

VŨ THỊ DUYÊN

HÓA PHÂN TÍCH

2026

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Vũ Thị Duyên

**NGHIÊN CỨU SỰ BIẾN ĐỘNG NỒNG ĐỘ ARSENIC
THEO THỜI GIAN VÀ ĐÁNH GIÁ CHỈ SỐ CHẤT LƯỢNG
NƯỚC NGẦM TẠI VẠN PHÚC, NAM PHÙ, HÀ NỘI**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2026

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Vũ Thị Duyên

NGHIÊN CỨU SỰ BIẾN ĐỘNG NỒNG ĐỘ ARSENIC
THEO THỜI GIAN VÀ ĐÁNH GIÁ CHỈ SỐ CHẤT LƯỢNG
NƯỚC NGẦM TẠI VẠN PHÚC, NAM PHÙ, HÀ NỘI

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

GS.TS. Phạm Hùng Việt

TS. Phạm Thị Kim Trang

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: “Nghiên cứu sự biến động nồng độ arsenic theo thời gian và đánh giá chỉ số chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc, Nam Phù, Hà Nội” là công trình nghiên cứu của chính tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của GS.TS. Phạm Hùng Việt và TS. Phạm Thị Kim Trang. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác và đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án

NCS. Vũ Thị Duyên

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới **GS. TS. Phạm Hùng Việt** và **TS. Phạm Thị Kim Trang** đã giao đề tài và trực tiếp hướng dẫn, tận tâm chỉ bảo, động viên và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án. Tôi xin chân thành gửi lời cảm ơn tới GS. Michael Berg, Viện Nghiên cứu Nước Liên bang Thụy Sĩ (Eawag) đã cố vấn và đưa ra những lời khuyên quý giá cho các vấn đề chuyên môn liên quan đến luận án.

Tôi xin cảm ơn các thầy cô Viện Hóa học và Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giảng dạy, hướng dẫn tôi hoàn thành các học phần và các chuyên đề trong chương trình đào tạo. Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc tới Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ đã hết lòng ủng hộ và giúp đỡ tôi trong suốt thời gian học tập và thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh chị em và bạn bè đồng nghiệp trong Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD) và Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Phân tích Phục vụ Kiểm định Môi trường và An toàn thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên đã nhiệt tình giúp đỡ tôi trong suốt quá trình làm việc, nghiên cứu và đưa ra các đóng góp ý kiến quý báu để tôi hoàn thành luận án.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới gia đình, bạn bè và những người thân đã luôn quan tâm, khích lệ, động viên và ủng hộ tôi trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án.

Xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án

NCS. Vũ Thị Duyên

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT.....	vii
DANH MỤC BẢNG.....	ix
DANH MỤC HÌNH	x
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	4
1.1 Nguyên tố arsenic và sự có mặt của arsenic trong môi trường.....	4
1.1.1. Arsenic trong môi trường và đời sống	4
1.1.2. Các dạng tồn tại của arsenic trong môi trường	7
1.1.3. Độc tính của arsenic.....	8
1.2. Tổng quan về các phương pháp phân tích arsenic trong mẫu nước....	10
1.2.1. Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử sử dụng phức Ag dithiocarbamate	11
1.2.2. Phương pháp von-ampe hòa tan anode	11
1.2.3. Phương pháp phổ khối lượng plasma cảm ứng (ICP-MS)	12
1.2.4. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp tạo khí hydride	12
1.3. Tình hình nghiên cứu arsenic trong nước ngầm trên thế giới.....	12
1.3.1. Hiện trạng ô nhiễm arsenic trong nước ngầm toàn cầu	12
1.3.2. Xu hướng nghiên cứu về ô nhiễm As trong nước ngầm trên thế giới hiện nay	16
1.3.3. Những nghiên cứu về sự biến động arsenic trong nước ngầm theo thời gian.....	19
1.4. Cơ chế địa-hóa liên quan tới sự hình thành và biến động arsenic trong nước ngầm.....	21

1.4.1. Cơ chế khử hòa tan các khoáng vật Fe oxyhydroxide	21
1.4.2. Cơ chế cạnh tranh vị trí hấp phụ	22
1.4.3. Quá trình oxy hóa quặng pyrite	23
1.5. Nghiên cứu arsenic trong nước ngầm ở Việt Nam và khu vực đồng bằng sông Hồng	24
1.5.1. Tổng quan các nghiên cứu về ô nhiễm arsenic trong nước ngầm ở Việt Nam.....	24
1.5.2. Tổng quan các nghiên cứu về ô nhiễm arsenic trong nước ngầm ở vùng đồng bằng sông Hồng.....	26
1.6. Tổng quan về khu vực nghiên cứu	29
1.6.1. Đặc điểm khu vực nghiên cứu Vạn Phúc.....	30
1.6.2. Đặc điểm địa chất thủy văn khu vực nghiên cứu.....	30
1.6.3. Các nghiên cứu đã thực hiện về ô nhiễm arsenic trong nước ngầm tại Vạn Phúc.....	32
1.7. Tổng quan về các nghiên cứu ứng dụng học máy trong đánh giá chất lượng nước ngầm	35
1.8. Nghiên cứu đánh giá rủi ro sức khỏe do ô nhiễm nước ngầm	39
1.9. Khoảng trống nghiên cứu và hướng tiếp cận của luận án.....	41
CHƯƠNG 2. PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	44
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	44
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu	44
2.1.2. Phạm vi nghiên cứu.....	45
2.1.3. Nguồn gốc dữ liệu và vai trò của nghiên cứu sinh	47
2.2. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ.....	48
2.2.1. Hóa chất	48
2.2.2. Thiết bị	49
2.2.3. Dụng cụ	49
2.3. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu	50

2.3.1. Thiết kế chương trình lấy mẫu	50
2.3.3. Quy trình lấy mẫu nước ngầm	51
2.4. Phương pháp phân tích mẫu.....	53
2.4.1. Phương pháp phân tích mẫu.....	53
2.4.2. Kiểm soát và đảm bảo chất lượng phân tích	56
2.5. Phương pháp đánh giá chất lượng nước ngầm bằng ứng dụng học máy	56
2.5.1. Tiền xử lý số liệu và lựa chọn biến đầu vào	56
2.5.2. Xây dựng mô hình phân loại XGBoost.....	57
2.5.3. Xác định trọng số và tín toán chỉ số GWQI.....	58
2.6. Phương pháp đánh giá rủi ro sức khỏe.....	59
2.7. Phương pháp xử lý và phân tích số liệu.....	61
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	62
3.1. Sự biến động của arsenic và các thành phần hóa lí của nước ngầm tại khu vực nghiên cứu theo mùa.....	62
3.1.1. Sự biến động theo mùa của các thông số hóa lí nước ngầm.....	62
3.1.2. Sự biến động theo mùa của nồng độ As trong nước ngầm	66
3.2. Sự biến động của arsenic và các thành phần hóa lí của nước ngầm tại khu vực nghiên cứu theo thời gian	74
3.3. Giải thích nguyên nhân hình thành arsenic trong nước ngầm tại khu vực nghiên cứu.....	84
3.4. Ứng dụng học máy trong đánh giá chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc	94
3.4.1. Tối ưu hóa mô hình.....	94
3.4.2. Kết quả phân loại chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc.....	101
3.5. Đánh giá rủi ro sức khỏe do sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt	106
3.5.1. Rủi ro phi ung thư do As, Fe và Mn	106

3.5.2. Rủi ro gây ung thư do arsenic	108
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	112
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....	114
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	115
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	116
PHỤ LỤC.....	127

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên Tiếng Việt	Tên Tiếng Anh
AI	Trí tuệ nhân tạo	Artificial Intelligence
AUC	Diện tích dưới đường cong	Area under the curve
CDI	Liều tiếp nhận hàng ngày	Chronic daily intake
DO	Oxy hòa tan	Dissolved oxygen
DOC	Carbon hữu cơ hòa tan	Dissolved organic carbon
DOM	Vật chất hữu cơ hòa tan	Dissolved organic material
DT	Cây quyết định	Decision tree
ĐBSCL	Đồng bằng sông Cửu Long	Mekong River Delta
ĐBSH	Đồng bằng sông Hồng	Red River Delta
EC	Độ dẫn điện	Electrical conductivity
GWQI	Chỉ số chất lượng nước ngầm	Groundwater quality index
HI	Chỉ số rủi ro sức khỏe	Health index
HN	Độ cứng tổng số	Total hardness
HQ	Thương số nguy hại	Hazard Quotient
HRA	Đánh giá rủi ro sức khỏe	Health Risk Assessment
ILCR	Rủi ro ung thư trọn đời	Incremental Lifetime Cancer Risk
M	Mùa mưa	Monsoon
MAE	Bộ Nông nghiệp và Môi trường	Ministry of Agriculture and Environment
ML	Học máy	Machine learning
MOH	Bộ Y tế	Ministry of Health
NSF	Quỹ Vệ sinh Quốc gia	National Sanitation Foundation
OM	Vật chất hữu cơ	Organic material
PoM	Sau mùa mưa	Post-monsoon
PrM	Trước mùa mưa	Pre-monsoon
PS	Trạng thái ô nhiễm	Pollution status
QCVN	Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia	
RF	Rừng ngẫu nhiên	Random forest
RfD	Liều lượng tham chiếu	Reference dose
RTZ	Vùng chuyển tiếp oxy hóa khử	Redox transition zone

TDS	Tổng chất rắn hòa tan	Total dissolved solids
TOC	Tổng carbon hữu cơ	Total organic carbon
UNICEF	Quỹ Nhi đồng Liên hợp quốc	United Nations International Children's Emergency
USEPA	Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ	U.S. Environmental Protection Agency
WHO	Tổ chức Y tế Thế giới	World Health Organization
WQI	Chỉ số chất lượng nước	Water Quality Index
XGBoost		Extreme Gradient Boosting

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Các dạng tồn tại vô cơ và hữu cơ phổ biến của arsenic trong mẫu môi trường và mẫu sinh học.....	8
Bảng 2.1. Bảng tổng hợp nguồn gốc dữ liệu, thời gian nghiên cứu và vai trò của NCS đối với dữ liệu.....	47
Bảng 2.2. Tóm tắt điều kiện lấy mẫu và bảo quản mẫu.....	52
Bảng 2.3. Tóm tắt phương pháp và điều kiện đo các thông số hóa lí nước ngầm tại Vạn Phúc	54
Bảng 2.4. Điều kiện áp dụng để lựa chọn công thức tính chỉ số phụ cho các thông số chất lượng nước	58
Bảng 2.5. Thông số đầu vào dùng trong đánh giá rủi ro sức khỏe do sử dụng nước ngầm bị ô nhiễm tại Vạn Phúc	60
Bảng 3.1. Thống kê mô tả 22 thông số hóa lí trong nước ngầm tại Vạn Phúc trong cả ba mùa nghiên cứu	63
Bảng 3.2. Hệ số tương quan phi tuyến tính Spearman giữa các thông số thủy hóa học trong mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc.	87
Bảng 3.3. Siêu tham số được sử dụng để sàng lọc ban đầu các thuật toán ML	95
Bảng 3.4. Kết quả đánh giá mô hình thu được với các thuật toán ML khác nhau	96
Bảng 3.5. Lưới siêu tham số được sử dụng để tối ưu hóa thuật toán phân loại XGBoost.....	97
Bảng 3.6. Hiệu suất kiểm định chéo 5 lần của thuật toán XGBoost.....	97
Bảng 3.7. Kết quả xếp hạng theo độ quan trọng và trọng số của các thông số tính toán GWQI.....	98
Bảng 3.8. Giá trị đánh giá chỉ số rủi ro phi ung thư do phơi nhiễm As, Fe và Mn theo mùa đối với người lớn và trẻ em tại Vạn Phúc	107
Bảng 3.9. Giá trị ước tính rủi ro ung thư (ILCR) do phơi nhiễm arsenic qua con đường ăn uống và tiếp xúc qua da đối với người lớn và trẻ em theo mùa tại Vạn Phúc	109

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Biểu đồ Pourbaix biểu diễn sự phụ thuộc các dạng As trong nước vào pH và thế oxy hóa khử (Eh) ở 25 °C và 1 atm [3]	7
Hình 1.2. Bản đồ phân bố ô nhiễm As có nguồn gốc địa chất trên thế giới [17]	13
Hình 1.3. Bản đồ phân bố ô nhiễm arsenic trong nước ngầm vùng ĐBSH, Việt Nam [61]	28
Hình 1.4. Vị trí địa lý khu vực Vạn Phúc so với Hà Nội và sông Hồng.....	30
Hình 1.5. Mối liên hệ giữa mực nước ngầm và sự huy động của arsenic trong nước ngầm khu vực ven sông Hồng [69]	33
Hình 2.1 a) Bản đồ vị trí Hà Nội và các con sông chính ở miền Bắc, Việt Nam. b) Vị trí địa lý khu vực Vạn Phúc so với Hà Nội và sông Hồng. c) Vị trí các giếng quan trắc dọc theo mặt cắt nghiên cứu tại Vạn Phúc theo hướng dòng chảy nước ngầm (mũi tên màu tím). d) Hướng dòng chảy nước ngầm tại Vạn Phúc [69].	45
Hình 2.2. Vị trí và độ sâu các giếng quan trắc theo mặt cắt ngang.....	45
Hình 2.3. So sánh giữa lấy mẫu nước ngầm từ các giếng có độ sâu tích hợp với ống lọc dài và độ sâu cụ thể với ống lọc ngắn [50].....	50
Hình 2.4. Sự thay đổi giá trị các thông số hiện trường của nước ngầm trong quá trình loại bỏ phần nước đọng trong giếng [50]	52
Hình 3.1. Biểu đồ box plot biểu diễn nồng độ các thông số hóa lý nước ngầm tại Vạn Phúc vào ba thời điểm	62
Hình 3.2. Biểu đồ Piper biểu diễn thành phần ion chính trong các mẫu nước ngầm tại khu vực nghiên cứu	65
Hình 3.3. Bản đồ phân bố nồng độ arsenic trong nước ngầm tại Vạn Phúc..	68
Hình 3.4. Sự phân bố nồng độ As trong nước ngầm tại Vạn Phúc theo độ sâu	68
Hình 3.5. Sự biến động theo mùa của As và Fe trong nước ngầm tại các giếng có độ sâu khác nhau ở vùng C, D1 và D.	69
Hình 3.6. Sự biến đổi theo mùa của As và Fe trong nước ngầm tầng nông từ các giếng có độ sâu 25 m dọc theo mặt cắt nghiên cứu	70

Hình 3.7. Sự biến thiên nồng độ sulfate trong nước ngầm tại giếng vùng B.75	
Hình 3.8. Sự biến động nồng độ As, Fe, Mn DOC và NH_4^+ trong nước ngầm từ giếng có độ sâu 25 m tại vùng B và C.	77
Hình 3.9. Nồng độ As, Fe, Mn DOC và NH_4^+ trong nước ngầm từ giếng có độ sâu 25 m tại các tiểu vùng D1, D và D2.	79
Hình 3.10. Nồng độ phosphate trong nước ngầm giếng D trong khoảng 2017-2024.	80
Hình 3.11. Sự biến thiên nồng độ As, Fe, Mn và các ion chính trong nước ngầm tầng Pleistocene tại độ sâu 54 m.	82
Hình 3.12. Nồng độ phosphate trong nước ngầm tại giếng E2 ở độ sâu 54 m trong giai đoạn 2006-2019	83
Hình 3.13. Sơ đồ vị trí 29 giếng quan trắc và các vị trí lấy mẫu nước sông và nước ao cho nghiên cứu cơ chế giải phóng As trong tầng chứa nước tại Vạn Phúc.85	
Hình 3.14. Sơ đồ phân bố vị trí 29 giếng quan trắc theo độ sâu tại Vạn Phúc	85
Hình 3.15. Sơ đồ biểu diễn quá trình phân hủy vật chất hữu cơ bởi vi sinh vật trong trầm tích dẫn đến sự hình thành arsenic trong nước ngầm [50]	88
Hình 3.16. Sơ đồ biểu diễn nồng độ As, methane và DOC theo độ sâu của các giếng dọc theo mặt cắt nghiên cứu.....	89
Hình 3.17. Mô hình mô phỏng cho nguồn và chu trình vật chất hữu cơ liên quan đến cơ chế giải phóng As trong các tầng chứa nước tại Vạn Phúc	91
Hình 3.18. Biểu đồ box plot biểu diễn giá trị GWQI được tính toán theo ba hàm tổng hợp NSF, SRDD và WJ cho các mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc. Đường nét đứt màu đỏ biểu thị cho các khoảng phân chia điểm số GWQI theo từng nhóm chất lượng nước.	100
Hình 3.19. Phân bố theo không gian chất lượng nước ngầm dọc theo mặt cắt nghiên cứu tại Vạn Phúc dựa trên điểm số GWQI tính bằng hàm NSF	103
Hình 3.20. Sơ đồ phân loại chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc theo độ sâu dựa trên điểm số GWQI tính bằng hàm NSF	103

MỞ ĐẦU

Lí do chọn đề tài:

Nước ngầm là nguồn cung cấp nước sinh hoạt thiết yếu cho hàng trăm triệu người trên thế giới, đặc biệt tại các khu vực đồng bằng châu thổ nơi nước mặt bị suy giảm về chất lượng. Tuy nhiên, trong nhiều thập kỷ qua, ô nhiễm arsenic trong nước dưới đất (hay còn gọi là nước ngầm) đã được ghi nhận như một trong những thách thức môi trường-sức khỏe nghiêm trọng nhất có nguồn gốc tự nhiên, với khả năng gây ung thư và nhiều bệnh mạn tính khi phơi nhiễm lâu dài thông qua nước uống.

Tại Việt Nam, khu vực đồng bằng sông Hồng được xác định là một trong những vùng có nguy cơ ô nhiễm arsenic cao, do đặc điểm trầm tích trẻ giàu vật chất hữu cơ và điều kiện khử trong tầng chứa nước thuận lợi cho sự giải phóng arsenic từ trầm tích vào nước ngầm. Các nghiên cứu trước đây đã ghi nhận nồng độ arsenic trong nước ngầm vùng ven Hà Nội có thể vượt xa quy chuẩn cho phép của Tổ chức Y tế Thế giới. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu này chủ yếu dựa trên các số liệu từ những thời điểm đơn lẻ, trong khi arsenic trong nước ngầm là một đại lượng có thể thay đổi, chịu chi phối mạnh bởi chế độ thủy văn theo mùa, khai thác nước ngầm và các quá trình sinh-địa-hóa trong tầng chứa nước.

Thực tế cho thấy, việc đánh giá ô nhiễm và rủi ro sức khỏe dựa trên dữ liệu đơn thời điểm có thể dẫn tới đánh giá sai lệch mức độ phơi nhiễm thực tế của cộng đồng, đặc biệt trong bối cảnh nồng độ arsenic có thể biến động đáng kể theo thời gian. Trong khi đó, các nghiên cứu theo dõi dài hạn, phân tích đồng thời biến động arsenic với các thông số thủy hóa học và cơ chế địa hóa tại Việt Nam còn rất hạn chế.

Khu vực Vạn Phúc, Nam Phú (trước là xã Vạn Phúc, huyện Thanh Trì), Hà Nội là một khu vực điển hình cho các điều kiện địa hóa vùng đồng bằng sông Hồng, vừa có lịch sử ghi nhận ô nhiễm arsenic trong nước ngầm với nồng độ cao (lên tới hơn 500 $\mu\text{g/l}$), đồng thời có sự tương phản rõ rệt về khu vực ô nhiễm và không ô nhiễm As (chỉ cách nhau vài trăm mét). Ngoài ra, dưới tác động của dòng chảy cưỡng bức do quá trình khai thác nước ngầm tại Hà Nội đã làm đảo ngược hướng dòng chảy đồng thời làm gia tăng khả năng lan truyền ô nhiễm As giữa các tầng chứa nước. Các nghiên cứu đã thực hiện tại Vạn Phúc cho tới nay phần lớn dựa trên các dữ liệu đơn thời điểm mà chưa tính đến tác động dài hạn có thể làm thay đổi nồng độ As trong nước ngầm. Do đó, việc nghiên cứu và đánh giá sự biến động của arsenic trong nước ngầm theo thời gian tại khu vực này không chỉ có ý nghĩa khoa học trong việc làm rõ

động thái arsenic trong hệ thống tầng chứa nước trầm tích trẻ, mà còn có ý nghĩa thực tiễn trong đánh giá rủi ro sức khỏe và định hướng quản lý, sử dụng bền vững nguồn nước ngầm.

Xuất phát từ những vấn đề trên, luận án “*Nghiên cứu sự biến động nồng độ arsenic theo thời gian và đánh giá chỉ số chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc, Nam Phú, Hà Nội*” được thực hiện nhằm lấp đầy khoảng trống nghiên cứu này, góp phần cung cấp cơ sở khoa học cho việc đánh giá rủi ro và quản lý bền vững tài nguyên nước ngầm.

Mục tiêu nghiên cứu:

Mục tiêu tổng quát của luận án là làm rõ đặc điểm, quy luật biến động và cơ chế địa-hóa chi phối sự thay đổi nồng độ arsenic trong nước ngầm theo không gian và thời gian tại khu vực Vạn Phúc, Nam Phú (nay là Vạn Phúc, xã Nam Phú), Hà Nội, trên cơ sở đó đánh giá chất lượng nước ngầm tổng thể và rủi ro sức khỏe đối với cộng đồng người dân tại Vạn Phúc do sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt.

Các mục tiêu cụ thể bao gồm:

1. Xác định xu hướng biến động nồng độ As và các thông số liên quan đến sự hình thành As trong nước ngầm theo mùa và theo chuỗi thời gian dài hạn.
2. Làm rõ cơ chế địa hóa chi phối sự hình thành và phân bố As trong các tầng chứa nước tại Vạn Phúc.
3. Ứng dụng học máy để đánh giá chất lượng nước ngầm tổng thể một cách khách quan thông qua chỉ số chất lượng nước ngầm (GWQI).
4. Đánh giá rủi ro sức khỏe phi ung thư và rủi ro ung thư do phơi nhiễm As, Fe và Mn theo mùa đối với người lớn và trẻ em do sử dụng nước ngầm trực tiếp làm nước sinh hoạt.

Nội dung nghiên cứu:

Để đạt được các mục tiêu đã đề ra, luận án tập trung vào các nội dung nghiên cứu chính sau:

- Thu thập, hồi cứu và phân tích dữ liệu quan trắc dài hạn về arsenic và các thông số hóa lí của nước ngầm tại Vạn Phúc.
- Đánh giá sự biến động As theo mùa và theo chuỗi thời gian, theo không gian và độ sâu tầng chứa nước.

- Phân tích mối tương quan giữa As và các thông số hóa lý nước ngầm tại Vạn Phúc nhằm làm rõ cơ chế địa hóa liên quan đến sự hình thành và phân bố As trong nước ngầm tại Vạn Phúc.
- Ứng dụng học máy để tính chỉ số chất lượng nước GWQI một cách khách quan nhằm phân loại chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc.
- Tính toán chỉ số rủi ro sức khỏe phi ung thư do phơi nhiễm As, Fe và Mn và đánh giá rủi ro ung thư trọn đời do phơi nhiễm As thông qua việc sử dụng trực tiếp nước ngầm làm nước sinh hoạt.

Cơ sở khoa học và thực tiễn của luận án:

- Về cơ sở khoa học, luận án cung cấp góc nhìn hệ thống về động thái biến động arsenic theo thời gian trong hệ thống tầng chứa nước trẻ vùng đồng bằng sông Hồng, đồng thời làm rõ vai trò của các quá trình khử Fe, phân hủy vật chất hữu cơ và các yếu tố thủy hóa trong cơ chế huy động và giải phóng As. Việc tích hợp quan trắc dài hạn cũng như tích hợp với học máy là một cách tiếp cận mới, góp phần mở rộng phương pháp luận trong nghiên cứu chất lượng nước ngầm.
- Về mặt thực tiễn, các kết quả nghiên cứu cung cấp dữ liệu tin cậy phục vụ đánh giá rủi ro sức khỏe cộng đồng, hỗ trợ các cơ quan quản lý trong việc định hướng khai thác, sử dụng và bảo vệ nguồn nước ngầm tại khu vực ven đô Hà Nội và các vùng có điều kiện thủy-địa-hóa tương tự.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1 Nguyên tố arsenic và sự có mặt của arsenic trong môi trường

1.1.1. Arsenic trong môi trường và đời sống

1.1.1.1. Arsenic trong môi trường

Arsenic (As) có tên gọi thông thường là thạch tín, được xếp vào nhóm V trong bảng tuần hoàn Mendeleev cùng các nguyên tố N, P, Sb và Bi. Là một á kim nên nó có đặc tính của cả kim loại và phi kim và có thể tồn tại ở ba dạng thù hình α (màu vàng), β (màu đen) và γ (màu xám) [1]. Arsenic là một nguyên tố tự nhiên phân bố rộng rãi trong khí quyển, địa quyển, thủy quyển và sinh quyển. Về mức độ phổ biến, As được xếp thứ 20 trong vỏ Trái Đất, thứ 14 trong nước biển và thứ 12 trong cơ thể người [2]. Trong môi trường, As tồn tại dưới cả hợp chất vô cơ và hữu cơ, với bốn mức hóa trị phổ biến là -3, 0, +3 và +5. Arsenic là nguyên tố không tan trong nước, trong khi các muối của arsenic có độ tan phụ thuộc vào pH, lực ion và thế oxy hóa khử của môi trường [3, 4].

Arsenic được phát hiện trong khoảng 245 loại khoáng khác nhau [2] với hàm lượng trung bình khoảng 2 mg/kg. Trong đó arsenate chiếm khoảng 60%, sulfide và sulfosalts chiếm 20% và 20% còn lại là arsenide, arsenite, oxide và As nguyên tố. Trong đó phổ biến nhất là các arsenopyrite như orpiment (As_2S_3), realgar (AsS), mispikel (FeAsS), loellingite (FeAs_2), niccolite (NiAs), cobalite (CoAsS), tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{Si}_{13}$) ... [3, 5].

Trong không khí, nồng độ As trung bình ở các vùng nông thôn xa khu công nghiệp nằm trong khoảng $0,02 - 4 \text{ ng/m}^3$, tại đô thị khoảng $3 - 200 \text{ ng/m}^3$, còn ở các khu công nghiệp và vùng lân cận đặc biệt là ở các khu công nghiệp luyện kim màu hàm lượng As có thể lên tới 1000 ng/m^3 [4].

Trong môi trường nước, nồng độ As thay đổi mạnh theo điều kiện địa chất và hoạt động nhân sinh. Nước biển thường chứa khoảng $1 - 2 \text{ } \mu\text{g/L}$ As; trong khi nước sông và hồ có nồng độ As thấp hơn chỉ khoảng $10 \text{ } \mu\text{g/L}$. Tuy nhiên, tại các khu vực mỏ và nhà máy luyện kim, hàm lượng As trong nước mặt có thể lên tới 5 mg/L . Trong nước dưới đất (hay còn gọi là nước ngầm), thông thường As có mặt với nồng độ chỉ khoảng dưới $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ hoặc thấp hơn, nhưng ở các khu vực có núi lửa hoặc quặng sunfide hoặc trầm tích trẻ thì nồng độ As có thể đạt từ vài trăm $\mu\text{g/L}$ đến 3 mg/L [3].

Trong đất, As thường có mặt với hàm lượng khoảng $5-10 \text{ mg/kg}$. Đất than bùn và đất đầm lầy có thể chứa hàm lượng As cao hơn, trung bình khoảng 13 mg/kg do

sự gia tăng tỉ lệ pha khoáng sulfide. Các hoạt động của con người như luyện kim, đốt nhiên liệu hóa thạch và sử dụng thuốc trừ sâu chứa arsenic có thể làm gia tăng đáng kể hàm lượng As trong đất. Ví dụ đất vườn trồng cây ăn quả có thể chứa khoảng 366-732 mg/kg As do sử dụng thuốc trừ sâu. Ngoài ra, trong bùn lắng có thể chứa hàm lượng As lên tới 3000 mg/kg, các mẫu bùn đất càng ở gần vùng ô nhiễm thì hàm lượng As càng cao [3].

Trong sinh quyển, As được tìm thấy trong các loài sinh vật biển với hàm lượng khoảng 1-100 mg/kg và chủ yếu tồn tại ở dạng As hữu cơ như arsenobetaine, arsenosugar, trimethylarsine,... Lượng As có trong cá nước ngọt thường ít hơn trong cá biển và chỉ ở khoảng 1 mg/kg [4].

Arsenic có mặt trong môi trường thông qua nguồn tự nhiên và nguồn nhân tạo. Đối với nguồn tự nhiên, arsenic được giải phóng vào môi trường chủ yếu thông qua quá trình phong hóa và hòa tan các khoáng vật chứa arsenic trong đá mẹ, làm cho As đi vào đất, trầm tích và các thủy vực tự nhiên [3]. Hoạt động núi lửa cũng là một nguồn phát thải arsenic quan trọng, trong đó arsenic được phát tán vào khí quyển dưới dạng aerosol và sau đó lắng đọng trở lại bề mặt Trái Đất thông qua mưa và bụi khí quyển [2]. Bên cạnh đó, các quá trình địa hóa và sinh học cũng đóng vai trò quan trọng trong việc biến đổi hóa học của arsenic, các vi sinh vật tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử và methyl hóa arsenic, từ đó làm thay đổi dạng tồn tại, độ linh động và khả năng tích lũy của As trong môi trường nước và đất [2, 6].

Ngoài các nguồn tự nhiên, nguồn nhân tạo cũng góp phần vào sự gia tăng hàm lượng arsenic trong môi trường. Các hoạt động khai thác và chế biến khoáng sản, đặc biệt là luyện kim màu như Cu, Pb và Zn, được xem là một trong những nguồn phát thải arsenic lớn nhất vào đất, nước và không khí [2, 3]. Việc đốt nhiên liệu hóa thạch, nhất là than đá có chứa arsenic, cũng làm phát tán As vào khí quyển và gây ô nhiễm thứ cấp thông qua quá trình lắng đọng [4]. Ngoài ra, việc sử dụng thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ và các phụ gia thức ăn chăn nuôi chứa arsenic trong nông nghiệp, cũng như các hoạt động công nghiệp liên quan đến bảo quản gỗ, sản xuất thủy tinh và vật liệu bán dẫn, đã và đang làm gia tăng đáng kể lượng arsenic trong môi trường tự nhiên [2, 3]. Sự kết hợp của các nguồn tự nhiên và nhân tạo này làm tăng khả năng vận chuyển của arsenic giữa các thành phần môi trường, từ đó gia tăng nguy cơ ô nhiễm đất, nước và không khí, cũng như ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người và hệ sinh thái.

1.1.1.2. Arsenic trong đời sống

Arsenic đã được con người sử dụng từ hàng trăm năm trước trong nhiều lĩnh

vực, đặc biệt là nông nghiệp, y học và công nghiệp. Trong lịch sử, arsenic từng được sử dụng rộng rãi để sản xuất thuốc trừ sâu, thuốc diệt côn trùng và thuốc diệt cỏ. Các hợp chất arsenic vô cơ như sodium arsenite đã được sử dụng phổ biến từ cuối thế kỷ XIX như các chất diệt cỏ và khử trùng đất không chọn lọc. Đến những năm 1970, khoảng 80% lượng arsenic được sử dụng trong nông nghiệp. Tuy nhiên, do nhận thức ngày càng rõ ràng về độc tính và tác động môi trường, việc sử dụng arsenic trong lĩnh vực này hiện nay đã giảm đáng kể [2].

Trong y học, arsenic đã được sử dụng trong gần 2500 năm và từng được xem là một dược chất quan trọng. Nhiều chế phẩm chứa arsenic đã được sử dụng trong lịch sử y học, tiêu biểu như dung dịch Fowler (potassium arsenite), dung dịch Donovan (hỗn hợp arsenic và iodua thủy ngân) và arsphenamin (Salvarsan)... Mặc dù phần lớn các chế phẩm này đã bị loại bỏ do độc tính cao, nhưng arsenic vẫn giữ vai trò nhất định trong y học hiện đại. Đáng chú ý, arsenic trioxide đã được Cục Quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Hoa Kỳ (FDA) phê duyệt vào năm 2006 để điều trị bệnh bạch cầu tiền tủy cấp tính và hiện vẫn là thuốc được lựa chọn hàng đầu cho bệnh lý này [7].

Trong lĩnh vực công nghiệp, arsenic chủ yếu được sản xuất thông qua quá trình khử arsenic oxide (As_2O_3) bằng than; trong đó As_2O_3 là sản phẩm phụ của quá trình luyện kim, đặc biệt là luyện đồng. Arsenic được sử dụng trong chất bảo quản gỗ (ví dụ hợp chất chromated copper arsenate (CCA)), thuốc trừ sâu, thuốc diệt côn trùng và chế tạo hợp kim kim loại cho linh kiện điện tử. Các hợp kim bán dẫn như gallium arsenide, indium arsenide và aluminum arsenide đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp điện tử nhờ khả năng điều chỉnh tính dẫn điện của vật liệu [4, 6, 7].

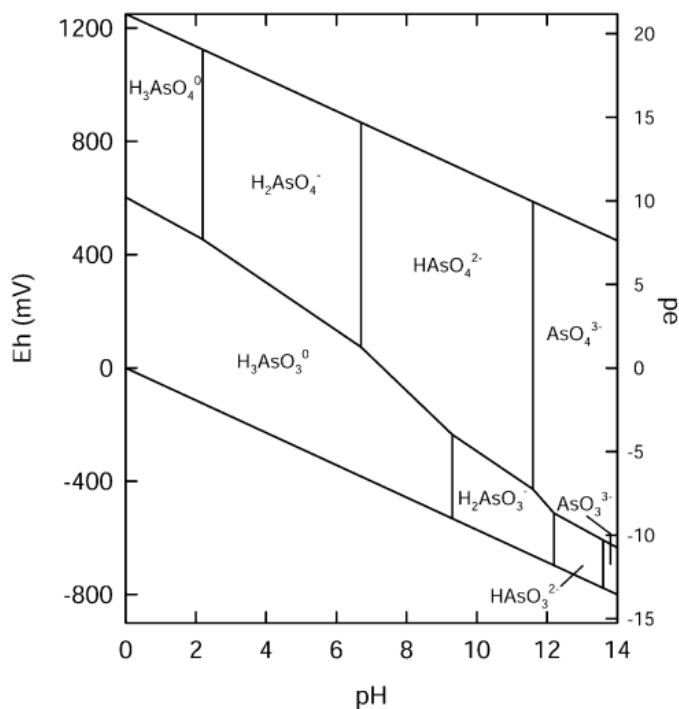
Trước đây, arsenic cũng là thành phần của chất bổ sung dinh dưỡng cho gia cầm từ năm 1940, tiêu biểu là roxarsone (dẫn xuất của axit arsonic), cho mục đích tăng trưởng. Tuy nhiên, hợp chất này đã bị cấm tại Liên minh châu Âu từ năm 1999 và rút khỏi thị trường sau các nghiên cứu của FDA. Hiện nay, sản xuất thuốc trừ sâu vẫn là lĩnh vực tiêu thụ arsenic chủ yếu, với sản lượng toàn cầu ước tính đạt khoảng 45.000 tấn mỗi năm vào năm 2014, trong đó hơn một nửa đến từ Trung Quốc [4, 6, 7].

Mặc dù nhiều sản phẩm chứa arsenic đã bị hạn chế hoặc cấm sử dụng từ sau năm 1974 do độc tính cao, nhưng hiện nay một số hợp chất arsenic vẫn còn hiện diện trong một số lĩnh vực như công nghiệp gỗ, công nghiệp thủy tinh, sản xuất vật liệu bán dẫn và nông nghiệp. Do các ứng dụng này, con người có thể tiếp xúc với arsenic

thông qua không khí, nước uống và thực phẩm. Lượng arsenic xâm nhập vào cơ thể người mỗi ngày ước tính khoảng 20-300 μg , trong đó khoảng 25% là arsenic vô cơ, và phần còn lại là arsenic hữu cơ [4, 8].

1.1.2. Các dạng tồn tại của arsenic trong môi trường

Arsenic là một á kim, và tương tự như những á kim khác, arsenic tồn tại ở nhiều dạng khác nhau chủ yếu ở dạng hợp chất. Hiện nay, người ta đã tìm thấy hơn 1500 hợp chất có chứa As, trong số đó có gần 400 hợp chất là dạng khá bền trong tự nhiên. Khi kết hợp với các nguyên tố khác, As có thể mang các hóa trị +5, +3, 0 và -3. Dạng tồn tại của arsenic phụ thuộc chủ yếu vào pH và thế oxy hóa khử (Eh) của môi trường và độc tính của arsenic cũng khác nhau phụ thuộc vào dạng tồn tại của chúng [3, 9]. Ví dụ trong môi trường mang tính oxy hóa, $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ là dạng chiếm ưu thế hơn ở pH thấp ($\text{pH} < 6,9$); trong khi đó ở pH cao hơn, HAsO_4^{2-} lại phổ biến hơn. H_3AsO_4 và AsO_4^{3-} có thể xuất hiện trong môi trường acid và kiềm mạnh. Hay khi ở điều kiện khử và $\text{pH} < 9.2$ thì dạng arsenous acid H_3AsO_3 lại chiếm chủ yếu (Hình 1.1).



Hình 1.1. Giản đồ Pourbaix biểu diễn sự phụ thuộc các dạng As trong nước vào pH và thế oxy hóa khử (Eh) ở 25 °C và 1 atm [3]

Trong tự nhiên, ngoài điều kiện oxy hóa khử thì dạng tồn tại của arsenic còn phụ thuộc vào môi trường vi sinh vật, mà arsenic có thể tồn tại ở dạng dung dịch,

hoặc dạng kết tủa và chúng cũng có thể hấp phụ hoặc giải hấp phụ từ các khoáng/kết tủa hiện có. Khi ở dạng hòa tan, arsenic tồn tại ở cả dạng vô cơ và hữu cơ (Bảng 1.1). Ở dạng vô cơ arsenic thường tồn tại dưới dạng các muối như arsenate, arsenite; các dạng hữu cơ của arsenic gồm monomethyl-, diethyl-, trimethyl-arsenic thường được tìm thấy trong mô của các loài động vật có vú. Arsenobetaine thường tìm thấy trong cá và hải sản; arsenocholine, arsenosugar, arsenolipid thường có trong thực vật. Trạng thái oxy hóa, dạng tồn tại của arsenic sẽ quyết định độc tính, sự linh động và khả năng chuyển hóa của nó trong môi trường [3, 9].

Bảng 1.1. Các dạng tồn tại vô cơ và hữu cơ phổ biến của arsenic trong mẫu môi trường và mẫu sinh học

Tên gọi	Trạng thái oxy hóa	Công thức hóa học	Viết tắt
Arsine	-3	AsH ₃	
Arsenic acid	+5	H ₃ AsO ₄	As(V)
Arsenous acid	+3	H ₃ AsO ₃	As(III)
Monomethylarsonic acid	+5	CH ₃ AsO(OH) ₂	MMA
Dimethylarsinic acid	+5	(CH ₃) ₂ AsO(OH)	DMA
Trimethylarsine	+3	(CH ₃) ₃ As	TMA
Trimethylarsine oxide	+5	(CH ₃) ₃ AsO	TMAO
Tetramethylarsonium ion	+3	(CH ₃) ₄ As ⁺	Me ₄ As ⁺
Arsenobetaine	+3	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COO ⁻	AsB
Arsenicocholine	+3	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH	AsC

Trong môi trường nước tự nhiên, arsenic vô cơ là dạng chiếm ưu thế mặc dù cũng có một số báo cáo cho thấy sự có mặt của As hữu cơ. As(III) vô cơ gồm các dạng H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻ và AsO₃³⁻, các dạng này bền trong môi trường nước có điều kiện khử nhẹ. Các As(V) vô cơ bao gồm các dạng H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ và AsO₄³⁻, thường bền trong môi trường oxy hóa.

1.1.3. Độc tính của arsenic

Arsenic về tính chất hóa học rất giống với nguyên tố đứng trên nó trong bảng tuần hoàn là phosphorus. Tương tự phosphorus, nó tạo thành các oxide không màu, không mùi như As₂O₃, As₂O₅ là những chất hút ẩm và dễ hòa tan trong nước tạo thành dung dịch có tính acid, trong đó arsenic acid (V) là một acid yếu tương tự như

phosphoric acid. Chính vì có cấu trúc và tính chất tương tự phosphorus nên As có thể phân nào thế chỗ cho P trong các phản ứng sinh hóa và dẫn đến ngộ độc As. Mặc dù ở liều lượng thấp hơn mức gây ngộ độc thì As lại có vai trò của các chất kích thích và đã từng được dùng phổ biến làm thuốc chữa bệnh cho con người vào thế kỉ 18 với liều lượng nhỏ [4].

Độc tính của As phụ thuộc vào trạng thái oxy hóa và dạng tồn tại của nó trong môi trường. Qua nhiều nghiên cứu cho thấy độc tính của dạng As vô cơ là cao hơn dạng arsenic hữu cơ và As(III) có độc tính lớn hơn As(V) và độc tính của các dạng As giảm dần theo thứ tự arsine>arsenite>arsenate>monomethylarsenate (MMA)>dimethylarsenate (DMA). Theo đó, arsenite được xem là độc hơn arsenate gấp 10 lần và gấp 70 lần so với MMA và DMA [6].

