

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



BÙI THỊ THANH LOAN

**NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM TÍCH LŨY MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG
VÀ CHẤT HỮU CƠ BỀN TRONG TRẦM TÍCH VEN BIỂN
THÀNH PHỐ MÓNG CÁI, TỈNH QUẢNG NINH**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ
QUẢN LÝ TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG**

Ngành: Quản lý tài nguyên và môi trường.

Mã số: 9850101

Hà Nội - 2025

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: TS. Đặng Hoài Nhơn – Viện Hàn lâm
Khoa học và Công nghệ Việt Nam
2. Người hướng dẫn 2: TS. Phạm Tiến Dũng – Trường Đại học
Hàng hải Việt Nam

Phản biện 1: PGS.TS. Đinh Xuân Thành – Trường ĐH Khoa học
Tự nhiên, ĐH Quốc gia Hà Nội.

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Hoàng – Viện Các Khoa học Trái
Đất, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phản biện 3: PGS.TS. Hoàng Văn Long – Tổng Hội Địa chất Việt
Nam

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp
Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm
Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 30, ngày 27 tháng
8 năm 2025.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. **B. T. T. Loan.**, N. H. Hoang., N. M. Luu., L. V. Nam., P. T. Dung., N. D. Ve., L. N. Sieu, D. H. Nhon., T. D. Thanh (2022). Some sedimentary environment characteristics in the Mong Cai Coastal area, Quang Ninh Province, Vietnam. VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences, 38(1), 57-70.
2. **Loan, B.T.T.**, Nhon, D.H., Ve, N.D., Luu, N.T.M., Sieu, L.N., Hue, N.T., Van Vuong, B., Nghi, D.T., Van Nam, L., Dung, P.T., Anh, V.T., Anh, H.L., Dung, N.T.K., Ha, N.M., Van Chien, N., Lan, N.T.H., 2023. Assessment of the distribution and ecological risks of heavy metals in coastal sediments in Vietnam's Mong Cai area. Environmental Monitoring and Assessment 195:164.
3. **Loan, B.T.T.**, Hue, N.T., Nam, H., Van Tu, V., Kha, P.T., Dung, P.T., Luu, N.T.M., Roccaro, P., La Rosa, D., Nhon, D.H., 2024. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Two Coastal Sediment Cores in the Mong Cai Area, Vietnam. Innovation in Urban and Regional Planning: Proceedings of INPUT 2023 - Volume 1 (Lecture Notes in Civil Engineering, 467), pp. 478-489

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết

Với dài ven biển kéo dài trên 3.260km, Việt Nam có các điều kiện rất thuận lợi cho phát triển kinh tế biển như vận tải hàng hóa, du lịch dịch vụ, khai thác nuôi trồng hải sản. Sau thời kỳ đổi mới, kinh tế xã hội nước ta đã có sự phát triển nhanh chóng, đặc biệt là ở vùng ven biển. Tuy nhiên, sự phát triển nhanh chóng đó trong những năm gần đây đã và đang gây ra những áp lực rất lớn môi trường biển. Thành phố Móng Cái, Quảng Ninh là vùng giáp biên giới giữa Việt Nam và Trung Quốc, được ưu tiên phát triển kinh tế của Việt Nam. Trầm tích và các hợp phần môi trường khác ven biển là đối tượng chịu tác động của phát triển kinh tế của cả Việt Nam và Trung Quốc, là vùng chịu ảnh hưởng của tác động môi trường xuyên biên giới từ các nguồn khác nhau trên lưu vực và từ hoàn lưu ven bờ theo hệ thống hải văn. Do vậy nếu có nguồn gây ô nhiễm sẽ dẫn đến sự tích lũy các chất ô nhiễm lên trầm tích, nước biển và gây hại đến các hệ sinh thái ở khu vực này ngày càng gia tăng, sẽ làm giảm đa dạng sinh học, giảm chất lượng môi trường.

Hoạt động công nghiệp ở thành phố Móng Cái khá sôi động ở vùng biên giới, bao gồm các hoạt động chế biến thủy sản, công nghiệp cơ khí - chế tạo, may mặc - dệt may đã tạo ra các chất ô nhiễm. Hoạt động nông nghiệp có quy mô khá lớn ở Móng Cái và cả phía lục địa rộng lớn phía Trung Quốc, trong quá trình canh tác sử dụng các nguồn phân bón hóa học và thuốc trừ sâu gốc photpho, gốc clo từ các cánh đồng lúa và cây nông nghiệp bị rửa trôi, đưa vào hệ thống mương và kênh dẫn nước, suối và sông rồi đổ vào sông Ka Long ra biển gây tích lũy lâu dài trong môi trường biển đặc biệt là các chất hữu cơ bền gốc clo. Các nghiên cứu đã chỉ ra các nguồn thải tác động đến môi trường có dân cư - du lịch, chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản và công nghiệp. Các nghiên cứu về kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt theo kết quả quan trắc nhiều năm cho thấy có sự gia tăng theo thời gian. Tuy nhiên, đến thời điểm hiện tại các thông tin về đặc điểm trầm tích và sự tích lũy các chất ô nhiễm trong trầm tích ở vùng ven biển Móng Cái, đặc biệt là sự tích lũy kim loại nặng và các chất hữu cơ bền còn khá ít về mật độ và thiếu hệ thống. Để trả lời các câu hỏi về sự tích lũy của kim loại nặng và các chất hữu cơ bền trong trầm tích ven biển Móng Cái, Quảng Ninh như thế nào? Nguồn gốc phát sinh ra các chất

gây ô nhiễm này là do đâu? Trong thời gian tới, những hoạt động của con người sẽ ảnh hưởng đến trầm tích ven biển Móng Cái Quảng Ninh như thế nào? nghiên cứu sinh đã chọn đề tài “***Nghiên cứu đặc điểm tích lũy một số kim loại nặng và chất hữu cơ bền trong trầm tích ven biển thành phố Móng Cái, tỉnh Quảng Ninh***” để làm luận án.

2. Mục tiêu của luận án

- Nghiên cứu được đặc điểm tích lũy một số kim loại nặng (Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Fe, V) và các chất ô nhiễm hữu cơ bền (PAHs, OCPs) trong trầm tích ven biển thành phố Móng Cái, Quảng Ninh.

- Xác định được nguồn gốc phát sinh và đánh giá các rủi ro môi trường của kim loại nặng và các chất ô nhiễm hữu cơ bền tới vùng ven biển thành phố Móng Cái, Quảng Ninh.

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

- (i) Nghiên cứu tổng quan về điều kiện kinh tế, xã hội ven biển thành phố Móng Cái, Quảng Ninh;

- (ii) Nghiên cứu đặc điểm phân bố cấp hạt, đồng vị phóng xạ, đồng vị bền trong trầm tích vùng ven biển thành phố Móng Cái, Quảng Ninh;

- (iii) Nghiên cứu đặc điểm phân bố và tích lũy chất ô nhiễm (kim loại nặng, PAHs, OCPs) trong trầm tích tầng mặt và trong cột trầm tích;

- (iv) Xác định nguồn gốc phát sinh, các rủi ro của kim loại nặng, PAHs và OCPs trong trầm tích tới môi trường ven biển thành phố Móng Cái.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

➤ Ý nghĩa khoa học

- Làm rõ thêm thực trạng tích lũy và khả năng ô nhiễm kim loại nặng, ô nhiễm chất hữu cơ bền trong trầm tích ven biển thành phố Móng Cái.

- Làm sáng tỏ mối quan hệ giữa các chất gây ô nhiễm với đặc điểm thành phần trầm tích. Làm sáng tỏ nguồn phát sinh các chất gây ô nhiễm.

➤ Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả nghiên cứu là căn cứ cảnh báo khả năng ô nhiễm xuyên biên giới, là cơ sở cho việc hoạch định các chính sách phát triển kinh tế xã hội bảo vệ môi trường và các hệ sinh thái khu vực ven biển thành phố Móng Cái, Quảng Ninh. Kết quả của nghiên cứu có thể được sử dụng làm cơ sở khoa học cho các hoạt động sử dụng bền vững tài nguyên thiên nhiên trong vùng nghiên cứu.

5. Điểm mới của luận án

- Đã xác định được đặc điểm phân bố, tích lũy của kim loại nặng và chất hữu cơ bền (PAHs, OCPs) trong trầm tích theo thời gian ở ven biển Móng Cái, Quảng Ninh.

- Đã phân tích và dự đoán nguồn gốc và rủi ro môi trường từ kim loại nặng và chất hữu cơ bền ở vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái.

6. Định hướng nghiên cứu

6.1. Định hướng nghiên cứu đặc điểm tích lũy KLN, PAHs và OCPs

- Kim loại nặng có xu hướng liên kết với trầm tích mịn và chất hữu cơ, trong khi PAHs chủ yếu hấp phụ vào pha hữu cơ. Kim loại nặng có sự tích lũy khác nhau theo không gian do ảnh hưởng của thành phần cấp hạt, dòng chảy sông và dòng hải lưu ven biển. Theo xu hướng tích lũy theo thời gian, hàm lượng kim loại nặng, OCPs và PAHs có thể tăng lên hoặc giảm đi trong giai đoạn phát triển công nghiệp, nông nghiệp và do các chính sách quản lý môi trường. Do đó để phân tích các đặc điểm tích lũy của trầm tích cần tiến hành phân tích thành phần cấp hạt, thành phần khoáng vật, tổng cacbon hữu cơ, pH, Eh; phân tích đồng vị bền $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, phân tích hoạt độ phóng xạ của ^{210}Pb và ^{226}Ra . Điều này nhằm hiểu điều kiện môi trường, định tuổi trầm tích và xác định nguồn ô nhiễm theo thời gian, hỗ trợ đánh giá rủi ro môi trường và đề xuất giải pháp quản lý.

