,2 mg/kg và 0,17 mg/kg theo Hamilton [[18]]. Giá trị Igeo của Sb và Bi được thể hiện trong hình 4.



Hình 4. Giá trị Igeo của Bi và Sb

Kết quả cho thấy các giá trị I_{geo} của Sb tại các vị trí lấy mẫu S2, S5 và S6 đều cho kết quả $1 < I_{geo} < 3$ hay mức độ ô nhiễm Sb ở mức trung bình đến nặng, còn các vị trí khác có $0 < I_{geo} < 1$ hay mức độ ô nhiễm Sb là thấp. Giá trị I_{geo} của Bi ở hầu hết các vị trí lấy mẫu đều rất cao ($5 > I_{geo} > 4$) trừ 2 vị trí S2, S8 là có $3 < I_{geo} < 4$ như vậy mức ô nhiễm của Bi trong trầm tích nghiên cứu ở mức ô nhiễm nặng đến ô nhiễm nghiêm trọng. Qua đánh giá theo hàm lượng kim loại tổng cho thấy, trong trầm tích bề mặt sông Cầu đoạn chảy qua thành phố Thái Nguyên đều bị ô nhiễm Sb và Bi, đặc biệt là Bi. Tuy nhiên để đánh giá chi tiết ảnh hưởng của Sb, Bi đến hệ sinh thái cần phải dựa vào việc đánh giá thông qua hàm lượng các dạng liên kết của chúng trong trầm tích.

3.3.2. Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro (%RAC) và hệ số ô nhiễm cá nhân (ICF)



Hình 5. Giá trị %RAC (a) và ICF (b) của Sb, Bi

Mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái (%RAC) và hệ số ô nhiễm cá nhân (ICF) của Sb, Bi được thể hiện trong hình 5. Giá trị %RAC của Sb, Bi tương ứng với giá trị %F1,2 của hai nguyên tố này và giá trị này cũng đã được thể hiện ở hình 2, %F1,2 của Sb cao hơn %F1,2 của Bi nên %RAC của Sb cũng cao hơn hay rủi ro sinh thái của Sb cao hơn, tuy nhiên tất cả giá trị %RAC của Sb, Bi đều có giá trị nhỏ hơn 10 do đó mức độ rủi ro của hai nguyên tố này đối với hệ sinh

thấp là thấp (hình 5a). Đối với hệ số ô nhiễm cá nhân (ICF) của Sb và Bi thể hiện trong hình 5b cho thấy, giá trị ICF của Sb đều nhỏ hơn 1 ở tất cả các mẫu khảo sát hay mức độ ô nhiễm Sb là thấp vì thực tế Sb tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư F5 (hình 2a) đây là dạng bền vững nên không có khả năng giải phóng ra gây ô nhiễm môi trường nước, còn đối Bi thì giá trị ICF cao hơn Sb, giá trị này vào khoảng $1 < ICF < 3$ hay mức độ ô nhiễm Bi là trung bình. Kết quả này là do Bi tồn tại chủ yếu dạng F3, dạng cặn dư F5 lại không phải là chủ yếu nên khi thay đổi điều kiện khử của môi trường thì dạng F3 có thể bị giải phóng do đó nguy cơ gây ô nhiễm sẽ cao hơn.

Như vậy so với việc đánh giá dựa trên hàm lượng kim loại tổng theo Igeo – Bi có mức ô nhiễm khá cao từ nặng đến nghiêm trọng nhưng mức độ ô nhiễm cá nhân cũng như rủi ro với hệ sinh thái của Bi thì lại chưa đến mức nghiêm trọng như vậy, kết quả này là do Bi tồn tại ở dạng F1,2 rất nhỏ nên khả năng giải phóng ra môi trường là thấp. Điều này tương tự như đối với Sb, tại các vị trí S2, S5 và S6 có giá trị Igeo cao hơn vị trí khác hay mức ô nhiễm trung bình đến nặng nhưng giá trị %RAC và ICF tại 3 vị trí này lại không cao, chỉ ứng với mức rủi ro và ô nhiễm cá nhân thấp, kết quả này cũng là do dạng tồn tại F1,2 của Sb là nhỏ hơn so với các dạng khác. Như vậy, dù hàm lượng Sb, Bi có cao hơn so với nền trái đất (so với giá trị Bn) do hoạt động của con người nhưng mức độ rủi ro không cao, điều này phụ thuộc vào dạng tồn tại của chúng. Từ đó khẳng định việc đánh giá ô nhiễm của kim loại trong trầm tích cần dựa vào phân tích dạng tồn tại của chúng để có thể kết luận chính xác hơn.