Ở liều lượng nhỏ, arsenic và các hợp chất của arsenic có tác dụng kích thích quá trình trao đổi chất và chữa bệnh nhưng lại trở thành chất độc với liều lượng cao. Nhiễm độc cấp tính với As có thể dẫn tới kích ứng đường ruột, giảm huyết áp bất thường, co giật thậm chí bị trụy tim và dẫn tới tử vong. Những biểu hiện của nhiễm độc arsenic ở liều lượng thấp là mệt mỏi, buồn nôn, hồng cầu và bạch cầu giảm, rối loạn nhịp tim, mạch máu bị tổn thương. Nhiễm độc mạn tính sẽ có những biểu hiện như thay đổi sắc tố da, sạm da (melanosis), dày biểu bì (keranosis), tổn thương mạch máu, rối loạn cảm giác về vận động... Người bị nhiễm As lâu ngày có thể xuất hiện hiện tượng sừng hóa da, gây sạm và mất sắc tố da hay bệnh Bowen... từ đó dẫn đến ung thư da, ung thư nội tạng, viêm răng, khớp, tim mạch... [10, 11]. Chính vì độc tính cao nên năm 1980 As vô cơ đã được Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) xếp vào Nhóm 1 là chất gây ung thư ở người [12].

Khi đi vào cơ thể, arsenic được máu vận chuyển tới các cơ quan, chủ yếu là gan, sau đó đến thận, cơ, tim, phổi và não. Tại gan, cơ quan chính thực hiện quá trình methyl hóa sinh học nhằm chuyển hóa As vô cơ thành các dạng khác nhau để dễ đào thải ra khỏi cơ thể. Quá trình chuyển hóa này là một chuỗi các phản ứng khử và methyl hóa phức tạp. Trước tiên arsenate (As(V)) bị khử bởi glutathione thành arsenite (As(III)), sau đó As(III) bị methyl hóa oxy hóa thành monomethylarsonates (MMA(V)), MMA(V) tiếp tục bị khử sinh học thành monomethylarsonous acid

(MMA(III)), MMA(III) trải qua phản ứng methyl hóa oxy hóa lần thứ 2 để tạo thành dimethylarsinic acid (DMA(V)) [1, 13].

Mặc dù quá trình methyl hóa thường được coi là một con đường giải độc vì nó tạo ra các chất dễ bài tiết, nhưng thực tế nó lại tạo ra các chất trung gian cực độc như MMA(III) gây rủi ro lớn cho sức khỏe nếu cơ chế này bị quá tải hoặc rối loạn [1].

Cơ chế gây độc của arsenic chủ yếu bắt nguồn từ khả năng liên kết mạnh với các nhóm thiol (-SH) làm bất hoạt enzyme và việc thay thế phosphate vô cơ trong quá trình chuyển hóa, dẫn đến ngừng trệ sự sản sinh năng lượng ATP của tế bào. Quá trình biến đổi sinh học của arsenic thúc đẩy hình thành các gốc tự do (ROS) thông qua phản ứng Fenton, gây stress oxy hóa nghiêm trọng, làm cạn kiệt glutathione và tổn thương trực tiếp cấu trúc DNA [1, 13].

1.2. Tổng quan về các phương pháp phân tích arsenic trong mẫu nước

Arsenic vô cơ đã được xếp vào nhóm các chất gây ung thư cho người, trong khi giới hạn cho phép của arsenic trong nước uống theo khuyến cáo của Tổ chức Y tế Thế giới là 10 $\mu\text{g/L}$. Vì vậy, việc lựa chọn và áp dụng các phương pháp phân tích arsenic có độ nhạy và độ chính xác phù hợp là yêu cầu quan trọng trong các nghiên cứu môi trường và đánh giá rủi ro sức khỏe. Nhiều phương pháp phân tích arsenic đã được phát triển, với các nguyên lý và mức độ hiện đại khác nhau. Arsenic đã được nghiên cứu và phân tích định lượng bằng nhiều kỹ thuật khác nhau từ cổ điển như phân tích khối lượng; phương pháp chuẩn độ: chuẩn độ iodine, bichromate...; phương pháp trắc quang: sử dụng phức màu arsenic-molybdenum, thuốc thử Ag dithiocarbamate...; hay các phương pháp cực phổ, von-ampe hòa tan. Hay như việc ứng dụng các phương pháp phân tích vật lý như kích hoạt neutron (NAA), nhiễu xạ tia X (XRD)... Hay hiện đại hơn nữa thì có các phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (ngọn lửa F-AAS, không ngọn lửa ET-AAS), huỳnh quang nguyên tử (AFS), sắc ký ion (IC), điện di mao quản (CE), kỹ thuật khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS)... Ngoài ra còn có các phương pháp khác như sử dụng chỉ thị hóa sinh, sensor, hay sử dụng test kit để phân tích nhanh và trực tiếp [14, 15]. Trong số các kỹ thuật phân tích As đã nêu có phương pháp là cổ điển, có phương pháp hiện đại, có phương pháp yêu cầu thiết bị đắt tiền nhưng cũng có phương pháp sử dụng các trang

thiết bị đơn giản. Do đó, tùy từng đối tượng mẫu cần phân tích, từng điều kiện mỗi phòng thí nghiệm và trang thiết bị hiện có để lựa chọn phương pháp tối ưu nhất.

1.2.1. Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử sử dụng phức Ag dithiocarbamate

Phương pháp quang phổ sử dụng phức Ag dithiocarbamate (SDDC) là một phương pháp cổ điển để xác định arsenic trong khoảng 1-100 $\mu\text{g/L}$. Phương pháp này được sử dụng rộng rãi do tính đơn giản của thiết bị đo. Arsenite được khử một cách chọn lọc thành arsine (AsH_3) bằng sodium borohydride (NaBH_4) trong dung dịch có pH 6. Arsenate, acid metylarsonic không bị khử ở điều kiện này. Khí arsine tạo thành phản ứng với SDDC trong pyridin hay chloroform tạo thành phức màu đỏ tím, phức này có khả năng hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 520 nm. Giới hạn phát hiện trong khoảng 1-10 $\mu\text{g/L}$. Có thể dùng phương pháp này để nhận biết và định lượng arsenite và arsenate bằng cách tạo arsine ở những điều kiện pH khác nhau [16].

1.2.2. Phương pháp von-ampe hòa tan anode

Phương pháp von-ampe hòa tan anot (Anodic stripping voltammetry-ASV) là một kỹ thuật phân tích điện hóa có độ nhạy cao, được sử dụng rộng rãi để xác định arsenic ở mức vết. Nguyên lý của phương pháp dựa trên quá trình làm giàu arsenic lên bề mặt điện cực trong giai đoạn tiền lắng đọng, sau đó tiến hành hòa tan anot và ghi nhận tín hiệu dòng tương ứng với hàm lượng arsenic trong mẫu. ASV cho phép đạt giới hạn phát hiện rất thấp và có khả năng phân tích arsenic với độ chọn lọc tốt trong các nền mẫu môi trường. Hiệu quả của phương pháp ASV phụ thuộc vào vật liệu điện cực sử dụng, trong đó điện cực Au được đánh giá là phù hợp hơn so với điện cực Hg hoặc Pt do hạn chế sự phát sinh khí hydrogen trong quá trình lắng đọng arsenic. Bên cạnh đó, các yếu tố như tình trạng bề mặt điện cực, thời gian lắng đọng và thành phần nền mẫu có ảnh hưởng đáng kể đến độ ổn định và độ lặp lại của phép đo. Để khắc phục các hạn chế về độ tái lập, nhiều cải tiến đã được áp dụng như tái hoạt hóa bề mặt điện cực, sử dụng điện cực quay hoặc kết hợp với hệ tế bào dòng chảy. Nhờ độ nhạy cao, chi phí thiết bị tương đối thấp và khả năng triển khai ngoài hiện trường, ASV được xem là một phương pháp tiềm năng cho giám sát arsenic trong môi trường nước. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi kiểm soát chặt chẽ các điều

kiện phân tích và thường cần các bước tiền xử lý thích hợp để đảm bảo độ chính xác khi phân tích các mẫu có nền phức tạp [14].

1.2.3. Phương pháp phổ khối lượng plasma cảm ứng (ICP-MS)

ICP-MS là kỹ thuật phân tích hiện đại và có tính ứng dụng rộng rãi với độ nhạy cao trong phân tích các nguyên tố lượng vết. Nguyên tắc của phương pháp này là dựa trên tỉ lệ khối lượng/điện tích của chất phân tích. Một bơm nhu động vận chuyển mẫu nước tới bộ phận nebulizer để chuyển dung dịch sang dạng các hạt sương mù. Các hạt này được mang vào vùng trung tâm của đuốc ICP tạo bởi khí argon. Plasma nhiệt độ cao (theo lý thuyết 8000°K) hoá hơi và ion hóa mẫu, sau đó chuyển các ion vào bộ phận phổ khối để phát hiện các nguyên tố dựa vào tỉ lệ m/z. Nồng độ mỗi nguyên tố được ngoại suy từ đường chuẩn. Giới hạn phát hiện của phương pháp nằm trong khoảng 0,02-1 µg/L. Phương pháp này cho kết quả nhanh với giới hạn phát hiện nhỏ rất phù hợp cho phân tích lượng vết, tuy nhiên giá thành thiết bị rất cao [14, 15].

1.2.4. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp tạo khí hydride

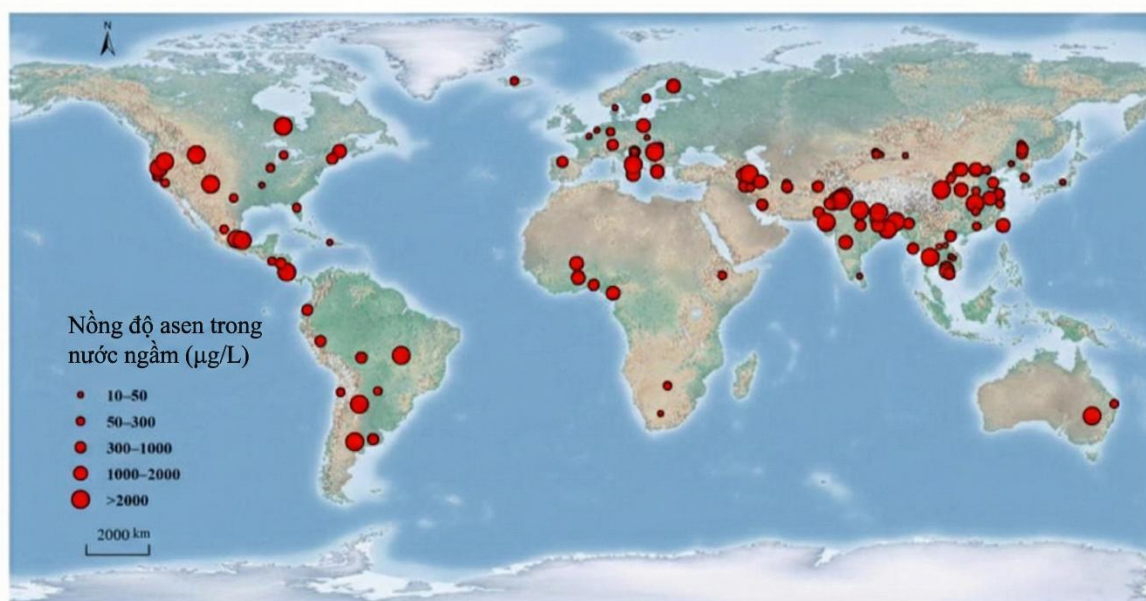
Quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) là một kỹ thuật phân tích lượng vết các nguyên tố được sử dụng phổ biến trong nhiều phòng thí nghiệm với độ chọn lọc, độ lặp lại và độ nhạy cao mà giá thành thiết bị không quá đắt. Phương pháp này đã được áp dụng rộng rãi trong phân tích định lượng asen khi kết hợp với thiết bị tạo khí hydrua.

Nguyên tắc của phép đo: Arsenic vô cơ hoà tan trong nước có thể ở dạng As(III) hay As(V), hiệu suất tạo hydride của hai dạng này khác nhau nên tất cả As có trong mẫu phải được khử về dạng As(III) nhờ tác nhân khử NaI hoặc KI. Sau đó, As(III) phản ứng với hydrogen mới sinh (tạo thành bởi tác nhân khử NaBH₄ trong môi trường acid) tạo ra hợp chất arsine (AsH₃). Khí arsine sinh ra được dẫn vào bộ phận nguyên tử hóa mẫu nhờ khí mang argon để tạo ra đám hơi nguyên tử tự do. Các nguyên tử này sẽ hấp thụ tia sáng có bước sóng đặc trưng cho As và cho kết quả độ hấp thụ. Giới hạn phát hiện của phương pháp khoảng 0,05 µg/L [16].

1.3. Tình hình nghiên cứu arsenic trong nước ngầm trên thế giới

1.3.1. Hiện trạng ô nhiễm arsenic trong nước ngầm toàn cầu

Ô nhiễm arsenic trong nước ngầm hiện được xem là một trong những vấn đề môi trường – sức khỏe nghiêm trọng nhất liên quan đến kim loại/á kim tự nhiên trên quy mô toàn cầu. Các nghiên cứu thực địa quy mô lớn trong hơn hai thập kỷ qua đã cho thấy ô nhiễm As trong nước ngầm không phải là hiện tượng cục bộ mà mang tính toàn cầu, với sự khác biệt đáng kể về mức độ ô nhiễm, cơ chế và động lực theo từng bối cảnh địa chất thủy văn riêng biệt.



Hình 1.2. Bản đồ phân bố ô nhiễm As có nguồn gốc địa chất trên thế giới [17]

Nước ngầm bị ô nhiễm bởi nồng độ cao của arsenic đã được phát hiện và công bố ở nhiều nơi trên thế giới kể từ đầu những năm 1980. Điển hình là Argentina, Mexico, Chile, Hungary, Đài Loan, Bangladesh, Ấn Độ (Tây Bengal), và Việt Nam với nồng độ arsenic biến đổi trong khoảng rộng từ $<0,5$ đến $2000 \mu\text{g/L}$ (Hình 1.2) [3, 17-19]. Việc phơi nhiễm và hấp thụ As thông qua sử dụng nước ngầm bị ô nhiễm arsenic làm nước ăn uống, sinh hoạt, hoặc qua tiêu thụ thực phẩm có chứa As, hấp thụ qua da, không khí... trong thời gian dài (5-10 năm) có thể dẫn đến nhiễm độc As và trở thành mối lo ngại về sức khỏe cộng đồng toàn cầu. Trong công bố gần đây của Podgorski & Berg (2020) cho thấy ước tính có khoảng 94 đến 220 triệu người trên toàn thế giới có nguy cơ phơi nhiễm với As trong nước ngầm với nồng độ vượt quá $10 \mu\text{g/L}$. Phần lớn rủi ro này tập trung ở các khu vực châu thổ trầm tích trẻ thuộc Nam và Đông Nam Á, nơi có mật độ dân cư đông đúc và phụ thuộc vào nước ngầm làm nguồn nước sinh hoạt [20].

Trong số những khu vực ô nhiễm As trong nước ngầm đã được công bố thì lưu vực sông Hằng-Brahmaputra ở Bangladesh được coi là khu vực chịu ảnh hưởng nặng

nề nhất thế giới. Các nghiên cứu từ những năm 1990 cho thấy khoảng 27% số giếng có độ sâu < 150 m có nồng độ As vượt quá tiêu chuẩn nước uống lúc bấy giờ là 50 $\mu\text{g/L}$. Trong đó, vùng bị ảnh hưởng nặng nhất là phía Đông Nam Bangladesh, với một vài huyện có hơn 90% số giếng bị ô nhiễm với nồng độ đạt tới hơn 2000 $\mu\text{g/L}$ [21, 22]. Trước đó, do thiếu thông tin và cảnh báo kịp thời, hàng nghìn giếng khoan đã được xây dựng tại Bangladesh thông qua các hoạt động nhân đạo từ các tổ chức lớn trên thế giới tài trợ nhằm đảm bảo cung cấp nguồn nước an toàn cho người dân nơi đây. Nhưng, từ chính những giếng này bằng chứng đầu tiên về tình trạng kích ứng da do hấp thụ arsenic đã được báo cáo vào năm 1983 [23, 24]. Ước tính có khoảng 1,5 đến 2,5 triệu giếng bị ô nhiễm As với khoảng 35 triệu người phơi nhiễm với nồng độ As trên 50 $\mu\text{g/L}$ và khoảng 57 triệu người tiếp xúc với mức trên 10 $\mu\text{g/L}$ [21, 22, 25]. Vào năm 2000, Allan H. Smith đã dùng câu “Ô nhiễm nước ngầm do arsenic ở Bangladesh là vụ ngộ độc dân số lớn nhất trong lịch sử, với hàng triệu người bị phơi nhiễm” để mô tả kết quả nghiên cứu của ông về ô nhiễm arsenic trong nước ngầm tại đây [24].

Do có đặc điểm địa chất tương tự Bangladesh, khu vực Tây Bengal, Ấn Độ cũng là một trong những điểm nóng ô nhiễm As trên thế giới với 58 nghìn giếng ở 9 tỉnh có chứa hàm lượng As trên 50 $\mu\text{g/L}$ dẫn tới 15% trong tổng số 29 nghìn người tại đây có các biểu hiện tổn thương da. Mặc dù dưới nhiều nỗ lực nghiên cứu trong nhiều năm, các nhà khoa học kết luận rằng đây có thể mới chỉ là ‘phần nổi của tảng băng chìm’ [26, 27]. Nó đặt ra cảnh báo khẩn cấp rằng toàn bộ vùng Đồng bằng sông Hằng rộng lớn, nơi sinh sống của gần 450 triệu người, có thể đang đối mặt với nguy cơ ô nhiễm arsenic tiềm ẩn mà chưa được khảo sát đầy đủ [26-28].

Những ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe do phơi nhiễm As đã thôi thúc các nhà khoa học mở rộng nghiên cứu sang các khu vực khác trong và ngoài Ấn Độ. Nghiên cứu của Berg và cộng sự (2001) đã gây tiếng vang lớn khi công bố mức độ ô nhiễm As nghiêm trọng tại vùng ven Hà Nội, Việt Nam với nồng độ As lên tới hơn 3000 $\mu\text{g/L}$, cao hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn của WHO [18]. Tới năm 2004, sau điều tra diện rộng của UNICEF trên toàn lãnh thổ Việt Nam cho thấy nước ngầm đồng bằng Bắc bộ và một số khu vực thuộc đồng bằng Nam bộ cũng bị ô nhiễm với nồng độ As cao, đặc biệt có tới hơn 11 triệu người ở vùng đồng bằng Bắc bộ có nguy cơ tiếp xúc As nồng độ cao. Mặc dù tại thời điểm đó chưa có ca bị nhiễm As nào được báo cáo chính thức nhưng vấn đề ô nhiễm As trong nước ngầm tại Việt Nam là một thực trạng đáng lo ngại [18, 19, 29].

Vấn đề sức khỏe liên quan đến ô nhiễm As trong nước ngầm tại Trung Quốc lần đầu tiên được ghi nhận vào những năm 1960. Theo mô hình dự báo thống kê, ước tính có khoảng 5,6 triệu người có thể tiếp xúc với nồng độ As > 50 µg/L và khoảng 14,7 triệu người tiếp xúc với mức nồng độ As > 10 µg/L. Vấn đề ô nhiễm As trong nước ngầm có thể bao phủ diện tích hơn 580 nghìn km² với nồng độ As ghi nhận cao hơn 1000 µg/L như ở các lưu vực rộng lớn như Hetao, Huhhot, Datong, Yuncheng, Yinchuan, Junggar và Tianshan [30, 31].

Ngoài Châu Á, nước ngầm có chứa nồng độ As trên 50 µg/L cũng đã được phát hiện một số khu vực ở Trung và Đông Nam Âu như đồng bằng Hungary và Romania với nồng độ lên tới 150 µg/L (trung bình 32 µg/L) [3, 32]. Nồng độ As cao cũng được báo cáo có trong nước ngầm ở Pháp 263 µg/L, Tây Ban Nha 613 µg/L, Italia gần 7000 µg/L... Ở một số nước ở Châu Phi cũng ghi nhận nồng độ As trong nước ngầm cao như Ghana 4500 µg/L, Nigeria 750 µg/L, Cameroon 2000 µg/L, Burkina 1600 µg/L [32].

Tại Châu Mỹ, một trong những vùng ô nhiễm As trong nước ngầm lớn nhất thế giới về diện tích (khoảng 1 triệu km²) đã được phát hiện và ghi nhận ở đồng bằng Chaco-Pampean ở Argentina với nồng độ lên tới gần 15000 µg/L. Tại Chile, nồng độ As trong nước ngầm cũng rất cao có thể lên tới trên 20000 µg/L. Tại Hoa Kỳ cũng ghi nhận nồng độ As lên tới 2600 µg/L tại Nevada và California [3, 32].

Qua các công bố trên có thể thấy ô nhiễm As trong nước ngầm đã trở thành vấn đề môi trường-sức khỏe nghiêm trọng trên toàn cầu. Với hàng trăm triệu người đang đối mặt với nguy cơ phơi nhiễm, đặc biệt là tại các lưu vực sông lớn ở châu Á, thách thức đặt ra không chỉ dừng lại ở việc xác định nồng độ mà còn là tìm kiếm nguyên nhân cho sự có mặt với nồng độ cao của As trong nước ngầm cũng như các tác động tích lũy dài hạn của As đối với sức khỏe con người. Thực trạng này nhấn mạnh nhu cầu cấp thiết về một chiến lược quản lý nguồn nước bền vững, giảm thiểu ô nhiễm dựa trên các bằng chứng khoa học và sự phối hợp đa quốc gia.

Song song với vấn đề hiện trạng, nhiều nghiên cứu khác đã được đồng thời thực hiện nhằm đi tìm câu trả lời cho việc nguyên nhân nào dẫn đến tình trạng ô nhiễm As trong nước ngầm có qui mô toàn cầu như vậy. Từ các nghiên cứu hiện trạng cho thấy ô nhiễm As trong nước ngầm không phân bố ngẫu nhiên mà gắn chặt với các bối cảnh địa chất đặc thù bao gồm:

- Các đồng bằng phù sa trẻ giàu vật chất hữu cơ: đây được coi là khu vực điển hình nhất, nơi As được giải phóng chủ yếu thông qua quá trình khử

hòa tan các khoáng vật Fe oxyhydroxide có chứa As dưới tác động của vi sinh vật sử dụng chất hữu cơ làm thức ăn (nguồn carbon và năng lượng). Các vùng ô nhiễm ở Bangladesh, Ấn Độ, Việt Nam là ví dụ điển hình cho khu vực này.

- Các bồn trũng trầm tích nội lục ở vùng khô hạn – bán khô hạn: là khu vực thường đặc trưng bởi giá trị pH cao (môi trường kiềm), hàm lượng carbonate và phosphate cao. Điều kiện này làm giảm ái lực hấp phụ của As lên bề mặt các khoáng dẫn đến quá trình giải hấp mạnh điển hình cho sự có mặt của As trong nước ngầm ở các lưu vực Hetao, Trung Quốc.
- Các tầng chứa nước đá gốc nứt nẻ chứa khoáng sulfide: tại các hệ tầng này, sự thay đổi điều kiện thủy hóa hoặc sự xâm nhập của oxygen có thể kích hoạt quá trình oxy hóa – hòa tan các khoáng vật chứa As như ở châu Âu và Châu Mỹ.

Sự đa dạng trong cơ chế hình thành ô nhiễm arsenic như vậy đã cho thấy tính phức tạp đặc thù của hệ thống địa hóa tại mỗi khu vực. Chính sự tương tác đa chiều giữa các yếu tố sinh - địa - hóa này đã khiến việc dự báo và kiểm soát arsenic trở thành một thách thức lớn đối với giới khoa học. Đồng thời, đây cũng chính là động lực thúc đẩy các xu hướng nghiên cứu mới, tập trung vào việc mô hình hóa chính xác sự di chuyển của arsenic và phát triển các công nghệ xử lý thông minh, tối ưu hóa theo từng bối cảnh địa chất riêng biệt

1.3.2. Xu hướng nghiên cứu về ô nhiễm As trong nước ngầm trên thế giới hiện nay

Trong khi các nghiên cứu đầu những năm 2000 tập trung xác định hiện trạng và cơ chế gây ô nhiễm As trong nước ngầm thì sau đó, các nghiên cứu về cách loại bỏ và vật liệu xử lý hiệu quả As khỏi nước ngầm cũng được tập trung thực hiện. Và cho tới hiện tại, các nghiên cứu gần đây đã dịch chuyển trọng tâm sang việc ứng dụng các công nghệ liên ngành hiện đại để dự báo, đánh giá rủi ro dưới tác động của biến đổi khí hậu và tối ưu hóa theo hướng kinh tế tuần hoàn. Cụ thể:

1. Ứng dụng trí tuệ nhân tạo và học máy trong dự báo rủi ro

Do đặc tính biến động không gian phức tạp của ô nhiễm As trong nước ngầm và những hạn chế về chi phí, thời gian của quan trắc truyền thống, các phương pháp học máy (Machine Learning – ML) và trí tuệ nhân tạo (Artificial Intelligent – AI) ngày càng được ưu tiên trong nghiên cứu quy mô vùng và quốc gia [33-35]. Các thuật

toán như Boosted Regression Tree (BRT), Random Forest (RF) và eXtreme Gradient Boosting (XGBoost) cho thấy hiệu suất vượt trội so với hồi quy logistic nhờ khả năng mô phỏng quan hệ phi tuyến và tương tác đa biến [33, 35]. Ví dụ điển hình là công trình của Podgorski và Berg (2020) đã xây dựng bản đồ rủi ro As toàn cầu từ hơn 50.000 điểm dữ liệu, phát hiện nhiều khu vực tiềm ẩn ô nhiễm chưa được khảo sát tại Châu Phi và Trung Á [20]. Nghiên cứu tại lưu vực Hetao (Trung Quốc) cho thấy mô hình RF đạt độ chính xác khoảng 80% trong dự báo vùng có nồng độ As vượt 10 $\mu\text{g/L}$ [36]. Ngoài ra, việc tích hợp dữ liệu viễn thám, đặc biệt là các chỉ số ngập lụt, đã chứng minh hiệu quả trong dự báo As tại các lưu vực lớn như Mekong và sông Hồng, cho phép đánh giá ở quy mô hộ gia đình mà không cần quan trắc liên tục [34]. Bên cạnh đó, các công cụ giải thích mô hình như SHAP (Shapley additive explanations) và PDP (Partial Dependence Plots) giúp làm rõ mối liên hệ giữa As và các yếu tố địa hóa (NH_4^+ , P và Fe), góp phần xác nhận các cơ chế giải phóng As trong đồng bằng phù sa [35, 37].

2. Cơ chế địa hóa chuyên sâu

Các nghiên cứu gần đây mở rộng trọng tâm từ cơ chế khử oxide Fe sang vai trò của các nguồn cấp điện tử phức tạp như methane và chất hữu cơ ngoại sinh [38, 39]. Quá trình khử As phụ thuộc methane trong môi trường đất ngập nước đã được xác định thông qua DNA-SIP và metagenomics, với sự tham gia của các chi vi khuẩn như *Methanobacterium* và *Methylobacter* [39]. Đồng thời, chất hữu cơ ngoại sinh từ hoạt động nhân sinh có thể kích thích vi khuẩn khử Fe, thúc đẩy giải phóng As nhanh, dù mức độ cuối cùng bị giới hạn bởi độ hoạt tính khoáng Fe [38]. Ngoài ra, trong điều kiện khử sulfate, sự hình thành các dạng thioarsenic di động có thể làm tăng khả năng di chuyển của As, trái với quan điểm truyền thống cho rằng sulfate góp phần cố định As [40].

3. Tác động kép của hoạt động nhân sinh và biến đổi khí hậu

Biến đổi khí hậu và nước biển dâng đang trở thành yếu tố then chốt chi phối động thái As tại các quốc gia ven biển như Việt Nam và Bangladesh [33]. Xâm nhập mặn có thể làm tăng giải phóng As thông qua cạnh tranh hấp phụ của các ion như Na^+ , Mg^{2+} hoặc thay đổi lực ion (ion strength) và dẫn đến As bị đẩy ra khỏi bề mặt khoáng và hòa tan vào nước ngầm. Ngoài ra, các hiện tượng thời tiết cực đoan như lũ lụt cũng có thể làm thay đổi điều kiện oxy hóa-khử dẫn đến kích thích vi sinh vật giải phóng As mạnh hơn [41]. Ngoài ra, Khai thác nước ngầm quá mức không chỉ làm hạ thấp mực nước mà còn gây dịch chuyển As từ các tầng Holocene nhiễm bản

xuống các tầng Pleistocene sạch hơn [33, 36, 40]. Tại Trung Quốc, tương tác giữa khí hậu khô hạn và khai thác nước ngầm có thể giải thích tới 55% biến thiên không gian của As [33]. Bên cạnh đó, các dự án bổ cập tầng chứa nước có kiểm soát (MAR) có thể làm gia tăng rủi ro As thứ cấp [42, 43]. Các nghiên cứu thực nghiệm và mô hình hóa (PHREEQC) chỉ ra rằng thành phần ion trong nước bổ cập đóng vai trò quyết định: trong đó Ca^{2+} có thể ức chế sự giải phóng As còn HCO_3^- lại thúc đẩy quá trình này [43].

4. Kỹ thuật vật liệu mới hướng tới xử lý As triệt để

Xu hướng xử lý As hiện nay tập trung vào vật liệu tiên tiến như khung hữu cơ kim loại (Metal Organic Frameworks – MOFs) và vật liệu xốp từ chất thải rắn [44, 45]. Ví dụ, Vật liệu MIL-125(Ti,Fe) với các lỗ hổng oxygen cho phép loại bỏ As(V) đạt hiệu suất trên 99%, nhanh chóng đưa nồng độ As về dưới ngưỡng an toàn của WHO [45]. Vật liệu UiO-66-Cl đa chức năng có khả năng oxy hóa As(III) đồng thời hấp phụ As(V), giúp đơn giản hóa quy trình xử lý [46]. Đáng chú ý, các vật liệu chế tạo từ phế thải như vỏ cây Moringa và thạch cao thải cho thấy hiệu quả loại bỏ As(III) lên tới 98,4%, mở ra hướng tiếp cận kinh tế tuần hoàn phù hợp cho các quốc gia đang phát triển [44].

5. Môi liên hệ lịch sử trầm tích và rủi ro sức khỏe cộng đồng dài hạn

Lịch sử bồi lắng trầm tích, đặc biệt trong thế Holocene, đóng vai trò quyết định trong phân bố As ở các tầng chứa nước nông [35]. Các mô hình học máy kết hợp dữ liệu tuổi carbon xác định đỉnh rủi ro As ở độ sâu khoảng 30 m, tương ứng với các lớp trầm tích mịn, giàu hữu cơ hình thành cách đây khoảng 6000 năm. Ngược lại, các tầng Pleistocene sâu (>150 m) thường có nồng độ As thấp do quá trình rửa trôi kéo dài, tạo cơ sở khoa học cho khai thác nước sâu an toàn [35]. Những hiểu biết này đã được tích hợp vào các mô hình đánh giá rủi ro sức khỏe, ước tính số dân phơi nhiễm như ở lưu vực sông Hoàng Hà, ước tính có khoảng 2 triệu người [33] hay con số 940 nghìn người tại lưu vực Hetao, Trung Quốc [36], nhấn mạnh nhu cầu cấp thiết về các chiến lược can thiệp dựa trên bản đồ nguy cơ.

Tổng hợp các xu hướng nghiên cứu nêu trên cho thấy nghiên cứu về arsenic trong nước ngầm đã có sự dịch chuyển rõ rệt từ việc mô tả hiện trạng và cơ chế địa hóa đơn lẻ sang cách tiếp cận hệ thống, liên ngành và định hướng ứng dụng. Việc tích hợp trí tuệ nhân tạo, dữ liệu viễn thám, sinh địa hóa phân tử và vật liệu tiên tiến không chỉ nâng cao khả năng dự báo không gian và xử lý ô nhiễm tại chỗ, mà còn cho phép lượng hóa rủi ro sức khỏe cộng đồng trong bối cảnh chịu tác động đồng thời của hoạt

động nhân sinh và biến đổi khí hậu. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu hiện nay vẫn tập trung chủ yếu vào đánh giá rủi ro theo không gian hoặc tại các thời điểm lấy mẫu rời rạc, trong khi bản chất động của hệ thống nước ngầm, đặc biệt là sự biến động nồng độ arsenic theo thời gian dưới tác động của thủy văn, khai thác nước và biến đổi điều kiện oxy hóa-khử vẫn chưa được làm sáng tỏ một cách đầy đủ.

1.3.3. Những nghiên cứu về sự biến động arsenic trong nước ngầm theo thời gian

Nước ngầm bị ô nhiễm As gây ra mối đe dọa nghiêm trọng đối với sức khỏe con người trên toàn cầu [20]. Nguồn, dạng của As, các quá trình địa hóa vận chuyển As và đặc điểm thủy địa hóa của các tầng chứa nước ảnh hưởng đến việc huy động As trong nước ngầm [19].

Mức độ nghiêm trọng của vấn đề ô nhiễm arsenic trong nước ngầm trải rộng nhiều nơi trên thế giới đã thúc đẩy các nhà khoa học thực hiện nghiên cứu trong suốt ba thập kỉ qua. Kết quả là rất nhiều giếng khoan cả giếng quan trắc, giếng khai thác tập trung và giếng khai thác hộ gia đình đã được lấy mẫu và phân tích. Tùy theo kết quả phân tích mà các giếng và khu vực nghiên cứu này được đánh dấu là ô nhiễm hay an toàn. Một số nghiên cứu khác thì tìm hiểu sâu hơn về cơ chế cho sự có mặt của As với nồng độ cao trong nước ngầm hay các phương pháp loại bỏ arsenic khỏi nước ngầm. Trong khi đó, các mẫu này được lấy mà chưa được tính đến nồng độ As có thể thay đổi trong suốt cả năm do ảnh hưởng theo mùa hay do các yếu tố tác động của con người [47]. Có thể giảm thiểu phơi nhiễm arsenic bằng cách xác định các giai đoạn mà nước ngầm có chứa hàm lượng As thấp để sử dụng làm nước uống và tưới tiêu. Do đó, hiểu rõ sự biến đổi nồng độ As trong nước ngầm theo thời gian là một yêu cầu cấp thiết để đánh giá chính xác rủi ro sức khỏe cộng đồng, vì các phép đo đơn lẻ tại một thời điểm thường không phản ánh hết mức độ phơi nhiễm thực tế [48, 49].

Các nghiên cứu về sự thay đổi theo thời gian của arsenic và dạng arsenic trong nước ngầm đã được thực hiện trong các tầng chứa nước Pleistocene và Holocene ở các khu vực núi lửa, khu vực băng tuyết, đồng bằng phù sa, châu thổ, ven biển hoặc lưu vực khô hạn và bán khô hạn. Các nghiên cứu này đã ghi nhận thấy sự thay đổi theo thời gian của arsenic trong nước ngầm tương quan với sự thay đổi lượng mưa, tưới tiêu, khai thác nước ngầm, xây dựng giếng và ảnh hưởng bởi các hoạt động con người. Nồng độ arsenic trong nước ngầm tăng vào mùa khô và giảm vào mùa mưa đã được ghi nhận trong các tầng chứa nước nền đá ở Thung lũng Zimapan, Mexico; tầng

chứa nước ven biển ở Đảo Lesvos, Hy Lạp; vùng trũng các tầng chứa nước ở phía Nam lưu vực Poopo, Bolivian Altiplano; và các tầng chứa nước ven biển ở Thâm Quyển, Trung Quốc... Ngược lại, xu hướng nồng độ arsenic trong nước ngầm tăng vào mùa mưa và giảm vào mùa khô cũng được ghi nhận ở các tầng chứa nước băng giá ở Alaska, Hoa Kỳ; tầng chứa nước hạn chế ở Thung lũng Zimapan, Mexico và tầng chứa nước hạn chế ở Đồng bằng Jiangnan, Trung Quốc. Biến động theo mùa của arsenic trong nước ngầm bị chi phối bởi lượng mưa theo mùa hầu hết chỉ giới hạn ở các vùng trao đổi nước ngầm-nước mặt, tức là, bổ cập (tầng chứa nước nông) và thoát (gần sông/bốc hơi). Trong giai đoạn không tưới tiêu và giai đoạn tưới tiêu, nồng độ arsenic trong nước ngầm có thể tăng lên trong tầng chứa nước nông ở Tây Bengal, Ấn Độ; đồng bằng Jiangnan, đồng bằng ở lưu vực Hetao và đồng bằng Ngân Xuyên ở Trung Quốc hoặc giảm thời gian tưới tiêu trong tầng chứa nước nông ở Terai, Nepal và quạt phù sa ở rìa của lưu vực Hetao, Trung Quốc. Trong quá trình xây dựng giếng, khai thác nước ngầm hoặc yếu tố do con người tạo ra, ví dụ việc đưa oxygen hoặc nitrate vào nước ngầm đã khiến nồng độ arsenic tăng lên trong Hệ thống tầng chứa nước Floridian thượng ở Hoa Kỳ, trong khi nồng độ arsenic giảm ở tầng chứa nước nông ở đồng bằng Jiangnan của Trung Quốc và tầng chứa nước sâu ở lưu vực sông Duero của Tây Ban Nha. Khai thác nước ngầm cũng gây ra sự gia tăng liên tục nồng độ arsenic trong tầng chứa nước ngầm sâu trong vành đai núi lửa xuyên Mexico và thung lũng San Joaquin của California ở Hoa Kỳ. Những thay đổi theo thời gian về nồng độ arsenic trong nước ngầm ở các khu vực khác nhau đã được làm sáng tỏ về nguồn arsenic, dạng xuất hiện của arsenic, các quá trình sinh địa hóa vận chuyển arsenic, đặc điểm thủy địa hóa của các tầng ngậm nước, thay đổi thời tiết và hoạt động của con người. Trong khi đó, những quan sát này cũng chỉ ra rằng có nhiều biến đổi thời gian khác nhau của arsenic trong nước ngầm dưới các môi trường bề mặt khác nhau do cùng một nguyên nhân [49]. Tuy nhiên, mối quan hệ giữa các kiểu biến đổi theo thời gian của arsenic trong nước ngầm ở các vùng và môi trường bề mặt khác nhau (bao gồm cả khí hậu và địa hình) vẫn còn đang được thảo luận.

Tổng hợp các nghiên cứu trên thế giới cho thấy ô nhiễm arsenic trong nước ngầm là một vấn đề phổ biến, có đặc điểm không đồng nhất theo không gian, độ sâu và thời gian, chịu chi phối đồng thời bởi các điều kiện địa chất thủy văn tầng chứa nước và các tác động nhân sinh. Các xu hướng nghiên cứu hiện nay, với sự hỗ trợ của học máy, dữ liệu viễn thám và mô hình liên ngành, đã nâng cao đáng kể khả năng dự báo rủi ro và đánh giá mức độ phơi nhiễm ở quy mô lớn. Tuy nhiên, các kết quả cũng chỉ ra rằng nồng độ arsenic trong nước ngầm là một đại lượng động, biến đổi theo

thời gian dưới tác động của thủy văn, khai thác nước ngầm và thay đổi điều kiện oxy hóa-khử, đặt ra hạn chế cho các đánh giá tĩnh dựa trên dữ liệu đơn thời điểm. Do đó, để giải thích đầy đủ sự phân bố không gian và động thái theo thời gian của arsenic, việc làm rõ các cơ chế địa hóa chi phối sự hình thành, giải phóng và vận chuyển arsenic trong tầng chứa nước là điều cần thiết để hiểu rõ hơn về số phận (fate) và hành vi (behavior) của As trong hệ thống tầng chứa nước.

1.4. Cơ chế địa-hóa liên quan tới sự hình thành và biến động arsenic trong nước ngầm

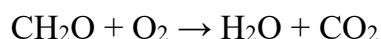
Sau nhiều thập kỷ nghiên cứu về tình trạng ô nhiễm arsenic trên quy mô toàn cầu, việc xác định các cơ chế giải phóng As từ pha rắn (trầm tích) sang pha lỏng (nước ngầm) vẫn là trọng tâm của các nghiên cứu thủy địa hóa. Các nghiên cứu thủy địa hóa này cho thấy As tồn tại trong trầm tích và có thể được giải phóng vào nước ngầm qua nhiều cơ chế phức tạp. Ba cơ chế chính được chấp nhận rộng rãi bao gồm: (1) khử hòa tan các khoáng vật chứa As dưới điều kiện khử, (2) cạnh tranh hấp phụ trên bề mặt khoáng vật với các anion khác, và (3) oxy hóa quặng sulfide chứa As đặc biệt là pyrite [3, 32, 42].

1.4.1. Cơ chế khử hòa tan các khoáng vật Fe oxyhydroxide

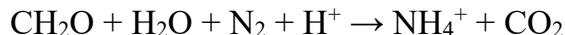
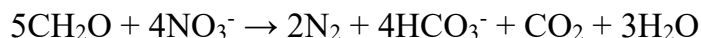
Một trong những cơ chế chủ yếu giải thích cho sự gia tăng nồng độ As trong nước ngầm là quá trình khử hòa tan các khoáng vật Fe oxyhydroxide do vi sinh vật dưới sự có mặt của vật chất hữu cơ. Đây cũng được coi là cơ chế phổ biến nhất giải thích cho nồng độ As cao trong các tầng chứa nước trầm tích trẻ (Holocene) tại các vùng đồng bằng châu thổ như sông Hằng – Brahmaputra ở Ấn Độ, Bangladesh và sông Hồng, sông Mekong ở Việt Nam, Campuchia và ở Đài Loan... [3].