- Đánh giá mức độ ô nhiễm dựa trên sự phân tích và xác định hàm lượng trong trầm tích của KLN, các hợp chất OCPs, các hợp chất PAHs. So sánh hàm lượng của kim loại nặng, OCPs, PAHs với tiêu chuẩn ISQGs và với các khu vực khác nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm.

6.2. Xác định nguồn gốc KLN, PAHs và OCPs

- Kim loại nặng thường có nguồn gốc chủ yếu từ tự nhiên và hoạt động nhân sinh như công nghiệp, nông nghiệp. OCPs có nguồn từ nông nghiệp, PAHs có nguồn từ hoạt động đốt cháy nhiên liệu. Để xác định nguồn gốc kim loại nặng, PAHs, OCPs trong trầm tích cần đánh giá tương quan giữa kim loại nặng, PAHs và OCPs với thành phần cấp hạt, với tổng cacbon hữu cơ; tương quan giữa kim loại nặng với các chất hữu cơ bền nhằm làm rõ mối liên kết giữa các chất ô nhiễm; Phân tích gom cụm kết hợp phân tích thành phần chính (PCA) để xác định nguồn gốc kim loại nặng và phát hiện xu hướng tích lũy; Xác định nguồn gốc của PAHs thông qua phân tích tỷ lệ PAHs nguồn

dầu mỏ (Petrogenic) và nguồn đốt cháy (Pyrogenic), chỉ số FLR/202 và ANT/178; FLU/(FLU+PY) và ANT/(ANT+PHE); Xác định nguồn gốc OCPs thông qua phân tích tỷ lệ DDT/(DDD+DDE) và DDD/DDE.

6.3. Xác định rủi ro môi trường của KLN, PAHs và OCPs

Một số kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ bền vượt ngưỡng độc hại sẽ gây nguy cơ suy thoái sinh thái cao. Trầm tích tại các cửa sông có nguy cơ rủi ro hơn các nơi khác trong khu vực. Để đánh giá rủi ro môi trường cần tính toán các chỉ số và hệ số như hệ số rủi ro môi trường RQ, chỉ số tích lũy kim loại Igeo, chỉ số giàu kim loại EF, chỉ số nhiễm bẩn CF, tiềm năng rủi ro sinh thái, mức độ nhiễm bẩn CD, hệ số rủi ro sinh thái RI để đánh giá mức độ tác động và gây rủi ro đối với môi trường biển ven bờ Móng Cái.

7. Bố cục của luận án

Luận án được cấu trúc thành 4 chương không kể mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo gồm:

Chương 1. Tổng quan tình hình và khu vực nghiên cứu.

Chương 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu.

Chương 3. Đặc điểm tích lũy kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ bền.

Chương 4. Nguồn gốc kim loại nặng, chất hữu cơ bền và rủi ro môi trường.

Chương 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH VÀ KHU VỰC NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về đặc điểm tích lũy, nguồn phát sinh và rủi ro môi trường của kim loại nặng, PAHs và OCPs

1.2. Tích lũy kim loại nặng, PAHs và OCPs trong môi trường biển trên thế giới và Việt Nam

1.2.1. Trên thế giới

Nguồn phát sinh của kim loại nặng từ trong đất liền ảnh hưởng đến ven bờ. Những nghiên cứu về OCPs và PAHs trên thế giới cũng đã chỉ ra rằng tác động của con người tăng lên theo thời gian dựa vào các nghiên cứu ở gần các cửa sông và vịnh Bắc Bộ phía Trung Quốc [19-22]. Để quản lý và đánh giá hoạt động nhân sinh, các quốc gia trên thế giới đã ban hành các chỉ tiêu và ngưỡng giới hạn cho phép của chất ô nhiễm trong môi trường. Canada và Mỹ là hai quốc gia đã đề xuất quy định tạm thời về tiêu chuẩn chất lượng môi trường trầm tích và sinh vật cả trong lục địa và biển [54].

1.2.2. Tại Việt Nam

Các nghiên cứu ở trong nước về hiện trạng và diễn biến ô nhiễm trong môi trường biển ở các khu vực khác nhau tại Việt Nam đều có những dấu hiệu cho thấy hàm lượng KLN, OCPs, PAHs vượt mức ISQG, có sự gia tăng theo thời gian và tích lũy cao trong trầm tích bề mặt và cột trầm tích. Ví dụ như ven biển Thanh Hóa, các tỉnh dọc theo sông Hồng, cửa sông Ba Lạt Ven biển Hải Phòng, Quảng Ninh, môi trường biển ở Trà Cổ, khu vực Cần Giờ, đầm phá ven biển miền Trung [60-85].

1.3. Điều kiện tự nhiên ven biển thành phố Móng Cái

1.3.1. Vị trí địa lý, địa hình địa mạo

➤ Vị trí địa lý

Thành phố Móng Cái với diện tích 51.953 ha, có ranh giới ở phía Bắc là đất liền thuộc thành phố Móng Cái, phía Nam tiếp giáp với Vịnh Bắc Bộ, phía Tây nằm trong Vịnh Hà Cối, phía Đông giáp với cửa sông Ka Long và giáp với đường biên giới giữa Việt Nam và Trung Quốc [86].

➤ Địa hình và địa mạo

Móng Cái có địa hình đồi núi trung du ven biển, nằm trong cánh cung Đông Triều - Móng Cái hình thành 3 vùng rõ rệt: vùng núi phía Bắc, vùng trung du ven biển và vùng hải đảo phía Nam [87].

1.3.2. Đặc điểm khí hậu

Khí hậu của Móng Cái tương đối ôn hoà mang tính chất nhiệt đới gió mùa, nóng ẩm và mưa nhiều; có 2 loại gió chính là gió Đông Bắc và gió Đông Nam; bão xuất hiện từ tháng 5 đến tháng 10 [87].

1.3.3. Chế độ thủy triều, đặc điểm sông ngòi

Ven biển Móng Cái có chế độ nhật triều không đều [89]. Thành phố Móng Cái có 3 sông chính: Sông Ka Long, Sông Tràng Vinh, Sông Pạt Cạp cùng các suối nhỏ độ dốc lớn dòng chảy ngắn.

1.3.4. Các nguồn tài nguyên tự nhiên

1.3.1.1. Tài nguyên đất

Vùng đất ven biển của thành phố Móng Cái có tổng diện tích điều tra là 51.953 nghìn ha với 11,8% đất sản xuất nông nghiệp, 55,3% đất lâm nghiệp, 6,3% đất chuyên dùng và 1,3% đất ở [80]; bao gồm 6 nhóm đất chính gồm: Đất cát (C), Đất mặn (M), Đất phèn (S), Đất phù sa (P), Đất có tầng sét loang lổ (L), Đất xám (X)[87].

1.3.4.2. Tài nguyên nước

Tổng lượng nước của thành phố Móng Cái là 965,05 triệu m³; lượng nước có thể khai thác sử dụng chỉ vào khoảng 841,82 triệu m³; lượng nước có thể phân bổ là 748,24 triệu [91].

1.3.4.3. Tài nguyên rừng

Móng Cái có nguồn tài nguyên rừng với thảm thực vật khá phong phú [91]. Trên địa bàn thành phố có hàng nghìn ha rừng ngập mặn đã giao cho các chủ rừng quản lý, bảo vệ.

1.3.4.4. Tài nguyên biển

Với bờ biển dài 50 km, có vùng biển rộng, diện tích bãi triều lớn. Diện tích nuôi trồng thủy sản 2.172,3 ha. Sản lượng thủy sản 16,3 nghìn tấn [91].

1.3.4.5. Tài nguyên khoáng sản

Thành phố Móng Cái có các loại khoáng sản chủ yếu là khoáng sản vật liệu xây dựng nằm rải rác trên địa bàn thành phố cụ thể gồm Cát thủy tinh, Titan (ilmenit) sa khoáng, Sét gạch ngói, Đá granit ốp lát, Đá xây dựng, Cát, sỏi xây dựng [84].

1.4. Đặc điểm kinh tế xã hội ven biển thành phố Móng Cái

1.4.1. Dân số và xã hội

Dân số thành phố Móng Cái năm 2020 là 109,4 nghìn người bao gồm 5 dân tộc: Kinh, Dao, Tày, Hoa, Sán Dìu. Móng Cái gồm 17 đơn vị hành chính cấp xã (8 phường và 9 xã) [89].

