

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ YẾU TỐ LÊN QUÁ TRÌNH GIẢI PHÓNG ARSEN TỪ TRẦM TÍCH VÀO NƯỚC NGẦM

NGUYỄN NHƯ KHUÊ¹, PHẠM THỊ KIM TRANG¹, HOÀNG THỊ TƯƠI¹,
NGUYỄN THỊ THU TRANG¹, NGUYỄN THỊ HOA MAI¹, CAO THỊ MAI TRANG¹,
VI THỊ MAI LAN¹, PHẠM HÙNG VIỆT¹, DIEKE POSTMA²

Email: khue.n2@gmail.com

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

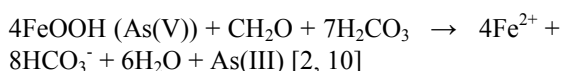
²Viện Khảo sát Địa chất và Khoáng sản Đan Mạch (GEUS)

Ngày nhận bài: 24 - 9 - 2012

1. Mở đầu

Ô nhiễm arsen trong nước ngầm thường được phát hiện thấy tại các vùng đồng bằng gần các sông lớn. Hàm lượng As trong nước ngầm ở đồng bằng châu thổ Sông Hồng, Việt Nam, tương đối cao khoảng 1÷3050µg/L (trung bình 159µg/L) được phát hiện từ năm 1998 [3]. Tuy nhiên, đến nay nguyên nhân dẫn đến sự có mặt của As trong nước ngầm vẫn chưa được nghiên cứu kỹ và hiểu rõ. Cơ chế giả thuyết phổ biến là do quá trình phân hủy hữu cơ tạo điều kiện khử khiến các khoáng oxyt sắt bị hòa tan, kéo theo sự giải phóng As.

Phương trình giả thuyết được đưa ra là:



Theo giả thuyết này, As càng nhiều trên các khoáng sắt có thể bị hòa tan, thì cơ hội As giải phóng từ trầm tích vào nước ngầm càng cao. Môi trường càng thuận lợi cho sự khử hòa tan sắt diễn ra thì nguy cơ ô nhiễm As càng tăng. Nghĩa là, quá trình giải phóng As phụ thuộc vào đặc tính khoáng học của trầm tích và điều kiện môi trường.

Theo kết quả nghiên cứu trầm tích tại khu vực Vạn Phúc, Thanh Trì, Hà Nội của tác giả Eiche E. và cộng sự (2008), hàm lượng As trong trầm tích Pleistocene (trầm tích già) nằm trong khoảng 2,1-28,7mg/kg; trong trầm tích Holocene (trầm tích trẻ) khoảng 1,0-30,3mg/kg. Tổng lượng As trong hai dạng trầm tích này là tương đương nhau. Tuy

nhien, tầng chứa nước Pleistocene hầu như không có As (<10µg/L), trong khi đó tầng chứa nước Holocene có hàm lượng As cao hơn, có nơi đến 600µg/L [5].

Như vậy, sự giải phóng As vào nước ngầm khó có thể được dự đoán được, nếu chỉ xác định tổng lượng As trong trầm tích. Hàm lượng As ở dạng linh động mới là thành phần gây tác động tới hàm lượng As trong nước ngầm. Trong trầm tích, phần lớn As liên kết trên các khoáng sắt. Hàm lượng và dạng tồn tại của các khoáng này khá phong phú trong tự nhiên. Các khoáng phổ biến thường gặp như pyrite (FeS₂) - khoáng sắt khá bền vững; hematite (α-Fe₂O₃), goethite (α-FeOOH) - các khoáng sắt tinh thể; maghemite (γ-Fe₂O₃) - khoáng sắt có thể bị khử và lepidocrocite (γ-FeOOH), ferrihydrite (5Fe₂O₃.9H₂O) - khoáng sắt dễ hòa tan [2]. Cấu trúc liên kết và diện tích bề mặt của mỗi khoáng quyết định hình thái As liên kết trong khoáng đó. Ví dụ: ferrihydrite, lepidocrocite với diện tích bề mặt lớn (214m²/g và 195m²/g tương ứng) hấp phụ As trên bề mặt khoáng, còn goethite với diện tích bề mặt bé hơn (37m²/g) thì khả năng liên kết As ở dạng hấp phụ kém hơn, chủ yếu As có mặt trong goethite ở dạng liên kết tinh thể [9]. Bản chất liên kết quyết định khả năng As có thể bị rửa trôi từ trầm tích vào nước ngầm.

Vậy dạng liên kết nào của As trong trầm tích có tác động tới sự gia tăng hàm lượng của nó trong nước ngầm? Câu hỏi này vẫn đang được các nhà khoa học quan tâm và nghiên cứu.