Quá trình này được kích hoạt bởi sự phân hủy vật chất hữu cơ (OM) bởi vi sinh vật, chúng tiêu thụ các chất oxy hóa theo thứ tự nhiệt động lực học: $O_2 \rightarrow NO_3^- \rightarrow Mn(IV) \rightarrow Fe(III) \rightarrow SO_4^{2-}$. Khi môi trường trở nên khử mạnh, các khoáng oxyhydroxide Fe như goethite, ferrihydrite vốn là “bẫy” hấp phụ As chính, dần bị hòa tan, giải phóng Fe^{2+} và các dạng As dễ tan vào nước ngầm [50]. Quá trình này có thể được minh họa biểu diễn bởi các phương trình tiêu biểu sau:

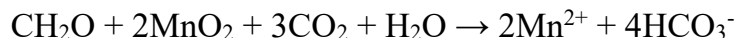
1. Hô hấp hiếu khí:



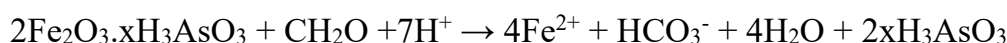
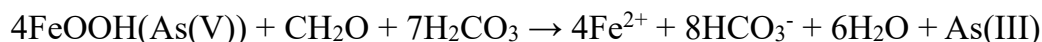
2. Denitrate hóa:



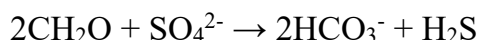
3. Khử Mn oxide:



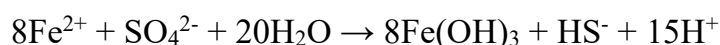
4. Khử Fe oxide:



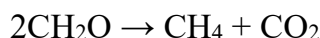
5. Khử sulfate:



Trong điều kiện môi trường có nhiều Fe^{2+} , quá trình diễn ra như sau:



6. Lên men tạo CH_4 :



Điều kiện tầng chứa nước điển hình cho cơ chế này là hàm lượng O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , Eh rất thấp, kèm theo Fe^{2+} , Mn^{2+} cao và có thể có NH_4^+ , H_2S và CH_4 . Và có thể coi đây chính là các chỉ thị cho môi trường khử ở các tầng chứa nước.

Các nghiên cứu gần đây cũng nhấn mạnh rằng không chỉ lượng vật chất hữu cơ mà độ linh động (bioavailability) của chúng mới là yếu tố quyết định tốc độ giải phóng As [51]. Ngoài ra, các chủng vi khuẩn khử Fe và arsenate cũng đóng vai trò xúc tác then chốt trong quá trình này [52].

1.4.2. Cơ chế cạnh tranh vị trí hấp phụ

Sự huy động của As trong nước ngầm chịu kiểm soát mạnh mẽ bởi các phản ứng bề mặt. As thường tồn tại dưới dạng oxyanion (arsenite hoặc arsenate) có ái lực cao với bề mặt khoáng vật Fe oxide và khoáng vật sét. Tuy nhiên, ở điều kiện pH cao (> 8,5), As sẽ bị giải hấp phụ khỏi bề mặt khoáng do thay đổi trạng thái điện tích bề mặt khoáng vật và làm tăng lượng As đi vào pha nước. Ngoài pH, một số oxyanion như phosphate, vanadate, bicarbonate và các hợp chất hữu cơ hòa tan như humic acid, fulvic acid cũng có thể cạnh tranh vị trí hấp phụ với As và làm giảm khả năng bắt giữ As trên bề mặt các chất khoáng vật [3, 32].

Trong số các ion có mặt trong nước ngầm, phosphate có thể coi là “đôi thủ”

cạnh tranh mạnh với As vì cấu trúc hóa học tương tự với ion arsenate và thường có ái lực hấp phụ lớn hơn trên bề mặt khoáng vật Fe oxide. Khi nồng độ phosphate tương đương với arsenate, quá trình cạnh tranh có thể đẩy mạnh sự giải phóng arsenate khỏi khoáng. Các nghiên cứu mới cho thấy nồng độ phosphate cao từ phân bón nông nghiệp có thể thúc đẩy sự giải phóng As vào nước ngầm [3, 32, 53, 54].

Đối với ion bicarbonate, mặc dù nồng độ HCO_3^- thường cao trong nước ngầm ô nhiễm As, nhưng vai trò cạnh tranh trực tiếp của nó vẫn còn gây tranh cãi. Tuy nhiên, HCO_3^- có thể thúc đẩy sự hình thành các phức chất hòa tan và ảnh hưởng đến sự ổn định của các khoáng vật chứa Fe hoặc thường chỉ ảnh hưởng đáng kể ở pH cao [55]. Một số nghiên cứu cũng đã đưa ra các số liệu thực nghiệm chứng minh rằng ở khoảng nồng độ $<100 \text{ mg HCO}_3^-/\text{L}$ với pH trong khoảng 6-9, thì ion HCO_3^- hầu như không ảnh hưởng gì đến quá trình hấp phụ của arsenic lên bề mặt khoáng vật Fe [3].

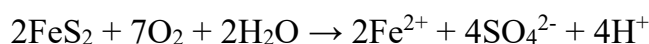
Các vật chất hữu cơ hòa tan (DOM) như humic acid và fulvic acid có thể phức hợp với As hoặc chelate các vị trí hấp phụ trên khoáng vật, từ đó làm giảm khả năng hấp phụ của As và làm gia tăng khả năng giải phóng As vào nước ngầm. Những nghiên cứu gần đây cũng xác định DOM đóng vai trò linh hoạt trong việc điều chỉnh động lực học hấp phụ - giải hấp phụ As [38, 56].

Qua đó, có thể thấy cạnh tranh vị trí hấp phụ và giải hấp phụ cũng là một cơ chế quan trọng trong nước ngầm có pH cao và thành phần ion đa dạng, làm tăng khả năng hòa tan As dưới dạng oxyanion. Ví dụ điển hình cho cơ chế gây ô nhiễm As này trong nước ngầm có thể kể đến là các lưu vực sông ở Nội Mông, Trung Quốc với đặc điểm nước ngầm có tính khử mạnh, pH trung tính, độ kiềm cao và một số nơi có nồng độ humic acid cao [3].

1.4.3. Quá trình oxy hóa quặng pyrite

Như đã trình bày phía trên, As thường có mặt trong nhiều loại khoáng sulfide khác nhau trong đó arsenopyrite (FeAsS) và pyrite chứa As là các khoáng vật sulfide phổ biến liên quan tới nguồn As tự nhiên. [3]. Ngược lại với điều kiện khử, các quặng sulfide này khi tiếp xúc với môi trường oxy hóa (ví dụ khi mực nước ngầm hạ thấp khiến oxygen xâm nhập vào tầng chứa nước) có thể bị oxy hóa và giải phóng As cùng với SO_4^{2-} và Fe^{2+} vào pha nước. Quá trình oxy hóa quặng pyrite có thể xảy ra theo một vài phản ứng dưới đây [57]:

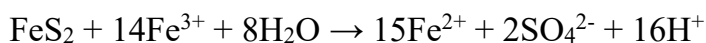
Đầu tiên là quặng pyrite bị oxy hóa bởi oxygen không khí:



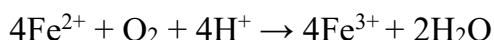
Hoặc pyrite có thể bị oxy hóa bởi nitrate:



Oxy hóa gián tiếp bởi Fe^{3+} (thường xảy ra nhanh hơn khi có vi khuẩn oxy hóa Fe ưa acid (acidophilic iron-oxidizing) như *Thiobacillus* và *Leptospirillum spp.*):



Fe^{2+} sinh ra từ các phản ứng trên tiếp tục bị oxy hóa thành Fe^{3+} :



Đặc điểm nước ngầm theo cơ chế này thường có tính acid (pH thấp), hàm lượng SO_4^{2-} cao và kim loại nặng cao [3, 57]. Các khu vực bị ô nhiễm As trong nước ngầm điển hình theo cơ chế này có thể kể đến là ở Ron Phibun, Thái Lan; Hy Lạp, Chile, Argentina,... các khu vực này thường bị ô nhiễm As cục bộ do khai thác mỏ [3]. Ngoài ra, các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng biến đổi khí hậu và hạn hán kéo dài làm hạ thấp mực nước ngầm dẫn đến quá trình tái oxy hóa trầm tích, gây ra rủi ro giải phóng As thứ cấp từ các cùn trước đây vốn ở điều kiện khử [58, 59].

Mặc dù ba cơ chế trên được trình bày riêng rẽ và có thể phù hợp với nhiều khu vực đã được công bố ô nhiễm As, nhưng trên thực tế môi trường nước ngầm thường diễn ra đồng thời và phụ thuộc vào các đặc điểm địa chất thủy văn của từng tầng chứa nước. Chẳng hạn tại các vùng đồng bằng châu thổ với trầm tích Holocene giàu hữu cơ, khử hòa tan Fe oxide có thể là cơ chế chủ đạo; trong khi các tầng chứa nước tiếp xúc với khoáng vật sulfide hoặc chịu dao động mực nước ngầm mạnh có thể bị chi phối bởi quá trình oxy hóa sulfide. Ngoài ra, vai trò của vi sinh vật trong hầu hết các cơ chế cũng không thể bỏ qua. Do đó, để tìm được câu trả lời gần nhất cho nguyên nhân hình thành As trong tầng chứa nước thì cần xem xét đến các điều kiện sinh-địa-hóa-thủy văn địa phương.

1.5. Nghiên cứu arsenic trong nước ngầm ở Việt Nam và khu vực đồng bằng sông Hồng

1.5.1. Tổng quan các nghiên cứu về ô nhiễm arsenic trong nước ngầm ở Việt Nam

Là quốc gia nằm trong khu vực điểm nóng của vấn đề ô nhiễm arsenic, Việt Nam vốn là vùng hạ lưu cuối của hai con sông lớn nên vùng đồng bằng sông Hồng (ĐBSH) và đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) cũng đã và vẫn đang là đối tượng quan tâm của các nhà khoa học do vấn đề ô nhiễm arsenic trong nước ngầm. Ô nhiễm

As trong nước ngầm tại các vùng đồng bằng phù sa lớn của Việt Nam đã trở thành một thách thức nghiêm trọng đối với sức khỏe cộng đồng kể từ khi được phát hiện lần đầu vào năm 2001 [18, 60, 61]. Với sự gia tăng nhu cầu sử dụng nước sạch từ giữa thập niên 1990, hàng triệu giếng khoan tư nhân đã được lắp đặt để khai thác các tầng chứa nước trầm tích Đệ tứ nhằm thay thế nguồn nước bề mặt dễ bị nhiễm vi khuẩn. Tuy nhiên, các nghiên cứu quy mô lớn cho thấy sự phân bố của As trong nước ngầm tại Việt Nam vô cùng phức tạp và có nồng độ vượt xa ngưỡng khuyến nghị của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) là 10 $\mu\text{g/L}$ [62].

Các nghiên cứu đã được thực hiện tại Việt Nam cho thấy nước ngầm tại hai vùng đồng bằng này đều bị ô nhiễm với hàm lượng arsenic cao. Các khảo sát ở phần thượng nguồn ĐBSCL cho thấy nồng độ As lên tới 1930 $\mu\text{g/L}$ với nồng độ trung bình vượt mức 50 $\mu\text{g/L}$ [63], với các điểm nóng tại An Giang và Đồng Tháp nồng độ As có thể đạt tới hơn 1350 và 660 $\mu\text{g/L}$ [63, 64]. Các khu vực khác có nồng độ As thấp hơn như ở Long An 30 $\mu\text{g/L}$; Tiền Giang 29,5 $\mu\text{g/L}$; Kiên Giang 16 $\mu\text{g/L}$; Sóc Trăng 12 $\mu\text{g/L}$ và Vĩnh Long 4,5 $\mu\text{g/L}$ [63, 65]. Tại ĐBSH, mức độ ô nhiễm còn nghiêm trọng hơn với nồng độ dao động từ 1 đến 3050 $\mu\text{g/L}$ (trung bình 159 $\mu\text{g/L}$) [62]. Ngoài hai vùng đồng bằng lớn của Việt Nam thì khu vực miền núi như tỉnh Đắk Nông (nay là Lâm Đồng) cũng đã ghi nhận những dị thường As trong nước ngầm với nồng độ lên tới 592 $\mu\text{g/L}$, liên quan mật thiết đến các yếu tố địa chất như đứt gãy kiến tạo và hoạt động khoáng hóa [60].

Một nghiên cứu diện rộng trên toàn vùng ĐBSH bởi Winkel và cộng sự (2011) cho thấy sự phân bố ô nhiễm As trong nước ngầm trên toàn vùng là không đều tập trung chủ yếu tại các tỉnh Hà Nam, Nam Định, Ninh Bình (nay gộp thành Ninh Bình), Thái Bình (nay là Hưng Yên) và khu vực phía Đông Nam Hà Nội, phân bố dọc theo hai phía của sông Hồng, đặc biệt là ở mạn phải. Ước tính tại đây có khoảng 3 triệu người bị phơi nhiễm với As có nồng độ trên 10 $\mu\text{g/L}$ và khoảng 1 triệu người sử dụng nước ngầm có chứa hàm lượng As trên 50 $\mu\text{g/L}$ [61].

Cơ chế gây ô nhiễm arsenic trong các tầng chứa nước tại Việt Nam chủ yếu có nguồn gốc tự nhiên (địa chất). Cơ chế chủ đạo được xác định là quá trình khử hòa tan của các khoáng vật Fe oxyhydroxide chứa As trong môi trường yếm khí [61, 62, 66-68]. Trong điều kiện khử mạnh, thường được thúc đẩy bởi sự phân hủy vi sinh vật đối với các vật chất hữu cơ tự nhiên (NOM) hoặc các lớp than bùn trong trầm tích, As được giải phóng khỏi bề mặt khoáng vật Fe vào pha nước. Ngoài ra, ô nhiễm còn có mối tương quan chặt chẽ với các chỉ số hóa lý như hàm lượng Fe, Mn, NH_4^+ và

carbon hữu cơ hòa tan (DOC) [61, 62]. Tại ĐBSCL, sự phân bố As còn phụ thuộc vào tướng trầm tích, trong đó nồng độ cao thường xuất hiện ở các bãi bồi ven sông và các trầm tích biển/thủy triều thuộc Holocene sớm đến giữa [64, 67].

Đáng chú ý, các hoạt động nhân sinh như khai thác nước ngầm quá mức cũng đang làm trầm trọng thêm vấn đề. Việc bơm hút lưu lượng lớn từ các tầng chứa nước sâu Pleistocene đã gây ra sự sụt giảm mực nước áp lực, tạo ra động lực thúc đẩy sự di chuyển thẳng đứng của dòng nước giàu As hoặc các chất hữu cơ hòa tan từ các tầng Holocene nông phía trên xuống các tầng sâu vốn trước đây không bị ô nhiễm [61, 69]. Điều này không chỉ làm mở rộng vùng ô nhiễm mà còn có khả năng đe dọa trực tiếp đến tính bền vững của các nguồn nước cấp đô thị.

Qua đó cho thấy sự hình thành hai bức tranh vừa giống vừa khác nhau về vấn đề ô nhiễm As trong nước ngầm tại hai vùng đồng bằng châu thổ ở Việt Nam, trong đó vùng ĐBSH có mức độ ô nhiễm As nghiêm trọng hơn cả.

1.5.2. Tổng quan các nghiên cứu về ô nhiễm arsenic trong nước ngầm ở vùng đồng bằng sông Hồng

Đồng bằng sông Hồng là một phần của hệ thống sông lớn ở miền Bắc Việt Nam được tạo bởi hệ thống sông Hồng và hệ thống sông Thái Bình (sông Cầu, sông Thương và sông Lục Nam) trải rộng khắp 11 tỉnh, thành phố (nay còn 6 tỉnh, thành phố sau sáp nhập), có diện tích tự nhiên khoảng hơn 21.000 km², chỉ chiếm 6,42% diện tích của cả nước, nhưng đây lại là vùng có quy mô dân số lớn với 23,45 triệu người (năm 2022 chiếm 23,6% số dân của cả nước). Theo số liệu đánh giá cũ từ Quỹ Nhi đồng Liên Hợp quốc (UNICEF), Việt Nam, có khoảng 20,48% dân số, tức là khoảng 17 triệu dân đang sử dụng nước giếng khoan, trong đó chỉ riêng đồng bằng sông Hồng có khoảng 11 triệu người có thể tiếp xúc với nước ngầm có nồng độ As cao. Đặc biệt là khu vực nông thôn, ước tính có tới 3 triệu người bị phơi nhiễm với As bởi việc sử dụng nước ngầm bị ô nhiễm As với nồng độ cao làm nước ăn uống [18, 61].

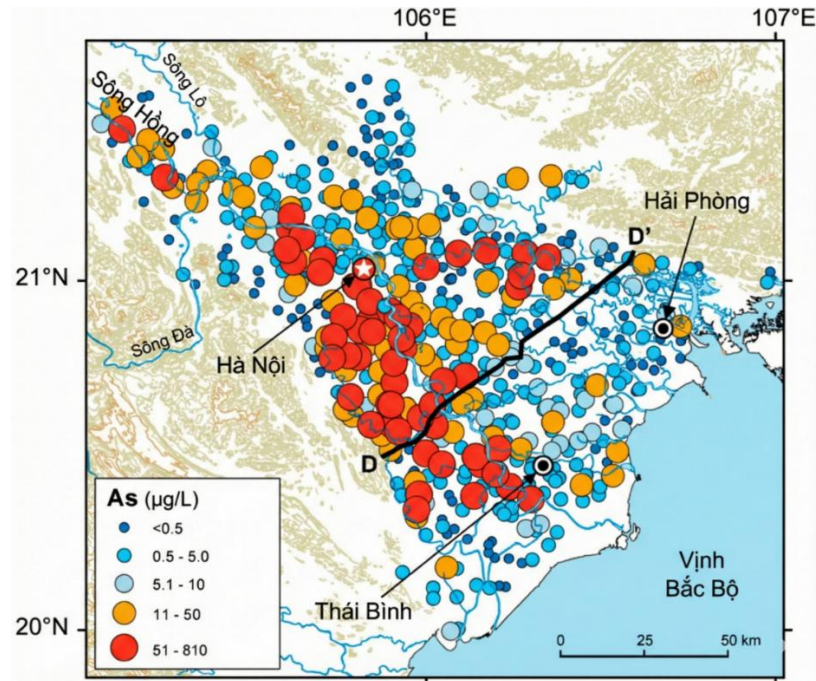
Đồng bằng sông Hồng là khu vực chịu ảnh hưởng nghiêm trọng nhất của ô nhiễm arsenic trong nước ngầm tại Việt Nam do đặc điểm trầm tích phù sa trẻ, điều kiện thủy động lực phức tạp và mật độ khai thác nước ngầm cao. Công trình đầu tiên của Berg và cộng sự (2001) thực hiện tại khu vực Hà Nội và vùng ven đô đã ghi nhận khoảng nồng độ arsenic rất rộng trong nước ngầm hộ gia đình, từ 1 đến 3050 µg/L, trung bình 159 µg/L. Đáng chú ý, nước ngầm tại khu vực ngoại thành, nơi người dân sử dụng trực tiếp cho ăn uống và sinh hoạt cũng bị ô nhiễm As với nồng độ lên tới

430 $\mu\text{g/L}$. Trong khi đó nước ngầm khai thác từ các tầng sâu hơn tại 4 trong số 8 nhà máy cấp nước sau xử lý vẫn còn nhiều mẫu có nồng độ As vượt tiêu chuẩn cho phép của Việt Nam thời điểm đó là 50 $\mu\text{g/L}$ [18]. Kết quả này đã đặt nền móng cho hàng loạt nghiên cứu tiếp theo về ô nhiễm arsenic trong nước ngầm vùng ĐBSH.

Sau công bố đầu tiên này, vấn đề ô nhiễm arsenic trong nước ngầm tại vùng ĐBSH đã nhận được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước. Sau đó, một loạt các nghiên cứu đã, đang và tiếp tục thực hiện đến ngày nay nhằm tìm hiểu rõ hơn các khía cạnh khác nhau xoay quanh vấn đề ô nhiễm arsenic trong nước ngầm không chỉ vùng ĐBSH mà cả các khu vực khác ở Việt Nam. Các khảo sát sau đó ở quy mô địa phương [68, 70, 71] tiếp tục khẳng định sự phân bố không đồng nhất của arsenic trong nước ngầm. Nồng độ As có thể biến đổi mạnh theo không gian ngay cả trong phạm vi vài trăm mét, phản ánh sự khác biệt về điều kiện oxy hóa-khử và trạng thái khoáng vật Fe trong trầm tích. Một nghiên cứu ở khu vực tây bắc Hà Nội bởi Postma và cộng sự (2007) đã cho thấy arsenic chủ yếu được tìm thấy trong các tầng chứa nước nông (tầng Holocene) mang tính khử mạnh, đặc trưng bởi sự phân hủy vật chất hữu cơ, khử Fe-oxide và sinh methane, với nồng độ arsenic tăng theo chiều sâu và đạt tới 550 $\mu\text{g/L}$ [68]. Đồng thời, một nghiên cứu khác của nhóm tác giả này chỉ ra nồng độ As trong nước ngầm có liên hệ gần với tuổi trầm tích tầng chứa nước. Theo đó, trầm tích có tuổi trẻ hơn (tầng Holocene) thường có nồng độ As cao hơn, ngược lại ở tầng Pleistocene với tuổi trầm tích già hơn thì hàm lượng As trong nước ngầm cũng thấp hơn đáng kể [72]. Trong khi đó, nghiên cứu của Eiche và cộng sự (2008) tại Vạn Phúc chỉ ra rằng sự khác biệt lớn về nồng độ arsenic giữa hai điểm gần nhau chủ yếu liên quan đến trạng thái oxy hóa-khử của các khoáng vật Fe oxyhydroxide, chứ không phải do sự khác biệt về thành phần khoáng vật học tổng thể của trầm tích [71]. Một nghiên cứu khác được thực hiện bởi Agusa và cộng sự (2006) cho thấy trong 25 mẫu nước ngầm khảo sát ở Gia Lâm và Thanh Trì (Hà Nội) nồng độ As nằm trong khoảng <0,1 đến 330 $\mu\text{g/L}$ và có 40% số mẫu vượt quá tiêu chuẩn WHO đối với hàm lượng As trong nước ăn uống là 10 $\mu\text{g/L}$ [70]. Ngoài khu vực Hà Nội, nước ngầm bị ô nhiễm với nồng độ cao As cũng được báo cáo ở một số khu vực khác ở ĐBSH như Hà Nam nồng độ As lên tới hơn 880 mg/L và Hưng Yên lên tới hơn 500 $\mu\text{g/L}$ [63].

Bức tranh phân bố arsenic trên toàn vùng ĐBSH được làm rõ hơn thông qua nghiên cứu diện rộng của Winkel và cộng sự (2011), dựa trên phân tích 512 mẫu nước giếng khoan. Kết quả cho thấy nồng độ As dao động từ <0,1 đến 810 $\mu\text{g/L}$, với 27%

số giếng vượt ngưỡng 10 $\mu\text{g/L}$ của WHO. Các vùng ô nhiễm cao tập trung chủ yếu dọc theo hai bên bờ sông Hồng và khu vực phía tây nam đồng bằng trùng với các dải trầm tích Holocene trẻ và vị trí các dòng sông cổ (Hình 1.3) [61].



Hình 1.3. Bản đồ phân bố ô nhiễm arsenic trong nước ngầm vùng ĐBSH, Việt Nam [61]

Về cơ chế hình thành, hầu hết các nghiên cứu đều thống nhất rằng arsenic trong nước ngầm ĐBSH có nguồn gốc địa chất tự nhiên, và được kiểm soát bởi:

- Khử hòa tan các khoáng vật Fe oxide: Cơ chế chính giải phóng As được đa số các nghiên cứu chỉ ra là sự khử hòa tan các khoáng vật Fe oxide như goethite, hematite, ferrihydrite trong điều kiện yếm khí, với sự tham gia của vật chất hữu cơ tự nhiên và hoạt động vi sinh vật [62, 68, 71, 73] với bằng chứng địa hóa là sự tương quan dương giữa As và các chỉ thị của môi trường khử như Fe, NH_4^+ và CH_4 [61, 68].
- Tuổi trầm tích: Trầm tích trẻ (Holocene) ít hơn 1-2 nghìn năm tuổi thường chứa vật chất hữu cơ dễ phân hủy đã thúc đẩy quá trình khử Fe diễn ra nhanh dẫn đến nồng độ As trong nước ngầm cao [72-74] và tốc độ giải phóng As tỉ lệ nghịch với tuổi trầm tích [75]. Với lớp trầm tích cổ hơn (Pleistocene) thì vật chất hữu cơ đã bị phân hủy hoặc trở nên tro hơn qua thời gian làm giảm tốc độ khử Fe và giải phóng As [72-74]. Các tầng chứa nước Pleistocene đã trải qua quá trình rửa trôi kéo dài giúp đẩy As ra khỏi hệ thống tầng chứa nước [76].

- Tương tác sông-nước ngầm: Tại các khu vực bãi bồi ven sông (như khu vực Vạn Phúc, Thanh Trì (nay là Nam Phù), nước sông bổ cập vào các tầng chứa nước đi qua các lớp trầm tích đáy sông mới lắng đọng. Quá trình này kích hoạt sự giải phóng As mạnh ngay tại vùng tiếp giáp sông-tầng chứa nước, nơi nồng độ As có thể tăng từ mức thấp trong nước sông lên tới trên 1000 $\mu\text{g/L}$ chỉ trong phạm vi vài mét thấm qua trầm tích trẻ [75].

Mặc dù có nguồn gốc địa chất, nhưng các hoạt động khai thác nước ngầm quá mức đã làm trầm trọng thêm tình trạng ô nhiễm As. Tại Hà Nội, việc khai thác nước ngầm qui mô lớn từ tầng sâu (tầng Pleistocene) diễn ra liên tục trong hơn 100 năm qua [77] đã tạo ra phễu hạ thấp mực nước, khiến nước ngầm ô nhiễm As từ tầng Holocene dịch chuyển theo chiều thẳng đứng thấm xuyên qua các cửa sổ địa chất thủy văn xuống tầng chứa nước sâu hơn [69]. Đồng thời, do sự hình thành phễu hạ thấp mực nước ở Hà Nội đã làm đảo chiều dòng chảy tự nhiên, thay vì nước ngầm chảy ra sông thì giờ đây nước sông mang theo vật chất hữu cơ dễ phân hủy lại thấm ngược vào tầng chứa nước, kích hoạt các quá trình giải phóng As mới [75].

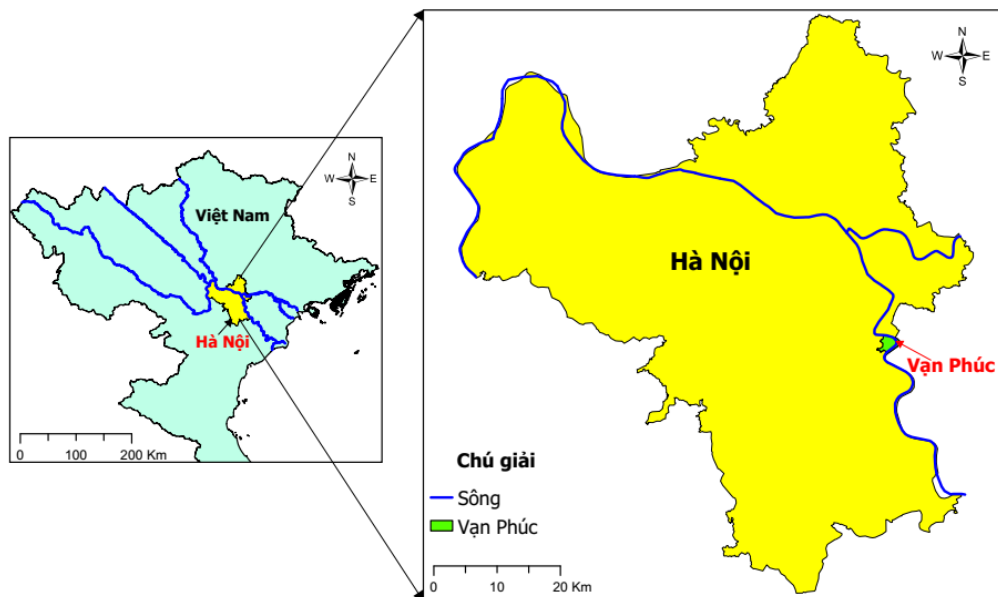
Tổng hợp các kết quả nghiên cứu cho thấy ô nhiễm arsenic trong nước ngầm vùng ĐBSH là kết quả của sự tương tác phức tạp giữa lịch sử trầm tích, cơ chế địa hóa khử sắt, điều kiện địa chất thủy văn và các tác động nhân sinh. Mặc dù hiện trạng ô nhiễm đã được nhận diện tương đối đầy đủ, nhưng sự biến động không gian-thời gian của arsenic và phản ứng của hệ thống tầng chứa nước trước các thay đổi môi trường vẫn là những vấn đề cần tiếp tục được nghiên cứu sâu hơn nhằm phục vụ công tác quản lý và bảo vệ tài nguyên nước ngầm bền vững.

1.6. Tổng quan về khu vực nghiên cứu

Trên cơ sở các nghiên cứu đã được tổng hợp về sự phân bố và cơ chế huy động arsenic trong nước ngầm, có thể thấy rằng điều kiện địa chất thủy văn đóng vai trò then chốt trong việc kiểm soát sự hình thành, phân bố và biến động arsenic trong các tầng chứa nước. Do đó, việc lựa chọn khu vực nghiên cứu cần đảm bảo tính đại diện về mặt địa chất thủy văn, đồng thời phản ánh rõ các quá trình sinh-địa-hóa chi phối arsenic trong nước ngầm. Trong bối cảnh đó, khu vực Vạn Phúc, Nam Phù (trước là xã Vạn Phúc, huyện Thanh Trì) được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước lựa chọn làm khu vực nghiên cứu điển hình cho sự hình thành và phân bố As trong tầng chứa nước khu vực ĐBSH, và trên tinh thần kế thừa và tiếp tục phát huy nghiên cứu về ô nhiễm As trong nước ngầm thì Vạn Phúc cũng là khu vực được lựa chọn để thực hiện các mục tiêu đã nêu của luận án.

1.6.1. Đặc điểm khu vực nghiên cứu Vạn Phúc

Khu vực nghiên cứu được lựa chọn để thực hiện các nội dung của luận án là Vạn Phúc, xã Nam Phú, thuộc vùng đồng bằng sông Hồng, nằm cách trung tâm thành phố Hà Nội khoảng 13 km về phía Đông Nam (Hình 1.4). Về mặt địa lý, Vạn Phúc nằm ở một khúc quanh của sông Hồng với phần lớn diện tích đất nằm phía ngoài hệ thống đê điều. Do đó, khu vực này chịu ảnh hưởng trực tiếp của chế độ thủy văn sông Hồng. Hàng năm, khu vực nhận được lượng phù sa lớn bồi đắp giúp đất đai màu mỡ, thuận lợi cho canh tác nông nghiệp. Ngoài diện tích đất dùng cho nhà ở, kinh doanh nhỏ lẻ thì phần lớn diện tích đất còn lại được sử dụng cho mục đích nông nghiệp để trồng cây hoa màu ngắn ngày (ngô, rau củ theo mùa), cây ăn quả (bưởi, mít, chuối) hoặc cây dược liệu (bach chỉ) và chăn nuôi quy mô nhỏ hộ gia đình như lợn, gà...



Hình 1.4. Vị trí địa lý khu vực Vạn Phúc so với Hà Nội và sông Hồng

Về hiện trạng sử dụng nước, trước đây khu vực này thường xảy ra ngập lụt vào mùa mưa và nước ngầm là nguồn cung cấp chính cho mục đích ăn uống, sinh hoạt. Hiện nay, hầu hết các hộ gia đình đều đã sử dụng nước máy, nhưng nước ngầm vẫn được khai thác nhỏ lẻ ở qui mô hộ gia đình phục vụ các mục đích phụ trợ như tưới tiêu vào mùa khô, tắm giặt hoặc chăn nuôi.

1.6.2. Đặc điểm địa chất thủy văn khu vực nghiên cứu

Khu vực Vạn Phúc nằm ở rìa phía đông nam Hà Nội, thuộc vùng châu thổ trẻ của Đồng bằng sông Hồng, được cấu thành chủ yếu bởi các trầm tích Đệ Tứ có nguồn gốc fluvio-deltaic. Trình tự trầm tích đặc trưng bao gồm các lớp sét-bột kết phía trên,

phủ lên các tầng chứa nước cát mịn đến trung bình, xen kẽ không đồng nhất theo phương ngang và phương đứng với độ dày lớp trầm tích dao động từ 50 đến 90 m, phản ánh điều kiện lắng đọng thay đổi mạnh mẽ trong quá trình tiến hóa châu thổ Holocene-Pleistocene [66, 78]. Cấu trúc thẳng đứng điển hình bao gồm:

- Phía trên cùng là lớp sét và bột (silt) có độ dày từ 3 đến khoảng 20 m với hệ số thấm của lớp này khá thấp chỉ khoảng 7×10^{-8} m/s [71, 79, 80]. Lớp này xen kẽ với các lớp than bùn giàu vật chất hữu cơ tự nhiên (NOM) có nguồn gốc từ thực vật bị chôn vùi ở biển và đầm lầy ven sông, với độ dày tới 10 m [66, 71, 78]. Tầng này đóng vai trò quan trọng trong việc cung cấp vật chất hữu cơ cho các tầng chứa nước bên dưới, thúc đẩy quá trình khử Fe và giải phóng arsenic [71, 79, 80].
- Nằm dưới lớp phủ là tầng chứa nước cát thường kéo dài từ độ sâu khoảng 20 m đến 45-50 m [79, 80]. Về phân bố không gian, có sự tiếp giáp giữa hai khối trầm tích có tính chất trái ngược nhau. Gần sông là khối trầm tích Holocene (cát xám, môi trường khử mạnh), trong khi xa sông hơn (về phía Tây Bắc) là khối trầm tích Pleistocene (cát màu cam/nâu vàng, môi trường oxy hóa hoặc khử nhẹ) [69, 71, 79, 80]. Thành phần khoáng vật chủ yếu của tầng này là thạch anh, mica, feldspar và kaolinite với hệ số thấm cao hơn nhiều so với tầng phủ, dao động từ 2×10^{-6} m/s đến 8×10^{-6} m/s [71].
- Dưới độ sâu khoảng 45-50m là lớp sỏi cuội dày thuộc thế Pleistocene. Lớp này có khả năng dẫn nước tốt và có thể đóng vai trò như một "cao tốc" cho dòng chảy ngầm [80].
- Tại khoảng cách xa bờ sông ($>1,7$ km), giữa lớp sét phủ và tầng cát Pleistocene thường xuất hiện một lớp sét bị oxy hóa mạnh, màu vàng đỏ loang lổ, được xác định là đất cổ (paleosol) hình thành trong giai đoạn mực nước biển thấp khoảng 20.000 năm trước [69].

Hệ thống tầng chứa nước tại Vạn Phúc bao gồm hai tầng chính nằm liền kề nhau và hai tầng này được phân cách không hoàn toàn bởi các lớp sét-bột kết có tính thấm yếu dẫn đến sự trao đổi thủy lực theo phương thẳng đứng và phương ngang [80]:

- *Tầng chứa nước Holocene (tầng nông):* Nằm ở độ sâu khoảng 15-55 m, chủ yếu gồm cát xám, cát-bùn (kích thước hạt $>63 \mu\text{m}$ và $<2 \text{ mm}$) và phù sa chứa hỗn hợp khoáng vật Fe(II)/Fe(III) [66, 80]. Tầng này đặc trưng cho điều kiện khử mạnh và nồng độ As cao lên tới hơn 500 $\mu\text{g/L}$ [19].

- *Tầng chứa nước Pleistocene (tầng sâu)*: Nằm ở độ sâu khoảng 18-45 m, bao gồm trầm tích cát, cát-bùn màu vàng-nâu đến cam [79]. Tầng này đặc trưng cho điều kiện khử yếu hoặc oxy hóa và nồng độ As thấp dưới 10 $\mu\text{g/L}$. [19].

Chế độ thủy văn tại khu vực nghiên cứu chịu ảnh hưởng mạnh mẽ của hoạt động khai thác nước ngầm quy mô lớn tại Hà Nội [66, 69, 81]. Lượng nước ngầm tầng sâu được khai thác tại các nhà máy ở trung tâm Hà Nội vượt 600 nghìn m^3 /ngày năm 2006 [66] và đạt 1 triệu m^3 /ngày năm 2017 [77]. Như đã đề cập ở trên, sự khai thác cường độ cao này đã tạo ra các thấu hạ thấp mực nước ngầm đặc biệt ở phía Tây và Nam thành phố. Do ảnh hưởng này mà hướng dòng chảy nước ngầm tự nhiên tại Vạn Phúc bị đảo ngược (từ hướng tự nhiên Tây Bắc-Đông Nam đổ ra sông Hồng nay chuyển thành Đông Nam-Tây Bắc hướng về Hà Nội) [66, 69, 79, 80].

Tốc độ di chuyển nước ngầm được ước tính khoảng 38-48 m/năm [69]. Dựa trên phương pháp đồng vị ^3H và ^3He van Geen và cộng sự (2013) đã báo cáo rằng nước ngầm tại khu vực này di chuyển từ sông vào sâu trong tầng chứa nước khoảng 2 km trong vòng 40-60 năm qua [69]. Trong điều kiện này, nước sông Hồng đóng vai trò là nguồn bổ cập chính cho cả hai tầng chứa nước Holocene và Pleistocene, trải rộng khoảng 5 km dọc theo sông [66, 80, 81]. Ngoài nước sông Hồng, nước bốc hơi (từ tầng thấm nước yếu phía trên) cũng là nguồn đóng góp vào tầng chứa nước tại Vạn Phúc theo chiều thẳng đứng, đặc biệt tại các khu vực có thấu kính cát [80].

Ngoài các đặc điểm trên, một đặc điểm thủy văn quan trọng tại Vạn Phúc là sự chậm trễ của chất ô nhiễm so với dòng nước. Mặc dù nước ngầm đã di chuyển sâu vào tầng Pleistocene (khoảng 2 km), nhưng As chỉ di chuyển được một quãng đường ngắn hơn nhiều (khoảng 120 m xâm nhập vào tầng Pleistocene). Hệ số chậm trễ (retardation factor) được tính toán là từ 16 đến 20 lần. Điều này có nghĩa là As di chuyển chậm hơn nước ngầm khoảng 20 lần do bị hấp phụ mạnh lên bề mặt khoáng vật có trong tầng chứa nước Pleistocene [69, 79].

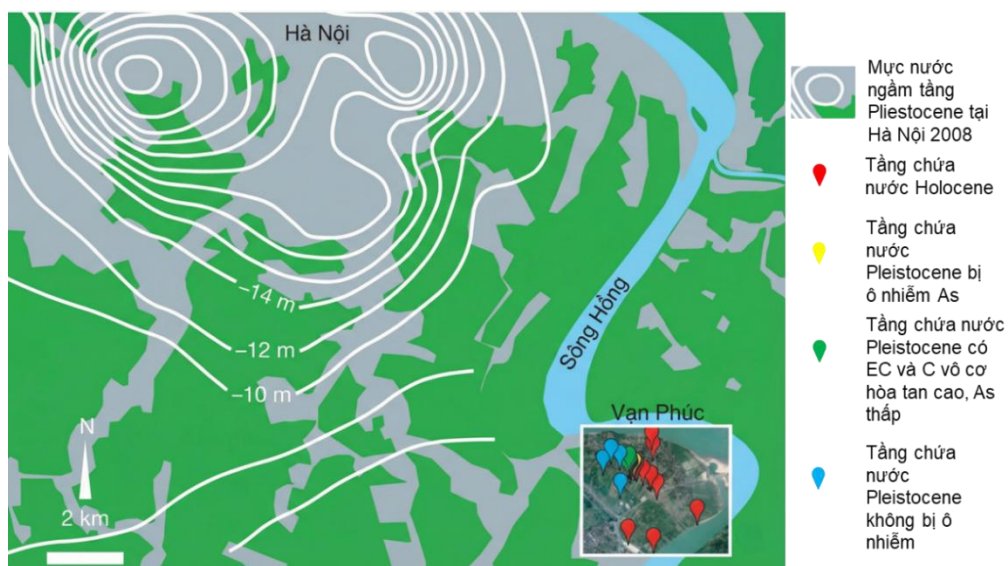
1.6.3. Các nghiên cứu đã thực hiện về ô nhiễm arsenic trong nước ngầm tại Vạn Phúc

Khu vực Vạn Phúc, nằm trong vùng trầm tích trẻ của Đồng bằng sông Hồng, được xác định là một trong những điểm nóng ô nhiễm asen trong nước ngầm tại Việt Nam. Các nghiên cứu thực địa cho thấy nồng độ As trong tầng chứa nước Holocene tại đây thường vượt xa giới hạn cho phép của Tổ chức Y tế Thế giới (10 $\mu\text{g/L}$), với giá trị phổ biến từ vài chục đến vài trăm $\mu\text{g/L}$, thậm chí có nơi vượt quá 500 $\mu\text{g/L}$

[66, 69, 80], As chủ yếu tồn tại ở dạng As(III) vô cơ [71, 80]. Ngược lại, tầng chứa nước Pleistocene nằm liền kề đó lại có nồng độ As duy trì dưới $10 \mu\text{g/L}$ [66, 69, 80], phản ánh mức độ ô nhiễm nghiêm trọng và phân bố không đồng nhất theo không gian.

Các nghiên cứu về trầm tích học tại đây đã chỉ ra rằng sự phân bố As trong nước ngầm tại Vạn Phúc chịu sự chi phối mạnh mẽ của đặc điểm trầm tích fluvio–deltaic Đệ Tứ. Trầm tích Holocene trẻ, thường có màu xám, giàu vật chất hữu cơ và chứa các pha sắt hoạt tính cao, là môi trường thuận lợi cho sự tích tụ và giải phóng As vào pha nước [71]. Ngược lại, trầm tích Pleistocene cổ hơn, đặc trưng bởi màu cam-nâu do giàu Fe(III) oxyhydroxide, có khả năng giữ As hiệu quả hơn thông qua các cơ chế hấp phụ bền vững [79].