1.4.2. Tình hình kinh tế

Móng Cái có cửa khẩu quốc tế Bắc Luân và một số cửa khẩu tiểu ngạch. Hoạt động công nghiệp ở thành phố Móng Cái khá sôi động (bao gồm các doanh nghiệp Việt Nam và doanh nghiệp Trung Quốc), nổi bật là của khu công nghiệp Hải Yên với các lĩnh vực sản xuất gây ô nhiễm gồm sản xuất hàng tiêu dùng, dệt may, lắp đặt, cơ khí chính xác, vật liệu xây dựng... Hoạt động nông nghiệp có quy mô khá lớn ở Móng Cái và cả phía lục địa rộng lớn phía Trung Quốc. Trong những năm qua, sản xuất ngư nghiệp là ngành kinh tế mũi nhọn trong chiến lược phát triển kinh tế, xã hội của thành phố và phát triển theo chiều sâu, cung cấp sản phẩm cho nhu cầu nội địa và xuất khẩu.

1.5. Các nguồn tác động đến môi trường ven biển thành phố Móng Cái

Các nguồn tác động đến trầm tích biển ven biển thành phố Móng Cái bao gồm từ khách du lịch, hoạt động dân cư, hoạt động của khu công nghiệp, nông

ng nghiệp, nuôi trồng thủy sản sẽ tạo áp lực chất thải đến môi trường càng lớn.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

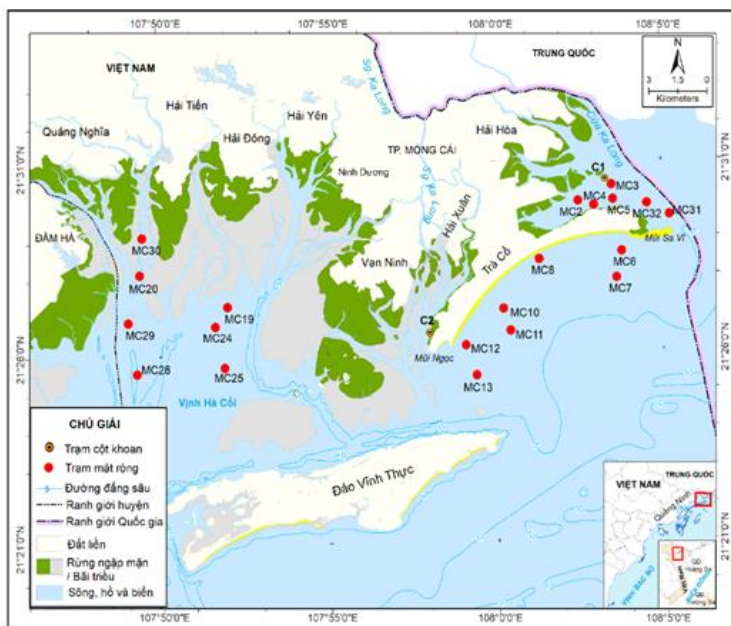
Đối tượng nghiên cứu là 12 kim loại nặng; 07 hợp chất PAHs; 10 hợp chất OCPs trong trầm tích tầng mặt và các cột trầm tích ở vùng ven biển thành phố Móng Cái.

Các đối tượng nghiên cứu mở rộng gồm thành phần cấp hạt, tổng carbon hữu cơ (TOC), thành phần khoáng vật (thạch anh, illit, kaolinit, fenspat, clorit, gotit, gipxit), các đồng vị phóng xạ (^{226}Ra , ^{210}Pb) và đồng vị bền ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$).

2.2. Phạm vi nghiên cứu

Phạm vi không gian là khu vực ven biển thành phố Móng Cái từ bờ biển trải dài đến vùng biển có độ sâu 10m.

Các vị trí lấy mẫu trầm tích tại khu vực ven biển Móng Cái được lấy vào tháng 3/2020 bao gồm 22 vị trí để lấy mẫu trầm tích ở các xã và phường ven biển, trong đó lấy 20 mẫu trầm tích tầng mặt và 2 trong cột khoan (Hình 2.1). Vị trí của các trạm khảo sát được xác định vị bằng GPS-Map 78S (Garmin) (Hình 2.1).



Hình 2.1. Vị trí thu mẫu

Các vị trí lấy mẫu tầng mặt đảm bảo phủ diện tích ven biển của thành phố Móng Cái. Hai cột khoan được phân bố ở hai vị trí đại diện: 01 cột khoan phân bố ở rìa rừng ngập mặn gần biên giới, 01 cột khoan được bố trí trong vịnh Hà Cối. Thu mẫu phân tích thành phần cấp hạt, pH, Eh, thành phần khoáng vật, hàm lượng kim loại nặng, đồng vị phóng xạ, tổng cacbon hữu cơ, đồng vị bền, hàm lượng PAHs và OCPs. Mẫu trầm tích tầng mặt thu 20 vị trí, thu tổng số 104 mẫu của 6 thông số. Cột khoan C1 thu 121 mẫu của 6 thông số. Cột khoan C2 thu 99 mẫu của 6 thông số.

2.3. Cách tiếp cận

Luận án có 5 tiếp cận được sử dụng bao gồm tiếp cận kế thừa, tiếp cận hệ thống, tiếp cận liên ngành, tiếp cận mô hình, tiếp cận trực tiếp.

2.4. Các phương pháp thực hiện ngoài thực địa

2.4.1. Xử lý sơ bộ mẫu và dụng cụ đựng mẫu

Mẫu được đựng trong các ống nhựa PP có nắp dung tích khoảng 50 ml (Kartell) được xử lý phù hợp trước khi sử dụng đựng mẫu để xác định các thông số vô cơ (thành phần cấp hạt, khoáng vật, đồng vị phóng xạ, kim loại nặng) và các thông số hữu cơ (TOC, đồng vị bền ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$), OCPs và PAHs).

2.4.2. Các phương pháp thực hiện tại hiện trường

2.4.2.1. Lấy mẫu trầm tích tại các điểm lấy mẫu

Trầm tích tầng mặt được lấy bằng cuốc Petersen. Mẫu cột khoan được lấy bằng khoan tay piston, ống bằng làm bằng Plexiglass. Trầm tích tầng mặt lấy 0-5cm. Mẫu cột khoan được cắt thành từng lớp dày thích hợp đến cuối cột trầm tích. Tất cả các mẫu tầng mặt và mẫu cột khoan được bảo quản ở 4°C trong thùng đá cho đến khi về phòng thí nghiệm [99].

2.4.2.2. Đo pH, Eh

Thông số đo nhanh pH và Eh trầm tích được đo trực tiếp ngay tại hiện trường bằng máy đo pH 110 Oakton để xác định điều kiện môi trường, từ đó đánh giá hành vi của các chất ô nhiễm trong môi trường.

2.4.3. Các phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm

Tại phòng thí nghiệm mẫu được phân tích thành phần cấp hạt, TOC, đồng vị phóng xạ, đồng vị bền, xác định hàm lượng kim loại nặng, OCPs và PAHs.

➤ Phân tích thành phần cấp hạt trầm tích

Thành phần cấp hạt được phân tích bằng phương pháp pipet [99] và rải tại phòng thí nghiệm Viện Tài nguyên và Môi trường biển.

➤ *Phương pháp phân tích thành phần khoáng vật*

Phân tích thành phần khoáng vật tiến hành trên máy nhiễu xạ tia X (D8 Advance) sử dụng bức xạ $\text{Cu}(\text{K}\alpha_{1,2})$. Các thông số cài đặt bao gồm hiệu điện thế 35kV, dòng điện 35mA bước nhảy $0,015^\circ 2\Theta$, thời gian ngưng 3 giây và phạm vi quét $5 \div 60^\circ 2\Theta$ [103].

➤ *Phân tích tổng cacbon hữu cơ*

Tổng cacbon hữu cơ (TOC) được phân tích tại Phòng thí nghiệm của Viện Tài nguyên và Môi trường biển. Hàm lượng TOC trong trầm tích được xác định bằng phương pháp chuẩn độ dư kali dicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [104].

➤ *Phân tích đồng vị bền*

Đồng vị $\delta^{13}\text{C}$ và $\delta^{15}\text{N}$ trong trầm tích được phân tích trên máy quang phổ khối tỷ lệ đồng vị EA-IRMS (Anh), hệ thống PDZ Europa 20-20 của Sercon, Cheshire (Anh). Phân tích này được thực hiện tại Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân tại Hà Nội.

➤ *Phân tích đồng vị phóng xạ*

Đồng vị phóng xạ ^{210}Pb và ^{226}Ra trong mẫu trầm tích được phân tích bằng phương pháp gamma và alpha [103] tại Phòng thí nghiệm của Viện Nghiên cứu Hạt nhân tại Đà Lạt.

➤ *Mô hình tính tuổi trầm tích:* Tính tuổi bằng mô hình CRS [106 -108]

➤ *Phân tích thành phần kim loại nặng*

Trầm tích sau khi được xử lý sơ bộ, được phá mẫu tại Viện Tài nguyên và Môi trường biển. Sau đó phân tích kim loại nặng bằng ICP-MS [109] tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội.

➤ *Phân tích các chất hữu cơ bền*

PAHs và OCPs được phân tích bằng thiết bị Agilent 5977 GC/MS [112] sử dụng cột sắc ký cột Agilent HP-5MS UI (30 m x 0,25 mm; 0,25 μm), phân tích này tại Viện Khoa học công nghệ năng lượng và Môi trường.