Trong quá trình khử hòa tan, các oxyt sắt đóng vai trò là chất nhận electron, còn hợp chất hữu cơ đóng vai trò cung cấp (cho) electron. Một số tác giả đã đưa ra giả thuyết rằng hoạt tính và hàm lượng hữu cơ là thông số kiểm soát quá trình giải phóng As vào nước ngầm [1, 6, 11]. Kết quả từ nghiên cứu của Corsini và cộng sự, cho thấy trong thí nghiệm ủ trầm tích có bổ sung citrate, lượng arsen giải phóng tăng lên rõ rệt chỉ sau 3 ngày so với mẫu kiểm chứng [6]. Tác giả Anawar H. M. và cộng sự đã tìm hiểu vai trò của các dạng vật chất hữu cơ khác nhau đối với sự giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm. Các dạng hữu cơ được sử dụng là glucose, phân bón dùng trong nông nghiệp, hỗn hợp nước thải sinh hoạt và phân bò. Từ kết quả nghiên cứu, tác giả cho rằng sự bổ sung hữu cơ có thể thúc đẩy hoạt động của vi sinh tham gia phản ứng khử hòa tan sắt và dẫn tới sự giải phóng As ra khỏi trầm tích. Mỗi dạng hữu cơ khác nhau thì mức độ tác động tới quá trình giải phóng As cũng khác nhau [1]. Tuy nhiên, cùng một chất hữu cơ bổ sung, vai trò và mức độ tác động đối với các dạng trầm tích khác nhau sẽ như thế nào thì vẫn chưa được chứng minh bằng thực nghiệm.

Nghiên cứu này đi tìm câu trả lời về dạng liên kết As tác động tới khả năng gia tăng hàm lượng As trong nước ngầm và sự bổ sung hữu cơ ảnh hưởng như thế nào tới quá trình giải phóng As, mong muốn góp phần dự đoán nguy cơ ô nhiễm As trong nước ngầm dựa trên các phân tích đặc điểm các trầm tích chứa nước.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Mẫu trầm tích trẻ có tuổi khoảng 600 năm được lấy ở vùng Đan Phượng, Hà Nội phân bố ở độ sâu 2,0-2,4m. Khu vực này hình thành do sự bồi đắp của sông Hồng, thành phần trầm tích chủ yếu là cát, cát pha màu vàng nhạt, vàng xám hoặc xám nâu, ngoài ra còn xen kẽ các thấu kính sét lẫn tàn tích thực vật. Mẫu trầm tích già có tuổi khoảng 3500 năm được lấy tại vùng gần chân núi Ba Vì, Phú Kim, Hà Nội ở độ sâu 11,7-11,9m. Khu vực này có dạng địa hình gò đồi, bán sơn địa, chủ yếu là các đồi núi thấp xen các bậc thềm phù sa cổ, cách sông Hồng hơn 10.000m [12].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chiết trình tự nghiên cứu sự phân bố As trên các khoáng trong trầm tích

Arsen có mặt trong các khoáng oxyt sắt dưới một số loại hình liên kết khác nhau như hấp phụ bề

mặt, liên kết trên pha các sắt dễ hòa tan, liên kết với pha các sắt hoạt động, sắt tinh thể và dạng liên kết trong pha các khoáng bền vững [10].

Các dịch chiết chọn lọc được sử dụng để hòa tan các pha khoáng sắt khác nhau trong trầm tích (bảng 1). Quá trình hòa tan Fe sẽ kéo theo sự giải phóng As liên kết trên các pha khoáng đó. Thí nghiệm chiết được thực hiện với các mẫu trầm tích đại diện trong lọ thủy tinh có nắp cao su, tỷ lệ trầm tích/ dung dịch chiết là 10g:100mL. Các thao tác được thực hiện trong điều kiện kín, không có oxy để hạn chế sự thay đổi môi trường yếm khí của đất. Các lọ chiết được lắc đều bằng máy lắc ngang, ở nhiệt độ phòng trong vòng 6 tiếng. Thí nghiệm chiết As liên kết trong các pha khoáng bền vững được thực hiện trong lò vi sóng. Các thí nghiệm được thực hiện lặp đôi, kết quả cho độ lặp lại đáng tin cậy, RSD $\leq 5\%$.

Bảng 1. Các dung dịch chiết sử dụng để hòa tan các pha khoáng khác nhau [10]

Pha mục tiêu	Dịch chiết	pH
Hấp phụ trên bề mặt	NaHCO ₃ 0,5M	8,5
Liên kết trên pha các khoáng sắt dễ hòa tan	HCOOH 0,5M	3
Liên kết trên pha các khoáng sắt hoạt động	Axit ascorbic 0,1M	3
Liên kết trên pha các khoáng sắt tinh thể	Amoni-oxalate 0,2M + axit ascorbic 0,1M	3
Liên kết trong các khoáng bền vững	HNO ₃ 16M	

2.2.2. Thí nghiệm đánh giá vai trò của hợp chất hữu cơ trong quá trình tạo môi trường khử thuận lợi cho sự hòa tan Fe và As

Mẫu trầm tích được trộn với nước sông có bổ sung chất hữu cơ (natri acetate, 4mg/L) [8]. Mẫu so sánh là mẫu không bổ sung natri acetate. Trầm tích được trộn đều nhằm đảm bảo tính đồng nhất. Các thao tác được thực hiện trong hộp kín dưới điều kiện không có oxy. Các mẫu được đặt trong tối và lắc nhẹ hằng ngày. Mẫu được lấy ra theo thời gian cách nhau 5 ngày và phân tích các chỉ tiêu Fe, As. Thí nghiệm kéo dài 30 ngày, được thực hiện lặp đôi, kết quả cho độ lặp lại đáng tin cậy RSD $\leq 5\%$.