Trên khía cạnh cơ chế, các nghiên cứu tại đây đã chỉ ra cơ chế chủ đạo gây ô nhiễm As trong nước ngầm tại Vạn Phúc được xác định là quá trình hòa tan khử sinh học các khoáng vật Fe(III) oxyhydroxide mang As, dưới tác động của vi sinh vật kỵ khí sử dụng vật chất hữu cơ làm nguồn carbon và năng lượng [66, 71]. Quá trình này dẫn đến sự giải phóng đồng thời Fe(II) và As vào pha nước. Các nghiên cứu địa hóa chi tiết cho thấy điều kiện khử tại Vạn Phúc thường tiến triển đến giai đoạn sinh methane (methanogenic), được đặc trưng bởi nồng độ cao CH_4 , NH_4^+ và HCO_3^- , tạo môi trường thuận lợi cho quá trình khử hòa tan Fe(III) kéo dài và duy trì As trong nước ngầm với nồng độ cao [82].



Hình 1.5. Môi liên hệ giữa mực nước ngầm và sự huy động của arsenic trong nước ngầm khu vực ven sông Hồng [69]

Bên cạnh quá trình giải phóng, một nghiên cứu điển hình bởi van Geen và

cộng sự (2013) đã tập trung làm rõ vai trò huy động arsenic trong tầng chứa nước dưới tác động dòng chảy cưỡng bức do khai thác nước ngầm ở Hà Nội gây ra (Hình 1.5). Tuy nhiên, quá trình vận chuyển này bị kìm hãm đáng kể bởi sự hấp phụ của arsenic lên các pha khoáng vật Fe trong trầm tích, làm tốc độ di chuyển của arsenic chậm hơn nhiều so với dòng nước ngầm [69]. Các nghiên cứu tiếp theo cho thấy nước sông Hồng có thể bổ cập nhanh vào tầng chứa nước ven sông trong điều kiện khai thác mạnh, mang theo các điều kiện hóa học thuận lợi cho quá trình khử hòa tan khoáng vật Fe và giải phóng arsenic [75, 83].

Ngoài ra, các nghiên cứu trầm tích học và thạch học tại Vạn Phúc cho thấy có sự xuất hiện của vùng chuyển tiếp oxi hóa khử là khu vực ranh giới giữa hai tầng chứa nước, nơi xảy ra sự thay đổi mạnh về nồng độ As (giảm mạnh trong khoảng cách ngắn <200 m) [79, 80]. Tại khu vực này diễn ra các phản ứng oxy hóa khử phức tạp: giải phóng As do khử Fe(III), nhưng đồng thời As cũng bị cố định lại (immobilization) thông qua việc kết tủa các khoáng vật thứ sinh như Fe-carbonate (siderite), pyrite, và đặc biệt là các Fe(III/II) oxyhydroxides mới hình thành [71, 79].

Các nghiên cứu về vi sinh vật và vật chất hữu cơ cho thấy, chất hữu cơ tự nhiên tại chỗ (in situ NOM) được chiết xuất từ trầm tích cũng có thể thúc đẩy vi sinh vật khử sắt và giải phóng As, tuy nhiên tốc độ chậm hơn so với các nguồn carbon dễ phân hủy như acetate hay lactate [82]. Đồng thời, tại các khu vực ô nhiễm As nồng độ cao có sự hiện diện của các nhóm vi khuẩn lên men, sinh methane và tiêu thụ methane và cho thấy có mối liên hệ giữa nồng độ methane và As. Quá trình oxy hóa methane kỵ khí (anaerobic methane oxidation) cũng có thể liên kết với việc khử Fe(III) và giải phóng As [84].

Ngoài ra, vai trò của phosphate trong việc làm giàu As cũng được chỉ ra thông qua cơ chế cạnh tranh vị trí hấp phụ giữa PO_4^{3-} và As trên bề mặt các khoáng vật Fe. Tại vùng chuyển tiếp, tỷ lệ P/As trong trầm tích cao hơn nhiều so với trong nước ngầm, cho thấy sự hấp phụ ưu tiên của phosphate [85].

Các nghiên cứu trên chỉ ra, Vạn Phúc là một điểm nóng nghiên cứu cho thấy sự phức tạp của ô nhiễm arsenic. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự lan truyền As không chỉ đơn thuần là do vận chuyển đối lưu (advection), mà là kết quả của sự tương tác động giữa các yếu tố: thủy văn (bơm hút nước), địa hóa (khử sắt, cạnh tranh với phosphate), khoáng vật (kết tủa/hòa tan) và vi sinh vật (phân hủy chất hữu cơ, chu trình methane). Mặc dù hiện tại tầng Pleistocene vẫn giữ được nồng độ As thấp nhờ khả năng làm chậm (retardation) của trầm tích, nhưng các biến đổi hóa học đang diễn

ra cho thấy nguy cơ ô nhiễm trong tương lai nếu điều kiện khử tiếp tục lan rộng.

Mặc dù các khía cạnh chính của ô nhiễm As trong nước ngầm tại Vạn Phúc đã được nghiên cứu. Nhưng phần lớn các nghiên cứu trên chủ yếu dựa vào các số liệu đơn thời điểm mà chưa tính đến tác động dài hạn của các quá trình thủy văn. Do đó, luận án ngoài việc thừa kế các nghiên cứu trên còn được thực hiện nhằm mục đích mở rộng nghiên cứu nhằm đánh giá sự biến động của nồng độ As trong nước ngầm tại Vạn Phúc theo mùa và theo thời gian dài hạn.

1.7. Tổng quan về các nghiên cứu ứng dụng học máy trong đánh giá chất lượng nước ngầm

Các nghiên cứu tại Việt Nam trong hơn hai thập kỷ qua đã cho thấy ô nhiễm arsenic trong nước ngầm là một vấn đề môi trường – sức khỏe nghiêm trọng, đặc biệt tại các đồng bằng phù sa lớn như ĐBSH và ĐBSCL. Nồng độ arsenic trong nước ngầm biến thiên trong khoảng rộng, phân bố không đồng nhất theo không gian và chiều sâu, chịu chi phối bởi lịch sử trầm tích, điều kiện oxy hóa-khử, đặc điểm địa chất thủy văn địa phương và các tác động nhân sinh như khai thác nước ngầm quá mức. Các nghiên cứu địa hóa, khoáng vật học và vi sinh vật học đã làm sáng tỏ những cơ chế chủ đạo kiểm soát sự hình thành và huy động arsenic trong tầng chứa nước, đồng thời chỉ ra tính động và nhạy cảm của hệ thống nước ngầm trước các thay đổi môi trường.

Tuy nhiên, trước tính phức tạp và không đồng nhất của ô nhiễm As trong nước ngầm, các phương pháp đánh giá truyền thống dựa trên quan trắc điểm và phân tích thống kê vẫn có những hạn chế trong việc mô tả đầy đủ quy luật phân bố và dự báo rủi ro trên quy mô không gian lớn. Do đó, việc ứng dụng các phương pháp học máy, cho phép tích hợp đồng thời nhiều thông số thành phần hóa lý nước ngầm đang trở thành một hướng tiếp cận mới và hiệu quả nhằm nâng cao khả năng đánh giá chất lượng nước ngầm và hỗ trợ công tác quản lý tài nguyên nước.

Việc quản lý tài nguyên nước hiệu quả và bảo vệ sức khỏe cộng đồng đòi hỏi các công cụ đánh giá chất lượng nước có khả năng đơn giản hóa các tập dữ liệu hóa lý và vi sinh phức tạp [86-88]. Việc đánh giá chất lượng nước, đặc biệt là ở các vùng thủy hóa học phức tạp thường rất khó khăn do khối lượng, tính biến động và không đồng nhất của dữ liệu giám sát [87]. Chỉ số chất lượng nước (Water Quality Index – WQI), lần đầu tiên được đề xuất bởi Horton vào đầu những năm 1960, đã được sử dụng rộng rãi và dần trở thành một công cụ tiêu chuẩn để chuyển đổi nhiều thông số đo lường đơn lẻ thành một giá trị số duy nhất thể hiện trạng thái chất lượng nước tổng

thể, giúp các nhà quản lý và cộng đồng dễ dàng diễn giải về tình trạng môi trường [87-89].

Cấu trúc của một mô hình WQI truyền thống thường bao gồm bốn bước [87]:

1. Lựa chọn thông số quan trắc
2. Tính toán chỉ số phụ (sub-indices) để đưa dữ liệu chất lượng nước về thang đo không đơn vị
3. Gán trọng số dựa trên tầm quan trọng tương đối của thông số đó tới chất lượng nước tổng thể
4. Tổng hợp các chỉ số phụ thành giá trị WQI duy nhất thông qua các hàm toán học

Ưu điểm của phương pháp WQI truyền thống nằm ở khả năng tóm tắt và phân loại lượng lớn dữ liệu thành các nhóm đơn giản như "tốt", "trung bình" và "xấu", đồng thời hỗ trợ ra quyết định nhanh chóng và nhất quán trong quản trị tài nguyên nước [86, 87, 90]. Tuy nhiên, phương pháp này tồn tại nhiều nhược điểm cố hữu, đặc biệt là tính chủ quan trong việc lựa chọn thông số và gán trọng số, vốn thường dựa vào ý kiến chuyên gia thay vì các quy luật khách quan của dữ liệu [86-89, 91, 92]. Ngoài ra, các mô hình WQI truyền thống thường gặp phải hiện tượng che khuất (eclipsing), tức là khi một thông số có chất lượng cực kém nhưng bị bù trừ bởi các thông số tốt khác dẫn đến chỉ số tổng quát vẫn ở mức cao, hoặc mập mờ khi chỉ số báo động chất lượng xấu dù không có thông số đơn lẻ nào vượt ngưỡng [87, 89]. Hơn nữa, việc đánh giá dựa trên phòng thí nghiệm truyền thống thường tốn kém, chậm trễ và chỉ cung cấp cái nhìn tĩnh về các hệ thống môi trường vốn luôn biến động [86].

Sự bùng nổ của dữ liệu môi trường và yêu cầu giám sát thời gian thực kết hợp với những tiến bộ gần đây trong ngành khoa học dữ liệu đã dẫn đến việc tích hợp ML và AI vào các mô hình đánh giá WQI nhằm cung cấp các giải pháp thay thế để khắc phục những hạn chế vốn có của các phương pháp WQI truyền thống. Sự ra đời của các thuật toán ML và AI đã tạo ra một bước ngoặt trong lĩnh vực mô hình hóa môi trường. ML cho phép xử lý các tập dữ liệu lớn, đa chiều và khám phá các mối quan hệ phi tuyến tính phức tạp giữa các thông số hóa lý mà các phương pháp thống kê cổ điển khó thực hiện được [86, 93, 94].

Ưu điểm vượt trội của ML bao gồm độ chính xác dự báo cao, khả năng thích ứng với các dữ liệu thiếu hụt hoặc có nhiễu, và tiềm năng triển khai giám sát thời gian thực khi kết hợp với hệ thống cảm biến thông minh IoT (Internet of Things) [86, 94]. Các mô hình học máy có thể tự động xác định các đặc trưng quan trọng (feature

importance) để tối ưu hóa bộ chỉ tiêu quan trắc, từ đó tiết kiệm chi phí và thời gian phân tích [86, 88, 89, 92]. Ngoài ra, ML còn giúp giảm bớt các tính toán thủ công rườm rà và hạn chế sai sót trong việc thiết lập chỉ số phụ [92]. Tuy nhiên, ML cũng đối mặt với một vài thách thức nhất định. Nhược điểm lớn nhất của ML là tính chất "hộp đen" (black-box), do phần lớn các mô hình này vốn dĩ phức tạp và thiếu giải thích về quá trình ra quyết định, có thể gây khó khăn cho việc giải thích cơ chế vận hành bên trong của mô hình cho các nhà quản lý [86, 92, 95]. Để khắc phục điều này, xu hướng hiện nay là kết hợp ML với AI có thể giải thích (Explainable AI - XAI) như SHAP để tăng tính minh bạch [86]. Ngoài ra, hiệu suất của ML phụ thuộc rất lớn vào chất lượng và quy mô của tập dữ liệu huấn luyện, các mô hình phức tạp như học sâu (Deep Learning) còn đối mặt với rủi ro quá khớp (overfitting) khi làm việc với các tập dữ liệu nhỏ [94].

Trong thời gian gần đây, nhiều nghiên cứu đã được công bố và chứng minh được hiệu quả của việc tích hợp ML và WQI. Nhiều nghiên cứu chứng minh rằng các thuật toán kết hợp như Random Forest (RF), Gradient Boosting, Support Vector Machines (SVM), and Neural Networks vượt trội hơn các phương pháp hồi quy và dựa trên chỉ số truyền thống trong việc xử lý các tập dữ liệu thủy hóa không đồng nhất [93]. Các mô hình này không chỉ cung cấp độ chính xác dự đoán cao mà còn tạo ra các chỉ số tầm quan trọng của đặc điểm có thể giải thích được, giúp xác định các yếu tố thủy hóa chính ảnh hưởng đến chất lượng nước. Ví dụ, tại Ấn Độ, các nghiên cứu gần đây cho thấy Random Forest (RF), Artificial Neural Network (ANN), XGBoost và các mô hình tổ hợp đều đạt hiệu suất rất cao trong dự báo WQI. Nghiên cứu tại khu vực Kasganj chỉ ra rằng RF đạt hiệu suất tốt nhất ($R^2 = 0,951$) đặc biệt hiệu quả trong việc xử lý sự không đồng nhất thủy địa hóa, đồng thời xác định pH, độ kiềm và fluoride là các yếu tố chi phối chính [96]. Một hướng tiếp cận tiên tiến hơn được thể hiện trong nghiên cứu của Choudhary và cộng sự (2025), khi mô hình Stacked Ensemble Regression (kết hợp XGBoost, CatBoost và RF) đạt độ chính xác cao ($R^2 = 0.9952$). Việc tích hợp SHAP (Shapley Additive Explanations) đã cung cấp khả năng giải thích mô hình, làm rõ vai trò then chốt của DO, BOD, độ dẫn điện và pH trong cấu trúc dự báo WQI [86].

Tại Trung Quốc, Liu và cộng sự (2024) đã mở rộng ứng dụng ML theo hướng tối ưu hóa bộ chỉ tiêu đầu vào cho WQI bằng thuật toán XGBoost tại lưu vực sông Manas. Kết quả cho thấy chỉ cần 5 thông số (Cl, nitrate, Pb, Se và Zn) vẫn có thể đạt độ chính xác dự báo lên tới 98%, qua đó khẳng định tiềm năng lớn của ML trong việc

giảm chi phí quan trắc mà vẫn đảm bảo độ tin cậy cao [91]. Trong khi đó, tại Ba Lan, Kulisz và cộng sự (2021) đã ứng dụng ANN cho khu vực khai thác khí đá phiến, chứng minh rằng chỉ với 5 thông số thủy hóa cơ bản (EC, pH, Ca, Mg, K), mô hình vẫn đạt hiệu suất cao ($R^2 = 0.9984$) [90].

Nước ngầm vốn có đặc điểm thủy hóa phức tạp do tương tác trầm tích-nước ngầm và chịu các tác động nhân sinh từ các hoạt động nông nghiệp, công nghiệp... Các chỉ số như chỉ số chất lượng nước ngầm (GWQI) và chỉ số chất lượng nước tưới tiêu (IWQI) được phát triển riêng biệt để đánh giá tính phù hợp của chất lượng nước ngầm cho mục đích ăn uống và tưới tiêu [95, 97]. Các nghiên cứu tổng quan cho thấy nitrate (NO_3^-) là thông số được mô hình hóa nhiều nhất bằng ML trong nước ngầm, do liên quan trực tiếp đến rủi ro sức khỏe và hoạt động nông nghiệp [93]. Một nghiên cứu tiêu biểu tại Iran đã tích hợp lý thuyết thảm họa (catastrophe theory) để dung hòa sự khác biệt giữa các chỉ số GQI (Groundwater Quality Index) và GWQI (GroundWater Quality Index), trong đó mô hình RF tiếp tục thể hiện ưu thế vượt trội với R^2 đạt 0,995 [95].

Tại Việt Nam, nghiên cứu về WQI cho nước ngầm (GWQI) đã có những bước tiến đáng kể, đặc biệt tại các vùng kinh tế trọng điểm và khu vực chịu tác động mạnh của biến đổi khí hậu, xâm nhập mặn và ô nhiễm nông nghiệp. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu vẫn tập trung vào đánh giá hiện trạng, trong khi việc ứng dụng ML mới chỉ xuất hiện rải rác trong những năm gần đây.

Ở khu vực Tây Nam Bộ, nơi phụ thuộc lớn vào nước ngầm, các nghiên cứu tại Cần Thơ, Sóc Trăng (nay là Cần Thơ), An Giang và Cà Mau cho thấy chất lượng nước bị đe dọa nghiêm trọng bởi nhiễm khuẩn Coliform, nitrate, chloride, ammonium và arsenic. Các nghiên cứu sử dụng GWQI, IWQI kết hợp với phân tích thành phần chính (PCA) đã làm rõ vai trò của ô nhiễm từ nông nghiệp, bãi rác và quá trình bồi lắng trầm tích. Đặc biệt, việc phát hiện nồng độ arsenic cao tại các vùng thâm canh nông nghiệp và ô nhiễm NH_4^+ tại các khu vực bãi rác đã giống lên hồi chuông cảnh báo về tính bền vững của khai thác nước ngầm [98-101].

Tại miền Trung và Đông Nam Bộ, các nghiên cứu tại Bà Rịa – Vũng Tàu (nay là thành phố Hồ Chí Minh), Đà Nẵng, Hội An (nay thuộc Đà Nẵng) và Ninh Thuận (nay là Khánh Hòa) cho thấy sự đa dạng trong cách tiếp cận, từ áp dụng trọng số Entropy để xây dựng chỉ số chất lượng nước (EWQI), tích hợp WQI với GIS, cho đến kết hợp các phương pháp địa vật lý (ERT) với ML. Các mô hình ML, đặc biệt là Cubist, đã cho thấy hiệu suất rất cao (R^2 lên tới 0.99), chứng minh tiềm năng lớn

trong dự báo và phân vùng ô nhiễm nước ngầm, nhất là tại các khu vực ven biển chịu ảnh hưởng của xâm nhập mặn và nước thải sinh hoạt [102-105].

Ở miền Bắc, các nghiên cứu tại Hà Tĩnh và Hà Nam (nay là Ninh Bình) chủ yếu tập trung vào xây dựng GWQI với trọng số khách quan thông qua phương pháp phân tích thành phần chính (PCA). Kết quả cho thấy tỷ lệ mẫu nước ngầm đạt chất lượng tốt còn thấp, trong khi ô nhiễm ammonium ở tầng Holocene là vấn đề phổ biến và nghiêm trọng [106, 107]

Mặc dù số lượng nghiên cứu về WQI và GWQI tại Việt Nam ngày càng tăng, nhưng các nghiên cứu tích hợp ML và WQI cho nước ngầm vẫn còn hạn chế. Khoảng trống này chính là cơ sở khoa học và thực tiễn quan trọng để định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo, đặc biệt trong bối cảnh Việt Nam đang chịu áp lực ngày càng lớn về suy giảm và ô nhiễm tài nguyên nước ngầm. Giải quyết khoảng trống này là rất quan trọng để thúc đẩy quản lý nước ngầm dựa trên dữ liệu và hiểu được sự tương tác phi tuyến tính giữa các thông số thủy hóa học trong các hệ thống tầng chứa nước dễ bị tổn thương.

1.8. Nghiên cứu đánh giá rủi ro sức khỏe do ô nhiễm nước ngầm

Đánh giá rủi ro sức khỏe con người (HRA) là quá trình định tính và định lượng khả năng xảy ra các tác động xấu tới sức khỏe con người do phơi nhiễm với các tác nhân ô nhiễm môi trường. Đây là công cụ thường được dùng trong quản lý rủi ro sức khỏe, giúp cho con người nắm bắt được những nguy cơ có thể ảnh hưởng xấu đến sức khỏe từ môi trường xung quanh để có các biện pháp phòng tránh kịp thời và hiệu quả nhất.

Cơ sở khoa học cho qui trình này được đặt nền móng bởi Viện Hàn lâm Khoa học Quốc gia Hoa Kỳ (National Academy of Science – NAS) vào năm 1983. Năm 1989, Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (U.S. Environmental Protection Agency – USEPA) đã tiêu chuẩn hóa qui trình này, sau đó qui trình này đã trở thành “tiêu chuẩn vàng” cho các nghiên cứu trên toàn thế giới [108, 109]. Theo USEPA, mô hình đánh giá rủi ro sức khỏe thường tuân thủ theo 4 bước cơ bản sau:

1. *Nhận biết mối nguy hại (Hazard Identification)*: là bước đầu tiên trong qui trình HRA nhằm xác định các chất ô nhiễm có khả năng gây hại tới sức khỏe cộng đồng (ví dụ: ung thư, dị tật bẩm sinh...).
2. *Đánh giá phơi nhiễm (Exposure Assessment)*: là quá trình đo lường hoặc ước tính cường độ, tần suất và thời gian con người tiếp xúc với tác nhân ô

nhiễm trong môi trường.

3. *Đánh giá liều lượng – đáp ứng (Dose Response)*: mô tả mối liên hệ giữa khả năng xảy ra và mức độ nghiêm trọng tới sức khỏe với lượng và điều kiện tiếp xúc với tác nhân ô nhiễm.
4. *Mô tả rủi ro (Risk Characterization)*: là bước tổng hợp thông tin để định lượng nguy cơ ảnh hưởng tới sức khỏe con người của tác nhân ô nhiễm.

Trong bối cảnh nước ngầm thường được sử dụng làm nước sinh hoạt ở nhiều nơi trên thế giới, con người chủ yếu bị phơi nhiễm qua hai con đường chính:

- Qua đường miệng (Oral ingestion): uống trực tiếp và dùng nước ngầm để nấu ăn
- Tiếp xúc qua da (Dermal contact): thông qua các hoạt động sinh hoạt thường ngày như tắm rửa, giặt giũ

Sự có mặt của As trong nước ngầm với nồng độ cao đã được báo cáo gây nhiều vấn đề ảnh hưởng đặc biệt nghiêm trọng tới sức khỏe người dân như ví dụ điển hình tại Bangladesh [24]. Các tác động của As tới sức khỏe con người thông qua sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt có thể kể đến là: tác động phi ung thư: bao gồm các tổn thương đặc trưng trên da như sừng hóa da, thay đổi sắc tố, các bệnh lý tim mạch, bệnh chân đen và rối loạn nội tiết [50]; tác động ung thư: phơi nhiễm mạn tính qua đường nước uống có mối liên hệ mật thiết với ung thư da, bàng quang, phổi và thận [7, 12, 110, 111]. Do độc tính cao nên As được Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) xếp vào nhóm 1 là nhóm chất gây ung thư cho người [12]. Do đó, As là đối tượng cần được đánh giá cả rủi ro gây ung thư và rủi ro phi ung thư trong quy trình đánh giá HRA.

Ngoài As, do có mặt tự nhiên trong thành phần khoáng chất trầm tích tầng chứa nước, Mn và Fe cũng thường xuyên hiện diện trong nước ngầm với nồng độ cao và thường tồn tại cùng với As trong nước ngầm như những chất ô nhiễm đồng hành thông qua cơ chế khử hòa tan của các khoáng vật Fe [3]. Mặc dù Mn và Fe là những nguyên tố vi lượng thiết yếu cho sức khỏe con người do chúng cần thiết cho các chức năng của não bộ và tham gia vào nhiều quá trình chuyển hóa khác nhau [112]. Tuy nhiên, việc tiêu thụ lâu dài Mn và Fe ở nồng độ cao có thể gây độc thần kinh ở trẻ em và có thể gây ra các bệnh như Alzheimer, Huntington, Parkinson, thay đổi sắc tố da, rối loạn chức năng tim mạch, hô hấp và thần kinh khác [112, 113]. Theo báo cáo độc học của Cơ quan Đăng ký Chất độc hại và Bệnh tật, Hoa Kỳ (Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR) năm 2012 cho thấy trẻ em và trẻ sơ sinh

là đối tượng nhạy cảm nhất với Mn trong nước uống do hệ thần kinh đang phát triển và khả năng hấp thụ Mn qua đường tiêu hóa cao hơn người lớn [114]. Tác độc mạn tính do phơi nhiễm Mn với nồng độ cao trong thời gian dài có thể bao gồm giảm chỉ số thông minh (IQ), giảm khả năng vận động và các triệu chứng giống bệnh Parkinson [113, 114]. Các ảnh hưởng tới sức khỏe như xơ gan, tổn thương nội tạng, bệnh tích tụ hemosiderin, đau khớp và mệt mỏi có thể xảy ra nếu tích tụ quá nhiều Fe trong cơ thể [112, 113]. Do đó, Mn và Fe thường chủ yếu được đánh giá ở góc độ rủi ro phi ung thư để xem xét tác động cộng hưởng lên các cơ quan nội tạng.

Phương pháp đánh giá rủi ro sức khỏe được đề xuất bởi USEPA thường sử dụng hai thước đo chính là:

- *Chỉ số nguy hại (Hazard Quotient – HQ)*: dùng để đánh giá rủi ro phi ung thư
 - Nếu $HQ > 1$ chứng tỏ khả năng gây ra tác động bất lợi đối với sức khỏe
 - Đối với nhiều chất ô nhiễm thì chỉ số nguy hại (Hazard Index – HI) được sử dụng theo giả định tác động cộng tính.
- *Rủi ro ung thư trọn đời (Incremental Lifetime Cancer Risk – ILCR)*: dùng để đánh giá rủi ro gây ung thư của chất ô nhiễm. Giá trị ILCR này được sử dụng để thể hiện xác suất mắc ung thư tăng thêm trong suốt cuộc đời. USEPA khuyến cáo ngưỡng rủi ro chấp nhận được nằm trong khoảng 1×10^{-6} đến 1×10^{-4} . Giá trị vượt ngưỡng 1×10^{-4} được coi là rủi ro cao và cần biện pháp can thiệp.

1.9. Khoảng trống nghiên cứu và hướng tiếp cận của luận án

Tổng hợp các nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy ô nhiễm arsenic trong nước ngầm là một vấn đề phổ biến, có tính chất phức tạp và chịu chi phối bởi nhiều yếu tố địa chất thủy văn và sinh-địa-hóa. Trong hơn ba thập kỷ qua, các nghiên cứu về As trong nước ngầm đã tập trung xác định hiện trạng ô nhiễm, nguồn gốc địa chất và các cơ chế cơ bản dẫn đến sự giải phóng arsenic trong nước ngầm, đặc biệt tại các đồng bằng trũng tích trữ như lưu vực sông Bengal, sông Mekong và sông Hồng. Tuy nhiên, phân tích có hệ thống các công trình đã công bố cho thấy vẫn tồn tại một số khoảng trống nghiên cứu quan trọng, đặc biệt liên quan đến động thái biến động arsenic theo thời gian và việc đánh giá rủi ro sức khỏe trong điều kiện biến động đó.

Về đánh giá sự biến động nồng độ arsenic theo thời gian: Phần lớn các nghiên

cứu về arsenic trong nước ngầm hiện nay, bao gồm cả các nghiên cứu tại Việt Nam, vẫn chủ yếu dựa trên dữ liệu lấy mẫu tại một hoặc một số thời điểm riêng lẻ. Các kết quả này cung cấp cái nhìn về hiện trạng ô nhiễm nhưng chưa phản ánh đầy đủ bản chất “động” của hệ thống nước ngầm. Trong khi đó, nhiều nghiên cứu quốc tế đã chỉ ra rằng nồng độ arsenic trong nước ngầm có thể biến động đáng kể theo mùa và theo chuỗi thời gian dài, dưới tác động của chế độ mưa-bổ cập, khai thác nước ngầm và sự thay đổi điều kiện oxy hóa-khử trong tầng chứa nước. Tại khu vực đồng bằng sông Hồng, mặc dù đã có những ghi nhận ban đầu về xu hướng gia tăng arsenic theo thời gian tại một số tầng chứa nước, các nghiên cứu theo dõi dài hạn, có hệ thống và có độ phân giải theo không gian-độ sâu còn rất hạn chế. Đặc biệt, thiếu các nghiên cứu phân tích đồng thời sự biến động của arsenic với các thông số thủy hóa học đặc trưng để nhận diện quy luật biến động và các yếu tố chi phối theo thời gian.

Về cơ chế sinh-địa-hóa dẫn đến sự hình thành As trong nước ngầm: Nhiều nghiên cứu đã khẳng định vai trò của quá trình khử hòa tan các khoáng vật Fe oxyhydroxide và sự phân hủy vật chất hữu cơ trong việc giải phóng arsenic vào nước ngầm. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu này tập trung vào việc giải thích cơ chế tại một thời điểm hoặc trên cơ sở so sánh không gian, trong khi mối liên hệ giữa sự biến động theo thời gian của arsenic và sự thay đổi đồng thời của các thông số địa hóa như Fe, Mn, DOC, NH_4^+ , sulfate, phosphate và methane vẫn chưa được làm rõ một cách đầy đủ. Tại các khu vực ven đô như Vạn Phúc, nơi chịu tác động mạnh của khai thác nước ngầm kéo dài, sự thay đổi hướng dòng chảy có thể làm dịch chuyển vùng chuyển tiếp oxy hóa-khử, từ đó kích hoạt hoặc làm suy yếu các quá trình sinh-địa-hóa liên quan đến arsenic. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây chưa xem xét một cách hệ thống mối quan hệ này dựa trên dữ liệu quan trắc dài hạn, dẫn đến hạn chế trong việc giải thích nguyên nhân của các xu hướng biến động arsenic quan sát được.

Đối với đánh giá chất lượng nước ngầm một cách tổng quát: Việc đánh giá chất lượng nước ngầm tại Việt Nam hiện nay chủ yếu dựa trên so sánh từng thông số riêng lẻ với quy chuẩn cho phép. Cách tiếp cận này chưa phản ánh được mức độ suy giảm chất lượng nước một cách tổng thể, đặc biệt trong trường hợp nhiều thông số cùng biến động và có mối tương tác phức tạp. Bên cạnh đó, các phương pháp đánh giá tổng hợp truyền thống thường sử dụng trọng số cố định hoặc dựa trên ý kiến chuyên gia, mang tính chủ quan và chưa tận dụng được đầy đủ thông tin từ bộ dữ liệu quan trắc lớn. Mặc dù các phương pháp định lượng hiện đại đã được ứng dụng rộng rãi trên thế giới để đánh giá chất lượng nước ngầm, việc áp dụng các phương pháp

này cho các khu vực cụ thể ở Việt Nam, đặc biệt là trong bối cảnh dữ liệu biến động theo thời gian, vẫn còn rất hạn chế. Do đó, cần có những nghiên cứu đề xuất cách tiếp cận đánh giá chất lượng nước ngầm phù hợp hơn với điều kiện địa phương và dữ liệu thực tế.

Đối với đánh giá rủi ro sức khỏe: Đánh giá rủi ro sức khỏe do phơi nhiễm arsenic trong nước ngầm thường được thực hiện dựa trên giá trị nồng độ trung bình hoặc giá trị đo tại một thời điểm đại diện. Cách tiếp cận này chưa phản ánh đầy đủ mức độ phơi nhiễm thực tế của cộng đồng trong điều kiện nồng độ arsenic biến động theo mùa và theo thời gian. Đặc biệt, các nghiên cứu tại Việt Nam về đánh giá rủi ro sức khỏe có xét đến sự biến động theo thời gian của arsenic còn rất hạn chế. Việc không xem xét yếu tố biến động theo thời gian có thể dẫn đến đánh giá thấp hoặc đánh giá sai mức độ rủi ro, ảnh hưởng đến việc xây dựng các khuyến nghị quản lý và bảo vệ sức khỏe cộng đồng. Do đó, cần thiết phải tích hợp dữ liệu biến động arsenic theo thời gian vào các mô hình đánh giá rủi ro sức khỏe.

Xuất phát từ các khoảng trống nghiên cứu nêu trên, luận án lựa chọn cách tiếp cận tổng hợp và hệ thống bao gồm:

- Thực hiện phân tích nồng độ arsenic và các thông số thủy hóa học đặc trưng của nước ngầm dựa trên dữ liệu quan trắc theo mùa và theo chuỗi thời gian dài tại khu vực Vạn Phúc, Nam Phú, Hà Nội.
- Phân tích sự biến động của arsenic theo thời gian và không gian, kết hợp với đánh giá mối quan hệ với các điều kiện địa-hóa nhằm làm rõ các cơ chế chi phối sự hình thành và huy động arsenic trong tầng chứa nước.
- Áp dụng phương pháp đánh giá tổng hợp chất lượng nước ngầm dựa trên các công cụ định lượng hiện đại, cho phép tích hợp đồng thời nhiều thông số và giảm tính chủ quan trong quá trình đánh giá.
- Đánh giá rủi ro sức khỏe phi ung thư và rủi ro ung thư dựa trên dữ liệu biến động theo thời gian, nhằm phản ánh sát hơn mức độ phơi nhiễm thực tế của cộng đồng sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt.

Cách tiếp cận này không chỉ góp phần lấp đầy các khoảng trống nghiên cứu hiện tại mà còn cung cấp cơ sở khoa học và thực tiễn cho việc quản lý, khai thác và bảo vệ bền vững tài nguyên nước ngầm tại khu vực nghiên cứu và các vùng có điều kiện tương tự.

CHƯƠNG 2. PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chương 2 trình bày phạm vi nghiên cứu, đối tượng nghiên cứu và các phương pháp được sử dụng nhằm đạt được các mục tiêu đã đề ra. Để đảm bảo tính hệ thống và làm rõ mối liên hệ giữa các nội dung nghiên cứu, luận án được triển khai theo một trình tự nghiên cứu thống nhất, bắt đầu từ việc thu thập và tổng hợp dữ liệu quan trắc dài hạn về arsenic và các thông số thủy hóa học trong nước ngầm, tiếp đến là phân tích sự biến động của arsenic theo thời gian, theo mùa, theo không gian và theo độ sâu tầng chứa nước.

Trên cơ sở đó, các mối quan hệ địa hóa liên quan đến sự hình thành và phân bố arsenic được phân tích nhằm làm rõ cơ chế chi phối trong hệ thống tầng chứa nước tại khu vực nghiên cứu. Kết quả phân tích tiếp tục được sử dụng để đánh giá chất lượng nước ngầm tổng thể thông qua việc áp dụng thuật toán học máy kết hợp với chỉ số chất lượng nước ngầm, đồng thời đánh giá rủi ro sức khỏe trong các kịch bản sử dụng nước ngầm cho sinh hoạt.

Trình tự nghiên cứu nêu trên là cơ sở cho việc lựa chọn phương pháp nghiên cứu và bố cục các nội dung trong chương này, bao gồm phạm vi và đối tượng nghiên cứu, phương pháp lấy mẫu và phân tích mẫu, các phương pháp xử lý số liệu, đánh giá chất lượng nước ngầm và đánh giá rủi ro sức khỏe.

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

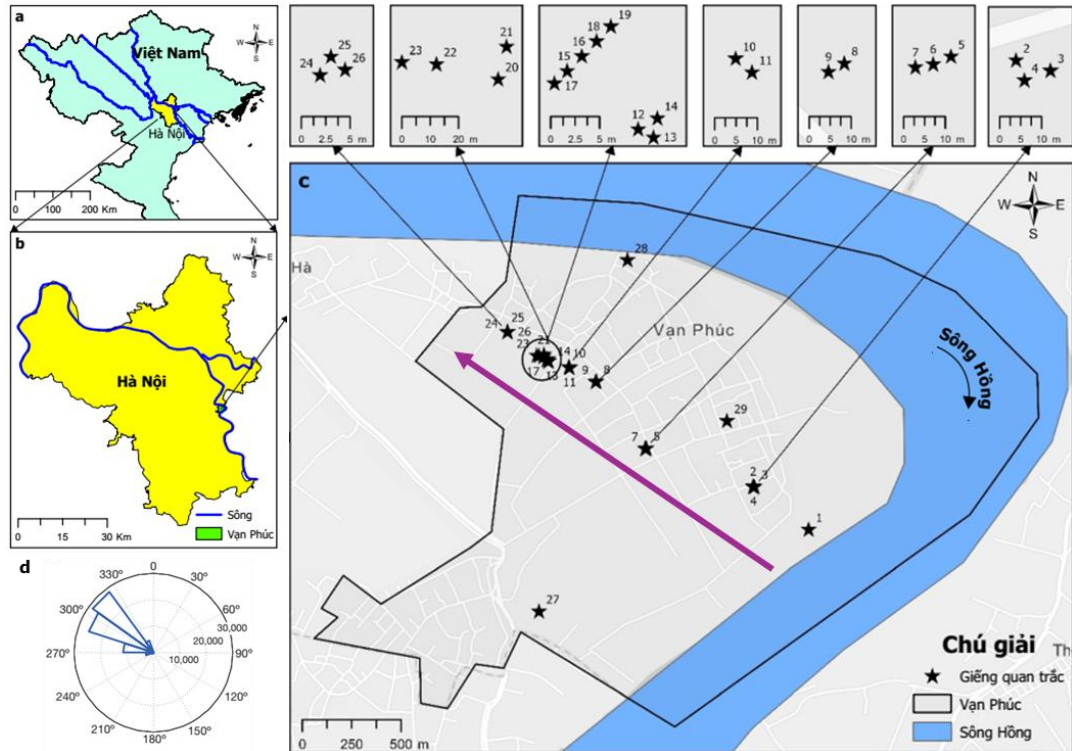
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của luận án là các mẫu nước ngầm trong tầng chứa nước Holocene và Pleistocene tại khu vực Vạn Phúc, xã Nam Phú, Hà Nội. Cụ thể:

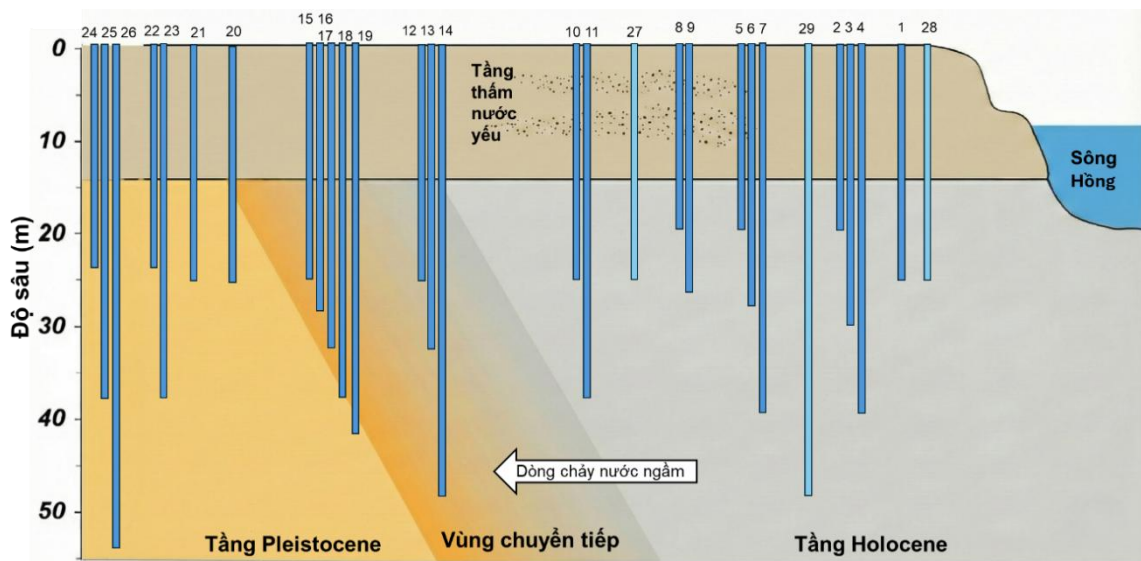
- Mẫu nước ngầm từ 17 giếng quan trắc ở độ sâu từ 24 – 54 m (độ sâu tính từ mặt đất) cho các nghiên cứu về biến động As trong nước ngầm theo thời gian và đánh giá rủi ro sức khỏe.
- Mẫu nước ngầm từ 29 giếng trắc ở độ sâu 20 – 54 m cho các nghiên cứu về cơ chế và ứng dụng học máy trong đánh giá chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc.
- Các thông số phân tích: Bao gồm 22 chỉ tiêu lý hóa đặc trưng của nước ngầm bao gồm: pH, Eh, DO, EC, nồng độ các chỉ tiêu Na, K, Ca, Mg, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, nồng độ As tổng, Fe tổng, manganese (Mn²⁺), phosphate (PO₄³⁻), ammonium (NH₄⁺), carbon hữu cơ hòa tan (DOC) và methane (CH₄).

2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

Phạm vi nghiên cứu của luận án là khu vực Vạn Phúc (Hình 2.1), là một trong những khu vực điển hình của vùng ĐBSH với các yếu tố đặc thù sau:



Hình 2.1 a) Bản đồ vị trí Hà Nội và các con sông chính ở miền Bắc, Việt Nam. b) Vị trí địa lý khu vực Vạn Phúc so với Hà Nội và sông Hồng. c) Vị trí các giếng quan trắc dọc theo mặt cắt nghiên cứu tại Vạn Phúc theo hướng dòng chảy nước ngầm (mũi tên màu tím). d) Hướng dòng chảy nước ngầm tại Vạn Phúc [69].