2.5. Các tiêu chuẩn chất lượng, chỉ số đánh giá rủi ro môi trường

2.5.1. Ngưỡng tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Canada

Chất lượng trầm tích được đánh giá theo Hướng dẫn chất lượng trầm tích biển tạm thời của Canada với các ngưỡng ISQG (sinh vật không chịu tác động), ngưỡng PEL (sinh vật bị ảnh hưởng) [54].

2.5.2. Các chỉ số đánh giá ô nhiễm

Các chỉ số để đánh giá ô nhiễm kim loại gồm có tích lũy kim loại nặng (Igeo)

[113], hệ số giàu kim loại nặng (EF) [55], hệ số nhiễm bẩn của từng kim loại (CF), mức độ nhiễm bẩn (CD) [56], tiềm năng rủi ro sinh thái (ER), rủi ro sinh thái (RI) [56], hệ số rủi ro (RQ) [114] cho cả kim loại và các hợp chất hữu cơ bền.

2.6. Các chỉ thị, dấu hiệu nhận biết nguồn gốc

2.6.1. Nhận biết nguồn gốc chất hữu cơ

Nhận biết nguồn gốc hữu cơ thông qua 2 thông số là $\delta^{13}\text{C}$ [116] và $\delta^{15}\text{N}$ [117].

2.6.2. Nhận biết nguồn gốc kim loại nặng

Nhận biết nguồn gốc kim loại nặng thông qua Phân tích mối tương quan, thành phần chính và gom cụm.

2.6.3. Nhận biết nguồn gốc của PAHs

Dựa vào 2 cặp tỷ số: FLU/(FLU+PY) [118] và ANT/(ANT+PHE) [118]; FLR/202 và ANT/178 [119].

2.6.4. Nhận biết nguồn gốc của OCPs

Dựa vào tỷ số DDT/(DDD+DDE), DDD/ DDE [120].

2.7. Phân tích dữ liệu, xử lý thống kê, vẽ đồ thị và sơ đồ

- Các thông số trầm tích được đưa vào tính toán gồm: thành phần cấp hạt, các khoáng vật, các kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ bền, TOC.

- Phân tích xử lý dữ liệu gồm có phân tích tương quan, giá trị lớn nhất, giá trị nhỏ nhất, giá trị trung bình, phân tích gom cụm, phân tích thành phần chính. Các phân tích này được thực hiện trên phần mềm Origin Pro 2021.

- Đồ thị và sơ đồ sử dụng phần mềm Sigmaplot, ArcGIS.

Chương 3. ĐẶC ĐIỂM TÍCH LŨY KIM LOẠI NẶNG VÀ CHẤT HỮU CƠ BỀN TRONG TRẦM TÍCH

3.1. Phân bố thành phần cấp hạt, pH, Eh và khoáng vật trầm tích

3.1.1. Phân bố thành phần cấp hạt

Ven biển Móng Cái phân bố 6 loại trầm tích là cát thô, cát trung, cát mịn và cát rất mịn, bột rất thô và bột thô. Trầm tích tầng mặt phổ biến là cát mịn, tiếp theo là cát rất mịn, sau đó là cát thô và cát trung. Ở cột C1, cát rất mịn chiếm ưu thế, ở cột C2 bột rất thô và bột thô phổ biến.

3.1.2. pH và Eh trầm tích

Giá trị pH trầm tích dao động từ $6,70 \div 7,67$ và trung bình 6,95. Thế năng ôxi hóa khử (Eh) trầm tích dao động từ -105,30 đến -52,20 mV, trung bình -68,11mV.

3.1.3. TOC trong trầm tích

Hàm lượng TOC cao nhất ở cột C2, tiếp theo ở tầng mặt và thấp nhất ở cột C1. Ở tầng mặt, TOC dao động $0,12 \div 1,21\%$. Ở cột C1, hàm lượng TOC dao động từ $0,09 \div 0,71\%$. Ở cột C2, hàm lượng TOC dao động từ 0,63 đến 2,86%.

3.1.4. Thành phần khoáng vật trong trầm tích

Thành phần khoáng vật trong trầm tích hàm lượng từ cao đến thấp gồm thạch anh, illit, kaolinit, fenspat, clorit, gotit, gipxit lần lượt tương ứng là 78,1 %, 5,6%, 4,0%, 3,6%, 2,7%, 1,5%, 1,3%.

3.2. Hoạt độ phóng xạ, tuổi trầm tích và tốc độ lắng đọng trầm tích

Trong cột C1, hoạt độ phóng xạ của ^{210}Pb tổng dao động từ $38,45 \div 79,97$ Bq/kg. Hoạt độ của ^{226}Ra dao động từ $23,15 \div 44,70$ Bq/kg. Tuổi trầm tích cột C1 tính đến $0 \div 50\text{cm}$, tuổi trầm tích từ 1877 đến 2019 (142 năm), tốc độ lắng đọng trầm tích dao động từ $0,08 \div 1,62$ cm.

Trong cột C2, hoạt độ phóng xạ ^{210}Pb tổng dao động từ $25,22 \div 46,75$ Bq/kg. Hoạt độ của ^{226}Ra dao động $29,05 \div 58,54$ Bq/kg. Tuổi trầm tích cột C2 chỉ tính được từ khoảng độ sâu 0-14cm, tuổi quan sát được từ $0 \div 14$ cm là 75 năm, tốc độ lắng đọng trầm tích dao động từ $0,07 \div 0,51$ cm/năm.

3.3. Đặc điểm phân bố và tích lũy kim loại nặng

3.3.1. Kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt

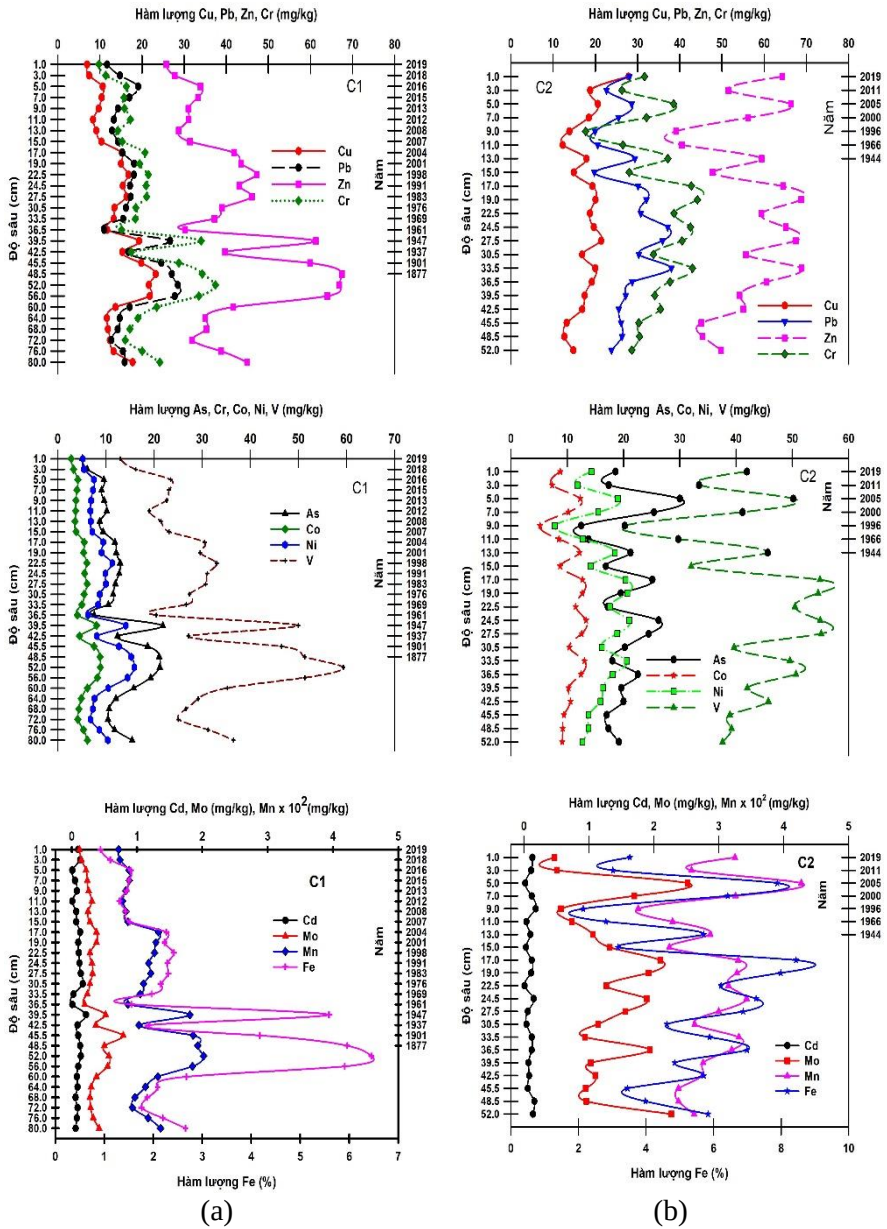
Các kim loại nặng gồm Fe, Mn, Zn, V, Cr, Pb, Cu, As, Co, Ni, Mo và Cd được phân tích và đánh giá trong bảng 3.4. Nhìn chung trầm tích tầng mặt có hàm lượng Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As thấp hơn ngưỡng ISQG, các kim loại nặng khác không có tiêu chuẩn.