Nồng độ Fe được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử trên máy AA-6800. Nồng độ As được phân tích trên máy AA-6800 kết hợp bộ tạo khí hydrua (HVG). Giới hạn phát hiện nồng độ Fe là 0,1mg/L và As là 0,5 μ g/L [15].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Thành phần Fe và As trên các pha khoáng sắt trong trầm tích trẻ và và trầm tích già. Mối liên hệ với nồng độ Fe và As trong nước ngầm.

Kết quả các thí nghiệm cho thấy hàm lượng Fe trong trầm tích trẻ và già tương ứng là 18,8g/kg và 22,3g/kg Fe; hàm lượng As tương ứng là 7,5 mg/kg và 3,9mg/kg (bảng 2).

Bảng 2. Hàm lượng Fe, As trong các pha liên kết

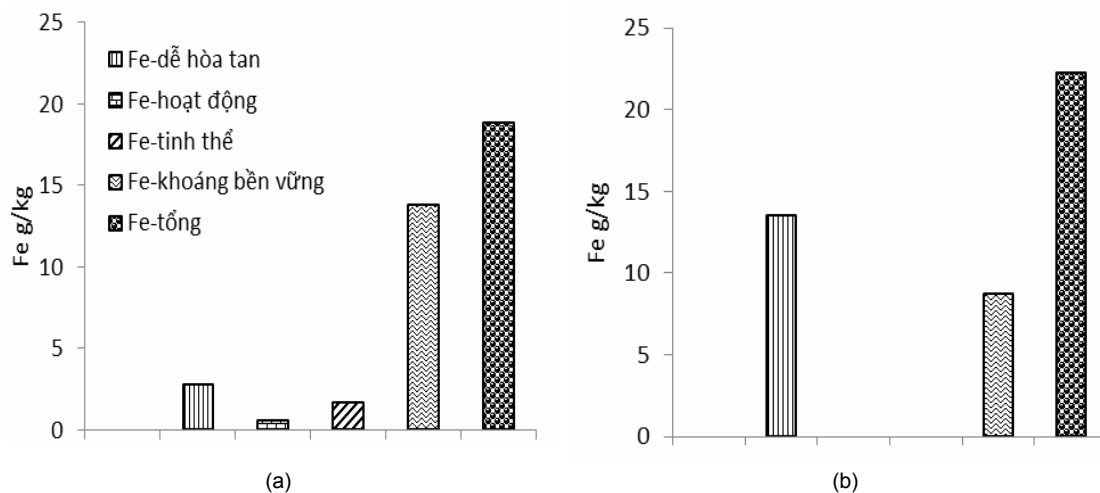
	Hàm lượng Fe(g/kg)		Hàm lượng As(mg/kg)	
	Trầm tích trẻ	Trầm tích già	Trầm tích trẻ	Trầm tích già
Pha hấp phụ	-	0,02	0,3	0,04
Pha các khoáng sắt dễ hòa tan	2,8	13,5	1,1	0,3
Pha các khoáng sắt hoạt động	0,6	-	0,5	-
Pha các khoáng sắt tinh thể	1,7	-	3,4	-
Pha các khoáng bền vững	13,8	8,7	2,2	3,5
Tổng	18,8	22,3	7,5	3,9
Nước ngầm	12,5 mg/L	13,1 mg/L	300 µg/L	58 µg/L

Ghi chú: '-': nhỏ hơn giới hạn phát hiện

Tổng hàm lượng Fe trong hai dạng trầm tích trẻ và già là tương đương nhau (18,8g/kg và 22,3g/kg). Nhưng phân tích cấu trúc thành phần khoáng học, cho thấy dạng Fe tồn tại trong trầm tích có sự khác biệt: trầm tích trẻ chứa 2,8g/kg các khoáng Fe dễ hòa tan, 0,6g/kg khoáng Fe hoạt động (Fe(III) dễ bị khử), 1,7g/kg là pha Fe tinh thể, còn lại 13,8g/kg là pha các khoáng bền vững; trầm

tích già chứa chủ yếu là pha các khoáng sắt hòa tan 13,6 g/kg, dạng khoáng Fe hoạt động và Fe tinh thể không phát hiện thấy, còn Fe trong pha các khoáng bền vững chiếm 8,7g/kg (hình 1). Như vậy, các pha khoáng sắt trên các trầm tích khác nhau có cấu trúc rất khác nhau.