Hình 2.2. Vị trí và độ sâu các giếng quan trắc theo mặt cắt ngang

- Mức độ ô nhiễm arsenic tương phản: Nước ngầm tại đây có lịch sử ô nhiễm arsenic nồng độ cao. Các nghiên cứu trước đây cho thấy trong phạm vi hẹp khoảng 700 m, tồn tại sự biến động không gian lớn về nồng độ As: khu vực phía Đông Nam có nồng độ rất cao ($>500 \mu\text{g/L}$), trong khi khu vực phía Tây Bắc lại thấp ($<10 \mu\text{g/L}$) [66, 71]. Chính sự khác biệt về nồng độ As này đã cho thấy một ranh giới tự nhiên (vùng chuyển tiếp oxi hóa khử) phân cách hai tầng chứa nước Holocene ô nhiễm As và Pleistocene không ô nhiễm As tại Vạn Phúc
- Biến động thủy văn do yếu tố con người: hướng dòng chảy nước ngầm tự nhiên tại Vạn Phúc đã bị đảo ngược từ Tây Bắc-Đông Nam thành Đông Nam-Tây Bắc do áp lực khai thác nước ngầm tầng sâu quá mức từ trung tâm Hà Nội [66].
- Địa điểm nghiên cứu lý tưởng: Sự đảo ngược dòng chảy nước ngầm khiến các chất ô nhiễm có khả năng di chuyển sâu vào tầng chứa nước và xâm nhập vào những khu vực trước đó chưa bị ô nhiễm (lan truyền từ tầng Holocene sang tầng Pleistocene). Đây là điều kiện lý tưởng để nghiên cứu sự biến động As theo thời gian và cơ chế lan truyền As.
- Các giếng quan trắc đồng bộ được thiết kế riêng biệt dùng cho mục đích nghiên cứu chuyên sâu về các khía cạnh khác nhau của vấn đề ô nhiễm As được lắp đặt dọc theo một mặt cắt nghiên cứu tại Vạn Phúc (Hình 2.1c và Hình 2.2). Tổng 29 giếng khoan quan trắc được lắp đặt vào các năm khác nhau trong giai đoạn 2005-2020 với độ sâu các giếng nằm trong khoảng 20 đến 54 m (tính từ mặt đất) trải rộng trên các tầng chứa nước Holocene, Pleistocene và vùng chuyển tiếp ngăn cách giữa hai tầng chứa nước. Cụ thể: các giếng từ đánh số từ 1-11 và 27-29 thuộc tầng chứa nước Holocene có độ sâu từ 20-48 m; các giếng đánh số từ 12-20 thuộc vùng chuyển tiếp có độ sâu từ 25-47 m; và các giếng đánh số từ 21-26 thuộc tầng Pleistocene có độ sâu trong khoảng 24-54 m.

Về phạm vi thời gian, luận án sử dụng và phân tích dữ liệu là các thành phần hóa lí của nước ngầm tại Vạn Phúc trong khoảng thời gian từ 2006-2024 thông qua việc thừa kế các dữ liệu của nhóm nghiên cứu và trên cơ sở lấy mẫu và phân tích thêm. Do các nghiên cứu về ô nhiễm As tại Vạn Phúc chủ yếu được thực hiện thông qua các dự án hợp tác quốc tế giữa Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD), Phòng thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Phân tích Phục vụ Kiểm định Môi trường và An toàn thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại

học Khoa học Tự nhiên và các đối tác là Viện Công nghệ Nước Liên bang Thụy Sĩ (Eawag); Đại học Columbia, Hoa Kỳ; Đại học Tuebingen, Đức và Viện Công nghệ Karlsruhe, Đức nên các dữ liệu về mặt chỉ tiêu và số lượng mẫu là không đồng đều và bị ngắt quãng giữa các năm do phụ thuộc vào nội dung nghiên cứu từng giai đoạn nghiên cứu cũng như nội dung nghiên cứu của từng giai đoạn.

2.1.3. Nguồn gốc dữ liệu và vai trò của nghiên cứu sinh

Nhằm đảm bảo tính minh bạch khoa học, nguồn gốc dữ liệu, thời gian lấy mẫu, các chỉ tiêu phân tích dùng trong luận án cũng như vai trò của nghiên cứu sinh đối với từng nhóm dữ liệu được trình bày tổng hợp trong Bảng 2.1 dưới đây:

Bảng 2.1. Bảng tổng hợp nguồn gốc dữ liệu, thời gian nghiên cứu và vai trò của NCS đối với dữ liệu

Thời gian	Số mẫu	Mã giếng	Chỉ tiêu phân tích	Đề tài/Nguồn	Vai trò của NCS
04/2006	3	11, 24, 26	pH, EC, As tổng, Fe tổng, Mn ²⁺ , Na, K, Mg, Ca, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻	Chuỗi hoạt động điều tra khảo sát ô nhiễm As trong nước ngầm do SDC (Swiss Agency for Development and Cooperation, Thụy Sĩ) và NSF (National Science Foundation, Hoa Kỳ) tài trợ	Kế thừa và tổng hợp dữ liệu
09/2006	3				
11/2006	3				
02/2007	3				
04/2007	3				
04/2010	9	1, 10-14, 26, 27, 28			
11/2011	8	1, 10-12, 24, 26-28	As tổng, Fe tổng, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻ , CH ₄	- Tăng cường tính bền vững trong khai thác nước ngầm khu vực Nam Á: Nghiên cứu thí điểm tại Hà Nội – Việt Nam (2009-2012) - Đánh giá sự bền vững trong sử dụng các nguồn nước ngầm: liên kết giữa đào tạo và nghiên cứu (2013-2015). - Sự biến động trao đổi nước sông với nước ngầm gây ra bởi quá trình khai thác nước và ảnh hưởng tới sự ô nhiễm asen tại đồng bằng sông Hồng, Việt Nam (2015-2017).	Trực tiếp lấy mẫu và phân tích mẫu, tổng hợp dữ liệu
04/2013	2	1, 10	EC, As tổng, Fe tổng, Mn ²⁺ , Na, K, Ca, Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , DOC		
10/2013	4	1, 10, 11, 20			
04/2014	5	1, 10, 11, 20, 22			
04/2015	7	1, 10-12, 20, 22, 28	pH, EC, As tổng, Fe tổng, Mn ²⁺ , Na, K, Ca, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , DOC		
06/2015	4	1, 10, 11, 22	EC, As tổng, Fe tổng, Mn ²⁺ , Na, K, Ca, Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , DOC		
10/2015	4		pH, EC, As tổng, Fe tổng, Mn ²⁺ , Na, K, Ca, HCO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , DOC		
12/2015	4		EC, As tổng, Fe tổng, Mn ²⁺ , Na, K, Ca, HCO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , DOC		
02/2016	4				
04/2016	4				

10/2017	17	1, 10-17, 20-22, 24-28	pH, DO, EC, Eh, As tổng, Fe tổng, Mn ²⁺ , Na, K, Mg, Ca, HCO ₃ ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , DOC và CH ₄	Retardation and mobilization of As at redox fronts under advective flow conditions: A concerted multidiscipline approach (AdvectAs, 2017-2020)	Trực tiếp lên chương trình lấy mẫu, lấy mẫu và phân tích mẫu và tổng hợp dữ liệu
04/2018	17				
07/2018	17				
11/2018	17				
04/2019	29	1-29			
04/2023	14	1, 10-17, 20-22, 27, 28			
05/2024	10	1, 10-12, 14-16, 20, 27, 28			

Các nội dung và phạm vi nghiên cứu nêu trên là cơ sở để thiết kế chương trình lấy mẫu, phân tích và xử lý số liệu, đồng thời định hướng cho các bước phân tích biến động nồng độ arsenic, làm rõ cơ chế địa hóa và đánh giá chất lượng nước ngầm được trình bày trong các mục tiếp theo.

2.2. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

2.2.1. Hóa chất

- Dung dịch chuẩn gốc 1000mg/l của các nguyên tố As, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, Merck, dùng cho phân tích kim loại
- Dung dịch chuẩn đa nguyên tố ICP Mufti-element standard IV và IX, Merck
- Dung dịch kiểm chứng trên nền nước ngầm ARS, Eawag
- Các hóa chất sodium hydroxide (NaOH), sodium borohydride ($NaBH_4$), sodium iodide (NaI), ascorbic acid, Merck, dùng cho phân tích As
- Các acid HCl 37%, HNO_3 65% và H_2SO_4 98%, Merck
- Dung dịch chuẩn gốc 1000 mg/L của NO_2^- 1000mg/l, các muối sodium bicarbonate ($NaHCO_3$), sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium bromide (NaBr), potassium chloride (KCl), sodium fluoride (NaF), sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium nitrate ($NaNO_3$), Merck, dùng cho phân tích anion bằng sắc ký trao đổi ion
- Bình khí CH_4 chuẩn (1% CH_4 trong N_2), Mikrolab Gas
- Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4), ammonium heptamolybdate tetrahydrate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$), potassium antimony tartrate hemihydrate ($(K(SbO)C_4H_4O_6.0.5H_2O)$), amidosulfonic acid (H_2NSO_3H), Merck, dùng cho phân tích phosphate bằng UV-Vis
- Ammonium chloride (NH_4Cl), sodium nitroprusside dihydrate $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$, sodium citrate dihydrate ($Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$), sodium

hydroxide (NaOH), sodium salicylate ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$), dichloroisocyanuric acid sodium salt dihydrate ($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Merck, dùng cho phân tích ammonium

- Potassium hydrogen phthalate ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), hydrochloric acid (HCl) 37%, phosphoric acid (H_3PO_4) 85%, sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium bicarbonate (NaHCO_3), Merck, cho phân tích DOC

- Bộ chuẩn độ kiềm Mcolortest, Merck
- Khí Argon 99,999%, khí acetylen 99,5%, khí nitơ 99,999% và khí trộn $\text{N}_2:\text{O}_2$ tỉ lệ 79:21 (về thể tích) sạch 99,999%
- Bình khí CH_4 chuẩn (1% CH_4 trong N_2), Mikrolab Gas
- Nước deion 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$

2.2.2. Thiết bị

- Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 kết hợp bộ sinh khí hydride HVG, Shimadzu
- Đèn cathode rỗng của các nguyên tố As, Fe, Mn, Ca, Mg, Shimadzu
- Thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-1800, Shimadzu
- Thiết bị sắc kí ion HIC-20A super (suppressor), Shimadzu
- Thiết bị sắc kí khí GC-2014, Shimadzu
- Thiết bị phân tích tổng carbon hữu cơ TOC-V_{CSH}, Shimadzu
- Thiết bị đo các thông số hiện trường đa kênh HQ40d, điện cực đo oxy hòa tan (LDO), pH (PHC), EC (CDC), Eh (MTC), Hach
- Cân kĩ thuật 4 số, Shimadzu

2.2.3. Dụng cụ

- Bình định mức nhựa (polypropylene-PP) và thủy tinh có nắp đậy thể tích 25 mL, 50 mL và 100 mL
- Micropipette Eppendorf các loại 10-100 μL , 20-200 μL , 100-1000 μL , 500-5000 μL và đầu tip các thể tích 2-200 μL , 50-1000 μL , 100-5000 μL
- Vial HPLC thủy tinh 1,5 mL kèm nắp và septum
- Phim lọc xylanhyd nylon 0,2 μm , Satorius
- Phin lọc cellulose acetate 0,45 μm và mạng lọc nylon 0,2 μm , Whatman
- Lọ thủy tinh 24 mL kèm nắp và septum, Supelco
- Lọ nhựa polyethylene (PE) đựng mẫu và xylanhyd PP lọc mẫu 50 mL
- Ống ly tâm nhựa có vạch chia 15 mL, Greiner
- Cuvette nhựa 1 cm $\times$ 1 cm $\times$ 4,5 cm, Greiner bio-one

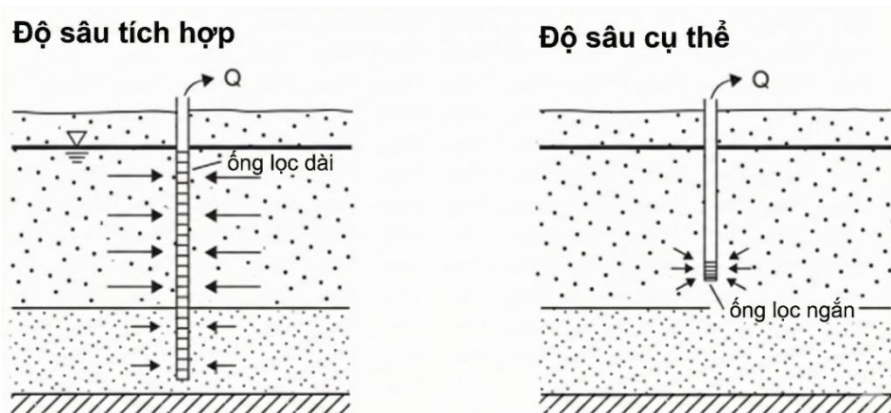
- Kim bơm thủy tinh kín khí 2500 μL , Hamilton

2.3. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

2.3.1. Thiết kế chương trình lấy mẫu

Mẫu nước ngầm tại khu vực nghiên cứu được lấy từ các giếng quan trắc thuộc các dự án hợp tác nghiên cứu giữa Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD), Phòng thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Phân tích Phục vụ Kiểm định Môi trường và An toàn thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên và các đối tác là Viện Công nghệ Nước Liên bang Thụy Sĩ (Eawag); Đại học Columbia, Hoa Kỳ; Đại học Tuebingen, Đức và Viện Công nghệ Karlsruhe, Đức.

Các giếng quan trắc này được khoan vào các thời điểm khác nhau (tùy thuộc nội dung hợp tác và nghiên cứu) trong giai đoạn 2005 – 2020. Thông qua các dự án hợp tác này, hệ thống giếng quan trắc tại khu vực nghiên cứu đã được khoan với thiết kế chuyên biệt để thu thập mẫu nước đại diện cho từng tầng chứa nước ở độ sâu cụ thể nhằm giảm thiểu sự pha trộn nước ngầm từ các tầng khác nhau. Các giếng được lắp đặt với ống nhựa PVC (đường kính $\varnothing 60$) với phần ống lọc dài 1 m được đặt tại độ sâu xác định (Hình 2.3), giúp hạn chế hiện tượng trộn lẫn nước giữa các tầng [50]. Miệng giếng được gia cố bằng ống thép và nắp khóa bảo vệ để ngăn chặn sự xâm nhập của nước mặt hoặc các tác nhân ô nhiễm từ bề mặt.



Hình 2.3. So sánh giữa lấy mẫu nước ngầm từ các giếng có độ sâu tích hợp với ống lọc dài và độ sâu cụ thể với ống lọc ngắn [50]

Để thực hiện mục tiêu nghiên cứu, luận án này được xây dựng trên cơ sở kết hợp chương trình lấy mẫu thực địa có chủ đích và phương pháp hồi cứu, tổng hợp số liệu từ các nghiên cứu trước đây (Bảng 2.1). Với mỗi mục tiêu nghiên cứu luận án sử

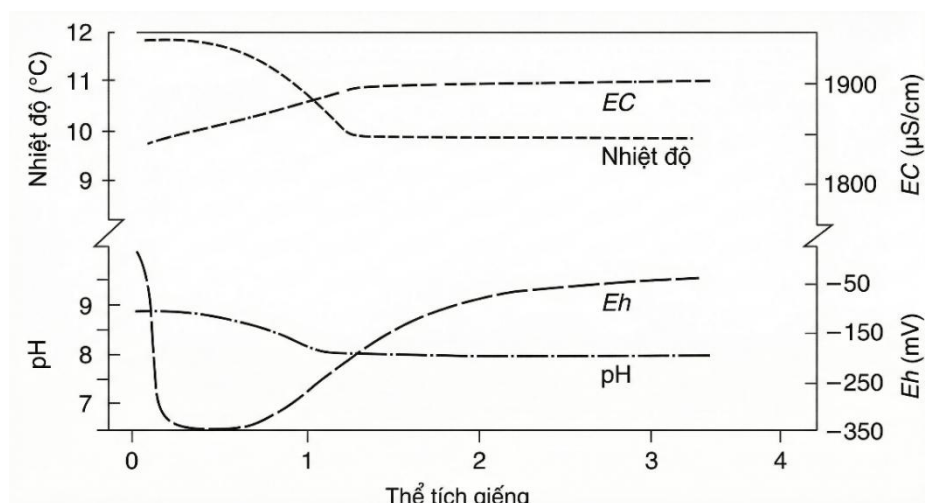
dụng các dữ liệu cụ thể như sau:

- Đối với nghiên cứu biến động nồng độ As theo mùa và đánh giá rủi ro sức khỏe: 17 mẫu nước ngầm từ 17 giếng quan trắc (đánh số 1, 10-17, 20-22, 24-26, 27 và 28 trong Hình 2.2) có độ sâu trong khoảng 24-54 m được tiến hành lấy vào ba thời điểm trong năm 2018 là: trước mùa mưa (PrM) tháng 4, mùa mưa (M) tháng 7, và sau mùa mưa (PoM) tháng 11 và phân tích tổng cộng 22 chỉ tiêu hóa lí: (pH, DO, EC, Eh, As, Fe, Mn, Na, K, Ca, Mg, F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, DOC và CH₄).
- Đối với nghiên cứu về biến động nồng độ As theo chuỗi thời gian dài hạn từ 2006 đến 2024: luận án kế thừa các dữ liệu trước 10/2013 từ các dự án trước đó và tham gia lấy mẫu và phân tích mẫu trực tiếp trong giai đoạn 10/2013-05/2024. Dữ liệu dùng cho mục tiêu nghiên cứu này là 16 thông số hóa lí nước ngầm (pH, EC, As, Fe, Mn, Na, K, Ca, Mg, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, DOC và CH₄) từ 17 giếng quan trắc (đánh số 1, 10-17, 20-22, 24-26, 27 và 28 trong Hình 2.2) có độ sâu trong khoảng 24-54 m.
- Đối với nội dung nghiên cứu về cơ chế giải phóng và phân bố As trong nước ngầm và đánh giá chất lượng nước ngầm tổng thể bằng ứng dụng học máy được thực hiện dựa trên bộ số liệu bao gồm 22 chỉ tiêu phân tích (pH, DO, EC, Eh, As, Fe, Mn, Na, K, Ca, Mg, F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, DOC và CH₄) từ 29 giếng quan trắc (đánh số từ 1 đến 29) có độ sâu từ 20-54 m được thực hiện lấy mẫu trong giai đoạn 04/2019. Số lượng mẫu cho nghiên cứu này nhiều hơn do trong giai đoạn 2018 12 giếng mới có độ sâu trong khoảng 20 m đến 40 m (đánh số 2-9, 18, 19, 23 và 29) được khoan thêm tại các khu vực có mật độ giếng thấp để cải thiện khả năng mô tả chi tiết cấu trúc phân bố As theo không gian và chiều sâu.

2.3.3. Quy trình lấy mẫu nước ngầm

Quy trình lấy mẫu nước ngầm sử dụng trong luận án được nhóm nghiên cứu xây dựng và áp dụng xuyên suốt thông qua các dự án hợp tác quốc tế giữa nhóm nghiên cứu và các đối tác chính là Viện Công nghệ Nước Liên bang Thụy Sĩ (Eawag) và Đại học Kỹ thuật Đan Mạch từ 2005 đến nay. Cụ thể:

Trước khi lấy mẫu, nước trong giếng được bơm xả từ 3 đến 5 lần thể tích giếng hoặc bơm liên tục bằng bơm chìm (whale pump, sử dụng nguồn điện 12V từ ắc-quy) cho đến khi các thông số hóa lý tại hiện trường đạt trạng thái ổn định (Hình 2.4).



Hình 2.4. Sự thay đổi giá trị các thông số hiện trường của nước ngầm trong quá trình loại bỏ phân nước đọng trong giếng [50]

Các thông số nhạy cảm với oxy hóa khử, các chỉ tiêu hóa lý bao gồm pH, thế oxy hóa khử (Eh), oxy hòa tan (DO) và độ dẫn điện (EC) được đo trực tiếp tại hiện trường trong một buồng đo kín (flow cell) với dòng chảy liên tục bằng thiết bị đo cầm tay (HQ40d, Hach) cùng các điện cực đo được hiệu chuẩn hàng ngày (theo hướng dẫn của nhà sản xuất) bằng các dung dịch chuẩn trước khi tiến hành đo đạc.

Ngay sau khi các thông số hiện trường ổn định, mẫu nước ngầm được thu thập theo thứ tự ưu tiên như trong bảng 2.2:

Bảng 2.2. Tóm tắt điều kiện lấy mẫu và bảo quản mẫu

Loại mẫu	Xử lý mẫu	Bảo quản mẫu	Nhiệt độ bảo quản		Thời gian phân tích
			Hiện trường	Phòng thí nghiệm	
Phân tích kim loại (As, Fe, Mn, Na, K, Ca và Mg)	Lọc trực tiếp tại hiện trường qua màng cellulose acetate kích thước lỗ lọc 0,45 μm Đựng trong lọ Polyethylene (PE)	Acid hóa với HNO ₃ 65% đến pH < 2	<10 °C	4 °C	Trong vòng 1 tháng kể từ khi lấy mẫu
Phân tích DOC	Lọc trực tiếp tại hiện trường qua màng cellulose acetate kích thước lỗ lọc 0,45 μm Đựng trong lọ thủy tinh (đã nung 500 °C trong 6 giờ)	Acid hóa bằng HCl 37% tới pH < 2	<10 °C	4 °C	Trong vòng 1 tháng kể từ khi lấy mẫu
Phân tích ammonium	Lọc trực tiếp tại hiện trường qua màng	Acid hóa bằng			Trong vòng 1

và phosphate	cellulose acetate kích thước lỗ lọc 0,45 μm Đựng trong lọ Polyethylene (PE)	H_2SO_4 1:1 (tỉ lệ về thể tích) tới $\text{pH} < 2$			tuần kể từ khi lấy mẫu
Phân tích anion (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- và SO_4^{2-})	Lọc trực tiếp tại hiện trường qua màng cellulose acetate kích thước lỗ lọc 0,45 μm Đựng trong lọ Polyethylene (PE)	Không bảo quản	$<10^\circ\text{C}$	4°C	Trong vòng 1 tuần kể từ khi lấy mẫu
Phân tích khí methane (CH_4)	Mẫu được lấy trực tiếp vào lọ thủy tinh chân không chuyên dụng (Labco, 819W). Lấy lượng mẫu khoảng 2/3 thể tích lọ		Úp ngược đá khô (đá khô CO_2)		Trong vòng 1 tháng kể từ khi lấy mẫu
				-18°C	

Ngoài các thông số đo bằng điện cực, độ kiềm của nước ngầm cũng được xác định ngay tại hiện trường bằng phương pháp chuẩn độ acid-base sử dụng bộ kit chuẩn độ chuyên dụng (Merck Mcolortest). Do nước ngầm tại khu vực nghiên cứu có pH trung tính ($\text{pH} \sim 7$), độ kiềm toàn phần chủ yếu được đóng góp bởi ion bicarbonate, vì vậy kết quả chuẩn độ được quy đổi và biểu thị dưới dạng nồng độ ion HCO_3^- .

2.4. Phương pháp phân tích mẫu

Các phương pháp phân tích các thành phần hóa học nước ngầm sử dụng trong luận án đã được nhóm nghiên cứu mà nghiên cứu sinh tham gia xây dựng nội bộ dưới sự hướng dẫn và hợp tác với Viện Công nghệ Nước Liên bang Thụy Sĩ (Eawag) và Đại học Kỹ thuật Đan Mạch thông qua các dự án hợp tác chung. Các phương pháp phân tích kim loại trên AAS và anions bằng IC được xây dựng và phát triển dựa trên các tài liệu được cung cấp bởi chính hãng thiết bị Shimadzu. Các phương pháp nghiên cứu phân tích sử dụng trong luận án đã được nhóm nghiên cứu sử dụng xuyên suốt các dự án hợp tác quốc tế từ 2005 đến nay. Các phương pháp này của nhóm nghiên cứu đã được kiểm chứng thông qua các chương trình đánh giá liên phòng thí nghiệm và thử nghiệm thành thạo được tổ chức bởi Cơ quan Năng lượng Nguyên tử Quốc tế (IAEA).

2.4.1. Phương pháp phân tích mẫu

Các phép đo kể trên được thực hiện tại phòng thí nghiệm thuộc CETASD và KLATEFOS. Các phương pháp phân tích mẫu được sử dụng trong luận án là được tóm tắt trong bảng 2.3 dưới đây:

Bảng 2.3. Tóm tắt phương pháp và điều kiện đo các thông số hóa lí nước ngầm tại Vạn Phúc

Thông số	Phương pháp phân tích	Thiết bị sử dụng	Khoảng tuyến tính	LOD	LOQ	Xử lí mẫu	Nguồn tham khảo
As ($\mu\text{g/L}$)	Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử dựa trên kỹ thuật hóa hơi hydride (HVG-AAS), sử dụng ngọn lửa không khí-acetylen	Shimadzu AA-6800, Shimadzu, Nhật Bản	0,50-7,50	0,15	0,50	Khử As(V) về As(III) với NaI trong 30 phút và pha loãng 10 lần bằng HCl 2% hoặc 100 lần bằng HCl 6% trước khi đo trên máy	AAS cook-book Shima dzu
Fe (mg/L)	Pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS), sử dụng ngọn lửa không khí-acetylen	AA-6800, Shimadzu, Nhật Bản	0,30-7,00	0,09	0,30	Mẫu đo trực tiếp	
Mn (mg/L)			0,20-4,00	0,06	0,20	Mẫu đo trực tiếp	
Ca (mg/L)			1,00-20,00	0,3	1,00	Pha loãng 10 lần bằng HCl 2% có bổ sung LaCl_3 0,1 – 0,2%	
Mg (mg/L)			0,05-1,00	0,015	0,05	Pha loãng 50 lần bằng HCl 2%	
Na (mg/L)	Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử (AES), sử dụng ngọn lửa không khí-acetylen	AA-6800, Shimadzu, Nhật Bản	0,05-0,50	0,015	0,05	Pha loãng 10 hoặc 50 lần bằng HCl 2%	
K (mg/L)			0,05-0,75	0,015	0,05	Pha loãng 10 hoặc 50 lần bằng HCl 2%	
NH_4^+ (mg N/L)	Phương pháp salicylate (phương pháp Berthelot cải tiến)	UV-1800, Shimadzu, Nhật Bản	0,02-1,50	0,006	0,02	Pha loãng mẫu 10 lần, đo sau khi thêm thuốc thử 2 tiếng để tạo phức hoàn toàn	[115]
PO_4^{3-} (mg P/L)	Phương pháp xanh molybdenum		0,05-0,75	0,015	0,05	Mẫu không pha loãng, đo sau khi thêm thuốc thử 10 phút	[116]
DOC (mg C/L)	Oxy hóa xúc tác nhiệt độ cao	TOC-V _{CSH} , Shimadzu, Nhật Bản	0,50-50,00	0,15	0,50	Mẫu đo trực tiếp, sục khí 4 phút để đuổi C vô cơ	

Bảng 2.3. Tóm tắt phương pháp và điều kiện đo các thông số hóa lý nước ngầm tại Vạn Phúc (tiếp theo)

Thông số	Phương pháp phân tích	Thiết bị sử dụng	Khoảng tuyến tính	LOD	LOQ	Xử lý mẫu	Nguồn tham khảo
CH ₄ (mg/L)	Phương pháp không gian hơi, bằng sắc kí khí sử dụng cột nhồi thủy tinh với pha tĩnh là chất nhồi cột Porapak T và Molecular sieve 5A (60-80 mesh)	GC-2014, Shimadzu, Nhật Bản, sử dụng detector dẫn nhiệt (TCD)	0,16-26,20	0,04	0,13	Mẫu đo trực tiếp theo phương pháp không gian hơi	
F ⁻ (mg/L)	phương pháp sắc kí trao đổi ion sử dụng detector đo độ dẫn điện Pha động sử dụng là hệ dung dịch đệm carbonate/bicarbonate (Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃), kết hợp với bộ khử nền (suppressor)	HIC 20A super, Shimadzu, Nhật Bản	0,04-4,00	0,012	0,04	Lọc mẫu qua màng lọc nylon 0,2 µm trước khi bơm trực tiếp vào thiết bị	Theo hướng dẫn của thiết bị
Cl ⁻ (mg/L)			1,00-100,00	0,30	1,00		
Br ⁻ (mg/L)			0,04-4,00	0,012	0,04		
NO ₂ ⁻ (mg/L)			0,20-20,00	0,06	0,20		
NO ₃ ⁻ (mg/L)			0,20-20,00	0,06	0,20		
SO ₄ ²⁻ (mg/L)			0,40-40,00	0,12	0,40		

2.4.2. Kiểm soát và đảm bảo chất lượng phân tích

Để đảm bảo độ tin cậy của dữ liệu, các mẫu trắng hiện trường (field blank) và mẫu lặp được thu thập với tỷ lệ 10% tổng số mẫu. Các mẫu này sau đó được phân tích cùng với mẫu thật trong quá trình phân tích cùng với các mẫu kiểm chứng ARS nền nước ngầm (được cấp chứng chỉ nồng độ kim loại bởi Viện Eawag, Liên bang Thụy Sĩ); PIA mẫu anion kiểm chứng của hãng thiết bị Shimadzu. Độ thu hồi của các mẫu kiểm chứng ARS và PIA nằm trong khoảng 90-110% (chi tiết khoảng đo các mẫu kiểm chứng được liệt kê trong Phụ lục 4). Mỗi phép đo cho cả mẫu thực mà mẫu kiểm chứng được thực hiện 3 lần với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của 3 lần đo được kiểm soát sao cho nhỏ hơn 5%. Mỗi mẻ 10 mẫu thật thì mẫu kiểm chứng được đo ở đầu mẻ và cuối mẻ để đảm bảo tín hiệu đo của thiết bị là giống nhau trong suốt mẻ và có 1 mẫu thật được chọn ngẫu nhiên để phân tích lặp 3 lần và độ lệch chuẩn tương đối của 3 lần đo lặp được kiểm soát sao cho nhỏ hơn 10%.

2.5. Phương pháp đánh giá chất lượng nước ngầm bằng ứng dụng học máy

Để đảm bảo tính khách quan trong việc đánh giá chất lượng nước ngầm, nghiên cứu này áp dụng mô hình học máy (machine learning) để tính toán chỉ số chất lượng nước ngầm (Groundwater quality index – GWQI) tại Vạn Phúc. Việc áp dụng khung đánh giá GWQI dựa trên học máy nhằm khắc phục các nhược điểm chủ quan trong việc lựa chọn trọng số theo các phương pháp truyền thống.

2.5.1. Tiền xử lý số liệu và lựa chọn biến đầu vào

Trong số 22 thông số đại diện cho thành phần hóa lý nước ngầm tại Vạn Phúc mà luận án đã phân tích thì 11 thông số hóa lý quan trọng đã được lựa chọn làm biến đầu vào cho mô hình, bao gồm: pH, nồng độ As tổng, Fe tổng, Mn^{2+} , Na^{+} , NH_4^{+} , F^{-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , độ cứng tổng (HN) và tổng chất rắn hòa tan (TDS). Trong đó, TDS và độ cứng tổng được tính toán gián tiếp từ giá trị EC [117] và nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} theo công thức 1 và 2:

$$HN = M_{CaCO_3} \times \left(\frac{C_{Ca^{2+}}}{M_{Ca}} + \frac{C_{Mg^{2+}}}{M_{Mg}} \right) \quad (1)$$

$$TDS = 0.67 \times EC \quad (2)$$

Các thông số này được lựa chọn dựa theo Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước dưới đất (QCVN 09:2023) của Bộ Nông Nghiệp và Môi trường (trước là Bộ Tài Nguyên và Môi trường) và được quy định là các thông số cần giám sát khi

đánh giá chất lượng nước ngầm [118]. Ngoài ra, đây là những thông số thủy địa hóa có vai trò quan trọng trong hệ thống tầng chứa nước tại khu vực nghiên cứu cũng như toàn vùng đồng bằng sông Hồng và chúng có liên quan trực tiếp tới các rủi ro về sức khỏe cộng đồng.

2.5.2. Xây dựng mô hình phân loại XGBoost

Trong nghiên cứu này, GWQI được tính toán dựa theo phương pháp được đề xuất bởi Uddin và cộng sự (2022) [89]. Quá trình tính toán này bao gồm ba bước chính: 1) lựa chọn các thông số và tính toán trọng số; 2) tính toán các chỉ số phụ cho các thông số đầu vào và 3) tính toán giá trị GWQI tổng số. Các chỉ số được lựa chọn và trọng số của chúng được tính toán và dự đoán thông qua việc phát triển mô hình phân loại chất lượng nước sử dụng học máy nhờ khả năng xử lý tốt các mối quan hệ phi tuyến tính, tính ổn định cao và khả năng cung cấp mức độ quan trọng của các biến (feature importance). Các giá trị đầu vào của mô hình là các giá trị đo được của 11 thông số hóa lý nước ngầm đã nêu trong mục 2.4.1. Đầu ra được dự đoán bởi mô hình là trạng thái ô nhiễm (PS) cho mỗi mẫu. Giá trị PS = 0 được gán khi tất cả 11 thông số đều phù hợp với tiêu chuẩn hướng dẫn theo QCVN 09:2023, ngược lại, giá trị PS = 1 được đặt khi có bất kỳ thông số nào của mẫu vượt quá giới hạn tiêu chuẩn. Việc phân loại này đã tạo ra mất cân bằng dữ liệu đối với các mẫu tại Vạn Phúc do chỉ có 1 mẫu duy nhất là có PS = 0. Việc mất cân bằng dữ liệu này sau đó được giải quyết bằng cách bổ sung thêm 7 mẫu khác ngoài khu vực Vạn Phúc có PS = 0 vào tập dữ liệu huấn luyện mô hình. Mô hình sau đó được kiểm tra lại với tập dữ liệu chỉ bao gồm các mẫu tại Vạn Phúc (chi tiết trong mục 3.4.1. Tối ưu hóa mô hình).

Các giá trị dưới ngưỡng phát hiện (LOD) được đặt bằng 0 trước khi huấn luyện mô hình. Dữ liệu sau đó được chuẩn hóa theo phương pháp Min-Max scaling để đưa về cùng một thang đo (0-1) nhằm loại bỏ sai lệch do sự khác biệt về đơn vị và độ lớn giữa các thông số. Tập số liệu sau đó được chia thành tập dữ liệu huấn luyện và tập dữ liệu kiểm tra với tỉ lệ chia 80:20 theo phương pháp phân tầng (stratified sampling) áp dụng phương pháp kiểm định chéo 5 phần (5-fold cross-validation) để đánh giá độ tin cậy. Các siêu tham số (hyperparameters) của XGBoost, như *learning_rate*, *max_depth*, *subsample*, *colsample_bytree*, được tối ưu hóa thông qua phương pháp grid search nhằm cực đại hóa diện tích dưới đường cong (area under the curve – AUC) và giảm thiểu hàm mất mát *logloss*. Ngoài XGBoost, mô hình cũng được huấn luyện và kiểm tra với 2 thuật toán nữa là Decision Tree và Random Forest nhằm chọn ra thuật toán phù hợp với mục tiêu phân loại chất lượng nước ngầm tại

Vạn Phúc. Mô hình phù hợp được lựa chọn dựa trên số liệu tính toán AUC, logloss, độ chính xác, độ nhạy và độ đặc hiệu (Chi tiết trong mục 3.4.1. Tối ưu hóa mô hình).

2.5.3. Xác định trọng số và tính toán chỉ số GWQI

Khác với các phương pháp WQI truyền thống là dựa trên đánh giá của chuyên gia, trọng số các chỉ tiêu trong nghiên cứu này được xác định một cách khách quan dựa trên dữ liệu thực tế:

1. Tính độ quan trọng: sử dụng mô hình XGBoost đã huấn luyện để trích xuất mức độ đóng góp của từng thông số vào khả năng dự đoán chất lượng nước.
2. Tính trọng số: áp dụng phương pháp Rank Order Centroid (ROC) để chuyển đổi thứ hạng quan trọng thành trọng số định lượng cho từng chỉ tiêu.
3. Tính chỉ số phụ (sub-index): sử dụng các công thức toán học (từ 3 đến 5) với từng điều kiện cụ thể (Bảng 2.4) dựa trên giới hạn quy chuẩn Việt Nam (QCVN) để chuyển đổi nồng độ thực tế sang thang điểm 0-100.
4. Tính toán chỉ số GWQI tổng hợp: giá trị GWQI cuối cùng được tổng hợp và so sánh khả năng phù hợp với điều kiện tại Vạn Phúc theo hàm của tổ chức toàn cầu là Quỹ Vệ sinh Quốc gia (NSF-National Sanitation Foundation), hàm chỉ số trung bình bình phương trọng số (WQM), hàm chỉ số của Bộ Nghiên cứu Phát triển Scotland (SRDD) và hàm chỉ số Wet Java (WJ-Indonesia) [89] theo công thức 6-9.

Bảng 2.4. Điều kiện áp dụng để lựa chọn công thức tính chỉ số phụ cho các thông số chất lượng nước

Thông số	Điều kiện	Hàm tính chỉ số phụ
As, Fe, Mn ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , TDS, HN		Phương trình 3
pH	5,8 ≤ pH < 6,7	Phương trình 4
	6,7 ≤ pH ≤ 7,6	100
	7,6 < pH ≤ 8,5	Phương trình 5

$$s_{i,j} = 100 - 100 \times \frac{C_j}{STD_{u,j} - STD_{l,j}} \quad (3)$$

$$s_{i,j} = 100 \times \frac{C_j - STD_{l,j}}{STD_{u,j} - STD_{l,j}} \quad (4)$$

$$s_{i,j} = 100 - 100 \times \frac{C_j - \text{STD}_{l,j}}{\text{STD}_{u,j} - \text{STD}_{l,j}} \quad (5)$$

Trong đó, $s_{i,j}$ là các giá trị chỉ số phụ, C_j là nồng độ đo được của các chỉ số, $\text{STD}_{u,j}$ và $\text{STD}_{l,j}$ là ngưỡng giá trị dưới và trên của chỉ số j theo QCVN 09:2023.

$$\text{NSF} = \sum_{j=1}^n s_{i,j} \times w_j \quad (6)$$

$$\text{WQM} = \sqrt{\sum_{j=1}^n w_j (s_{i,j})^2} \quad (7)$$

$$\text{SRDD} = \frac{1}{100} \left(\sum_{j=1}^n s_{i,j} \times w_j \right)^2 \quad (8)$$

$$\text{WJ} = \prod_{j=1}^n (s_{i,j})^{w_j} \quad (9)$$

Trong đó, $s_{i,j}$ là giá trị chỉ số phụ, w_j là giá trị trọng số của chỉ số j và n là số lượng chỉ số.

Chất lượng nước ngầm sau đó được phân loại thành 4 nhóm dựa theo điểm số GWQI là: Tốt (80-100), Trung bình (50-79), Kém (30-49) và Rất kém (0-29) dựa theo thang phân loại được đề xuất bởi Uddin và cộng sự (2022) [89].

2.6. Phương pháp đánh giá rủi ro sức khỏe

Trong nghiên cứu này, rủi ro sức khỏe phi ung thư do phơi nhiễm As, Fe và Mn và rủi ro gây ung thư do phơi nhiễm As qua hai con đường ăn uống và tiếp xúc qua da được tính toán để đánh giá tác hại đối với sức khỏe dựa trên kịch bản xấu nhất là sử dụng trực tiếp nước ngầm bị ô nhiễm với hai nhóm là người lớn và trẻ em ở khu vực nghiên cứu.

Để ước tính các rủi ro sức khỏe phi ung thư, hệ số nguy hiểm (HQ) được tính toán thông qua phương trình 10 cho đường ăn uống và phương trình 11 cho tiếp xúc qua da. Dựa trên tỉ lệ giữa lượng hấp thụ hàng ngày mãn tính (CDI), đại diện cho lượng chất độc hại trung bình hàng ngày được hấp thụ vào cơ thể trong suốt cuộc đời, và liều tham chiếu (RfD) của chất độc hại, là ngưỡng giới hạn của một chất độc hại

khi mà vượt quá giới hạn này sẽ bắt đầu gây ra hậu quả xấu cho sức khỏe. Giá trị RfD được áp dụng đối với As thông qua đường ăn uống và tiếp xúc qua da lần lượt là 0,3 và 0,12 $\mu\text{g/kg/ngày}$; đối với Fe là 0,7 và 0,045 mg/kg/ngày [119]; và đối với Mn thì giá trị RfD này là 0,14 và 0,0056 mg/kg/ngày [109]. Giá trị CDI được tính toán theo phương trình 12 và 13. Cuối cùng, chỉ số nguy cơ (HI) được xác định bằng tổng các giá trị HQ cho tất cả các con đường phơi nhiễm thông qua phương trình 14.

$$HQ_{\text{ăn uống}} = \frac{CDI_{\text{ăn uống}}}{RfD_{\text{ăn uống}}} \quad (10)$$

$$HQ_{\text{da}} = \frac{CDI_{\text{da}}}{RfD_{\text{da}}} \quad (11)$$

$$CDI_{\text{ăn uống}} = \frac{C_i \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (12)$$

$$CDI_{\text{da}} = \frac{C_i \times SA \times K_p \times ET \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (13)$$

$$HI = HQ_{\text{ăn uống}} + HQ_{\text{da}} \quad (14)$$

Trong đó, C_i là nồng độ As, Fe và Mn tương ứng trong mẫu nước ngầm ($\mu\text{g/L}$ hoặc mg/L); IR là lượng nước uống vào (L/ngày); EF là tần suất phơi nhiễm (ngày/năm); ED là thời gian phơi nhiễm (năm); BW là trọng lượng cơ thể (kg); AT là thời gian trung bình (ngày); SA là diện tích da tiếp xúc (cm^2); ET là thời gian tiếp xúc (giờ/ngày); K_p là hệ số thấm qua da (cm/giờ) và CF là hệ số chuyển đổi đơn vị. Các giá trị được áp dụng cho tính toán rủi ro sức khỏe trong nghiên cứu này được trình bày trong Bảng 2.5.