3.3.2. Kim loại nặng trong cột trầm tích

Ở cột C1 và cột C2, chỉ As có hàm lượng trung bình cao hơn ISQG, và giá trị cao của Cu vượt ngưỡng ISQG, còn lại các kim loại nặng khác có hàm lượng thấp hơn ISQG hoặc không có ngưỡng tiêu chuẩn. Ở cột C2, hàm lượng Pb cao hơn ISQG ở một số lớp trước năm 1944; (Bảng 3.4; hình 3.16).

3.3.3. So sánh hàm lượng kim loại nặng với các khu vực khác

So sánh khu vực ven biển Móng Cái với các vùng lân cận như Vịnh Tiên Yên [122], Cửa Ông [67], cửa sông Hồng [123], ven biển Thanh Hóa [60], cửa sông Cái [124]...thì hàm lượng hầu hết các KLN trong trầm tích tầng mặt và cột C1, C2 đều khá thấp. So với các khu vực gần Trung Quốc hàm lượng KLN ở bờ biển Móng Cái thấp hơn ở cả trầm tích tầng mặt và cột trầm tích.



Hình 3.16. Sự phân bố kim loại nặng trong 2 cột trầm tích

(a) – Cột C1

(b) – Cột C2

Bảng 3.4. Hàm lượng kim loại nặng trong trầm tích tầng mặt và cột trầm tích vùng biển ven bờ Móng Cái
(% - Fe; mg/kg – Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr, Co, Ni, Mn, Mo, V; n= số mẫu)

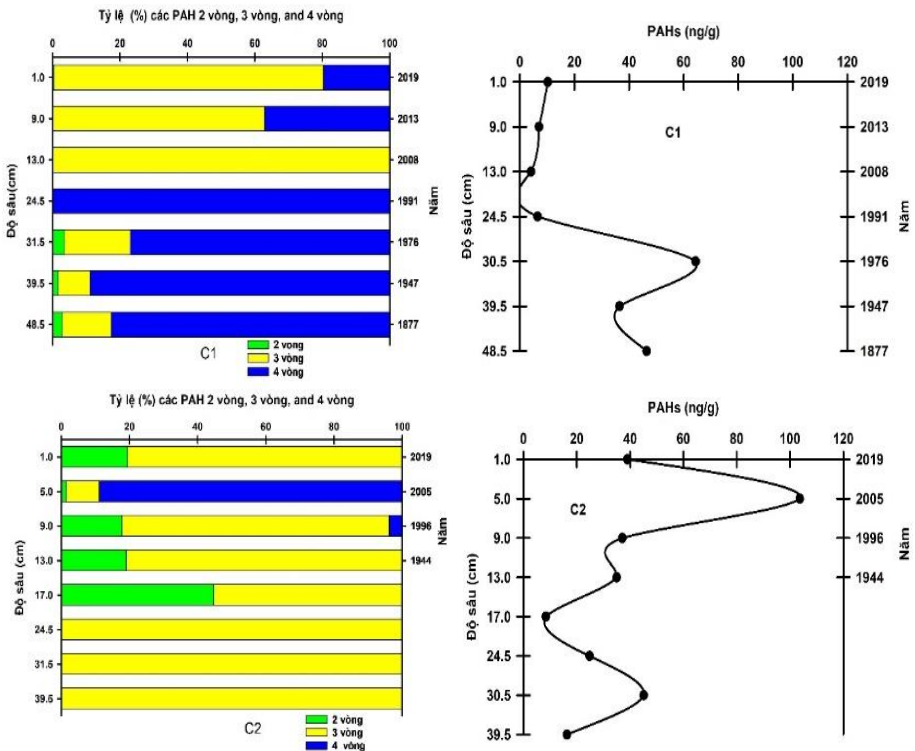
Vị trí	Giá trị	Fe	Mn	Zn	V	Cr	Pb	Cu	As	Ni	Co	Mo	Cd
Tầng mặt (n = 20)	Nhỏ nhất	0,34	34,67	12,81	5,16	3,63	4,48	2,11	2,54	1,76	1,38	0,02	0,01
	Lớn nhất	1,26	213,76	30,06	17,57	12,18	16,02	8,21	8,90	6,09	3,74	0,24	0,12
	ĐLC	0,28	56,30	5,56	3,16	2,30	2,95	1,85	1,35	1,18	0,79	0,05	0,03
C1 (n = 28)	Nhỏ nhất	0,92	71,62	25,75	12,97	9,77	11,01	6,96	5,09	5,19	2,76	0,12	0,01
	Lớn nhất	6,45	202,36	67,48	59,34	37,40	28,51	23,24	21,82	15,91	8,86	0,79	0,22
	ĐLC	1,56	38,65	12,18	11,43	7,04	4,94	4,40	4,43	2,95	1,68	0,14	0,05
C2 (n = 21)	Nhỏ nhất	2,14	175,79	39,10	20,22	17,71	19,76	12,26	12,47	7,80	5,18	0,47	0,01
	Lớn nhất	8,44	426,83	68,87	55,12	44,19	38,01	27,87	29,99	21,03	13,35	2,52	0,18
	ĐLC	1,88	54,75	9,27	9,41	6,79	5,18	3,57	4,27	3,46	2,16	0,60	0,05
ISQG		-	-	124	-	52,30	18,70	30,20	7,20	-	-	-	0,70
PEL		-	-	271	-	160	108	112	41,6	-	-	-	4,2
Hệ số RQ tầng mặt		-	-	0,15	-	0,14	0,41	0,15	0,58	-	-	-	0,05
Hệ số RQ cột C1		-	-	0,33	-	0,39	0,93	0,46	1,73	-	-	-	0,13
Hệ số RQ cột C2		-	-	0,46	-	0,66	1,49	0,59	2,79	-	-	-	0,13
Giá trị nền [115]		3,92	774,60	67,00	97	92,00	28,00	17,00	4,80	47	17,30	1,10	0,09

3.4. Đặc điểm phân bố và tích lũy của PAHs trong trầm tích

3.4.1. Đặc điểm phân bố và tích lũy

Hàm lượng PAHs trong cột trầm tích không có hợp chất nào hiện diện đầy đủ trong tất cả các lớp, ngoại trừ acenaphthalene là hợp chất có nhiều nhất ở C1 và C2.

Các hợp chất PAHs phân loại theo cấu trúc vòng, 2 vòng gồm NAP; 3 vòng là ACE, FLU và PHE; 4 Vòng là ANT, FLR và PY. Ở C1, ở độ sâu 0 ÷ 14 cm từ năm 2008 đến năm 2019 chủ yếu có 3 vòng; ở độ sâu 23-50cm từ năm 1877 đến năm 1991 chủ yếu có 4 vòng. Ở C2, 3 vòng chiếm ưu thế ở hầu hết các lớp, 4 vòng chiếm ưu thế ở mức 4 ÷ 6 cm, 2 vòng chiếm ưu thế ở 0 ÷ 18 cm. Nhìn chung, các hợp chất PAHs ở cả cột trầm tích C1 và C2 chủ yếu có dạng 3 ÷ 4 vòng.



Hình 3.17. Sự phân bố PAHs trong cột trầm tích

3.4.2. So sánh hàm lượng PAHs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác

Hàm lượng PAHs ở ven biển Móng Cái thấp hơn các vùng khác như ở ven biển Đồng Rui, các đầm phá ven biển miền Trung Việt Nam, khu vực phía bắc Vịnh Bắc Bộ trong vùng nước Trung Quốc, bờ biển Malaysia, các vịnh Jakarta (Indonesia) và Tokyo (Nhật Bản), bờ biển Thái Lan, bờ biển Ulsan, Mokpo của Hàn Quốc, các khu vực Bhavnagar, Sundarban, Hugli ven biển Ấn Độ. Chỉ có khu vực Terengganu cách xa bờ từ 5 đến 50 km và trên đảo Unguja, Tanzania, có hàm lượng PAHs thấp hơn Móng Cái.