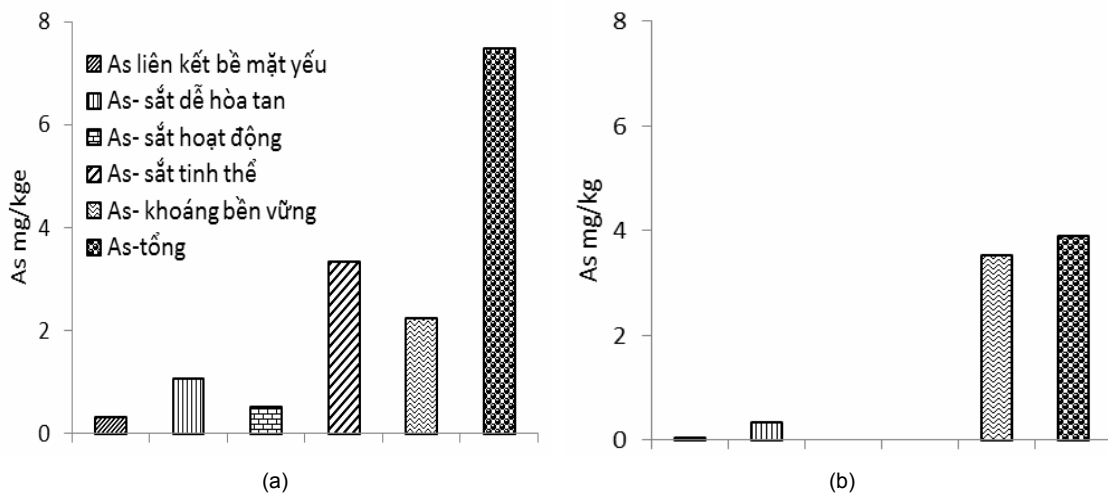
Trong điều kiện khử, các dạng sắt tồn tại trong các pha khoáng Fe dễ hòa tan, sắt hoạt động và sắt tinh thể bị rửa trôi từ trầm tích vào nước ngầm. Tổng lượng Fe ở dạng linh động nói trên ở trầm tích trẻ là 5,2g/kg. Trong trầm tích già, mặc dù hai dạng Fe hoạt động và Fe tinh thể không phát hiện được, nhưng dạng Fe dễ hòa tan lên tới 13,6g/kg, chứng tỏ trầm tích già có chứa nhiều Fe hoạt tính hơn so với trầm tích trẻ. Từ đó suy ra, khả năng gia tăng hàm lượng Fe trong nước ngầm trong điều kiện khử ở khu vực phân bố trầm tích già cao hơn so với khu vực phân bố trầm tích trẻ. Theo kết quả nghiên cứu đối với trầm tích Vạn Phúc, Thanh Trì của tác giả Eiche E. và cộng sự, hàm lượng Fe trong nước ngầm khu vực phân bố trầm tích già chỉ dao động trong khoảng 0,72-2,7mg/L trong khi đó ở khu vực trầm tích trẻ cao gấp 10 lần và dao động trong khoảng 2,4 - 20,4mg/L [5]. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, hàm lượng Fe trong nước ngầm của hai khu vực này khác nhau không đáng kể, tương ứng là 13,1mg/L và 12,5mg/L đối với trầm tích già và trẻ. Điều đó có thể là do trong thực tế, quá trình vận chuyển Fe trong tầng chứa nước diễn ra khá phức tạp và chịu tác động của nhiều yếu tố môi trường, nên chênh lệch hàm lượng Fe trong nước ngầm khác xa so với lý thuyết.



Hình 1. Phân bố Fe trên các khoáng sắt trong trầm tích: (a) Trầm tích trẻ, (b) Trầm tích già

Giá trị As thu được (3,9 và 7,5mg/kg) nằm trong khoảng nồng độ As trong trầm tích ở các vùng bị ô nhiễm As. Ví dụ: trầm tích đặc trưng cho các vùng đồng bằng tích tụ và đồng bằng châu thổ ở Bangladesh có hàm lượng arsen nằm trong khoảng 0,4-10mg/kg, trung bình 4mg/kg. Trầm tích sông Gangers có arsen trung bình khoảng 2,0mg/kg. Nồng độ As trung bình trong các trầm tích suối ở Anh và Xứ Wales thường giao động trong khoảng 5-8mg/kg [14]. Như vậy, hàm lượng As trong hai dạng trầm tích già và trẻ đều nằm trong khoảng nồng độ phổ biến.

Hàm lượng As trong trầm tích già (3,9mg/kg) thấp hơn khoảng 1/2 so với trầm tích trẻ (7,5mg/kg) (hình 2). Có thể theo thời gian, khiến lượng As trong trầm tích già bị mất đi do quá trình phong hóa trầm tích. Nghiên cứu trầm tích ở Vạn Phúc, Hà Nội, tác giả Berg M. cũng nhận thấy các lớp trầm tích phân bố càng sâu (có tuổi già hơn) thì nồng độ As trong trầm tích càng giảm, từ 17,5mg/kg trên bề mặt giảm xuống dưới 5mg/kg ở độ sâu 20m [4].