Bảng 2.5. Thông số đầu vào dùng trong đánh giá rủi ro sức khỏe do sử dụng nước ngầm bị ô nhiễm tại Vạn Phúc

Thông số	Kí hiệu	Đơn vị	Người lớn	Trẻ em	Tài liệu tham khảo
Lượng nước uống vào	IR	L/ngày	2,5	0,64	[120]
Tần suất phơi nhiễm	EF	ngày/năm	365	365	
Thời gian phơi nhiễm	ED	năm	75	6	
Trọng lượng cơ thể	BW	kg	55	20	
Thời gian trung bình	AT	ngày	27375	2190	$= ED \times EF$
Diện tích da tiếp xúc	SA	cm^2	16000	8000	[121]
Hệ số thấm qua da	K_p	cm/giờ	0,001	0,001	[119]
Thời gian tiếp xúc	ET	giờ/ngày	0,58	1	[120]
Hệ số chuyển đổi đơn vị	CF		0,001	0,001	[119]

Rủi ro gây ung thư (ILCR) thông qua đường ăn uống và tiếp xúc qua da được

tính toán từ hệ số ung thư (CSF) và giá trị CDI thông qua phương trình 15 và 16. Trong đó, hệ số CSF đối với As qua đường ăn uống và hấp thu qua da lần lượt là $1,50 \times 10^{-3}$ và $3,66 \times 10^{-3} \mu\text{g/kg/ngày}$ [122].

$$\text{ILCR}_{\text{ăn uống}} = \text{CDI}_{\text{ăn uống}} \times \text{CSF}_{\text{ăn uống}} \quad (15)$$

$$\text{ILCR}_{\text{da}} = \text{CDI}_{\text{da}} \times \text{CSF}_{\text{da}} \quad (16)$$

2.7. Phương pháp xử lý và phân tích số liệu

Luận án sử dụng phần mềm Microsoft excel và IBM SPSS Statistic (version 27) để phân tích thống kê các số liệu: tính toán các đại lượng thống kê mô tả bao gồm: trung bình, trung vị, độ lệch chuẩn; phân tích hồi quy tuyến tính,... Các phép tính thống kê t-test và phương pháp thống kê so sánh đồng thời ANOVA được sử dụng để xác định sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các tập số liệu.

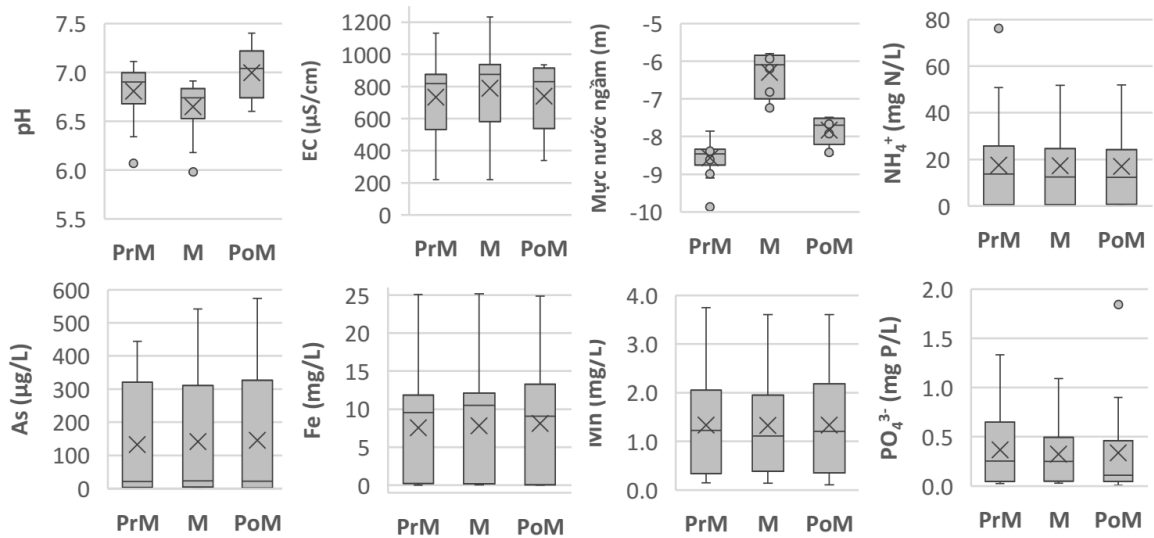
Các tính toán dựa trên tích hợp ứng dụng học máy (machine learning) và chỉ số chất lượng nước ngầm (GWQI) được thực hiện trên phần mềm Rstudio phiên bản 2025.09.1 (Posit PBC, Massachusetts, USA) trên nền ngôn ngữ R phiên bản 4.5.1 (The R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria) với mô hình XGBoost được xây dựng dựa trên package “xgboost” phiên bản 3.0.3.1 (<https://xgboost.readthedocs.io/>), mô hình Random Forest được xây dựng dựa trên package “randomForest” phiên bản 4.7.1.2 và mô hình Decision Tree được xây dựng dựa trên package “rpart” phiên bản 4.1.2.4.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự biến động của arsenic và các thành phần hóa lí của nước ngầm tại khu vực nghiên cứu theo mùa

3.1.1. Sự biến động theo mùa của các thông số hóa lí nước ngầm

Kết quả phân tích cho thấy các thông số hoá lý cơ bản của nước ngầm tại Vạn Phúc chỉ biến động ở mức độ tương đối nhỏ giữa các mùa, phản ánh một hệ thống nước ngầm có tính ổn định cao về mặt thủy hoá. Sự biến thiên theo mùa của các thông số hóa lý đã phân tích trong trước mùa mưa (PrM), mùa mưa (M) và sau mùa mưa (PoM) được thể hiện trong Hình 3.1 và Bảng 3.1.



Hình 3.1. Biểu đồ box plot biểu diễn nồng độ các thông số hóa lí nước ngầm tại Vạn Phúc vào ba thời điểm

Bảng 3.1. Thống kê mô tả 22 thông số hóa lí trong nước ngầm tại Van Phúc trong cả ba mùa nghiên cứu

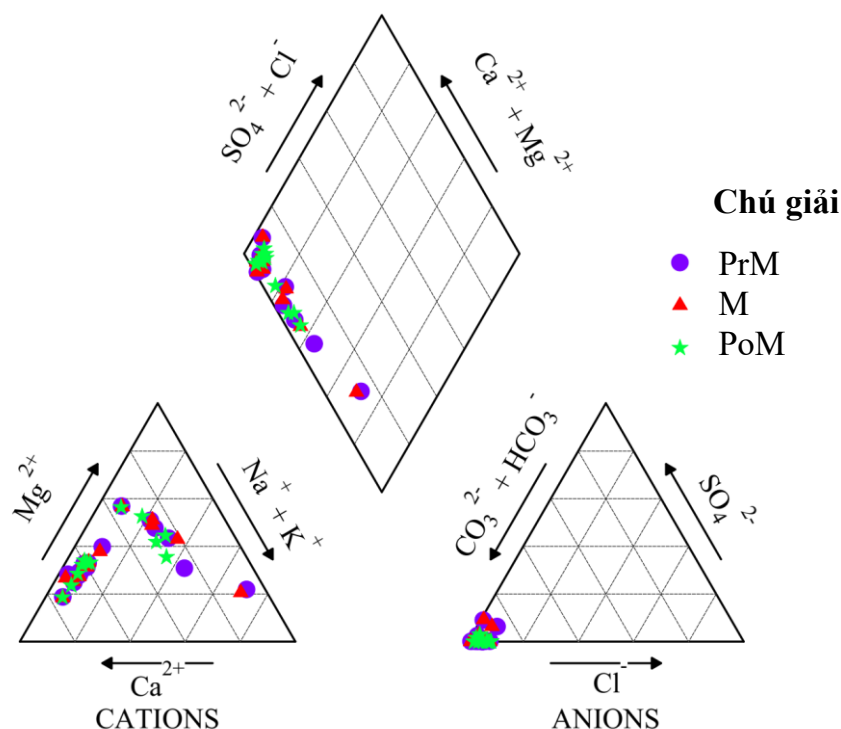
Mùa	PrM				M				PoM			
Thông số	Nhỏ nhất	Lớn nhất	Trung bình	Trung vị	Nhỏ nhất	Lớn nhất	Trung bình	Trung vị	Nhỏ nhất	Lớn nhất	Trung bình	Trung vị
pH	6,07	7,11	6,81	6,90	5,98	6,91	6,65	6,74	6,60	7,40	7,00	7,04
DO (mg/L)	0.22	0,40	0,29	0,27	0,28	0,40	0,36	0,37	0,02	0,09	0,05	0,05
EC (µS/cm)	220	1132	734	817	221	1233	789	876	339	935	740	829
Eh (mV)	-157	153	-73	-93	-168	69	-82	-115	-187	57	-86	-81
As (µg/L)	<1,50	444,12	132,21	20,48	<1,50	541,76	140,91	23,04	<1,50	574,23	145,09	21,64
Fe (mg/L)	<0,09	25,08	7,55	9,55	<0,09	25,16	7,82	10,5	<0,09	24,89	8,1	9,07
Mn (mg/L)	0,15	3,75	1,33	1,22	0,14	3,61	1,32	1,11	0,11	3,61	1,34	1,21
NH ₄ ⁺ (mg N/L)	<0,06	76,20	17,47	13,67	<0,06	75,60	17,18	12,37	<0,06	73,50	16,92	12,28
PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	0,02	1,33	0,37	0,25	0,03	1,09	0,32	0,25	<0,05	1,84	0,34	0,11
Na (mg/L)	5,29	41,35	16,53	11,77	5,37	45,17	16,91	11,62	4,97	38,18	15,32	13,68
K (mg/L)	1,81	8,13	4,90	5,22	1,95	8,40	4,86	4,91	2,79	8,43	4,85	4,86
Ca (mg/L)	<3,00	125,71	76,42	90,60	4,02	132,71	77,13	93,83	18,28	131,71	79,29	96,56
Mg (mg/L)	5,24	66,73	28,89	30,01	5,24	64,75	28,94	30,49	17,94	63,94	30,22	29,12
F ⁻ (mg/L)	0,06	2,66	0,50	0,34	0,09	1,81	0,47	0,31	0,08	2,60	0,48	0,31
Cl ⁻ (mg/L)	3,84	21,55	12,82	12,99	3,68	21,86	12,42	13,31	4,06	28,93	13,95	12,25
Br ⁻ (mg/L)	<0,04	0,22	0,10	0,10	<0,04	0,21	0,11	0,10	<0,04	0,23	0,12	0,11
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	0,17	45,03	3,75	0,21	<0,12	46,79	3,89	0,18	0,12	30,37	2,83	0,20
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	134	781	520	574	153	812	532	586	262	830	532	561
NO ₂ ⁻ (mg/L)	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
NO ₃ ⁻ (mg/L)	<0,06	0,07	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	0,42	<0,06	<0,06
DOC (mg C/L)	<0,50	6,73	1,96	1,04	<0,50	6,56	1,92	1,07	0,69	7,20	2,03	1,23
CH ₄ (mg/L)	<0,13	46,95	11,59	0,41	<0,13	58,74	13,81	0,48	<0,13	52,84	12,23	0,10

Ghi chú: <x,xx tức là nhỏ hơn giá trị phát hiện

Nhìn chung, giá trị pH của nước ngầm thay đổi từ hơi acid sang trung tính, giá trị này dao động từ 6,07 đến 7,11 (trung bình 6,81) trong mùa PrM; từ 5,98 đến 6,91 (trung bình 6,65) trong mùa M, và từ 6,60 đến 7,40 (trung bình 6,95) trong mùa PoM, nằm trong giới hạn cho phép từ 5,5 đến 8,5 đối với chất lượng nước dưới đất QCVN 09:2023 do Bộ Nông nghiệp và Môi trường (MAE) Việt Nam quy định [118]. Kết quả đo cho thấy giá trị pH có xu hướng thấp hơn trong mùa mưa và cao hơn vào sau mùa mưa. Sự giảm pH trong mùa mưa có do quá trình pha loãng bởi nước mưa và nước sông xâm nhập, đồng thời kéo theo CO_2 và hoà tan các acid yếu từ tầng đất bề mặt. Kết quả này trái ngược với phát hiện của Nguyen và cộng sự (2015), theo công bố này thì phạm vi thay đổi pH cao hơn một chút đối với nước ngầm Hà Nội trong mùa khô và mùa mưa lần lượt là 6,7-8,8 (trung bình 7,1) và 7,1-8,0 (trung bình 7,5) [123]. Điều này cho thấy khoảng biến động pH tại Vạn Phúc là tương đối hẹp, và phản ánh hệ đệm bicarbonat (HCO_3^-) trong nước ngầm đóng vai trò quan trọng trong việc ổn định pH, ngay cả khi điều kiện thủy văn thay đổi theo mùa. Mức pH này đặc biệt thuận lợi cho quá trình giải hấp và hoà tan arsenic gắn với các khoáng oxit sắt, bởi arsenate và arsenite đều có độ linh động cao hơn trong khoảng pH trung tính [3].

Giá trị EC trung bình trong nước ngầm tại khu vực nghiên cứu dao động trong khoảng 220 – 1132 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (trung bình 734 $\mu\text{S}/\text{cm}$) vào mùa PrM, 221 – 1233 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (trung bình 789 $\mu\text{S}/\text{cm}$) trong mùa M và 339 – 935 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (trung bình 740 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ở mùa PoM. Giá trị EC có xu hướng tăng trong mùa mưa, phản ánh sự gia tăng tương tác nước – trầm tích khi nước sông và nước mưa thấm vào hệ thống tầng chứa nước. Hiện tượng này đã được ghi nhận trong nhiều nghiên cứu về động lực thủy hoá tại khu vực Hà Nội và được xem là đặc trưng của hệ thống nước ngầm chịu ảnh hưởng bổ cập sông quanh năm [78, 80, 81]. Tuy nhiên, biên độ biến động EC không lớn, cho thấy quá trình bổ cập chủ yếu làm tăng cường quá trình hoà tan khoáng tự nhiên hơn là đưa vào các nguồn ô nhiễm nhân sinh [80, 81, 123].

Giản đồ Piper (Hình 3.2) cho thấy dạng của nước ngầm tại Vạn Phúc thuộc kiểu $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ tương tự các khu vực ô nhiễm arsenic trong nước ngầm ở các đồng bằng phù sa trẻ ở Châu Á [3, 68, 71]. Không ghi nhận sự thay đổi đáng kể về kiểu thủy hóa theo mùa, cho thấy nguồn gốc nước và chế độ dòng chảy tương đối ổn định trong suốt năm.



Hình 3.2. Biểu đồ Piper biểu diễn thành phần ion chính trong các mẫu nước ngầm tại khu vực nghiên cứu

Đối với thành phần N trong nước ngầm, ion NO_3^- và NO_2^- hầu như không phát hiện trong tất cả các mẫu (Bảng 3.1). Thay vào đó, dạng NH_4^+ là dạng tồn tại phổ biến nhất của N vô cơ trong nước ngầm tại Vạn Phúc với nồng độ dao động từ dưới 0,2 mg N/L đến 76,20 mg N/L (trung bình 17,47 mg N/L) vào mùa PrM, 75,60 mg N/L (trung bình 17,18 mg N/L) trong mùa M và 73,50 mg N/L (trung bình 16,92 mg N/L) ở mùa PoM. Các kết quả cho thấy chỉ có sự biến động nhẹ theo mùa của ammonium và các mô hình biến thiên quan sát được là không nhất quán và không rõ ràng theo mùa. Sự có mặt với nồng độ cao của NH_4^+ cho thấy môi trường nước ngầm tại Vạn Phúc duy trì ở trạng thái khử mạnh quanh năm, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khử Fe(III) và giải phóng arsenic [68, 78]. Nồng độ NH_4^+ cao trong nước ngầm tại Vạn Phúc cũng vượt quá ngưỡng quy định đối với chất lượng nước sinh hoạt và nước ngầm theo MOH và MAE đặt ra là 1 mg N/L [118, 124]. Cụ thể, hơn 65% số giếng (11 trên tổng số 17 giếng) có nồng độ NH_4^+ vượt quá giới hạn cho phép được quy định trong các Quy chuẩn này. Nồng độ NH_4^+ cao trong nước ngầm ở Hà Nội cũng đã được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây [68, 78]. Việc không phát hiện được ion NO_3^- và NO_2^- , cùng với nồng độ thấp và biến thiên không đáng kể theo mùa của nồng độ ion sulfate (SO_4^{2-}) và phosphate (PO_4^{3-}) (Hình 3.1), cho thấy nước ngầm

trong khu vực nghiên cứu không bị ảnh hưởng bởi các hoạt động nông nghiệp, chẳng hạn như tưới tiêu, bón phân hoặc xả thải. Những phát hiện này cho thấy sự biến động theo mùa trong thủy hóa học nước ngầm chủ yếu được thúc đẩy bởi các quá trình sinh hóa địa phương và sự bổ sung nước ngầm từ nước sông hơn là các tác động trực tiếp từ hoạt động nhân sinh tại địa phương.

Sắt (Fe) và manganese (Mn) xuất hiện với nồng độ cao trong phần lớn các giếng quan trắc và thường vượt giới hạn cho phép đối với nước sinh hoạt và nước ngầm do MOH và MAE đặt ra, với khoảng 59 – 76% số giếng vượt tiêu chuẩn đối với Fe và 76 – 100% số giếng vượt quá tiêu chuẩn đối với Mn trong cả ba mùa nghiên cứu. Cụ thể, nồng độ Fe thay đổi trong khoảng $<0,3 - 25$ mg/L (trung bình mùa PrM là 7,55 mg/L, mùa M là 7,82 mg/L và mùa PoM là 8,01 mg/L). Nồng độ Mn biến thiên trong khoảng $<0,2 - 3,6$ mg/L với trung bình mùa PrM là 1,33 mg/L, mùa M là 1,32 mg/L và mùa PoM là 1,34 mg/L. Mặc dù vượt tiêu chuẩn cho phép nhưng nồng độ hai thông số này không thể hiện xu thế biến động theo mùa rõ rệt về mặt thống kê. Kết quả này cho thấy nguồn gốc chủ yếu của Fe và Mn trong nước ngầm là quá trình hoà tan khoáng vật trong trầm tích dưới điều kiện khử, tương đồng với các nghiên cứu trước đây tại ĐBSH [68, 78, 80], hơn là sự thay đổi ngắn hạn của điều kiện thủy văn theo mùa.

Sự phân bố không gian tương đồng của Fe và As đặc biệt trong các giếng nông thuộc tầng Holocene, phản ánh vai trò trung tâm của quá trình khử các oxyhydroxide Fe trong việc giải phóng arsenic vào pha nước [3, 68, 80]. Một số nghiên cứu cho thấy ngay cả những biến động nhỏ của Fe hoà tan theo mùa cũng có thể làm thay đổi cân bằng hấp phụ – giải hấp của arsenic [19, 79]. Do đó, trong mùa M và PoM, xu hướng gia tăng nhẹ của nồng độ Fe hoà tan có thể góp phần thúc đẩy quá trình huy động arsenic.

3.1.2. Sự biến động theo mùa của nồng độ As trong nước ngầm

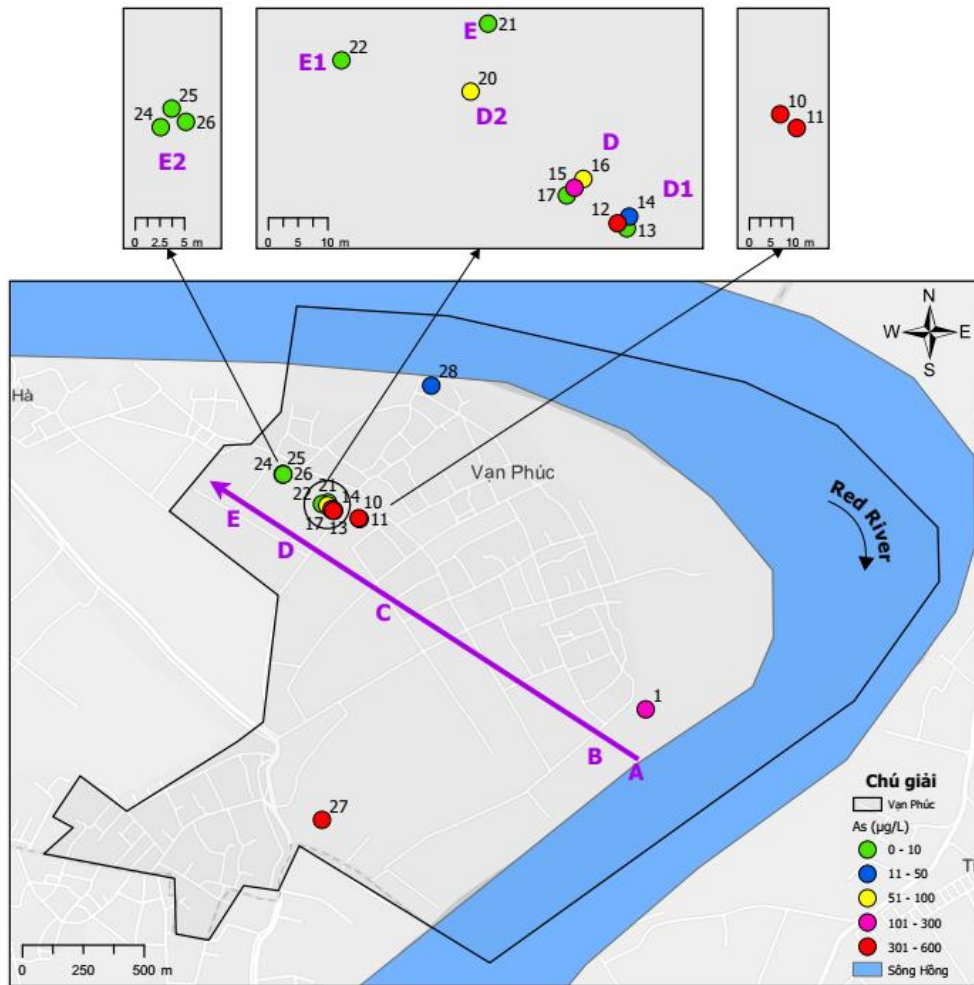
Nồng độ As trong nước ngầm tại Vạn Phúc biến thiên trong khoảng rộng từ $<5 - 444$ $\mu\text{g/L}$ (trung bình 132 $\mu\text{g/L}$) ở mùa PrM, $<5 - 541$ $\mu\text{g/L}$ (trung bình 141 $\mu\text{g/L}$) trong mùa M và $<5 - 574$ $\mu\text{g/L}$ (trung bình 145 $\mu\text{g/L}$) vào mùa PoM và As trong nước ngầm tại Vạn Phúc phân bố không đều theo không gian và độ sâu (Hình 3.3 và Hình 3.4). Đánh giá chất lượng nước ngầm cho thấy trong mùa PrM và M có tới 59% số giếng vượt quá ngưỡng 10 $\mu\text{g/L}$ do WHO và MOH [124] qui định cho nước ăn uống/sinh hoạt, vào mùa PoM thì số giếng vượt tiêu chuẩn là 53%. Ngoài ra, có tới 47% số giếng được lấy mẫu vượt quá giới hạn cho phép đối với arsenic theo

MAE [118] là 50 $\mu\text{g/L}$ đối với chất lượng nước ngầm trong cả ba thời điểm lấy mẫu.

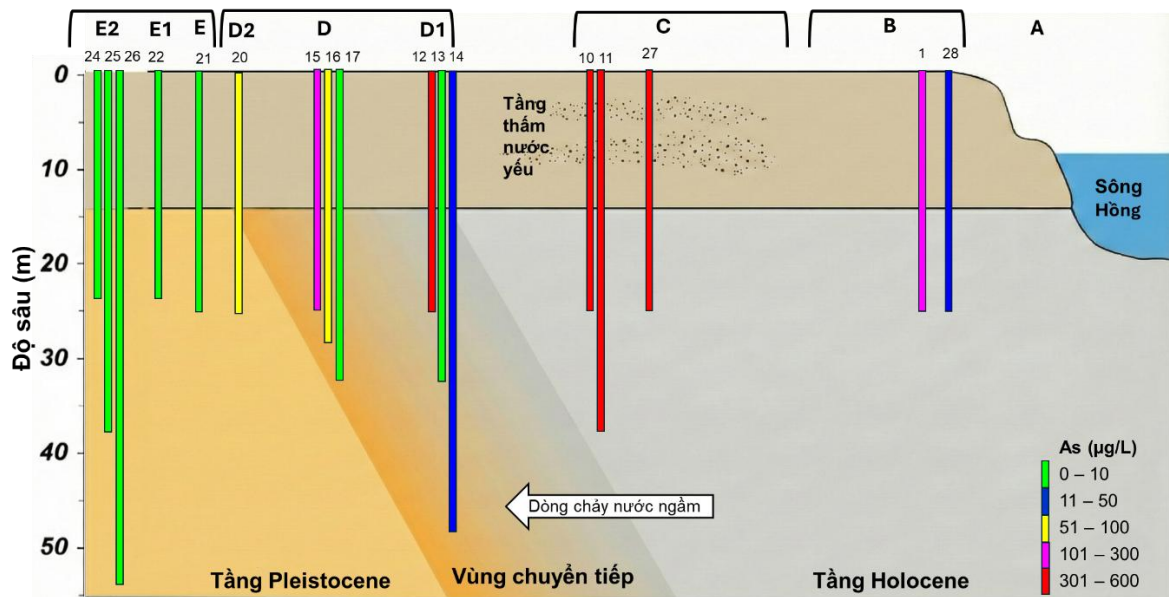
Từ giá trị trung bình nồng độ arsenic của tất cả các giếng cho thấy có xu hướng tương đối ổn định theo mùa (132,2 $\mu\text{g/L}$ trước mùa mưa; 140,9 $\mu\text{g/L}$ trong mùa mưa và 145,1 $\mu\text{g/L}$ sau mùa mưa).

Trong nghiên cứu được công bố bởi Stopelli và cộng sự (2020) tại Vạn Phúc, các giếng thuộc mặt cắt nghiên cứu được phân chia thành năm vùng thủy-địa-hóa dọc theo hướng của dòng chảy nước ngầm (kí hiệu từ A đến E, Hình 3.3 và Hình 3.4), mỗi vùng đại diện cho các điều kiện thủy-địa-hóa riêng biệt liên quan đến sự di chuyển và huy động của As trong nước ngầm [80]:

- Vùng A – vùng bờ sông: đây là nơi As bắt đầu được giải phóng từ các trầm tích mới lắng đọng do quá trình khử Fe(III) bởi vi sinh vật.
- Vùng B – vùng vận chuyển gần sông: As được vận chuyển xuyên qua tầng chứa nước Holocene. Tại đây, nồng độ As khá ổn định do có sự cân bằng giữa quá trình giải phóng và quá trình hấp phụ vào các khoáng vật mới hình thành.
- Vùng C – tầng chứa nước Holocene: Đây là vùng có nồng độ As hòa tan cao nhất. Sự xâm nhập của nước bề mặt giàu chất hữu cơ thúc đẩy điều kiện sinh methane, làm giải phóng thêm As từ trầm tích.
- Vùng D – vùng chuyển tiếp oxy hóa khử (RTZ): là ranh giới giữa hai tầng chứa nước Holocene và Pleistocene. Tại đây, nồng độ As giảm mạnh do hiện tượng hấp phụ vào các khoáng vật iron hoặc kết tủa cùng với các khoáng vật thứ sinh.
- Vùng E – tầng Pleistocene: Nồng độ As hiện tại vẫn ở mức thấp (dưới 10 $\mu\text{g/L}$). Tuy nhiên, vùng này đang chịu những thay đổi hóa học đáng kể do sự xâm nhập của các chất như ammonium và DOC từ tầng Holocene, đe dọa khả năng duy trì nguồn nước sạch trong tương lai.



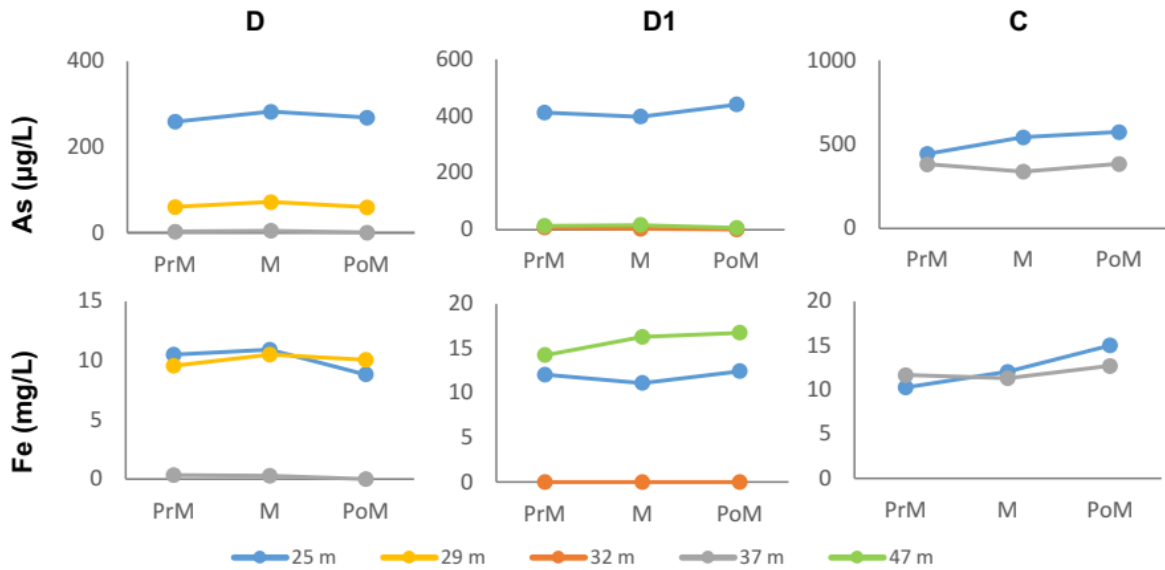
Hình 3.3. Bản đồ phân bố nồng độ arsenic trong nước ngầm tại Vạn Phúc



Hình 3.4. Sự phân bố nồng độ As trong nước ngầm tại Vạn Phúc theo độ sâu

Nghiên cứu này chỉ điều tra sự biến động As trong nước ngầm theo mùa ở các

vùng từ B đến E, với việc lấy mẫu từ các giếng ở độ sâu 24-25 m là chủ yếu và lấy mẫu theo độ sâu được thực hiện đối với vùng C, D và E (Hình 3.4). Nồng độ arsenic (As) trong các giếng từ Vùng E được xác định là dưới giới hạn định lượng, do đó, sự biến động theo mùa về nồng độ As trong các giếng này không được thảo luận.



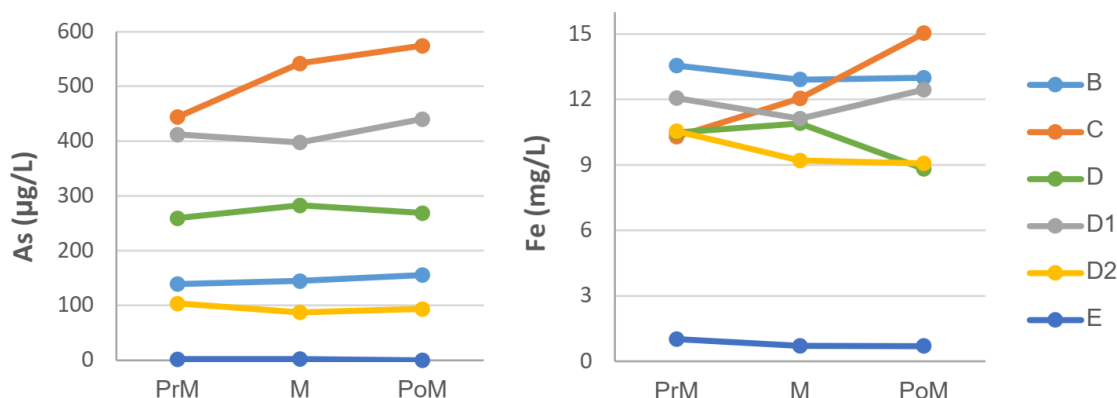
Hình 3.5. Sự biến động theo mùa của As và Fe trong nước ngầm tại các giếng có độ sâu khác nhau ở vùng C, D1 và D.

Từ hình 3.4 và hình 3.5 cho thấy các giếng nông (có độ sâu nhỏ hơn 30 m) nhìn chung có nồng độ As cao hơn các giếng sâu, chủ yếu là do quá trình giải phóng arsenic từ các khoáng chất Fe trong điều kiện khử. Các giếng sâu trên 30 m tại vùng D1 và D phần lớn có nồng độ As và Fe dưới giới hạn định lượng đối với As là 5 µg/L và Fe là 0,3 mg/L, tuy nhiên các giá trị nồng độ này vẫn được biểu diễn trên hình 3.5 nhằm mục đích so sánh nồng độ As và Fe với các giếng nông. Những điều kiện này được tăng cường trong các tầng chứa nước nông do hàm lượng chất hữu cơ cao và môi trường khử mạnh thông qua sự xuất hiện của lớp mùn hữu cơ và lớp trầm tích cát xám tại tầng chứa nước này [3, 19, 68, 80]. Ngược lại, trầm tích bị oxy hóa màu vàng đến nâu được quan sát thấy ở độ sâu lớn hơn 30 m trong vùng chuyển tiếp oxy hóa khử (RTZ) và tầng chứa nước Pleistocene [71, 79] chứa các khoáng vật Fe(III) có khả năng hấp phụ tốt As, do đó làm giảm nồng độ As trong nước ngầm. Hiện tượng này có thể là do quá trình bắt giữ của As bởi các khoáng chất Fe bền vững như hematite và goethite có trong trầm tích vùng RTZ và tầng Pleistocene, đã giúp làm cố định As trong các pha rắn và hạn chế sự giải phóng As trở lại vào nước ngầm trong điều kiện thủy văn khác nhau. Sự suy giảm nồng độ và biên độ biến động theo mùa của arsenic theo chiều sâu cho thấy vùng chuyển tiếp oxy hoá khử đóng vai trò như

một hàng rào địa hoá tự nhiên, hạn chế sự di chuyển của arsenic trong hệ thống tầng chứa nước [69].

Mặc dù, sự biến thiên As trong nước ngầm tại Vạn Phúc khi xét theo nồng độ trung bình chỉ thể hiện xu hướng tăng nhẹ theo mùa và không cho thấy xu hướng đồng nhất giữa các giếng hay theo độ sâu. Tuy nhiên, vẫn có một chút sự khác biệt nhỏ trong sự biến thiên nồng độ As theo mùa đặc biệt ở các giếng nông. Sự biến động theo mùa về nồng độ As quan sát được rõ rệt nhất ở nước ngầm tầng nông do ảnh hưởng trực tiếp từ các quá trình bổ cập lại nước ngầm từ nước mưa và nước sông và các điều kiện oxy hóa khử khác nhau. Mức độ biến động theo mùa này giảm dần theo thứ tự: vùng C > vùng D > vùng B > vùng E (Hình 3.6), và không có mô hình biến động theo mùa nhất quán trên tất cả các giếng (nồng độ As trong giếng ở vùng E là dưới giới hạn định lượng 5 $\mu\text{g/L}$ nhưng vẫn được biểu diễn trong hình 3.6 nhằm mục đích so sánh với nồng độ As tại các giếng khác).

Tại vùng B gần sông trong tầng chứa nước Holocene, giếng này chịu ảnh hưởng trực tiếp bởi chế độ thủy văn sông Hồng và đặc biệt thường xuyên nhận được các thành phần thủy hóa như As, DOC được vận chuyển từ các trầm tích mới lắng đọng ven sông [80] do quá trình bổ cập nước sông vào tầng chứa nước. Và có lẽ chính điều này đã làm cho nồng độ As trong giếng này tăng nhẹ từ PrM (139,41 $\mu\text{g/L}$) tới M (144,75 $\mu\text{g/L}$) sang PoM (đạt 155,82 $\mu\text{g/L}$). Khu vực này đặc trưng bởi sự khử đồng thời Fe(III) và sulfate, kèm theo quá trình hấp phụ và tái kết tủa của As, tuy nhiên, sự tương đối ổn định của Fe theo mùa (từ PrM: 13,55 mg/L $\rightarrow$ M: 12,91 mg/L $\rightarrow$ PoM: 12,99 mg/L) và các thành phần thủy hóa khác tại giếng này cho thấy nước ngầm trong vùng này khá ổn định quanh năm.



Hình 3.6. Sự biến đổi theo mùa của As và Fe trong nước ngầm tầng nông từ các giếng có độ sâu 25 m dọc theo mặt cắt nghiên cứu

Tại khu vực gần trung tâm tầng chứa nước Holocene, nước ngầm tại vùng C chịu ảnh hưởng bởi sự thấm xuống của nước đã trải qua quá trình bốc hơi từ tầng thấm nước yếu phía trên. Kết quả là nguồn nước ngày mang theo lượng lớn chất hữu cơ, kết hợp với điều kiện khử mạnh, đã thúc đẩy quá trình hòa tan các khoáng vật Fe có chứa As, từ đó giải phóng As đi vào nước ngầm [80]. Do đó, nồng độ As tại vùng này là cao nhất (đạt tới hơn 500 $\mu\text{g/L}$) và có xu hướng tăng dần theo mùa từ mùa PrM 444, 12 $\mu\text{g/L}$ qua mùa M 541,76 $\mu\text{g/L}$ và đến mùa PoM đạt tới 574,23 $\mu\text{g/L}$, tương đồng với sự biến thiên nồng độ Fe trong cả ba mùa lần lượt là 10,29 mg/L, 12,05 mg/L và 15,03 mg/L ở mùa PrM, M và PoM tương ứng. Sự gia tăng theo mùa của Fe và As trong mùa mưa cũng có thể liên quan đến sự thay đổi pH, do nước ngầm được bổ cập từ nước sông và nước mưa làm pH giảm, từ đó làm tăng độ hòa tan của kim loại. Từ đó có thể góp phần giải phóng As từ các pha trầm tích liên kết yếu vào nước ngầm. Đồng thời, sự bổ cập nước sông và nước bốc hơi cũng có thể giúp vận chuyển As và các chất hữu cơ từ vùng B từ đó làm gia tăng tính khử của nước ngầm tại giếng này và kết quả là quá trình khử hòa tan các khoáng vật Fe chứa As diễn ra mạnh mẽ hơn dẫn đến sự gia tăng nồng độ Fe và As tại giếng này.

Tại vùng chuyển tiếp oxy hóa khử (RTZ), vùng này được chia thành ba vùng nhỏ bao gồm D1 là các giếng gần vùng C nhất; D là bao gồm các giếng tại trung tâm vùng RTZ và D2 bao gồm các giếng nằm sát với tầng chứa nước Holocene (Hình 3.4). Tại vùng này, nồng độ As giảm dần theo hướng dòng chảy nước ngầm tức là từ $D1 > D > D2$. Sự giảm biên độ biến động nồng độ As này có lẽ chủ yếu do quá trình tái hấp phụ của As lên các khoáng vật Fe oxyhydroxide trong trầm tích kèm theo sự dịch chuyển điều kiện oxy hóa từ khử mạnh sang khử yếu hơn. Cụ thể:

- Giếng D1, nằm gần vùng C, vẫn duy trì nồng độ As cao (khoảng 397 – 440 $\mu\text{g/L}$) do quá trình khử hòa tan các khoáng vật Fe vẫn đang diễn ra, và đóng vai trò là khu vực chuyển tiếp cho sự di chuyển của As giữa vùng C và vùng D, đồng thời giếng này cũng nhận được nguồn nước ngầm giàu As từ vùng C chuyển tới. Do nằm giữa vùng B (trung tâm Holocene) và vùng RTZ, sự biến động theo mùa của As và Fe tại giếng D1 thể hiện sự giảm nhẹ từ PrM (411,83 $\mu\text{g/L}$ As và 12,06 mg/L Fe) sang M (397,82 $\mu\text{g/L}$ As và 11,12 mg/L Fe), sau đó tăng lại vào PoM (440,48 $\mu\text{g/L}$ As và 12,45 mg/L Fe). Điều này có lẽ phản ánh đồng thời tác động của sự pha loãng vào mùa mưa và điều kiện khử mạnh trong tầng Holocene làm gia tăng nồng độ As và Fe trong mùa khô.
- Sang tới trung tâm vùng RTZ, giếng D có nồng độ As thấp hơn (trung bình ba

mùa đạt 270,41 $\mu\text{g/L}$) các giếng tại D1 có thể là do sự pha trộn giữ trầm tích cát xám và cát vàng do đó làm giảm tính khử và đồng thời tăng khả năng bắt giữ As trên các pha khoáng vật Fe của trầm tích cát vàng vốn mang tính oxy hóa hơn [19]. Tại giếng này cho thấy xu hướng tăng nồng độ As, Fe và CH_4 từ mùa PrM (259,39 $\mu\text{g/L}$ As, 10,48 mg/L Fe và 34,46 mg/L CH_4) sang mùa M (282,86 $\mu\text{g/L}$ As, 10,91 mg/L Fe và 49,17 mg/L CH_4) và sang mùa PoM thì lại thể hiện xu hướng giảm (268,97 $\mu\text{g/L}$ As, 8,82 mg/L Fe và 25,20 mg/L CH_4). Đồng thời giá trị pH tại giếng này cho thấy xu hướng giảm vào mùa M (từ 7,06 ở PrM giảm xuống 6,84 ở M và tăng lại 7,21 ở PoM) Xu hướng tăng của As, Fe và CH_4 và giảm pH trong mùa M gợi ý cho khả năng nước ngầm bị pha loãng bởi nước sông và nước mưa bổ cập vào làm giảm pH và gia tăng khả năng hòa tan các acid yếu dẫn đến gia tăng các kim loại nhạy cảm như Fe và As trong mùa M. Đồng thời, xu hướng tăng nồng độ methane trong mùa M cũng cho thấy quá trình tạo methane diễn ra mạnh hơn trong mùa M và kết quả là thúc đẩy quá trình khử các khoáng vật Fe diễn ra dẫn đến gia tăng nồng độ Fe và As tại đây.