4. Kết luận

Hàm lượng kim loại tổng và hàm lượng dạng liên kết của Sb và Bi tại trong mẫu trầm tích bề mặt thuộc lưu vực sông Cầu – thành phố Thái Nguyên đã được phân tích, trong khi các dạng tồn tại của Sb tuân theo thứ tự $F5 > F3 > F4 > F1,2$ thì dạng tồn tại của Bi lại tuân theo thứ tự sau $F3 > F5 > F4 > F1,2$. Hàm lượng Bi cao hơn so với hàm lượng Sb, cụ thể hàm lượng Bi khoảng 3,54 mg/kg – 5,55 mg/kg còn hàm lượng Sb chỉ từ 0,32 mg/kg – 1,69 mg/kg.

Mức độ ô nhiễm của Sb và Bi cũng đã được đánh giá dựa theo chỉ số Igeo, %RAC và ICF. Nhìn chung mức độ ô nhiễm và rủi ro đối với hệ sinh thái của Sb là thấp ($Igeo < 1$, %RAC < 10 và $ICF < 1$) trừ 3 vị trí S2, S5, S6 có giá trị Igeo trong khoảng $1 < Igeo < 3$ nên mức ô nhiễm của Sb từ trung bình đến nặng. Còn đối với Bi, mức độ ô nhiễm của Bi cao hơn so với Sb, nếu đánh giá theo Igeo thì Bi ở mức ô nhiễm nặng đến nghiêm trọng ($3 < Igeo < 5$) nhưng lại ở mức trung bình khi đánh giá theo ICF ($1 < ICF < 3$) và có mức rủi ro đối với hệ sinh thái là thấp (%RAC < 10), điều này là do dạng F1,2 của Bi rất nhỏ, chỉ khoảng 0,27% - 2,9%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] L. Dianpeng, Y. Rendong, C. Jing, L. Xin, Z. Dehua, J. Hongtao, and A. Shuqing, "Ecological risk of heavy metals in lake sediments of China: A national-scale integrated analysis," *Journal of Cleaner Production*, vol. 334, 2022, Art. no. 130206.
- [2] J. E. Gall, R. S. Boyd, and N. Rajakaruna, "Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 187, no. 4, 2015, Art. no. 201.
- [3] 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*, vol. 20, pp. 152-160, 2015.
- [4] T. T. H. Pham and D. L. Vu, "Speciation of lead in columned sediment of Cau river basin – Thai Nguyen province," *Journal of Science and Technology – Vietnam Academy of Science and Technology*, vol. 53, no. 6A, pp. 209-219, 2015.
- [5] T. T. H. Pham, X. H. Vu, M. Q. Bui, and T. X. Vuong, "Speciation of Co, Fe, Mn, Ni in surface sediments of Cau river basin – Thai Nguyen province by single extraction method," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 169, no. 09, pp. 23 – 27, 2017.
- [6] CEC, "Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption (OJ L 330 05.12.1998 p. 32)," in *Documents in European Community Environmental Law*, P. Sands and P. Galizzi, Eds., Cambridge University Press, Cambridge, 1998, pp. 865–878.
- [7] U.S. EPA, *National Primary Drinking Water Regulations*, 2009.