Hình 2. Sự phân bố As trên các khoáng sắt trong trầm tích: a) trầm tích trẻ; b) trầm tích già

Xem xét chi tiết hơn về sự phân bố As trên các pha khoáng sắt, có thể thấy trầm tích trẻ có 0,3mg/kg As liên kết trên bề mặt; 1,1mg/kg là dạng As trên pha Fe dễ hòa tan; 0,5mg/kg As trên pha các khoáng Fe hoạt động; 3,5mg/kg As trong pha Fe tinh thể; 2,2mg/kg ở dạng liên kết với các khoáng bền vững. Trong khi đó, trầm tích già chỉ chứa 0,34mg/kg là dạng As hấp phụ và trong các khoáng dễ hòa tan, dạng As liên kết với các khoáng Fe hoạt động và Fe tinh thể không được phát hiện thấy.

kết trên dạng khoáng Fe hoạt động (0,5mg/kg) và Fe tinh thể (3,5mg/kg). Hai dạng này bị hòa tan trong điều kiện khử. Trong khi đó, ở trầm tích già hai dạng khoáng này không phát hiện thấy. Theo giả thuyết đã nêu ở trên, quá trình khử hòa tan các khoáng Fe dễ hòa tan và Fe hoạt động kéo theo sự giải hấp phụ và đồng hòa tan của As liên kết trên các khoáng đó. Điều này có nghĩa là, càng nhiều As có mặt trên các dạng khoáng linh động thì nồng độ As trong nước ngầm càng cao. Ngược lại, nếu không tồn tại As trên các pha khoáng linh động đó thì không xảy ra quá trình giải phóng As. Sự khác biệt giữa phân bố As trong hai dạng trầm tích già thích tại sao nồng độ As trong nước ngầm phân bố trong trầm tích trẻ là 300µg/L trong khi đó, giá trị này ở trầm tích già là 58µg/L.

Hàm lượng As có khả năng bị hòa tan trong trầm tích trẻ là 2mg/kg (pha hấp phụ, dễ hòa tan), trong khi đó, trong trầm tích già chỉ chiếm 0,34mg/kg. Theo lý thuyết, quá trình già hóa trầm tích có thể làm suy giảm diện tích bề mặt, làm tăng kích thước hạt đối với các khoáng sắt hoặc thay đổi cấu trúc Fe(III) oxyt thành hỗn hợp oxit Fe(III)-Fe(II). Sự biến đổi này sẽ làm giảm khả năng hấp phụ arsen trên các khoáng sắt, dẫn tới hàm lượng arsen linh động ở trầm tích già ít hơn so với trầm tích trẻ [2]. Ngoài ra, trầm tích trẻ có chứa As liên

Nghiên cứu tại hai khu vực trầm tích có tuổi khác nhau, tác giả Eiche E. cũng chỉ ra khoảng nồng độ As ở khu vực trầm tích trẻ cao hơn so với khu vực trầm tích già hơn mặc dù tổng As trong trầm tích của hai khu vực này là tương đương nhau

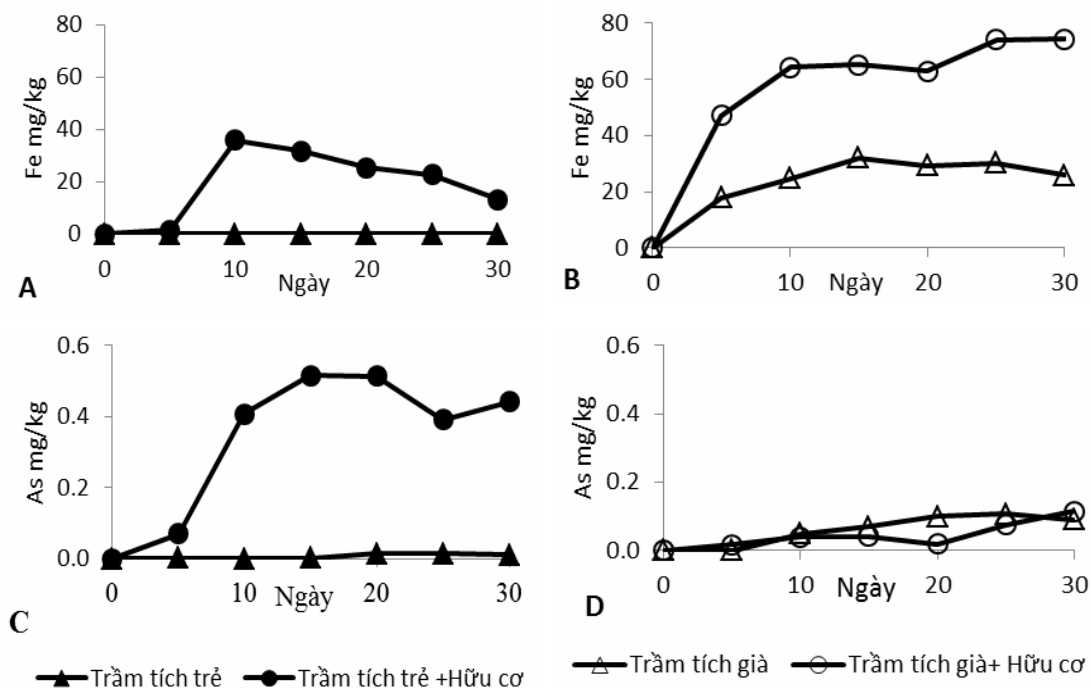
[5]. Từ đó cho thấy, lượng As liên kết trên các pha Fe linh động (dễ hòa tan, hoạt động, tinh thể) đóng vai trò quyết định hàm lượng As bị hòa tan vào nước ngầm, chứ không phải tổng lượng As trong trầm tích.