- Tại giếng D2, giếng gần tầng chứa nước Pleistocene, cho thấy sự suy giảm đáng kể của nồng độ As (trung bình từ 416,71 $\mu\text{g/L}$ ở giếng D1 xuống 270,41 $\mu\text{g/L}$ ở giếng D và giảm còn 95,10 $\mu\text{g/L}$ tại giếng D2), đồng thời nồng độ manganese (Mn) cũng tăng mạnh (từ <0,2 mg/L ở Vùng C lên 0,5 mg/L tại D1; 1,0 mg/L tại D và đạt tới 3,6 mg/L tại D2). Sự giảm mạnh nồng độ As và tăng nồng độ Mn này phản ánh sự thay đổi điều kiện oxy hóa-khử đang diễn ra, dần làm cho đặc điểm nước ngầm tại đây mang tính chất điển hình của tầng Pleistocene, qua đó giải thích sự giảm mạnh nồng độ As do bị hấp phụ nhiều hơn trên các khoáng vật Fe có mặt trong trầm tích tại đây. Đồng thời, sự biến động nhỏ của As (từ 103,82 $\mu\text{g/L}$ ở PrM giảm còn 87,81 ở mùa M và tăng lên 93,68 $\mu\text{g/L}$ ở mùa PoM) cùng với xu hướng giảm nồng độ Fe (từ 10,55 mg/L ở mùa PrM còn 9,21 mg/L và 9,07 mg/L ở mùa M và PoM tương ứng) và giảm nhẹ nồng độ NH_4^+ (từ PrM 20,0 mg N/L xuống 18,20 mg N/L ở M và còn 17,0 mg N/L trong mùa PoM) cho thấy có lẽ điều kiện khử tại giếng này giảm dần từ PrM $\rightarrow$ M $\rightarrow$ PoM đã làm giảm nồng độ Fe bằng cách tạo các kết tủa của khoáng vật thứ cấp như siderite [80] từ đó hấp phụ bớt một phần As trong pha nước lên bề mặt các khoáng vật thứ cấp này.
- Tại tầng Pleistocene, các giếng E cho thấy sự giảm mạnh nồng độ Fe (từ khoảng 9-15 mg/L ở vùng C, D giảm còn khoảng 1 mg/L đồng thời nồng độ

As cũng giảm mạnh xuống dưới 10 $\mu\text{g/L}$. Cho thấy khả năng cố định As trên các pha khoáng vật Fe(III) bền vững có trong trầm tích tầng Pleistocene [80]. Tuy nhiên, sự xuất hiện với nồng độ Mn trong khoảng 1 – 2 mg/L, NH_4^+ trong khoảng 12 – 14 mg N/L cùng sự có mặt với nồng độ ổn định của DOC khoảng 0,5 – 1,5 mg C/L cho thấy khả năng duy trì trạng thái khử tại tầng này vẫn duy trì ở mức cao. Nếu không được kiểm soát tốt thì nước ngầm tại vùng này vẫn hoàn toàn có khả năng bị ô nhiễm với As trong tương lai. Mặc dù vậy, do hạn chế về độ nhạy phân tích As bằng AAS nên các xu hướng thay đổi theo mùa của As tại vùng này cũng bị hạn chế theo. Do các giá trị đo được của As phần lớn nằm dưới giới hạn định lượng (LOQ) nên việc kết luận dựa trên các giá trị này là chưa thực sự đáng tin cậy.

Nhìn chung, biên độ dao động As theo mùa giảm dần theo khoảng cách xa sông, ngoại trừ Vùng B. Điều này cho thấy các quá trình thủy-địa-hóa tại chỗ, bao gồm bổ cập từ nước sông và nguồn nước bốc hơi, là những yếu tố chính chi phối sự biến động As theo mùa. Sự tồn tại tự nhiên của các vùng chuyển tiếp oxy hóa-khử đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát ô nhiễm As cũng như làm giảm sự dao động theo mùa của nồng độ As.

Ngoài ra, phosphate là một yếu tố địa hoá quan trọng ảnh hưởng đến động lực học của arsenic trong nước ngầm. Do có ái lực cao với bề mặt các khoáng vật oxide sắt, phosphate có thể cạnh tranh trực tiếp với arsenat cho các vị trí hấp phụ, từ đó thúc đẩy quá trình giải phóng arsenic vào pha nước [3, 80, 85]. Mặc dù nồng độ phosphate không thể hiện biến động theo mùa rõ rệt, nhưng sự hiện diện của ion này có thể làm gia tăng tính linh động của As trong điều kiện pH trung tính và môi trường khử, đặc biệt trong các giếng nông thuộc tầng Holocene [80, 85].

Tổng hợp các kết quả cho thấy biến động theo mùa của arsenic tại khu vực Vạn Phúc không mang tính cực đoan, mà phản ánh sự điều chỉnh nhẹ của hệ thống nước ngầm trước các thay đổi điều kiện thủy văn theo chu kỳ khí hậu. Các thông số hóa lý tổng quát tương đối ổn định, trong khi arsenic nhạy cảm hơn với các biến đổi nhỏ của điều kiện oxy hóa khử, chiều sâu và đặc điểm trầm tích. Nhìn chung, nồng độ As và các thành phần hóa lý nước ngầm tại Vạn Phúc không thay đổi quá nhiều theo mùa. Điều này cũng có thể một phần là do tốc độ dòng chảy tầng chứa nước tại Vạn Phúc khá chậm, trung bình 40 m/năm [69], giúp làm giảm bớt các biến động ngắn hạn. Ngoài ra, việc xuất hiện tầng thấm nước yếu (aquicard) dày phía trên tầng chứa nước tại Vạn Phúc [66, 71, 79, 80] cũng làm giảm bớt ảnh hưởng do sự pha

loãng trực tiếp bởi nước mưa và nước bề mặt.

3.2. Sự biến động của arsenic và các thành phần hóa lí của nước ngầm tại khu vực nghiên cứu theo thời gian

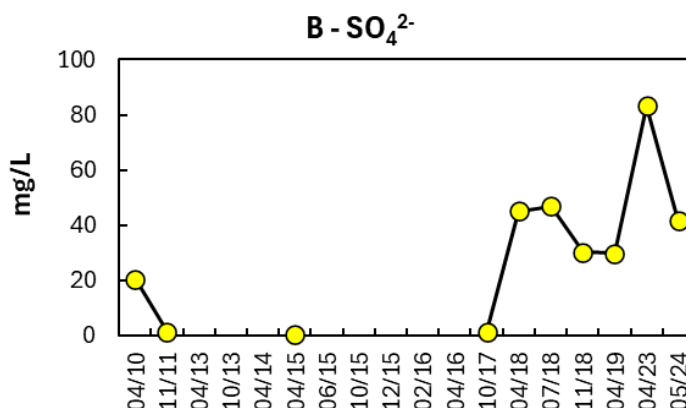
Như đã trình bày ở trên, nồng độ arsenic cũng như các thành phần hoá lí của nước ngầm tại khu vực Vạn Phúc nhìn chung không thể hiện sự biến động rõ rệt theo mùa. Có thể thấy đối với nước ngầm tại Vạn Phúc các tác động mang tính ngắn hạn, ví dụ như các quá trình pha loãng theo mùa khó có khả năng gây ra những thay đổi đáng kể đối với thành phần hoá học của nước ngầm. Chính sự ổn định tương đối của hệ thống nước ngầm trên thang thời gian ngắn cho thấy rằng các biến động, nếu có, của hàm lượng arsenic trong nước ngầm tại Vạn Phúc nhiều khả năng phản ánh các quá trình diễn ra trên thang thời gian dài hơn. Có thể cùng với các quá trình tiến hóa địa hóa chậm của tầng chứa nước bao gồm các quá trình khử kéo dài, sự hòa tan và tái phân bố các pha khoáng vật trên trầm tích cũng như các tác động tích lũy của hoạt động khai thác nước ngầm trong thời gian dài tại trung tâm Hà Nội có thể phần nào ảnh hưởng tới sự biến động thành phần hóa lí nước ngầm nói chung và As nói riêng. Nhằm làm rõ xu thế biến đổi theo năm cũng như cơ chế thủy địa hóa chi phối sự biến động này trong bối cảnh hệ thống nước ngầm có tính cách ly bởi các sự có mặt của các tầng thấm nước yếu và thời gian lưu nước lớn do tốc độ di chuyển thấp của dòng chảy nước ngầm. Nghiên cứu này đánh giá sự biến động nồng độ As và các thành phần hóa lí liên quan đến sự hình thành As trong nước ngầm tại Vạn Phúc trên khung thời gian dài trong giai đoạn 2010 đến 2024.

Do hạn chế về tính liên tục của số liệu quan trắc theo năm, phân tích biến động As theo thời gian dài trong nghiên cứu này chủ yếu tập trung các giếng có chuỗi số liệu tương đối dài và đầy đủ ở các giếng nông (24-25 m) thuộc các vùng địa hóa B, C và D. Việc tập trung vào các giếng này cho phép đánh giá một cách tin cậy các xu thế biến động theo thời gian dài, đồng thời giảm thiểu sai số và độ không chắc chắn phát sinh từ các chuỗi số liệu ngắn quãng.

Ngoài ra, các giếng thuộc tầng Pleistocene (ngoại trừ một giếng ngoại lệ duy nhất nằm sâu trong tầng Pleistocene ở độ sâu 54 m) cũng không được đưa vào phân tích chi tiết trong nghiên cứu này, không chỉ do lượng số liệu theo thời gian còn hạn chế, mà còn do đặc điểm nồng độ As và Fe thường duy trì ở mức thấp. Trong điều kiện đó, việc phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) với độ nhạy hạn chế có thể không đủ khả năng phản ánh chính xác các biến động nhỏ theo thời gian của các thành phần này. Do vậy, việc loại trừ các giếng Pleistocene

khỏi phân tích biến động theo thời gian dài nhằm tránh những diễn giải không chắc chắn, đồng thời đảm bảo tính nhất quán và độ tin cậy của các kết luận rút ra từ bộ số liệu hiện có.

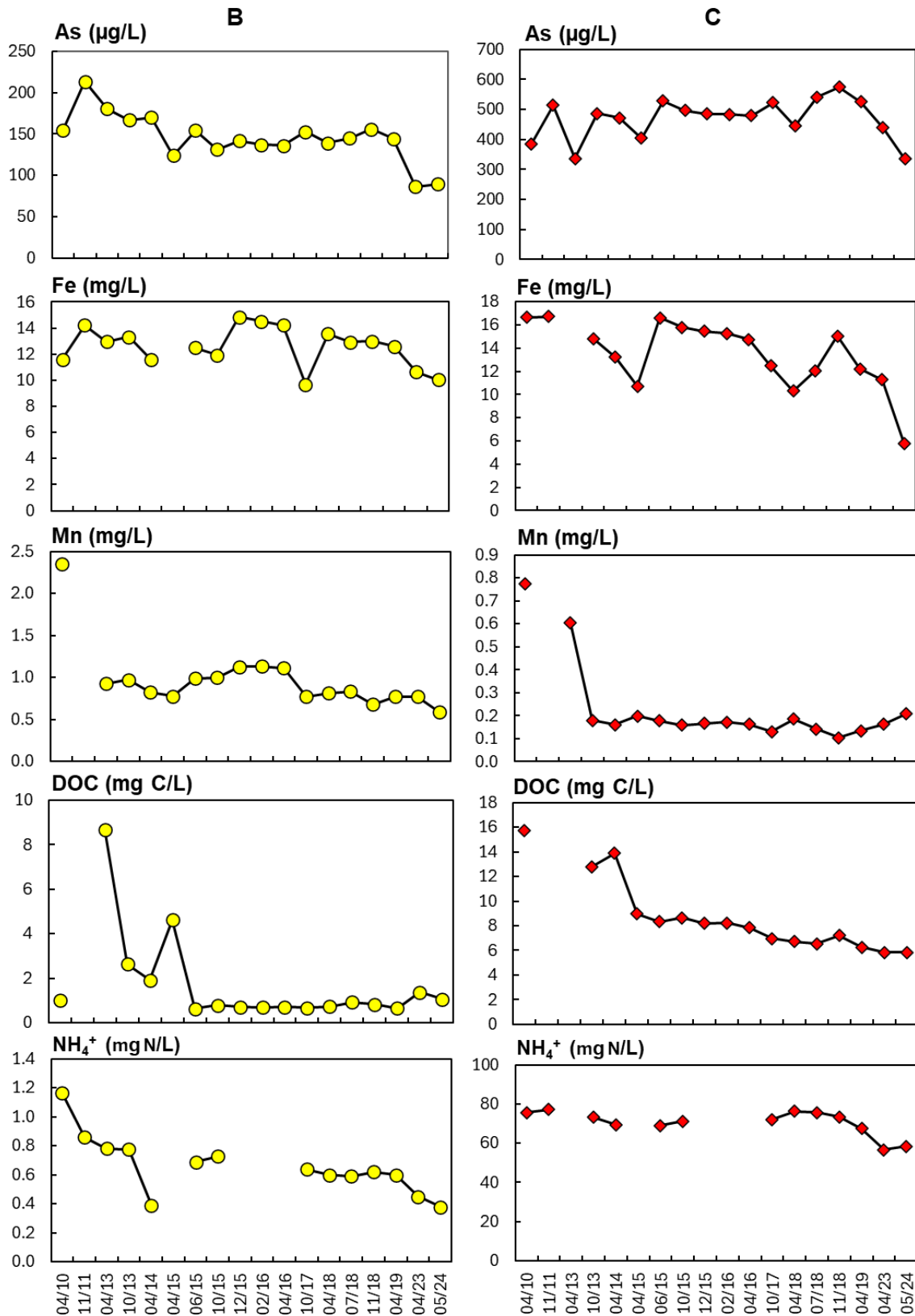
Chuỗi dữ liệu quan trắc dài hạn trong giai đoạn 2010-2024 cho thấy, các thành phần ion chính trong nước ngầm bao gồm Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO_3^- và SO_4^{2-} trong hầu hết các giếng (ngoại trừ giếng ở vùng B) tương đối ổn định không biến động nhiều theo thời gian. Điều này cho thấy thành phần hóa học nền của tầng chứa nước tại khu vực nghiên cứu không chịu tác động lớn bởi các quá trình pha loãng hoặc bổ cập ngắn hạn, chẳng hạn như sự xâm nhập trực tiếp của nước mưa và nước bề mặt theo từng năm hay các hoạt động nhân sinh như tưới tiêu, sử dụng phân bón hay xả thải. Điều này có vẻ phù hợp với đặc điểm thủy động lực khu vực nghiên cứu với tốc độ dòng chảy tương đối thấp chỉ 40 m/năm và tầng thấm nước yếu đóng vai trò cách ly tương đối giữa tầng chứa nước và nguồn nước bề mặt [66, 69, 71, 79, 80]. Do đó, các biến động quan sát được của As, Fe, Mn và các thành phần hóa học nhạy cảm khác (nếu quan sát được) trong nước ngầm tại Vạn Phúc nhiều khả năng là bắt nguồn từ sự thay đổi điều kiện oxy hóa-khử và các quá trình địa hóa tại chỗ trong tầng chứa nước. Ngược lại, tại vùng B (vùng vận chuyển gần bờ sông) cho thấy có sự dao động tương đối đáng kể của nồng độ sulfate trong nước ngầm. Mặc dù số lượng điểm dữ liệu tương đối hạn chế trong giai đoạn 2010-2024 nhưng nhìn chung vẫn thể hiện xu hướng gia tăng nồng độ sulfate trong dài hạn từ dưới 20 mg/L trong giai đoạn 2010-2017 và tăng lên tới 30-40 mg/L trong giai đoạn 2018-2024 (Hình 3.7). Tại vùng này, tầng chứa nước chủ yếu được bổ sung bởi nước ven sông nên sự gia tăng nồng độ sulfate này có lẽ phản ánh tác động của việc khai thác nước ngầm tới điều kiện địa hóa tại khu vực này trong dài hạn.



Hình 3.7. Sự biến thiên nồng độ sulfate trong nước ngầm tại giếng vùng B.

Khi xem xét sự biến động theo khung thời gian dài hạn đối với As và các thành phần khác trong nước ngầm có liên quan đến sự hình thành As luận án nhận thấy có những mô hình biến động không đồng nhất theo không gian và phụ thuộc vào các điều kiện địa hóa tại mỗi phân vùng của tầng chứa nước.

Đầu tiên, tại vùng B, giếng ở gần sông, ghi nhận thấy sự tăng nhanh nồng độ As (từ 155 $\mu\text{g/L}$ lên 213,47 $\mu\text{g/L}$) trong 2010-2011, sau đó giảm chậm trong giai đoạn 2011-2015 (từ 213,47 $\mu\text{g/L}$ năm 2011 xuống 154,5 $\mu\text{g/L}$ vào 06/2015) sau đó dần ổn định trong giai đoạn 10/2015-2019 (nồng độ As dao động trong khoảng 130-155 $\mu\text{g/L}$). Sự biến động này của As là tương đối tương đồng với sự biến động của DOC và NH_4^+ trong các giai đoạn này (Hình 3.8). Sự kết hợp mô hình biến động này của As, DOC và NH_4^+ cho thấy trong giai đoạn 2011-2015 có sự giảm điều kiện khử dẫn đến nồng độ As cũng giảm theo, và sự ổn định trong giai đoạn tiếp theo là đồng nhất với điều kiện khử được duy trì ổn định. Tuy nhiên, tại vùng này, tầng chứa nước thường xuyên được bổ cập bởi nước sông Hồng và giá trị $\delta^{18}\text{O}$ giảm từ $-7,6\text{‰}$ xuống $-8,6\text{‰}$ [80] cho thấy lượng nước sông thấm vào nhiều hơn do quá trình khai thác nước liên tục tại Hà Nội. Do đó, sự giảm nồng độ As này cũng một phần có thể là do As đã bị rửa trôi đi xa cùng dòng chảy, tuy nhiên sự giảm này không quá nhanh có thể là do sự bổ sung As hòa tan từ nước trong trầm tích bờ sông. Trong năm 2023-2024 tại giếng này đã ghi nhận thấy nồng độ As, Fe và NH_4^+ giảm tương đối rõ rệt trong khi nồng độ DOC tăng nhẹ trong nước ngầm tại đây. Điều này có thể do trong năm 2023 có mùa khô kéo dài hơn so với thông thường kết hợp với việc nước ngầm liên tục được khai thác tại trung tâm Hà Nội đã dẫn đến giảm điều kiện khử và giảm nồng độ As và Fe đồng thời tăng DOC nhẹ (từ khoảng 0,6-0,9 mg C/L trong các năm trước lên 1,38 mg C/L vào 2023) từ vùng trầm tích bờ sông vào. Hoặc cũng có thể do As, Fe và NH_4^+ đã dịch chuyển đi vào sâu hơn trong tầng chứa nước cùng với dòng chảy nước ngầm.



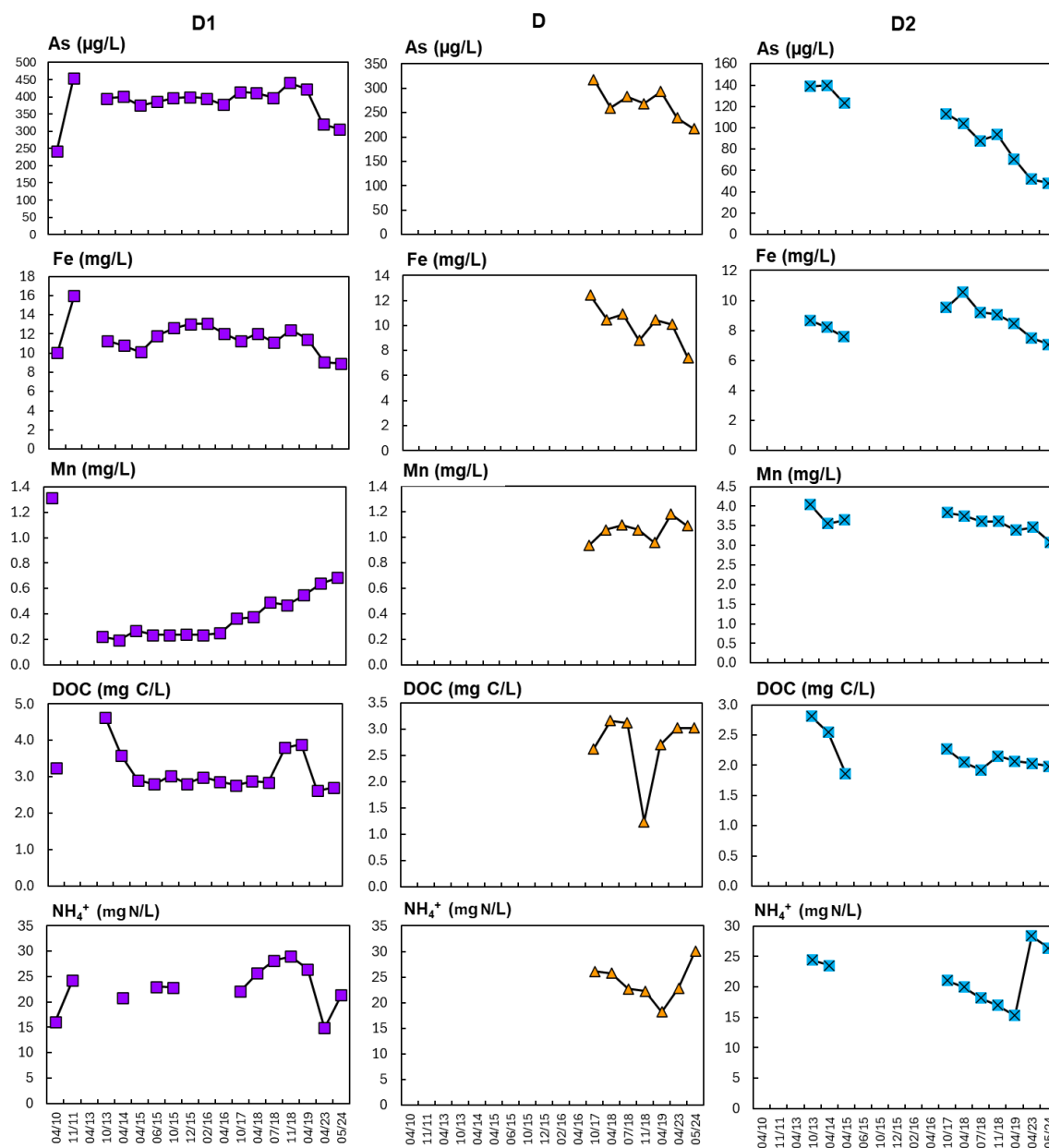
Hình 3.8. Sự biến động nồng độ As, Fe, Mn DOC và NH₄⁺ trong nước ngầm từ giếng có độ sâu 25 m tại vùng B và C.

Tại vùng C, trung tâm tầng chứa nước Holocene cho thấy sự tương đối ổn định

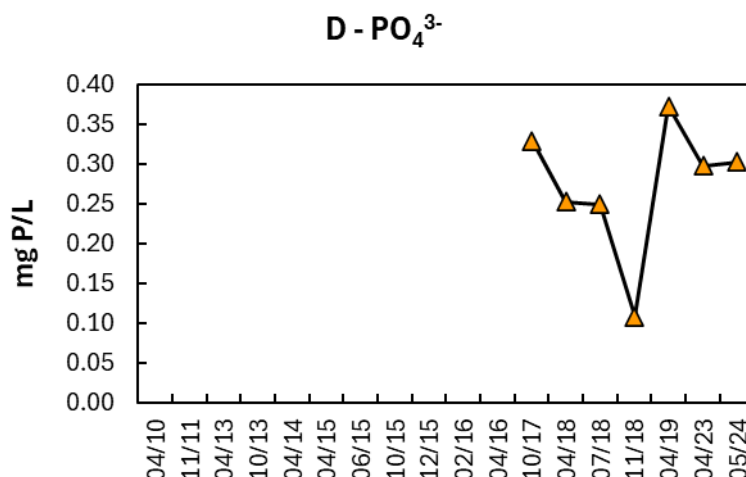
của nồng độ As (phần lớn dao động trong khoảng 500 $\mu\text{g/L}$), Fe (biến động trong khoảng 10-16 mg/L), và NH_4^+ (dao động trong khoảng 70-80 mg N/L) trong giai đoạn 2010-2019 (Hình 3.8). Điều này phản ánh sự ổn định của điều kiện thủy địa hóa tại vùng này trong khung thời gian trên. Ngoài ra, giá trị $\delta^{18}\text{O}$ duy trì ở mức -7‰ cho thấy nước ngầm tại vùng này có nguồn gốc từ nước sông bổ sung vào và nước bốc hơi từ tầng thấm nước yếu phía trên [80] giúp duy trì quá trình khử Fe và giải phóng As. Đồng thời nồng độ cao của methane (45-58 mg/L) tại vùng này có lẽ đã hình thành các túi khí làm giảm tốc độ dòng chảy kết hợp với với tốc độ dòng tương đối chậm tại Vạn Phúc chỉ khoảng 40 m/năm [69] đã làm giảm biên độ biến động của As trong thời gian khảo sát. Ngoài ra, trong năm 2023-2024, tương tự ở vùng B, tại đây cũng ghi nhận sự sụt giảm nồng độ As, Fe và NH_4^+ có thể là do sự pha loãng bởi nước bổ cập từ sông hoặc do các thành phần này đã bị rửa trôi đi xa do mùa khô kéo dài và tác động từ quá trình khai thác nước tại Hà Nội. Một điểm đáng lưu ý là có thể thấy hàm lượng DOC trong nước ngầm tại đây có xu hướng giảm dần (từ 15,74 mg C/L năm 2010 xuống còn 5,8 mg C/L trong năm 2023-2024) mặc dù với tốc độ chậm theo thời gian nhưng vẫn duy trì ở mức cao trong giai đoạn 2010-2024. Điều này gợi ý rằng trong giai đoạn khảo sát đã diễn ra quá trình phân hủy mạnh mẽ các vật chất hữu giúp duy trì điều kiện khử mạnh tại đây tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khử hòa tan các khoáng vật Fe xảy ra liên tục và giải phóng As ra nước ngầm. Và nồng độ cao của DOC tại đây cũng đồng thời gợi ý rằng trong tương lai quá trình khử hòa tan khoáng vật Fe(III) chứa As và quá trình sinh methane vẫn tiếp tục diễn ra mạnh mẽ, tuy nhiên tốc độ có thể sẽ giảm dần trong nếu không có nguồn bổ sung DOC mới.

Tại vùng RTZ, giếng D1 nằm giữa RTZ và trung tâm vùng Holocene cho thấy nồng độ As (duy trì trong khoảng 375-450 $\mu\text{g/L}$), Fe (duy trì trong khoảng 10-13 mg/L), NH_4^+ (duy trì ở 20-29 mg N/L) bắt đầu ổn định từ 2013 kéo dài tới 2019 (Hình 3.9) cho thấy điều kiện địa hóa tại vùng này không thay đổi đáng kể và trạng thái cân bằng động của vùng RTZ, nơi dòng nước ngầm giàu As từ tầng Holocene di chuyển tới [80] đã được làm cho cân bằng một cách hiệu quả bởi các quá trình hấp phụ và đồng kết tủa liên quan đến Fe. Đồng thời trong năm 2023 và 2024 cũng ghi nhận thấy sự giảm nồng độ của ba thông số này một lần nữa chỉ ra tác động pha loãng bởi nước bổ cập hoặc rửa trôi bởi dòng chảy nước ngầm. Điều đáng chú ý là nồng độ Mn trong nước ngầm tại giếng này có xu hướng tăng dần trong giai đoạn 2013-2024 mặc dù với biên độ tăng không quá lớn chỉ khoảng 0,46 mg/L trong 12 năm (từ 0,22 mg/L năm 2013 lên 0,69 mg/L năm 2024) nhưng biên độ tăng tương đối ổn định qua các năm. Do đó, xu thế tăng dần của Mn tại D1 cho thấy quá trình khử Mn ngày càng

đóng vai trò rõ nét hơn trong cân bằng oxy hóa khử của RTZ, dù chưa đủ mạnh để gây ra những thay đổi đột ngột về nồng độ As trong giai đoạn này. Việc tăng chậm nhưng liên tục của Mn còn phản ánh động học phản ứng khoáng vật Mn tương đối chậm và phù hợp với vận tốc dòng chảy nước ngầm thấp của hệ thống. Sự kết hợp của ổn định nồng độ As, Fe và amoni cùng với sự gia tăng đều và chậm của Mn tại vùng này cho thấy sự phù hợp với mô hình tiến hóa oxy hóa khử dưới điều kiện dòng chảy cường bức [80].



Hình 3.9. Nồng độ As, Fe, Mn, DOC và NH_4^+ trong nước ngầm từ giếng có độ sâu 25 m tại các tiểu vùng D1, D và D2.



Hình 3.10. Nồng độ phosphate trong nước ngầm giếng D trong khoảng 2017-2024.

Tại trung tâm vùng RTZ, giếng D, mặc dù với dữ liệu hạn chế chỉ từ 2017 tới 2024 nhưng vẫn có thể thấy xu hướng giảm nồng độ As (từ 318,14 $\mu\text{g/L}$ xuống 216,88 $\mu\text{g/L}$) và Fe (từ 12,43 mg/L xuống 7.42 mg/L) và sự gia tăng nhẹ của ion phosphate trong giai đoạn này trong khi các thông số khác vẫn giữ khá ổn định (Hình 3.9 và Hình 3.10). Điều này cho thấy sự biến động của As và Fe nhiều khả năng không liên quan đến thay đổi nguồn nước hay quá trình pha loãng, mà phản ánh sự điều chỉnh tại chỗ của các quá trình oxy hoá-khử trong RTZ. Cụ thể, sự suy giảm đồng thời của Fe có thể liên quan đến quá trình oxy hoá Fe^{2+} và hình thành các pha Fe(III) thứ sinh có khả năng hấp phụ As [79, 80], trong khi sự gia tăng nhẹ của PO_4^{3-} có thể phản ánh sự tái phân bố As thông qua sự cạnh tranh vị trí hấp phụ giữa phosphate và As trên bề mặt các khoáng mới hình thành [85].

Với vị trí nằm gần tầng chứa nước Pleistocene, giếng D2 cho thấy nồng độ As giảm nhanh từ khoảng 138 $\mu\text{g/L}$ trong năm 2013 xuống còn 48 $\mu\text{g/L}$ trong năm 2024, trong khi xu hướng giảm nhẹ quan sát được cho Fe (từ khoảng 9-10 mg/L xuống còn 7,08 mg/L), Mn (từ 4,04 mg/L xuống 3.03 mg/L), DOC (2,81 mg C/L xuống còn 1,99 mg C/L) và NH_4^+ (từ 24,42 mg N/L năm 2013 xuống 15,3 mg N/L năm 2019 và tăng lại 26,4 mg N/L trong năm 2024) trong giai đoạn này. Điều này phản ánh vai trò chi phối của các quá trình bắt giữ và cố định As trong RTZ khi nước giàu As từ tầng Holocene tiến gần hơn tới tầng Pleistocene giàu các pha khoáng vật Fe(III) và Mn(III/IV) [79, 80]. Tại vị trí của giếng D2, Fe^{2+} được vận chuyển cường bức từ tầng Holocene có xu hướng bị oxy hoá mạnh hơn, dẫn đến sự hình thành các pha khoáng vật Fe(III) thứ sinh có khả năng hấp phụ As hiệu quả, làm giảm nồng độ As nhanh chóng hơn so với các thông số hoá học khác. Việc Fe, Mn, DOC và NH_4^+ chỉ giảm

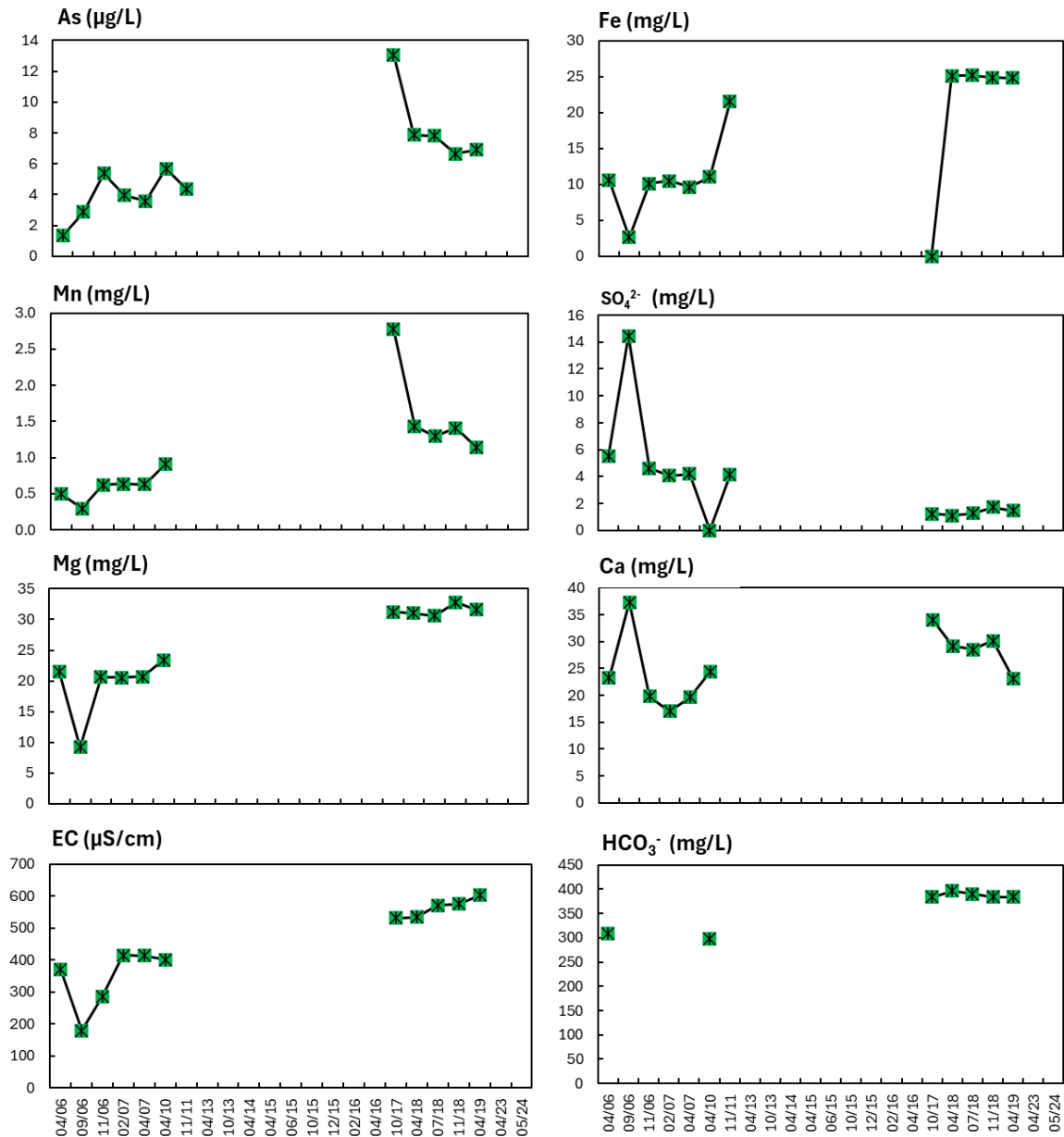
nhẹ cho thấy điều kiện địa hoá nền tại D2 không thay đổi đột ngột, mà vẫn duy trì trạng thái khử tương đối mạnh. Tuy nhiên, sự xuất hiện của các pha khoáng vật oxy hoá hơn trong trầm tích tầng Pleistocene tạo ra một rào cản địa hóa, tại đó As bị giữ lại ưu tiên thông qua quá trình hấp phụ và/hoặc đồng kết tủa, trong khi các chất hoà tan khác vẫn có thể tiếp tục được vận chuyển đi cùng dòng chảy nước ngầm. Do đó, xu hướng giảm nhanh của As tại D2 không phản ánh sự suy yếu chung của các quá trình khử, mà cho thấy hiệu quả bắt giữ As tăng mạnh khi dòng nước tiến vào vùng chịu ảnh hưởng ngày càng rõ của tầng Pleistocene.

Một điều đáng nhắc tới là theo quan sát tại hiện trường trong quá trình lấy mẫu cho thấy các giếng tại vùng C và vùng RTZ đều cho thấy có sự xuất hiện của vật chất lơ lửng màu đen nghi của là các kết tủa của sulfide với các thành phần kim loại có trong nước ngầm, điều mà trước đó chưa từng quan sát được. Có thể kết tủa sulfide này cũng là một trong những nguyên nhân dẫn đến sự suy giảm nồng độ As và Fe tại các giếng này trong giai đoạn 2023 – 2024. Tuy nhiên, do thiếu các bằng chứng về khoáng vật học và trầm tích học trong giai đoạn này nên đây cũng chỉ là phỏng đoán dựa trên quan sát hiện trường của nghiên cứu.

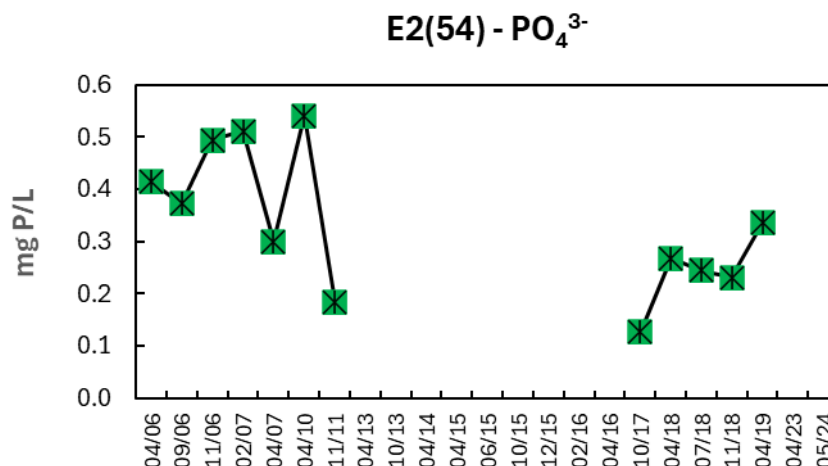
Đối với các giếng thuộc tầng Pleistocene, mặc dù nồng độ As phần lớn đều nhỏ hơn giới hạn định lượng là 5 $\mu\text{g/L}$ nhưng việc duy trì dưới ngưỡng 10 $\mu\text{g/L}$ trong suốt khoảng thời gian khảo sát nhưng sự có mặt ở hàm lượng nhất định của DOC (dao động trong khoảng 1,3-0,5 mg C/L ở giếng vùng E và E1) và NH_4^+ (trong khoảng 20-11 mg N/L) cho thấy các phản ứng hóa học vẫn đang tiếp tục diễn ra tại đây và giúp duy trì điều kiện khử tại tầng này. Và nếu không được kiểm soát tốt, tầng Pleistocene này hoàn toàn có thể trở nên bị ô nhiễm trong tương lai.

Tuy nhiên, một ngoại lệ duy nhất tại tầng này của nghiên cứu là giếng nằm xa dưới hạ nguồn của tầng Pleistocene vùng E2 ở độ sâu 54 m (E2(54)), nơi thường bị các nghiên cứu trước bỏ qua. Tại đây ghi nhận sự gia tăng đồng thời trong giai đoạn 2006–2019 của As (từ <5 $\mu\text{g/L}$ trong giai đoạn 2006-2011 lên khoảng 6-13 $\mu\text{g/L}$ giai đoạn 2017-2019), Fe (từ 10 mg/L lên tới 25 mg/L), Mn (từ 0,3 mg/L lên khoảng 1,4 mg/L), Ca^{2+} (từ khoảng 17-24 mg/L lên khoảng 28-34 mg/L), Mg^{2+} (từ khoảng 20-23 mg/L lên khoảng 30-32 mg/L), HCO_3^- (297 mg/L lên 396 mg/L) và EC (dao động quanh khoảng 300 $\mu\text{S/cm}$ lên tới 600 $\mu\text{S/cm}$), cùng với xu hướng giảm nhẹ của SO_4^{2-} (từ khoảng 4-5 mg/L xuống 1 mg/L) và PO_4^{3-} (từ 0,5 xuống còn khoảng 0.3 mg/L) (Hình 3.11 và Hình 3.12), cho thấy điều kiện địa hoá tại vị trí này đã thay đổi đáng kể theo thời gian. Tổ hợp xu thế này phản ánh sự gia tăng mức độ khử và khoáng hoá

của nước ngầm, nhiều khả năng liên quan đến sự gia tăng vai trò của các quá trình khử Fe(III) và Mn(III/IV) cũng như sự tích lũy carbon vô cơ do phân huỷ vật chất hữu cơ, dẫn đến hoà tan carbonate và tăng độ dẫn điện của nước ngầm. Hơn nữa, xu hướng giảm của SO_4^{2-} và PO_4^{3-} mặc dù nhẹ cũng có thể làm giải phóng As từ trầm tích ra nước ngầm thông qua cơ chế khử sulfate [40] và trao đổi cạnh tranh vị trí hấp phụ giữa As và phosphate [85].



Hình 3.11. Sự biến thiên nồng độ As, Fe, Mn và các ion chính trong nước ngầm tầng Pleistocene tại độ sâu 54 m.



Hình 3.12. Nồng độ phosphate trong nước ngầm tại giếng E2 ở độ sâu 54 m trong giai đoạn 2006-2019

Trong bối cảnh Vạn Phúc, nơi dòng chảy ngầm bị chi phối bởi quá trình khai thác nước ngầm kéo dài tại Hà Nội, các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng những thay đổi lớn nhất theo thời gian trong tầng Pleistocene có thể bắt nguồn từ sự xâm nhập theo dòng chảy ngầm của nước từ tầng Holocene hoặc vùng chuyển tiếp oxy hoá-khử. Xu thế quan sát được tại giếng E2(54) này có vẻ phù hợp với kịch bản này, trong đó nước ngầm giàu chất khử và As được vận chuyển theo dòng chảy ngầm vào tầng Pleistocene vốn ban đầu có điều kiện oxy hoá khử yếu hơn, dẫn đến sự thay đổi dần dần về thành phần hoá học. Đáng chú ý, xu thế này không được ghi nhận đồng nhất tại các giếng khác trong tầng Pleistocene, cho thấy giếng này có thể chịu ảnh hưởng của một điều kiện động lực thủy-địa-hóa khác biệt, chẳng hạn như kết nối thủy lực ưu tiên hoặc điều kiện trầm tích cục bộ thuận lợi cho sự xâm nhập và tiến hoá oxy hóa khử. Điều này cho thấy tầng Pleistocene tại Vạn Phúc không phải là một hệ thống đồng nhất về mặt động lực học, và các thay đổi theo thời gian của As tại một số vị trí có thể phản ánh các quá trình cục bộ, thay vì xu thế chung của toàn tầng. Tuy vậy, nhận định này cần có thêm những kiểm chứng trong tương lai ví dụ bằng chứng về đồng vị ^{18}O để xác định nguồn nước bổ cập cho giếng này hay các bằng chứng về trầm tích học hay khoáng vật học và có thể cần thêm cả các bằng chứng về hoạt động của vi sinh vật tại vùng này.