Bảng 3.7. Hàm lượng các PAHs trong cột trầm tích (ng/g)

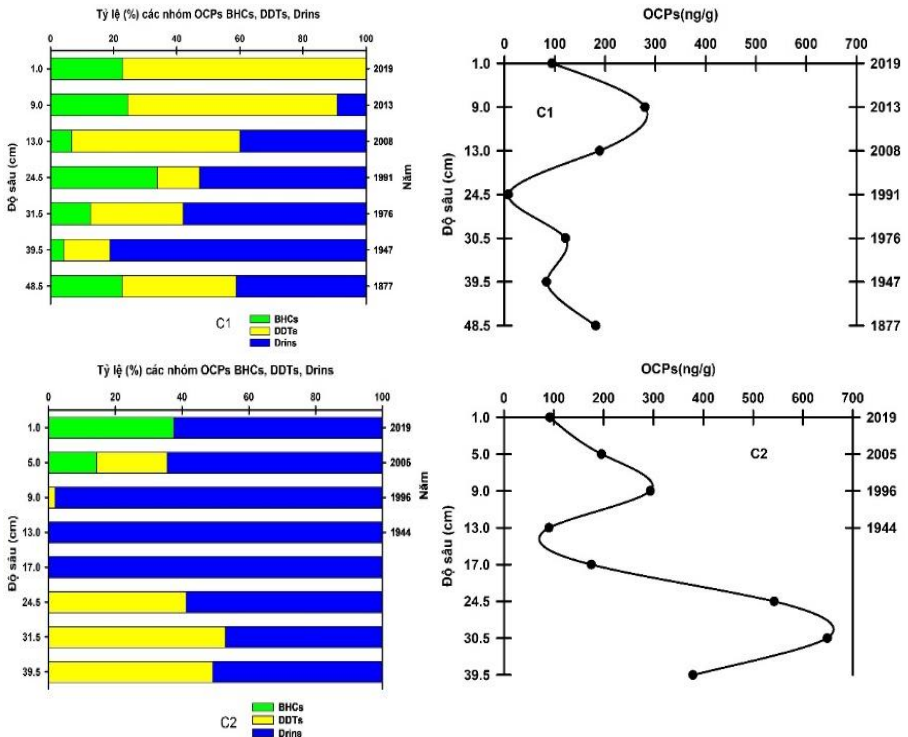
TT	Cột trầm tích	Độ sâu (cm)	Năm	NAP	ACE	FLU	PHE	ANT	FLR	PY	Σ PAHs
1	C1	0÷2	2019	0,04	4,73	2,48	1,00	1,3	0,71	KPH	10,2
2		8÷10	2013	KPH	4,40	KPH	KPH	2,6	KPH	KPH	7,0
3		12÷14	2008	KPH	4,11	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	4,1
4		23÷26	1991	KPH	KPH	KPH	KPH	2,3	2,61	1,55	6,5
5		29÷32	1976	2,21	9,17	3,43	KPH	32,6	9,70	7,25	64,4
6		38÷41	1947	0,61	3,45	KPH	KPH	15,0	10,26	7,18	36,5
7		47÷50	1877	1,32	4,43	2,33	KPH	26,8	5,88	5,67	46,4
8	C2	0÷2	2019	7,59	31,45	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	39,0
9		4÷6	2005	1,50	6,89	3,17	KPH	59,8	21,31	11,09	103,7
10		8÷10	1996	6,60	28,55	KPH	0,60	1,4	KPH	KPH	37,1
11		12÷14	1944	6,68	28,32	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	35,0
12		16÷18	-	3,78	4,67	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	8,4
13		23÷26	-	KPH	24,77	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	24,8
14		29÷32	-	KPH	45,14	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	45,1
15		38÷41	-	KPH	16,26	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	16,3
ISQGs				34,6	6,71	21,2	86,7	46,9	113	153	
Chỉ số RQ cột C1				0,02	0,64	0,06	0,00	0,25	0,04	0,02	
Chỉ số RQ cột C2				0,09	3,47	0,02	0,00	0,16	0,02	0,01	

NAP-Naphthalene; ACE-Acenaphthalene; FLU-Fluorene; PHE-Phenanthrene; ANT-Anthracene; FLR-Fluoranthrene; PY-Pyrene; KPH–không phát hiện

3.5. Đặc điểm phân bố và tích lũy OCPs trong trầm tích

3.5.1. Đặc điểm phân bố và tích lũy

Các hợp chất OCPs xuất hiện với hàm lượng cao cả trong lớp bề mặt và lớp sâu. Có 2 xu hướng, xu hướng tăng từ năm 1991 được quan sát khá rõ ở C1 và xu hướng giảm từ năm 1996 đến năm 2019 được quan sát thấy ở C2 (Bảng 3.8). Ở C1, tổng hàm lượng OCP tăng từ năm 1991 đến năm 2013 và giảm dần vào năm 2019, từ năm 1991 đến năm 1877, xu hướng tập trung tăng dần. Ở C2, tổng hàm lượng OCPs giảm dần theo độ sâu và theo thời gian. So với hướng dẫn tạm thời tiêu chuẩn chất lượng trầm tích của Canada, các hợp chất OCPs đều vượt mức ISQG.



Hình 3.18. Phân bố các nhóm và tổng OCPs trong cột trầm tích

3.5.2. So sánh hàm lượng OCPs giữa vùng biển ven bờ Móng Cái với các khu vực khác

Hàm lượng OCPs ở Móng Cái cao hơn các khu vực khác trong nước [82,

83, 131] và bờ biển Trung Quốc. Các khu vực gần bờ, gần khu vực Móng Cái như cửa Nanliu [33], vịnh Saniang [47] gần khu vực nông nghiệp nên hàm lượng khá cao, còn các khu vực khác gần khu công nghiệp hoặc xa bờ biển như Biển Đông Trung Quốc, Hoàng Hải, Biển Bột Hải, ngoài khơi của Vịnh Bắc Bộ có hàm lượng thấp hơn.

3.6. Tương quan giữa các thông số của trầm tích

3.6.1. Tương quan giữa cấp hạt, khoáng vật và kim loại nặng

- *Trầm tích tầng mặt*

Trầm tích tầng mặt có tương quan thuận giữa KLN với bột, sét ngoại trừ As, Cd, Mn; và tương quan nghịch giữa sỏi, cát với KLN. Tương quan thuận giữa các khoáng vật (Kaolinit, Clorit, Illit) với các KLN phản ánh bản chất hấp phụ của các khoáng vật và chỉ ra chúng có nguồn tự nhiên từ lục địa mang ra. Tương quan thuận giữa TOC với các KLN phản ánh nguồn vật chất hữu cơ có khả năng hấp phụ các KLN. Một số tương quan không có nghĩa như Cd, As với cấp hạt và khoáng vật phản ánh chúng nhận từ nguồn cung cấp khác (phân bón và các hóa chất nông nghiệp khác).

- *Trầm tích cột C1*

Trong C1, tương quan nghịch giữa cát với KLN phản ánh hàm lượng cát chỉ phối đến sự tích lũy hầu hết KLN. Tương quan thuận giữa các KLN với nhau và với các cấp hạt mịn (bột và sét) thể hiện nguồn cung cấp từ tự nhiên, riêng Cd không có tương quan với cấp hạt (cát, bột và sét) phản ánh nguồn cung cấp khác độc lập với nguồn tự nhiên. TOC không có mối liên hệ với các KLN và cấp hạt cho thấy chúng là nguồn cung cấp tại chỗ hoặc gần đó.

- *Trầm tích cột C2*

Ở cột C2, mối tương quan nghịch thể hiện giữa cát với KLN và mối tương quan thuận giữa các KLN và giữa KLN với bột, sét. Các cấp hạt cát, bột, sét có chỉ phối tới tích lũy KLN thể hiện qua tương quan nghịch và tương quan thuận. TOC chỉ phối đến sự tích lũy của các kim loại Pb, Cr, Co, Ni và V. Trong khi chỉ Cd không có tương quan với các KLN khác phản ánh nguồn cung cấp khác thì các KLN còn lại có tương quan thuận với nhau thể hiện có cùng nguồn gốc. TOC và cấp hạt bột và sét chỉ phối đến tích lũy của một số KLN Pb, Cr, Co và V.

Bảng 3.8. Hàm lượng các hợp chất OCPs trong cột trầm tích

TT	Cột	Độ sâu (cm)	Năm	BHCs (ng/g)			DDTs (ng/g)					Drin (ng/g)		Tổng OCPs (ng/g)
				b- BHC	d- BHC	Lindane (g-BHC)	o,p' DDD	p,p' DDT	o,p'D DT	p,p' DDE	o,p' DDE	Aldrin	Dieldrin	
1	C1	0-2	2019	7,4	KPH	14,2	11,5	56,9	4,0	KPH	KPH	KPH	KPH	94,0
2		8-10	2013	8,4	44,3	15,7	184,8	KPH	KPH	KPH	KPH	6,9	18,8	279,0
3		12-14	2008	12,7	KPH	KPH	100,7	KPH	KPH	KPH	KPH	33,4	42,1	188,9
4		23-26	1991	2,5	KPH	KPH	1,0	KPH	KPH	KPH	KPH	1,4	2,5	7,4
5		29-32	1976	15,5	KPH	KPH	35,5	KPH	KPH	KPH	KPH	21,8	48,5	121,3
6		38-41	1947	3,5	KPH	KPH	12,2	KPH	KPH	KPH	KPH	23,1	44,6	83,4
7		47-50	1877	41,2	KPH	KPH	64,9	KPH	KPH	0,5	KPH	27,2	47,4	181,2
8	C2	0-2	2019	KPH	KPH	34,5	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	19,8	37,7	92,0
9		4-6	2005	28,1	KPH	KPH	41,4	KPH	KPH	KPH	KPH	40,8	85,4	195,7
10		8-10	1996	KPH	KPH	KPH	5,5	KPH	KPH	KPH	KPH	139,6	148,6	293,6
11		12-14	1944	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	43,5	46,8	90,3
12		16-18	-	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	93,1	82,2	175,3
13		23-26	-	KPH	KPH	KPH	64,5	42,3	KPH	18,3	98,6	95,6	223,0	542,4
14		29-32	-	KPH	KPH	KPH	38,5	258,2	KPH	13,5	33,9	100,1	204,7	648,8
15		38-41	-	KPH	KPH	KPH	20,7	102,1	KPH	KPH	63,8	48,0	144,6	379,2
ISQGs				-	-	0,32	1,2	1,19	1,19	2,07	2,07	-	0,71	-
Chỉ số RQ cột C1				-	-	13,35	48,88	6,83	0,48	0,03	KPH	-	41,03	-
Chỉ số RQ cột C2				-	-	13,48	17,77	42,29	-	1,92	11,85	-	171,30	-

3.6.2. Tương quan giữa các cấp hạt với PAHs và OCPs

Ở C1, cấp hạt cát, bột và sét có mối tương quan yếu với OCPs và PAHs thông qua hệ số tương quan thấp và không đáng kể với hầu hết các chất. Tuy nhiên chỉ có cát, bột và sét có hệ số tương quan cao và trung bình phản ánh điều kiện động lực môi trường, mối tương quan có ý nghĩa duy nhất là giữa sét với p,p'DDE ở C1.