Trầm tích trẻ có chứa 5,2g/kg Fe ở dạng khoáng dễ hòa tan, Fe(III) dễ bị khử và Fe tinh thể. Trong điều kiện khử, quá trình khử hòa tan khoáng Fe kéo theo sự giải phóng As có thể xảy ra tại khu vực chứa trầm tích trẻ, khi dạng trầm tích này chứa các khoáng Fe linh động nói trên mang theo As. Đối với khu vực có trầm tích già, không chứa khoáng Fe dễ bị khử và Fe dạng tinh thể, tuy có pha khoáng Fe hòa tan cao (13,6g/kg), nhưng pha khoáng này chứa ít As, nên không xảy ra sự gia tăng nồng độ As trong nước ngầm. Điều này có thể giải thích cho sự khác biệt giữa nước ngầm tại hai khu vực nghiên cứu. Nước ngầm khu vực trầm tích già có nồng độ Fe là 13,1mg/L và nồng độ As là 58 μ g/L, trong khi đó, nước ngầm khu vực trầm tích trẻ có nồng độ Fe tương tự (12,5 mg/L), nhưng nồng độ As cao tới 300 μ g/L (bảng 2). Điều đó cho thấy, khả năng gia tăng nồng độ As trong nước ngầm phụ thuộc vào cấu trúc khoáng của trầm tích, cụ thể là tương quan thuận với hàm lượng As trên các pha khoáng sắt linh động, có thể bị hòa tan và khử trong điều kiện môi trường khử.

3.1. Minh họa quá trình khử hòa tan Fe và As từ trầm tích vào nước ngầm với sự bổ sung chất hữu cơ

Giả thuyết phổ biến về cơ chế vận chuyển As là quá trình phân hủy hữu cơ hình thành điều kiện khử, khiến các khoáng sắt mang As bị hòa tan, kéo theo sự giải phóng As. Tại khu vực có nhiều hợp chất hữu cơ hoạt động, quá trình phân hủy hữu cơ bởi vi khuẩn diễn ra mạnh thì môi trường có tính khử cao, thúc đẩy sự hòa tan các khoáng Fe. Nhằm đánh giá vai trò của chất hữu cơ bổ sung đối với quá trình khử hòa tan Fe và As ta thực hiện trộn trầm tích với nước sông có thêm natri acetate. Kết quả nghiên cứu được trình bày ở hình 3.

Môi trường khử được hình thành trong các dung dịch trộn trầm tích với nước sông có bổ sung hữu cơ. Nồng độ Fe trong các dung dịch này tăng dần theo thời gian (hình 3A, B). Thí nghiệm với trầm tích trẻ không bổ sung hữu cơ, không phát hiện thấy Fe trong dung dịch (hình 3A). Với trầm tích già không bổ sung hữu cơ, quá trình hòa tan Fe có diễn ra, nhưng chậm hơn so với mẫu có bổ sung hữu cơ (hình 3B). Như vậy, chất hữu cơ bổ sung có vai trò tạo môi trường khử thuận lợi thúc đẩy quá trình hòa tan Fe.



Hình 3. Nồng độ Fe (A; B), và As (C; D) trong các dung dịch trộn trầm tích với nước sông có (ký hiệu tròn) và không (ký hiệu tam giác) bổ sung hữu cơ theo thời gian

Tính toán hiệu số giữa nồng độ Fe trong mẫu có và không bổ sung hữu cơ tại các thời điểm lấy mẫu cho thấy, chênh lệch nồng độ do sự bổ sung hữu cơ trong mẫu trầm tích trẻ và trầm tích già là tương đương nhau (*hình 3A, B*). Từ đó cho thấy, mức độ tác động của sự bổ sung hữu cơ lên hai mẫu trẻ và già là như nhau. Đây là hiện tượng khá thú vị về vai trò của cùng một dạng hữu cơ bổ sung lên hai dạng trầm tích khác nhau.