- [8] M. He, N. Wang, X. Long, C. Zhang, C. Ma, Q. Zhong, A. Wang, Y. Wang, A. Pervaiz, and J. Shan, "Antimony speciation in the environment: recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 75, pp. 14–39, 2019.
- [9] M. Wang, Z. Cui, M. Xue, Q. Peng, F. Zhou, D. Wang, Q. T. Dinh, Y. Liu, and D. Liang, "Assessing the uptake of selenium from naturally enriched soils by maize (*Zea mays* L.) using diffusive gradients in thin-films technique (DGT) and traditional extractions," *Sci. Total Environ.*, vol. 689, pp. 1–9, 2019.
- [10] Y. Sano, H. Satoh, M. Chiba, M. Okamoto, K. Serizawa, H. Nakashima, and K. Omae, "Oral toxicity of bismuth in rat: single and 28-d repeated administration studies," *J. Occup. Health*, vol. 47, pp. 293–298, 2005.
- [11] C. Srinarong, S. Siramolpiwat, A. Wongcha-Um, V. Mahachai, and R. K. Vilaichone, "Improved Eradication Rate of Standard Triple Therapy by Adding Bismuth and Probiotic Supplement for *Helicobacter pylori* Treatment in Thailand," *Asian Pac. J. Cancer Prev.*, vol. 15, pp. 9909–9913, 2014.
- [12] N. Takeshi, "Growth Inhibition and IRT1 Induction of *Arabidopsis thaliana* in Response to Bismuth," *J. Plant Biol.*, vol. 58, pp. 311–317, 2015.
- [13] G. Rauret, S. J. F. Lopez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and Ph. Quevauviller, "Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 1, no. 1, pp. 57–61, 1999.
- [14] D. L. Vu, T. N. Nguyen, A. D. Trinh, G. M. Pham, H. Q. Trinh, T. H. Duong, T. L. C. Tran, and T. T. A. Duong, "Speciation of heavy metals in sediment of Nhue and Day river basin," *Journal of Analytical Sciences*, vol. 15, pp. 26–32, 2010.
- [15] L. C. F. Sergio, B. S. J. Jucelino, F. S. Ivanice, M. C. O. Olivia, C. Victor, and F. S. Q. Antonio, "Use of pollution indices and ecological risk in the assessment of contamination from chemical elements in soils and sediments – Practical aspects," *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 35, 2022, Art. no. 00169.
- [16] S. Zhao, C. Feng, Y. Yang, J. Niu, and Z. Shen, "Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 241–242, pp. 164–172, 2012.
- [17] G. Muller, "Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River," *Geojournal*, vol. 2, pp. 108–118, 1969.
- [18] E. I. Hamilton, "Environmental variables in a holistic evaluation of land contaminated by historic mine wastes: a study of multi-element mine wastes in West Devon, England using arsenic as an element of potential concern to human health," *The Science of the Total Environment*, vol. 249, pp. 171–221, 2000.
- [19] D. Stefania, C. Paola, R. Susie, L. J. Albert, B. Gianluca, G. S. Kirk, G. Giovanni, and L. Enzo, "Insights into the fate of antimony (Sb) in contaminated soils: Ageing influence on Sb mobility, bioavailability, bioaccessibility and speciation," *Science of the Total Environment*, vol. 770, 2021, Art. no. 145354.
- [20] M. Kang, M. Kawasaki, S. Tamada, T. Kamei, and Y. Magara, "Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes," *Desalination*, vol. 131, pp. 293–298, 2000.
- [21] S. G. Johnston, W. W. Bennett, N. Doriean, K. Hockmann, N. Karimian, and E. D. Burton, "Antimony and arsenic speciation, redox-cycling and contrasting mobility in a mining-impacted river system," *Sci. Total Environ.*, vol. 710, 2020, Art. no. 136354.
- [22] S. C. Wilson, P. V. Lockwood, P. M. Ashley, and M. Tighe, "The chemistry and behavior of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review," *Environ. Pollut.*, vol. 158, pp. 1169–1181, 2010.
- [23] M. E. Essington and M. A. Stewart, "Adsorption of antimonate, sulfate, and phosphate by goethite: reversibility and competitive effects," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 82, pp. 803–814, 2018.
- [24] K. Hockmann, B. Planer-Friedrich, S. G. Johnston, S. Peiffer, and E. D. Burton, "Antimony mobility in sulfidic systems: coupling with sulfide-induced iron oxide transformations," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 282, pp. 276–296, 2020.
- [25] S. Lyudmila, K. Sergey, M. Tatiana, T. M. Tigran, N. Helena, and K. Kamil, "Assessment of the ecotoxicity of bismuth at the phytotoxicity of soils," *E3S Web of Conferences*, vol. 265, 2021, Art. no. 05007.