Ở C2, có mối tương quan nghịch giữa cát với bột và sét. Có mối tương quan thuận giữa bột với sét, giữa cát với PHE. Bột với PHE đã được chứng minh là có mối tương quan nghịch. TOC thể hiện mối tương quan nghịch với NAP trong khi thể hiện mối tương quan thuận với dieldrin, o,p'DDE, p,p' DDT. Giữa các hợp chất PAHs, có mối tương quan thuận giữa FLU với PY, FLR, ANT cho thấy các chất có cùng nguồn gốc hoặc là sản phẩm của sự biến đổi từ các hợp chất cùng loại. Ở cột C2, tương quan nghịch giữa NAP với dieldrin, o,p'DDE, o,p'DDD phản ánh sự khác nhau về điều kiện môi trường. Giữa thành phần PAHs và OCPs đều độc lập với cấp hạt (cát, bột, sét) ở cả C1 và C2, ngoại trừ PHE tương quan thuận với cát ở cột C2; tương quan thuận giữa PAHs với OCP, ở cột C1 giữa PHE với p,p' DDT, o,p' DDT, giữa FLU, ANT, FLR với b-BHC ở cột C2.

3.6.3. Tương quan giữa kim loại nặng với PAHs và OCPs

- *Trầm tích cột C1*

Ở cột C1, tương quan thuận của FLR với Cd, giữa PY với Pb, Zn, Cd, As, Co và Mn, giữa ANT, b-BHC, p,p'DDE, Aldrin, Deldrin với các kim loại nặng. Nguồn cung cấp Cd ở cột C1 có liên quan đến nguồn cung cấp PAHs (FLR và PY), các kim loại khác Pb, Zn, As, Co, Mn bên cạnh nguồn từ tự nhiên chúng còn có thêm nguồn cùng với PY.

- *Trầm tích cột C2*

Ở cột C2, chỉ Cu tương quan thuận với Lindane thể hiện chúng có cùng nguồn cung cấp. Còn lại tương quan nghịch giữa PHE với các Zn, Pb, Cr, Co, Ni, Mn, và V; giữa Cu và Aldrin; phản ánh không thuận lợi cho tích lũy kim loại và các hợp chất hữu cơ cùng nhau.

Chương 4. NGUỒN GỐC CÁC KIM LOẠI NẶNG, CÁC CHẤT HỮU CƠ BỀN VÀ RỦI RO MÔI TRƯỜNG VEN BIỂN MÓNG CÁI

4.1. Nguồn gốc các kim loại nặng

4.1.1. Xác định nguồn gốc các KLN dựa vào phân nhóm và đặc điểm các nhóm

Theo kết quả gom cụm, mẫu trầm tích chia thành 3-4 nhóm. Ở tầng mặt chia thành 3 nhóm. Ở cột C1 chia thành 3 nhóm. Ở cột C2 chia thành 4 nhóm. Các thông số trầm tích chia thành 3 nhóm. Ở tầng mặt được chia thành 3 nhóm, nhóm 1 là sỏi và Mo, nhóm 2 là bột sét và các kim loại, nhóm 3 là cát. Ở cột C1 chia thành 3 gồm: nhóm 1 là cát, nhóm 2 là bột, sét và các kim loại, nhóm 3 là TOC. Ở cột C2, chia thành 3 nhóm gồm: nhóm 1 là cát và Cd, nhóm 2 là bột và các kim loại còn lại, nhóm 3 là sét và TOC.

4.1.2. Xác định nguồn gốc các KLN dựa vào các yếu tố chi phối

Bằng phương pháp phân tích thành phần chính (PCA), ba thành phần chính kiểm soát đặc tính trầm tích từ 6,43 % đến 59,69 % ở tầng mặt, từ 5,35 % đến 80,0 % ở C1 và từ 8,15 % đến 60,07 % ở C2. Ở tầng mặt cấp hạt sét ảnh hưởng và chi phối các kim loại nặng, ở cột C1 TOC ảnh hưởng đến Cd, ở C2 các cấp hạt cát, bột và sét ảnh hưởng đến Cu, As, Mn.

4.1.3. Xác định nguồn gốc KLN dựa vào mối tương quan với các thông số trầm tích

Nguồn gốc của kim loại nặng trong trầm tích thể hiện qua tương quan và phân tích thành phần chính. Nhìn chung, KLN trong trầm tích được cung cấp từ nguồn tự nhiên đóng vai trò chủ yếu ở ven biển Móng Cái. Nguồn từ hoạt động nông nghiệp đã cung cấp cho tầng mặt và cột C2, hàm lượng cao các KLN tùy thuộc các loại phân bón khác nhau.

4.2. Nguồn gốc chất hữu cơ qua phân bố đồng vị bền trong trầm tích

Đồng vị bền trong trầm tích tầng mặt chỉ được phân tích tại các trạm MC2, MC3, MC10, MC30. Giá trị $\delta^{13}\text{C}$ trong trầm tích tầng mặt cho thấy nguồn gốc của tảo biển (MC10) và lục nguyên (MC2, MC3, MC30). Giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong trầm tích tầng mặt phản ánh nguồn biển ở MC2, MC3, MC10, MC30.

4.3. Nguồn gốc PAHs và OCPs trong cột trầm tích

4.3.1. Xác định nguồn gốc PAHs và OCPs dựa vào phân nhóm và đặc điểm của nhóm

Dựa trên phân tích cụm, 3 nhóm trầm tích được phân chia theo sự khác biệt về hàm lượng và các thông số. Nhóm 1 chiếm 11/15 mẫu có hàm lượng cát với bột tương đương nhưng hàm lượng TOC và OCPs thấp. Nhóm 2 chiếm 3/15 mẫu có hàm lượng bột, sét và TOC cao hơn nhóm 1, không có một số thuốc trừ sâu. Nhóm 3 có 1/15 mẫu có hàm lượng cát và TOC cao, cao nhất là Aldrin, Dieldrin, p,p'DDT, p,p'DDE.

Các thông số trầm tích được chia thành 3 nhóm được đặc trưng bởi 3 kiểu quan hệ, nhóm có đặc điểm động lực mạnh là nhóm 1, nhóm 2 có đặc điểm là mối quan hệ phụ thuộc hóa học, nhóm 3 có đặc điểm là có mối quan hệ với môi trường yên tĩnh bởi bột, sét với các chất khác.

4.3.2. Xác định nguồn gốc PAHs và OCPs dựa vào các yếu tố chỉ phối

Các yếu tố chỉ phối các hợp chất hữu cơ bền (PAHs, OCPs) tại hai cột C1 và C2 phản ánh rõ ràng sự khác biệt về nguồn gốc và quá trình lắng đọng của các chất này trong trầm tích. PAHs và OCPs có 04 thành phần chính kiểm soát đặc tính trầm tích từ 7,55% đến 39,89 % ở C2, từ 9,68 % đến 44,46 % ở C1. Nhìn chung các cấp hạt (cát, bột và sét) chỉ phối đến các hợp chất hữu cơ bền như NAP, ANT, FLR, PY, Lindane, Aldrin, Dieldrin, ACE, b-BHC, d-BHC, p,p' DDE ở cột C1. Trong khi ở cột C2 thì chỉ các hợp chất PHE, o,p'DDD, p,p'DDT, Aldrin, Dieldrin bị chỉ phối bởi các cấp hạt cát bột sét.

4.3.3. Xác định nguồn gốc PAHs và OCPs thông qua các tỷ số PAHs và OCPs

➤ Nguồn gốc PAHs

Dựa vào tỷ số $FLU/(FLU+PY)$ và $ANT/(ANT+PHE)$, $FLR/202$ và $ANT/178$ cho thấy nguồn gốc PAHs trong trầm tích ở vùng biển ven bờ Móng Cái từ quá trình đốt xăng và quá trình sinh nhiệt.