Quá trình khử hòa tan Fe làm cho diện tích bề mặt của khoáng giảm, khả năng hấp phụ As trên khoáng giảm theo [7]. Quá trình này kéo theo sự giải hấp phụ và đồng hòa tan As. Trong thí nghiệm đối với trầm tích trẻ, lượng As bị hòa tan tối đa sau 15 ngày (0,52mg/kg) đối với mẫu có bổ sung natri acetate. Trong mẫu không bổ sung natri acetate, thì lượng As hòa tan không đáng kể, sau 20 ngày đạt cao nhất ở mức 0,01mg/kg. Giả thuyết rằng, sự bổ sung hữu cơ có tác động đến hiện tượng lượng As giải phóng tăng lên. Tuy nhiên, trong thí nghiệm đối với trầm tích già có bổ sung hữu cơ, mặc dù quá trình hòa tan sắt được thúc đẩy, nhưng nồng độ As gần như không thay đổi so với mẫu không bổ sung hữu cơ (*hình 3D*).

Hiện tượng này có thể được lý giải khi xem xét sự khác biệt cấu trúc khoáng học của hai dạng trầm tích. Trầm tích trẻ có chứa As liên kết trên các pha khoáng Fe dễ hòa tan, khoáng Fe hoạt động và khoáng sắt tinh thể. Trong đó, dạng Fe hoạt động và Fe tinh thể có thể bị rửa trôi trong môi trường khử. Quá trình rửa trôi các khoáng sắt này kéo theo sự hòa tan As liên kết trên khoáng đó. Ở trầm tích già, dạng As liên kết trên hai khoáng này không được tìm thấy, cộng thêm lượng As trên các khoáng Fe dễ hòa tan ít hơn nhiều so với trong trầm tích trẻ. Do đó, quá trình giải phóng As diễn ra yếu và chênh lệch không đáng kể giữa mẫu có và không bổ sung hữu cơ. Như vậy, vai trò của chất hữu cơ bổ sung là tạo ra môi trường có tính khử gia tăng sự hòa tan khoáng sắt, quá trình này chỉ kéo theo sự giải phóng As khi nó có mặt trên các khoáng sắt đó.

Một số nghiên cứu của các tác giả Quicksall A.N. (2008), Anawar H.M. (2002), Berg M. (2008) cũng chỉ ra rằng môi trường khử thuận lợi cho quá trình hòa tan Fe và As. Tại khu vực có nhiều hợp chất hữu cơ hoạt động, quá trình phân hủy hữu cơ bởi vi khuẩn diễn ra mạnh thì môi trường có tính khử cao, thúc đẩy sự hòa tan Fe kéo theo As bị rửa trôi [1, 4, 13]. Điều này chứng minh vai trò của hợp chất hữu cơ trong quá trình hình thành điều kiện khử thuận lợi thúc đẩy quá trình hòa tan Fe và As trong nước ngầm.

Kết quả nghiên cứu này cho thấy, trong thực tế nếu nước ngầm bị ô nhiễm hữu cơ thì môi trường có tính khử cao được hình thành và điều này có thể kích hoạt sự khử hòa tan Fe kéo theo As bị giải phóng. Nghiên cứu của một số tác giả Harvey C. (2008), Fendoff S. (2010) đã cảnh báo nguy cơ ô nhiễm As trong nước ngầm khi có sự xâm nhập hữu cơ từ các ao hồ, đầm lầy. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu này cũng bổ sung cho giả thuyết cho rằng sự vận chuyển hữu cơ bề mặt từ các khu vực khác tới nơi có trầm tích vốn chứa As sẽ kích hoạt quá trình giải phóng As tại khu vực đó [6, 8].

4. Kết luận

Các kết quả nghiên cứu trên đây cho thấy, cấu trúc khoáng của mỗi trầm tích có sự khác biệt, trầm tích trẻ có chứa gần 30% tổng Fe (5,2 g/kg) là dạng khoáng dễ hòa tan, Fe hoạt động và Fe tinh thể. Trong trầm tích già, dạng khoáng sắt dễ hòa tan chiếm tới 60% tổng Fe (13,6 g/kg), nhưng không có dạng Fe hoạt động và Fe tinh thể.

Sự phân bố As trên các khoáng sắt trong các trầm tích cũng khác nhau: Trong trầm tích trẻ dạng As trên pha Fe dễ hòa tan, pha các khoáng Fe hoạt động và trong pha Fe tinh thể lần lượt là 1,1mg/kg, 0,5mg/kg và 3,4mg/kg. Trong khi đó, trầm tích già có dạng As hấp phụ và trong các khoáng dễ hòa tan là 0,34mg/kg, dạng As trên pha Fe hoạt động và Fe tinh thể không được tìm thấy. Sự tồn tại của As trên những pha khoáng dễ tác động bởi môi trường khử chính là yếu tố gây nên sự giải phóng As trong tầng chứa nước. Điều này lý giải tại sao nước ngầm trong khu vực trầm tích trẻ có chứa nhiều As hơn so với khu vực trầm tích già, mặc dù nồng độ Fe ở cả hai khu vực là tương đương. Bên cạnh đó vai trò của hữu cơ bổ sung đối với hai dạng trầm tích khác nhau trong nghiên cứu này là như nhau, đều tạo môi trường khử thuận lợi khả năng kích hoạt sự hòa tan khoáng Fe mang As kéo theo As bị giải phóng.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài TN-2013 và Dự án hợp tác quốc tế VietAs - DANIDA. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU DẪN

- [1] Anawar H.M., Akai J., Khan M.G.M., Safiullah S., Tareq S.M., 2002: Arsenic poisoning in groundwater: Health risk and geochemical sources in Bangladesh. Environ. Int. 27, 597-604.
- [2] Appelo C.A.J., Postma D., 2007: Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema Publisher, Great Britain.

- [3] Berg M., Tran H.C., Nguyen T.C., Pham H.V., Schertenleib R., Giger W., 2001: Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human threat, *Environmental Science and Technology* 35, 2621-2626.
- [4] Berg M., Trang P.T.K., Stengel C., Buschmann J., Pham H.V., Nguyen N.D., Giger W., Stuben, D., 2008: Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction, *Chemical geology* 249, 91-112.
- [5] Eiche E., Neumann T., Berg M., Weinman B., van Geen A., Norra S., Berner Z., Pham T.K.T., Pham H.V., Stuben D., 2008: Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentrations in a village on the Red River delta, Vietnam, *Applied Geochemistry* 23, 3143-3154.
- [6] Fendoff S., Nico P.S., Kocar B.D., Masue Y., Tufano K.J., 2010: Arsenic chemistry in soils and sediments, LBNL Paper LBNL-3071E.
- [7] Guo H., Tang X., Yang S., Shen Z., 2008: "Effect of indigenous bacteria on geochemical behavior of arsenic in aquifer sediments from the Hetao Basin, Inner Mongolia: Evidence from sediment incubations, *Applied Geochemistry* 23, 3267-3277.
- [8] Harvey C.F., 2008: Environmental science: Poisoned water traced to source, *Nature* 454, 415-416.
- [9] Perdesen H.D., Postma D., Jakobsen R., 2006: Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4116-4129.
- [10] Postma D., Larsen F., Nguyen T.M.H., Mai T.D., Pham H.V., Pham Q.N., Jessen S., 2007: Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5054-5071.
- [11] Postma D., Jessen S., Nguyen T.M.H., Mai T.D., Koch C.B., Pham H.V., Pham Q.N., Larsen F., 2010: Mobilization of arsenic and iron from Red River floodplain sediments, Vietnam, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3367-3381.
- [12] Postma D., Larsen F., Nguyen T.T., Pham T.K.T., Jakobsen R., Pham Q.N., Tran V.L., Pham H.V., Murray A.S., 2012: Groundwater arsenic concentrations in Vietnam controlled by sediment age, *Nature geoscience* 1540.
- [13] Quicksall A.N., Bostick B.C., Sampson M.L., 2008: Linking organic matter deposition and iron mineral transformations to groundwater arsenic levels in the Mekong delta, Cambodia, *Applied chemistry* 23, 3088-3098.
- [14] Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- [15] Standard methods for the examination of water and wastewater (19th Edition), 1995: American Public Health Association (APHA).

SUMMARY

Study of factors affecting arsenic release from sediment into groundwater

The arsenic (As) enrichment in groundwater of the river delta has been being studied and predicted. Organic matter degradation generating the reduced environment was a popular hypothetical mechanism which is convenient for Fe-oxides reductive dissolution leading to the As release. However, the role of each factor in this process has not fully understood. In this study, the relationship between the mineralogy and the concentration of As in the groundwater are discussed. Two research sites are chosen: the young river bank sediment site with sedimentary age less than 600 years and the old mountainside sedimentary age more than 3500 years one. The results of analysis showed that As concentration in the young sediment is 7,5 mg/kg which is double of it in the old sediment (3,9 mg/kg). The amount of the potentially removable As in the young sediment (2 mg/kg) is higher than that in the old sediment (0,34 mg/kg). The As associated with easily reducible Fe(III) and crystalline Fe was found in the young sediment totalled 4 mg/kg but it was not detected in the old sediment. Combined with the As concentration in the groundwater of two areas, the results showed that the more As bound on mobile Fe (easily dissolvable Fe-oxides, easily reducible Fe(III) phases and crystalline Fe phases) the higher possibility of the As enrichment in groundwater. The study suggests that the existence of As on Fe phases could be flushed under reduced condition controls the As release from sediment into groundwater. Besides, the increasing of flushed Fe and As in the sediment incubated with river water added organic matter experiment was observed. This supports the hypothesis of organic matter role in As mobilization that is to generate the reduced condition enhancing the reductive dissolution of As bearing Fe-oxides which leads to the leaching of As.