➤ Nguồn gốc OCPs

Ở cột C1 trong lớp $0 \div 2$ cm, $DDT/(DDD+DDE) > 2$ cho thấy DDT vẫn tiếp nhận môi trường xung quanh từ quá trình bào mòn và rửa trôi qua hệ thống kênh rạch chảy vào cửa sông Ka Long. Ở vị trí sâu hơn, $DDT/(DDD+DDE) < 2$ cho thấy DDT đã bị phân hủy; $DDD/DDE > 1$ ở độ sâu $47 \div 50$ cm cho thấy DDT phân hủy trong điều kiện kỵ khí. Ở C2, trước năm 1944, $DDT/(DDD+DDE) > 2$ ở lớp $29 \div 32$ cm chứng tỏ sự phân hủy

DDT chậm lại, $DDD/DDE < 1$ biểu thị cho sự phân hủy DDT trong điều kiện hiếu khí. Trước năm 2020, Việt Nam chưa cấm các loại hóa chất BHC, DDT, Aldrin và Dieldrin trong nông nghiệp nên loại hóa chất này vẫn hiện diện trong cột C2 ở lớp $0 \div 2$ cm (Lindane, Aldrin, Dieldrin), Aldrin và Dieldrin phổ biến và nồng độ cao hơn ở C1. Cả Việt Nam (2020) và Trung Quốc (2017) đều cấm và hạn chế sử dụng BHC, DDT, Aldrin và Dieldrin nên nồng độ OCPs tích lũy thấp ở vùng ven biển thời gian gần đây.

4.4. Rủi ro môi trường từ kim loại nặng và hữu cơ bền

4.4.1. Rủi ro môi trường từ kim loại nặng

- *Chỉ số tích lũy kim loại Igeo*

Hệ số Igeo cho thấy trên tầng mặt hầu hết các KLN đều ở ngưỡng không ô nhiễm; trong cột C1 chỉ có As ở mức không ô nhiễm đến ô nhiễm trung bình và các KLN khác ở mức không ô nhiễm; trong cột C2, có Pb, As ở mức không ô nhiễm đến ô nhiễm trung bình, các KLN còn lại ở mức không ô nhiễm (Hình 4.7).

- *Chỉ số giàu kim loại nặng (EF)*

Hệ số giàu kim loại (EF) với Cu, Cr, Co, Ni, Mn, Mo, V cho thấy ở mức không giàu trên tầng mặt, ở cột C1 và cột C2. Ở mức giàu ít ở tầng mặt (Pb, Zn, Cd), ở cột C1 (Pb, Zn, Cd), ở cột C2 (Pb). Ở mức giàu trung bình có As ở cả 2 cột C1, C2 và ở tầng mặt.

- *Chỉ số nhiễm bẩn (CF)*

Hầu hết chỉ số CF ở tầng mặt đều ở nhiễm bẩn thấp. Nhiễm bẩn trung bình ở cột C1 (As, Cd), ở cột C2 (Pb, Cd, Fe, Mo). Nhiễm bẩn đáng kể ở C2 (As).

- *Tiềm năng rủi ro sinh thái (ER)*

Tiềm năng rủi ro sinh thái nhìn chung đều ở mức thấp với các kim loại Cu, Pb, Zn, Cd và Cr ở cả tầng mặt và cột trầm tích. Chỉ có As ở cột C2 có mức tiềm năng rủi ro trung bình.

- *Mức độ nhiễm bẩn (CD)*

Mức độ nhiễm bẩn của kim loại nặng ở tầng mặt ở mức độ nhiễm bẩn thấp, nhiễm bẩn trung bình ở cột C1 và nhiễm bẩn đáng kể ở cột C2.

- *Rủi ro sinh thái (RI)*

Hệ số rủi ro sinh thái (RI) ở cả tầng mặt, cột C1 và cột C2 đều ở mức thấp.

RI của tầng mặt < RI của cột C1 < RI của cột C2.

- *Hệ số rủi ro của kim loại nặng*

Hệ số RQ của Cu, Pb, Zn, Cd, As, Cr cho thấy trầm tích tầng mặt chưa có dấu hiệu ô nhiễm KLN; cột C1 đã có dấu hiệu ô nhiễm KLN với As ở mức cao nhất là 1,73; cột C2 đã có dấu hiệu ô nhiễm KLN với As cao nhất ở 2,79 (Bảng 3.4).

4.4.2. Rủi ro môi trường từ các chất hữu cơ bền

Đối với các hợp chất PAHs, RQ cột C1 cho thấy cột C1 chưa có dấu hiệu ô nhiễm PAHs, cột C2 chỉ có duy nhất ACE đang ở mức gây rủi ro cao gây ảnh hưởng đến sinh thái (Bảng 3.6). Đối với các hợp chất OCPs, RQ cho thấy cột C1 có dấu hiệu ô nhiễm OCPs cao, cột C2 có dấu hiệu ô nhiễm OCPs rất cao khi có Dieldrin là 171,3 (Bảng 3.8). Nhìn chung, ở cột khoan C1 và C2 đều có dấu hiệu ô nhiễm OCPs cao gây ảnh hưởng sinh thái.

4.5. Các giải pháp ngăn ngừa ô nhiễm kim loại nặng và chất hữu cơ bền

- Hạn chế làm xáo trộn trầm tích ở các tầng dưới sâu để tránh các chất ô nhiễm OCPs được phát tán trở lại với môi trường gây tác động đến sinh vật do ô nhiễm chất hữu cơ bền tại các cột C1 và C2 thường ở các lớp dưới sâu.

- Kiểm soát chặt chẽ hơn nữa nguồn thải từ khu công nghiệp Hải Yên; sản xuất nông nghiệp, nuôi trồng thủy sản, chất thải từ tàu thuyền và xử lý chất thải an toàn; Quan trắc và cảnh báo sớm những rủi ro môi trường có thể xảy ra; khôi phục và bảo vệ hệ sinh thái biển; Phát triển và ứng dụng công nghệ sạch, công nghệ thay thế.

- Nâng cao ý thức cộng đồng và trách nhiệm doanh nghiệp; Thực thi pháp luật và giám sát nghiêm ngặt; Hợp tác quốc tế.

KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

➤ KẾT LUẬN

Ven biển thành phố Móng Cái có trầm tích cát mịn đến cát rất mịn phân bố chiếm ưu thế ở vùng biển nông ven bờ khu vực nghiên cứu. Trầm tích cát trung và cát thô phân bố phổ biến ở khu vực cửa sông vịnh Hà Cối. Thành phần khoáng vật trong trầm tích có hàm lượng từ cao đến thấp gồm thạch anh > Illit > Kaolinit > Fenspat > Clorit > Gotit > Gipxit. Tuổi của trầm tích cho thấy tốc độ lắng đọng trầm tích có giá trị trung bình là 0,08–1,62 cm/năm (C1)

và 0,07–0,51 cm/năm (C2).

Hàm lượng kim loại nặng nhìn chung thấp hơn ngưỡng ISQG, tăng dần từ tầng mặt đến cột C2. Cột C1 cho thấy xu hướng tích lũy giảm theo thời gian, trong khi C2 có sự gia tăng Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Mn từ năm 1996 đến 2019, phản ánh tác động của hoạt động nhân sinh. OCPs có hàm lượng vượt ngưỡng ISQG và giảm dần theo thời gian, trong khi PAHs thấp hơn ngưỡng nhưng lại tăng dần.

Đồng vị $\delta^{13}\text{C}$ và $\delta^{15}\text{N}$ cho thấy nguồn vật chất hữu cơ chủ yếu là hỗn hợp giữa biển và lục địa. Kim loại nặng chủ yếu từ tự nhiên, nhưng tại tầng mặt và cột C2 có ảnh hưởng từ nông nghiệp. PAHs có nguồn gốc từ dầu mỏ; OCPs từ đất nông nghiệp bị xói mòn. Trong C1, OCPs còn được bổ sung gần đây và phân hủy kém ở lớp sâu; trong C2, DDT phân hủy chậm từ trước năm 1944. Đánh giá rủi ro cho thấy KLN chủ yếu ở mức thấp đến trung bình, riêng As (C1) và Pb, As (C2) ở mức cao. PAHs chủ yếu rủi ro thấp, ngoại trừ ACE ở mức cao trong C2. OCPs trong cả hai cột đều ở mức rủi ro cao, tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng tới môi trường sinh thái.

➤ KHUYẾN NGHỊ

- Nghiên cứu cho thấy một số vị trí có xu hướng tích lũy các chất ô nhiễm cao hơn, đặc biệt tại cửa sông Ka Long và khu vực gần đô thị. Do đó, cần thiết lập chương trình giám sát dài hạn, đồng thời mở rộng phạm vi khảo sát sang các khu vực lân cận (ví dụ như ven biển Hải Hà, Tiên Yên) để có cái nhìn toàn diện hơn về xu thế ô nhiễm vùng ven biển Đông Bắc.

- Để đánh giá đầy đủ rủi ro môi trường, nên kết hợp các chỉ số độc tính sinh học (bioassay) và đa dạng sinh học đáy, nhằm xác định mức độ ảnh hưởng thực tế đến sinh vật biển và hệ sinh thái trầm tích.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Đã xác định được đặc điểm phân bố, tích lũy của kim loại nặng và chất hữu cơ bền (PAHs, OCPs) trong trầm tích theo thời gian ở ven biển Móng Cái, Quảng Ninh.

- Đã phân tích và dự đoán nguồn gốc và rủi ro môi trường từ kim loại nặng và chất hữu cơ bền ở vùng biển ven bờ thành phố Móng Cái.