Kết quả phân tích về sự biến động theo thời gian đã chỉ ra bên trên cho thấy hệ thống nước ngầm tại khu vực Vạn Phúc có tính ổn định tương đối trên thang thời gian ngắn, song lại thể hiện những thay đổi đáng kể trên thang thời gian dài và khác biệt rõ rệt theo không gian. Chỉ trong phạm vi mặt cắt nghiên cứu dài khoảng 2 km,

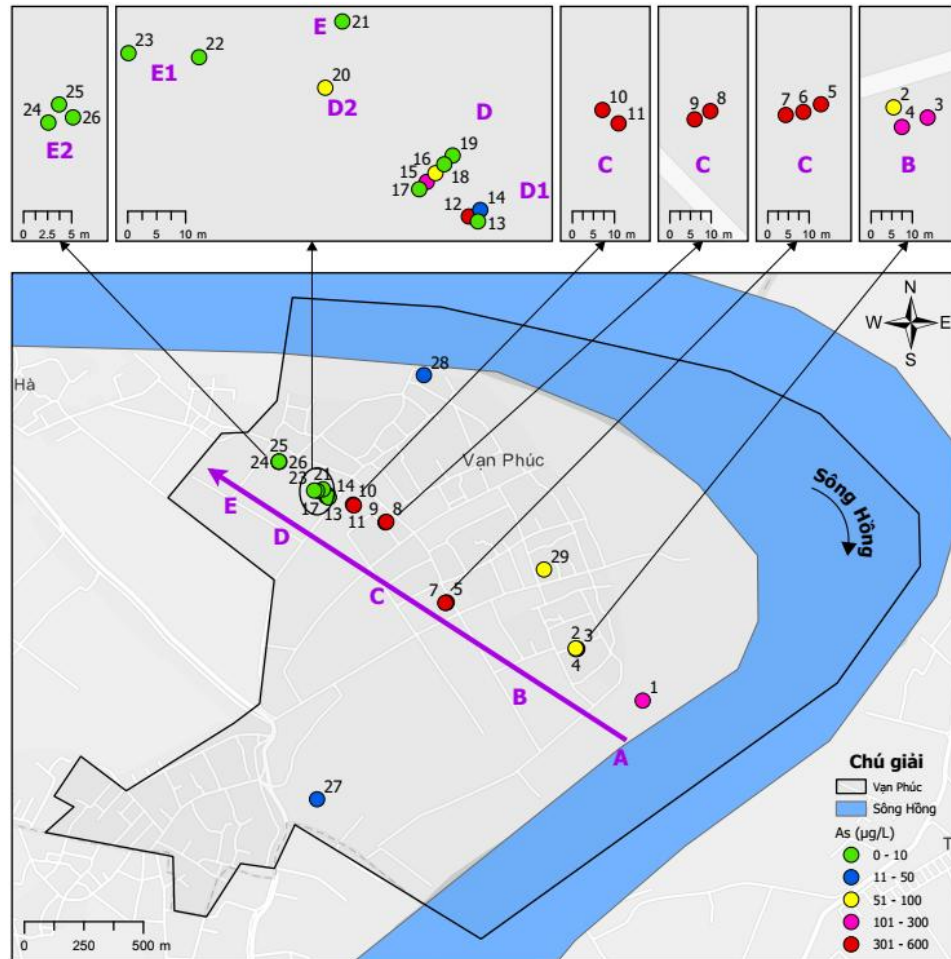
các giếng quan trắc đã phản ánh sự đa dạng và tính không đồng nhất của các điều kiện thủy-địa-hoá, thể hiện qua sự khác biệt về xu thế biến động As và các thông số hoá học liên quan giữa các vùng địa hoá gần sông, trung tâm Holocene, RTZ và tầng Pleistocene. Các kết quả này cho thấy sự biến động As tại Vạn Phúc không tuân theo một xu thế chung đơn giản, mà là kết quả của sự tương tác phức tạp giữa điều kiện oxy hoá khử, đặc điểm trầm tích, cấu trúc tầng chứa nước và tác động tích lũy của dòng chảy cưỡng bức do khai thác nước ngầm kéo dài.

Trong giai đoạn 2020-2022 do ảnh hưởng của dịch covid-19 nên nghiên cứu không thể thực hiện lấy mẫu và phân tích thành phần hóa lí nước ngầm trong giai đoạn này dẫn đến sự khuyết thiếu số liệu trong giai đoạn sau của khung thời gian nghiên cứu. Dựa trên các đặc điểm tầng chứa nước tại Vạn Phúc chủ yếu chịu ảnh hưởng của dòng chảy cưỡng bức do khai thác nước tại Hà Nội và điều kiện địa chất thủy văn tại chỗ đồng thời ít bị ảnh hưởng từ các nguồn bề mặt do tầng thấm nước yếu phía trên và tốc độ dòng chảy thấp thì luận án dự đoán rằng việc hạn chế các hoạt động kinh tế-xã hội tại Hà Nội trong giai đoạn 2020-2022 sẽ không ảnh hưởng nhiều tới xu hướng biến đổi tổng thể của nồng độ As trong nước ngầm tại Vạn Phúc.

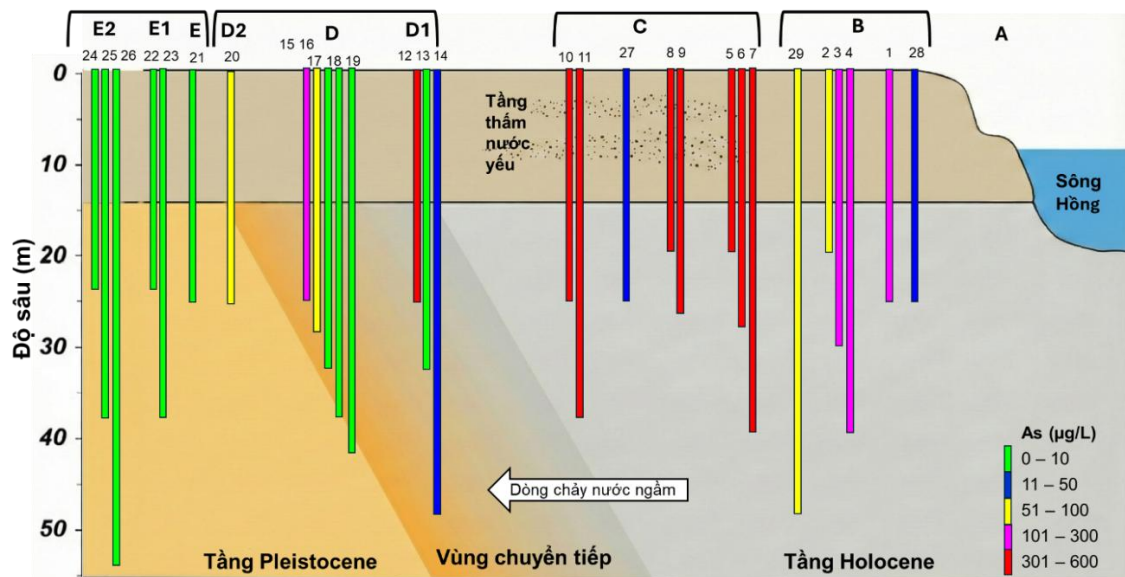
Đặc biệt, ngay cả trong cùng một tầng chứa nước, các giếng quan trắc cũng có thể chịu sự chi phối bởi những điều kiện thủy-địa-hoá khác nhau, phản ánh vai trò quan trọng của các điều kiện cục bộ và các kết nối thủy lực ưu tiên. Điều này cho thấy tầng chứa nước tại Vạn Phúc là một hệ thống phức tạp, không đồng nhất và khó mô tả đầy đủ chỉ bằng các mô hình khái quát hoặc giả định đồng nhất theo chiều không gian. Trong bối cảnh đó, các kết quả trình bày trong nghiên cứu này mang tính đại diện cho một khu vực nghiên cứu có quy mô nhỏ nhưng có ý nghĩa điển hình, đồng thời gợi mở nhu cầu mở rộng các nghiên cứu tương tự ra phạm vi rộng hơn của đồng bằng sông Hồng nhằm đánh giá đầy đủ hơn tính biến đổi không gian-thời gian của ô nhiễm As trong nước ngầm.

3.3. Giải thích nguyên nhân hình thành arsenic trong nước ngầm tại khu vực nghiên cứu

Nội dung nghiên cứu này được thực hiện với bộ dữ liệu thành phần hóa lí của nước ngầm tại Vạn Phúc trong 29 giếng khoan dọc theo mặt cắt nghiên cứu có độ sâu trong khoảng 20-54 m (Hình 3.13 và Hình 3.14).



Hình 3.13. Sơ đồ vị trí 29 giếng quan trắc và các vị trí lấy mẫu nước sông và nước ao cho nghiên cứu cơ chế giải phóng As trong tầng chứa nước tại Vạn Phúc



Hình 3.14. Sơ đồ phân bố vị trí 29 giếng quan trắc theo độ sâu tại Vạn Phúc

Trong hệ thống tầng chứa nước, cơ chế giải phóng As là một quá trình sinh-

địa-hóa phức tạp. Các nghiên cứu về cơ chế giải phóng As trong các tầng chứa nước ở các đồng bằng phù sa trẻ như ở vùng ĐBSH đã chỉ ra rằng sự có mặt với nồng độ cao của As trong các tầng chứa nước tại đây chủ yếu tuân theo cơ chế khử hòa tan các khoáng vật Fe với sự có mặt của vật chất hữu cơ [3, 66, 68]. Tại Vạn Phúc, với các đặc điểm địa chất thủy văn đặc trưng của vùng ĐBSH nên cơ chế cứng dẫn đến tình trạng ô nhiễm As trong nước ngầm với nồng độ cao tại đây cũng thông qua quá trình khử hòa tan các khoáng vật Fe. Và cơ chế này cũng đã được chứng minh trong nhiều nghiên cứu trước đây tại khu vực này [66, 71, 80]. Cơ chế này không chỉ được suy ra từ các đặc trưng địa hóa mà còn được củng cố bởi các bằng chứng vi sinh, khi các nghiên cứu mới gần đây phân tích RNA của cộng đồng vi sinh vật chiết được từ trầm tích và nước ngầm tại Vạn Phúc cho thấy sự hiện diện và hoạt động mạnh mẽ của các vi khuẩn khử Fe(III) như *Geobacter* hay *Bacillus* trong các tầng Holocene giàu As, giúp xác nhận vai trò trung tâm của quá trình khử sinh học Fe(III) trong việc giải phóng As vào nước ngầm [82, 84].

Tuy nhiên, do nằm trong hệ thống tầng chứa nước trẻ và năng động nên ngoài việc bị rửa trôi từ trầm tích ra nước ngầm thì As còn chịu nhiều ảnh hưởng bởi các yếu tố khác chi phối tới sự huy động của nó trong các tầng chứa nước.

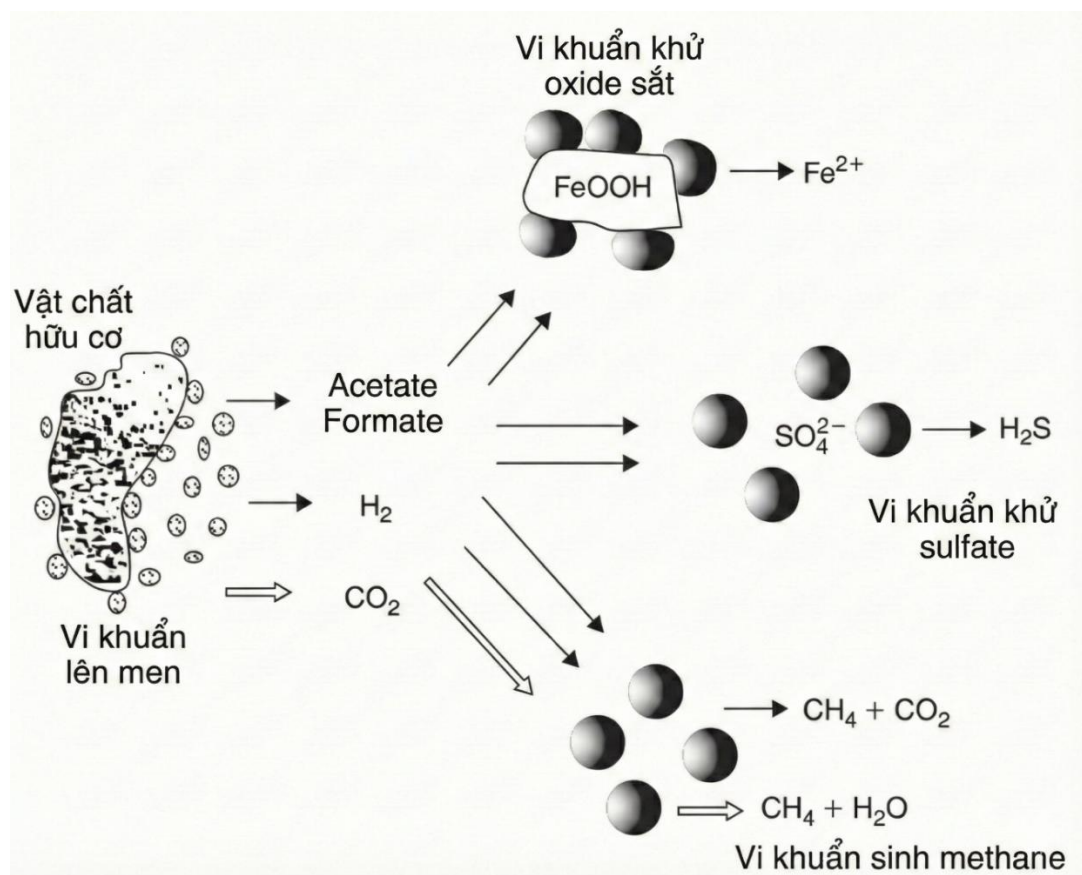
Khác với mô hình cổ điển coi quá trình khử Fe(III) là cơ chế duy nhất, các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng sự có mặt của ion phosphate và quá trình khử sulfate cũng là những yếu tố không thể bỏ qua trong khi nghiên cứu về sự huy động As trong các tầng chứa nước tại đây [40, 85]. Ngoài ra, các pha khoáng vật Fe trong trầm tích cùng sự có mặt đa dạng của cộng đồng vi khuẩn hay sự hình thành methane và sulfide cũng là những yếu tố quyết định đến sự hình thành As trong tầng chứa nước [40, 79, 82, 84]. Qua đó có thể thấy As không chỉ được giải phóng mà còn được duy trì và phân bố không gian bởi các chu trình sinh địa hóa chồng chéo và phức tạp. Do đó, việc xem xét đến mối liên hệ giữa As và các yếu tố và thành phần hóa lí khác trong nước ngầm là điều cần thiết để hiểu rõ hơn về cơ chế huy động As trong tầng chứa nước.

Bảng 3.2. Hệ số tương quan phi tuyến tính Spearman giữa các thông số thủy hóa học trong mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc.

	pH	DO	EC	Eh	As	Fe	Mn	Na	K	Mg	Ca	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	DOC	CH ₄
pH	1,000																				
DO	0,018	1,000																			
EC	0,260	0,135	1,000																		
Eh	-0,343	0,427 _*	-0,262	1,000																	
As	0,404 _*	-0,355	0,640 _{**}	-0,698 _{**}	1,000																
Fe	0,094	-0,081	0,429 _*	-0,405 _*	0,684 _{**}	1,000															
Mn	-0,271	-0,081	-0,537 _{**}	0,443 _*	-0,652 _{**}	-0,607 _{**}	1,000														
Na	-0,560 _{**}	0,270	-0,097	0,510 _{**}	-0,271	0,129	0,096	1,000													
K	0,137	-0,450 _*	-0,195	-0,072	0,094	-0,299	0,301	-0,276	1,000												
Mg	-0,176	-0,073	0,355	0,172	0,004	0,022	0,200	0,237	0,116	1,000											
Ca	0,159	0,168	0,719 _{**}	-0,110	0,297	0,353	-0,204	-0,072	-0,431 _*	0,328	1,000										
NH ₄ ⁺	0,596 _{**}	-0,196	0,393 _*	-0,455 _*	0,618 _{**}	0,176	-0,290	-0,501 _{**}	0,542 _{**}	-0,072	0,113	1,000									
F ⁻	-0,059	-0,109	-0,642 _{**}	0,309	-0,656 _{**}	-0,736 _{**}	0,753 _{**}	-0,134	0,500 _{**}	-0,059	-0,442 _*	0,022	1,000								
Cl ⁻	-0,004	0,226	0,482 _{**}	0,247	-0,049	0,081	0,016	0,137	-0,390 _*	0,414 _*	0,733 _{**}	0,012	-0,085	1,000							
Br ⁻	-0,128	-0,008	-0,384 _*	0,116	-0,142	-0,179	-0,065	-0,001	0,339	-0,561 _{**}	-0,669 _{**}	0,092	0,289	-0,545 _{**}	1,000						
NO ₃ ⁻	-0,486 _{**}	0,305	-0,188	0,189	-0,267	0,083	0,215	0,578 _{**}	-0,327	-0,158	-0,105	-0,442 _*	-0,045	-0,091	0,089	1,000					
SO ₄ ²⁻	-0,335	0,331	-0,472 _{**}	0,358	-0,473 _{**}	-0,299	0,311	0,287	-0,149	-0,260	-0,416 _*	-0,595 _{**}	0,139	-0,372 _*	0,197	0,394 _*	1,000				
HCO ₃ ⁻	0,180	0,107	0,958 _{**}	-0,222	0,596 _{**}	0,401 _*	-0,437 _*	-0,020	-0,050	0,475 _{**}	0,678 _{**}	0,446 _*	-0,551 _{**}	0,492 _{**}	-0,378 _*	-0,172	-0,538 _{**}	1,000			
PO ₄ ³⁻	0,217	-0,200	0,555 _{**}	-0,532 _{**}	0,851 _{**}	0,763 _{**}	-0,577 _{**}	-0,204	-0,086	-0,042	0,374 _*	0,446 _*	-0,701 _{**}	0,035	-0,210	-0,063	-0,313	0,489 _{**}	1,000		
DOC	0,461 _*	-0,200	0,576 _{**}	-0,615 _{**}	0,791 _{**}	0,419 _*	-0,572 _{**}	-0,410 _*	0,133	-0,195	0,202	0,786 _{**}	-0,385 _*	0,064	0,044	-0,265	-0,581 _{**}	0,553 _{**}	0,644 _{**}	1,000	
CH ₄	0,330	-0,328	0,526 _{**}	-0,691 _{**}	0,832 _{**}	0,483 _{**}	-0,473 _{**}	-0,395 _*	0,233	-0,108	0,206	0,775 _{**}	-0,345	-0,041	0,009	-0,140	-0,615 _{**}	0,545 _{**}	0,695 _{**}	0,890 _{**}	1,000

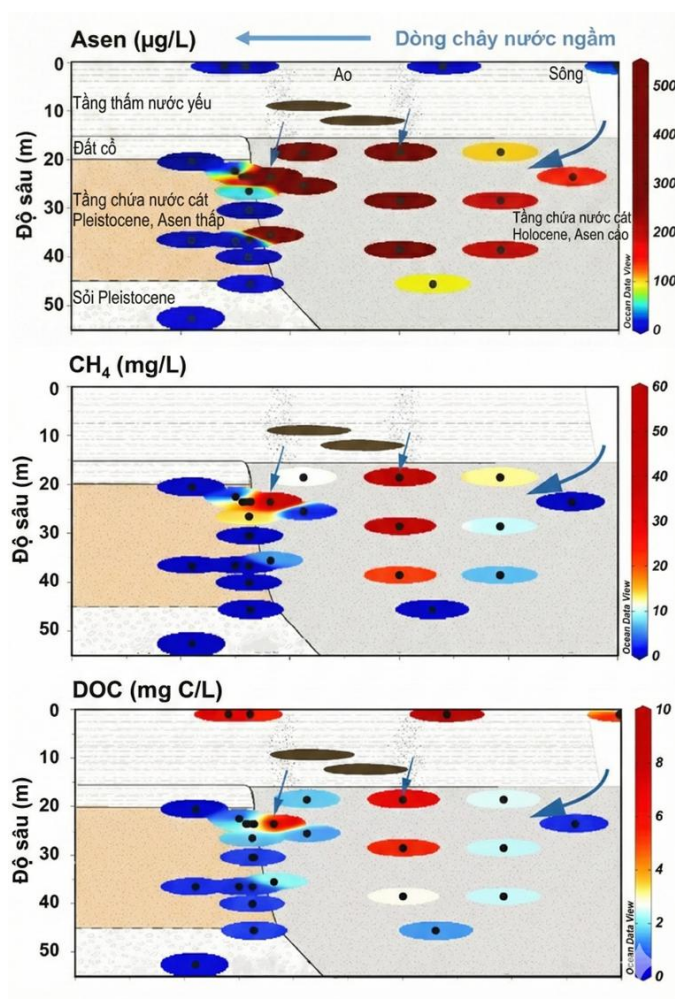
* Tương quan có ý nghĩa ở mức 0,05 (2 phía); ** Tương quan có ý nghĩa ở mức 0,01 (2 phía)

Kết quả phân tích hệ số tương quan phi tuyến tính Spearman giữa các thành phần hóa lí trong nước ngầm từ 29 giếng khoan quan trắc cho thấy As có mối tương quan thuận và chặt chẽ với Fe ($r_s = 0,684$), NH_4^+ ($r_s = 0,618$), PO_4^{3-} ($r_s = 0,851$), DOC ($r_s = 0,791$) và CH_4 ($r_s = 0,832$) và có mối tương quan nghịch với Mn ($r_s = -0,652$) và F^- ($r_s = -0,656$) (Bảng 3.2). Mối tương quan dương rõ rệt giữa As và Fe phản ánh vai trò chi phối của quá trình khử hoà tan các khoáng vật oxyhydroxide Fe(III) mang arsenic trong trầm tích. Đồng thời, sự liên hệ chặt chẽ của NH_4^+ và PO_4^{3-} cùng với As cho thấy quá trình phân huỷ vật chất hữu cơ và khoáng hoá các hợp chất chứa nitrogen và phosphorous diễn ra mạnh mẽ trong môi trường yếm khí, góp phần duy trì trạng thái khử của tầng chứa nước. Ngoài vai trò là chỉ thị của quá trình khoáng hóa vật chất hữu cơ, phosphate còn trực tiếp tham gia quá trình kiểm soát sự huy động As thông qua cơ chế khử cạnh tranh hấp phụ trên bề mặt các khoáng vật Fe(III). Khi các pha khoáng vật oxyhydroxide Fe(III) bị khử, sự suy giảm bề mặt hấp phụ làm giảm khả năng giữ phosphate và đồng thời tạo điều kiện cho As trở nên linh động hơn trong pha nước [85].



Hình 3.15. Sơ đồ biểu diễn quá trình phân huỷ vật chất hữu cơ bởi vi sinh vật trong trầm tích dẫn đến sự hình thành arsenic trong nước ngầm [50]

Mối tương quan dương giữa As và DOC cho thấy carbon hữu cơ hoà tan đóng vai trò quan trọng trong việc cung cấp nguồn năng lượng cho các quá trình vi sinh vật kiểm soát trạng thái oxy hoá-khử của hệ thống (Hình 3.15). Đặc biệt, sự đồng xuất hiện của nồng độ As cao và methane (Hình 3.16) trong nước ngầm cũng chỉ ra rằng các vùng ô nhiễm arsenic nghiêm trọng nhất tại Vạn Phúc gắn liền với điều kiện khử sâu, nơi quá trình sinh khí methane (methanogenesis) trở thành quá trình chuyển hoá carbon chiếm ưu thế (Hình 3.15). Sự xuất hiện của methane ở nồng độ cao phản ánh giai đoạn tiến hóa oxy hóa khử muộn ở tầng chứa nước, khi các chất nhận electron có năng lượng cao như NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe(III) , Mn(IV) đã bị tiêu thụ hết thì cộng đồng vi sinh vật tạo methane trở thành nhóm chiếm ưu thế, qua đó tạo điều kiện duy trì As ở nồng độ cao trong pha nước [82, 84]. Điều này cho thấy methane không chỉ là một sản phẩm phụ của môi trường khử, mà còn là chỉ thị quan trọng phản ánh mức độ tiến hoá của tầng chứa nước.

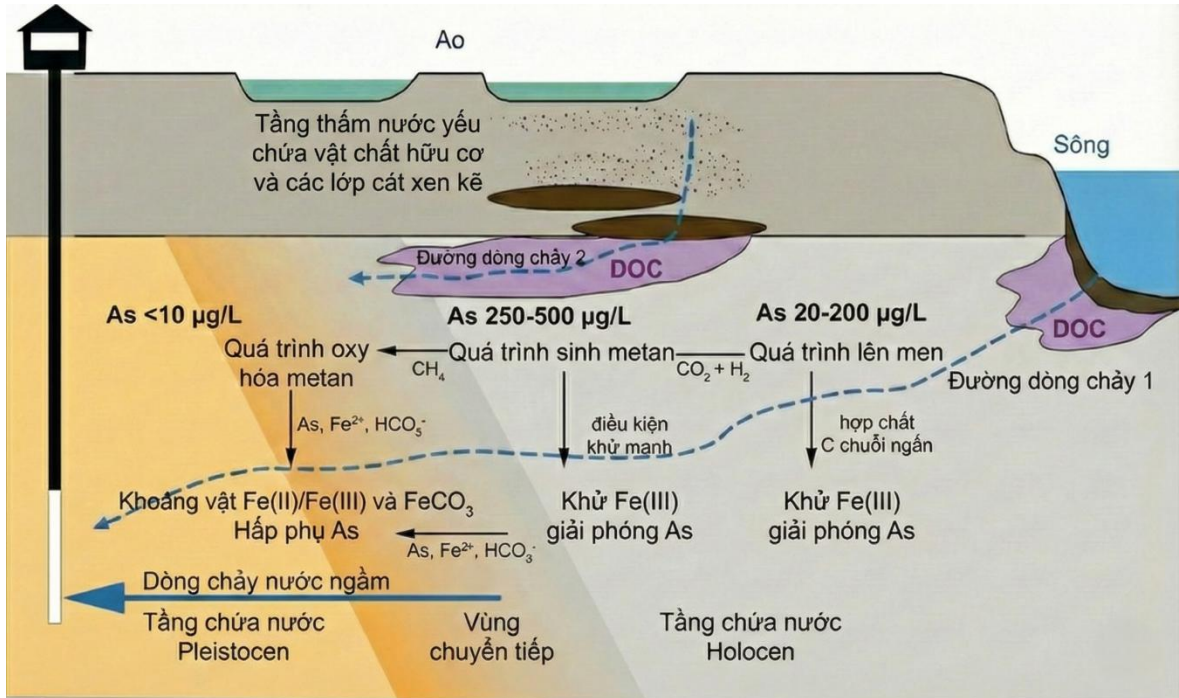


Hình 3.16. Sơ đồ biểu diễn nồng độ As, methane và DOC theo độ sâu của các giếng dọc theo mặt cắt nghiên cứu

Mặc dù các mối tương quan nêu trên là nhất quán với cơ chế khử hoà tan khoáng vật Fe(III) là cơ chế giải phóng arsenic chủ đạo tại tầng chứa nước ở Vạn Phúc, tuy nhiên phân tích tương quan đơn thuần chưa đủ để làm rõ chuỗi quá trình sinh-địa-hóa dẫn tới việc duy trì môi trường khử sâu trong tầng chứa nước. Đặc biệt, các mối tương quan này chưa giải thích được vai trò cụ thể của vật chất hữu cơ trong việc tiến triển từ giai đoạn phân huỷ ban đầu tới trạng thái sinh methane, cũng như mối liên hệ giữa các quá trình chuyển hoá carbon này với sự phân bố không đồng nhất của arsenic trong không gian. Do đó, để hiểu đầy đủ cơ chế hình thành arsenic trong nước ngầm tại Vạn Phúc, cần xem xét chi tiết hơn vai trò của vật chất hữu cơ và các quá trình chuyển hoá carbon, từ giai đoạn lên men ban đầu, tới quá trình sinh methane cho tới các quá trình oxy hoá methane và tái phân bố arsenic trong tầng chứa nước.

Nghiên cứu trước đây đã phát hiện thấy lớp than bùn dày trong trầm tích Holocene tại Hà Nội [66] và trong trầm tích tại Vạn Phúc cũng tìm thấy lớp than bùn này hiện diện trong trầm tích tầng thấm nước yếu phía trên tầng chứa nước Holocene và thành thạo cũng có sự xuất hiện của các mảnh hữu cơ trong trầm tích cát của tầng chứa nước tại đây [71, 79]. Có thể chính lớp than bùn này là một trong những nguồn cung cấp vật chất hữu cơ (OM) cho các tầng chứa nước tại Vạn Phúc. Trong các tầng chứa nước Holocene tại Vạn Phúc, sự phân huỷ và lên men OM đóng vai trò nền tảng trong việc hình thành điều kiện khử sâu, qua đó chi phối toàn bộ động lực hình thành, duy trì và tái phân bố arsenic trong nước ngầm.

Mặc dù OM tồn tại chủ yếu ở pha rắn trong trầm tích, tác động trực tiếp của nó lên hệ nước ngầm được thể hiện dưới dạng carbon hữu cơ hoà tan (DOC). OM giữ vai trò then chốt trong việc kiểm soát trạng thái địa hóa và động lực arsenic của tầng chứa nước tại Vạn Phúc, bởi OM vừa là nguồn carbon, vừa là nguồn năng lượng sinh học, đồng thời là tác nhân quyết định việc hình thành các quá trình khử sâu như khử Fe(III) và sinh methane. Không giống các hệ tầng chứa nước nghèo OM, nơi chuỗi phản ứng oxy hóa-khử bị giới hạn, các trầm tích Holocene tại Vạn Phúc chứa lượng OM đáng kể với độ hoạt tính và nguồn gốc đa dạng, cho phép thiết lập một mạng lưới chuyển hóa carbon phức tạp kéo dài theo không gian và thời gian.



Hình 3.17. Mô hình mô phỏng cho nguồn và chu trình vật chất hữu cơ liên quan đến cơ chế giải phóng As trong các tầng chứa nước tại Vạn Phúc

Các kết quả nghiên cứu cho thấy DOC trong nước ngầm tại Vạn Phúc được cung cấp và vận chuyển vào tầng chứa nước thông qua hai dòng chảy chính, mỗi dòng chảy mang đặc trưng thủy văn và vai trò chức năng khác nhau đối với sự hình thành và phân bố arsenic (Hình 3.17).

1. Con đường thứ nhất là DOC được vận chuyển theo phương ngang cùng với dòng chảy nước ngầm thông qua sự bổ cập từ nước sông Hồng thấm qua các trầm tích ven sông trẻ, giàu Fe và OM dễ phân hủy vào sâu bên trong các tầng chứa nước gần kề, đặc biệt là dọc theo hướng dòng chảy cường bức từ tầng Holocene về phía RTZ và tầng Pleistocene. Tại đây, quá trình lên men và khử Fe đóng vai trò chủ đạo, dẫn đến giải phóng As vào tầng chứa nước với nồng độ dao động trong khoảng 20 – 200 µg/L. DOC theo con đường này có nguồn gốc từ vật chất hữu cơ thực vật đến tảo tươi mới thể hiện thông qua giá trị $\delta^{13}\text{C}$ -DOC khoảng -27,5‰ đến -28‰. Theo con đường này, sự phân hủy hữu cơ diễn ra tương đối nhanh ở vùng ven sông và khi di chuyển vào sâu hơn trong tầng chứa nước thì thay vì trực tiếp kích hoạt quá trình khử Fe(III), DOC theo con đường này chủ yếu đóng vai trò duy trì nền năng lượng thấp nhưng kéo dài, hỗ trợ các quá trình như oxy hóa methane bởi vi sinh vật và các phản ứng oxy hóa-khử

thứ cấp. Do đó, con đường này gắn liền với sự biến đổi và tái phân bố As, đặc biệt trong các vùng mà methane bị oxy hóa và các pha Fe(III) thứ sinh được tái hình thành, tạo điều kiện cho As bị giữ lại hoặc tái hấp phụ.

Các nghiên cứu vi sinh từ trầm tích và nước ngầm tại Vạn Phúc đã ghi nhận sự hiện diện của các vi khuẩn oxy hóa methane trong cả tầng Holocene và vùng RTZ, cho thấy quá trình oxy hóa methane là một quá trình phổ biến và có khả năng đóng vai trò quan trọng trong việc điều khiển và tái phân bố As trong tầng chứa nước [82, 84].

2. Con đường thứ hai là DOC xâm nhập theo phương thẳng đứng từ tầng tầng thấm nước yếu (aquitard) giàu OM và từ các nguồn bề mặt như ao hồ. Dòng chảy này mang theo lượng DOC cao đáng kể từ 5 – 7 mg C/L. Khi xâm nhập vào tầng chứa nước Holocene, DOC này nhanh chóng bị vi sinh vật tiêu thụ thông qua các quá trình thủy phân và lên men, tạo ra acetate, H_2 và CO_2 , từ đó kích hoạt quá trình khử Fe(III) thông qua vi sinh vật như *Geobacter* hay *Bacillus* [84] dẫn đến giải phóng As và tạo methane. Kết quả là nồng độ methane trong khu vực này đạt tới 40-58 mg/L, kèm theo giá trị $\delta^{13}C$ -DOC rất âm (-87‰ đến -75‰) là bằng chứng điển hình cho con đường tạo methane sinh học từ H_2 và CO_2 . Có thể chính nguồn DOC theo con đường này cùng với dòng chảy chậm đã dẫn tới sự hình thành các “điểm nóng” địa hóa, nơi điều kiện khử sâu được thiết lập, methane được sinh ra tại chỗ và kéo theo nồng độ As trong nước ngầm đạt giá trị cao nhất toàn vùng lên tới hơn 500 $\mu g/L$. Ngoài ra, sự gia tăng đồng thời $\delta^{13}C$ -DIC tới +3‰ trong khu vực này càng khẳng định sự ưu tiên tiêu thụ ^{12}C (đồng vị nhẹ hơn) để tạo methane, và để lại lượng C vô cơ giàu ^{13}C trong nước ngầm.

Khi các dòng chảy này hội tụ và tiến về vùng RTZ để đi vào tầng chứa nước Pleistocene, chu trình carbon chuyển sang giai đoạn oxy hóa methane. Trong quá trình này vi sinh vật ưu tiên tiêu thụ methane nhẹ ($^{12}CH_4$) với bằng chứng là giá trị $\delta^{13}C$ - CH_4 tăng từ mức rất âm ở vùng trước đó lên +47‰. Sự oxy hóa methane tại RTZ không chỉ làm giảm nồng độ methane xuống dưới 0,5 mg/L mà còn thúc đẩy sự hình thành các khoáng vật Fe mới ví dụ như thông qua việc tạo CO_2 hòa tan từ quá trình oxy hóa methane dẫn đến sự tái kết tủa của các khoáng vật như siderite ($FeCO_3$) hoặc các oxide Fe hỗn hợp có khả năng hấp phụ và giữ chặt As trên bề mặt các khoáng vật mới hình thành này. Ngoài ra, các phân tích khoáng vật học chi tiết tại RTZ cho thấy sự hiện diện của siderite, magnetite và các oxyhydroxide Fe thứ sinh mang As,

cung cấp bằng chứng trực tiếp cho khả năng bắt giữ As tại RTZ [79]. Cũng nhờ cơ chế tự nhiên này mà nồng độ As trong nước ngầm giảm mạnh xuống dưới 10 $\mu\text{g/L}$ trước khi nước ngầm chuyển vào tầng Pleistocene, hoàn tất chu trình biến đổi địa hóa từ giải phóng As một cách mạnh mẽ sang cố định As dựa trên sự điều phối của dòng chảy và chu trình carbon.

Các kết quả phân tích địa hóa, đồng vị, vi sinh và khoáng vật học cho thấy ô nhiễm As trong nước ngầm tại Vạn Phúc không phải là hệ quả của một quá trình đơn lẻ mà là kết quả của sự tương tác phức tạp giữa các chu trình sinh-thủy-địa-hóa trong các tầng chứa nước. Trong đó, vật chất hữu cơ đóng vai trò động lực nền tảng, chi phối sự tiến hóa trạng thái oxy hoá-khử thông qua các quá trình phân huỷ, lên men, khử Fe(III) và sinh methane, dẫn tới sự giải phóng và tích tụ arsenic trong pha nước. Sự tồn tại đồng thời của hai con đường cung cấp và vận chuyển DOC tạo nên tính không đồng nhất về mặt phân bố không gian của các vùng sinh methane và các “điểm nóng” arsenic. Ngược lại, tại vùng RTZ, quá trình oxy hóa methane và sự hình thành các pha Fe thứ sinh đóng vai trò như một cơ chế bắt giữ tự nhiên, làm suy giảm nồng độ arsenic trước khi nước ngầm đi vào tầng Pleistocene. Cách tiếp cận dựa trên chu trình carbon-methane như này cho phép giải thích một cách nhất quán cơ chế hình thành, duy trì và tái phân bố arsenic trong các tầng chứa nước tại Vạn Phúc.

Những hiểu biết về cơ chế sinh-địa-hóa kiểm soát huy động arsenic tại Vạn Phúc cho thấy rủi ro ô nhiễm arsenic trong nước ngầm không mang tính tĩnh, mà có thể biến đổi mạnh theo không gian và thời gian dưới tác động của điều kiện thủy-địa-hóa và nguồn cung cấp vật chất hữu cơ khác nhau. Các vùng giàu vật chất hữu cơ, đặc biệt là những khu vực chịu ảnh hưởng của bổ cập từ ao hồ, tầng ít thâm giàu OM hoặc các trầm tích ven sông trẻ, có xu hướng phát triển điều kiện khử sâu và hình thành các “điểm nóng” arsenic với nồng độ vượt xa ngưỡng cho phép. Ngược lại, các vùng chuyển tiếp oxy hoá khử có thể đóng vai trò như những vùng đệm địa hoá, làm suy giảm nồng độ arsenic một cách tự nhiên. Tuy nhiên, do hệ thống tầng chứa nước tại Vạn Phúc luôn động và chịu ảnh hưởng bởi hoạt động khai thác nước ngầm tập trung tại trung tâm Hà Nội, có thể dẫn đến vị trí và hiệu quả của các vùng đệm này dần thay đổi theo thời gian, kéo theo nguy cơ lan truyền arsenic vào các khu vực trước đây được coi là an toàn.

Do đó, rủi ro ô nhiễm arsenic trong nước ngầm tại Vạn Phúc không thể được đánh giá đầy đủ chỉ dựa trên nồng độ arsenic tại một thời điểm hay một vị trí đơn lẻ, mà cần được xem xét trong mối liên hệ tổng hợp với các yếu tố địa hoá, thủy văn và

sinh học chi phối chất lượng nước ngầm.

3.4. Ứng dụng học máy trong đánh giá chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc

Trong bối cảnh chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc chịu sự chi phối đồng thời của các quá trình sinh-địa-hoá phức tạp và có tính không đồng nhất theo không gian và thời gian, việc đánh giá chất lượng nước ngầm chỉ dựa trên từng thông số riêng lẻ là chưa đủ để phản ánh đầy đủ mức độ rủi ro đối với sức khỏe con người và tính bền vững của nguồn nước. Do đó, cần có một cách tiếp cận tổng hợp, cho phép tích hợp đồng thời nhiều thông số hoá lý và điều kiện môi trường nhằm mô tả và phân vùng chất lượng nước ngầm một cách khách quan và định lượng.

Trong nghiên cứu này, cách tiếp cận tích hợp giữa các phương pháp học máy (ML) và chỉ số chất lượng nước ngầm (GWQI) được áp dụng nhằm khai thác hiệu quả tập dữ liệu quan trắc đa chiều, nhận diện các quy luật tiềm ẩn trong sự biến đổi chất lượng nước ngầm, đồng thời đánh giá và phân vùng mức độ phù hợp của nước ngầm cho mục đích sử dụng. Việc kết hợp giữa hiểu biết cơ chế sinh-địa-hoá và các công cụ phân tích dữ liệu hiện đại được kỳ vọng sẽ cung cấp một khung đánh giá toàn diện hơn về chất lượng và rủi ro ô nhiễm nước ngầm tại Vạn Phúc.

3.4.1. Tối ưu hóa mô hình

3.4.1.1. Xử lý dữ liệu mất cân bằng

Chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc được đánh giá dựa vào 11 thông số hóa lý nước ngầm (pH, TDS, độ cứng tổng, As, Fe, Mn, Na, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺) là biến đầu vào cho mô hình trong số 22 thông số khảo sát của 29 mẫu nước ngầm từ các giếng khoan quan trắc. Dựa vào dữ liệu phân tích thành phần hóa lý nước ngầm này, trạng thái ô nhiễm (PS) cho mỗi mẫu thu được từ đầu ra của mô hình cho thấy trong số 29 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc chỉ có một mẫu duy nhất được phân loại là PS = 0. Sự mất cân bằng nghiêm trọng giữa các lớp PS = 0 và PS = 1 của tập dữ liệu dẫn tới việc phân loại dựa trên học máy trở nên không thực tế. Việc mất cân bằng dữ liệu này đã trở thành thách thức lớn nhất trong việc phát triển mô hình trong nghiên cứu này. Các kỹ thuật tạo ra dữ liệu mới theo thuật toán như SMOTE cũng không khả thi vì thuật toán khó có thể tạo ra dữ liệu hợp lý khi chỉ học từ duy nhất một mẫu ở lớp thiểu số.

Để khắc phục vấn đề này, bảy mẫu nước ngầm với PS = 0 từ các địa điểm khác ở Hà Nội (cùng thời gian lấy mẫu với các mẫu Vạn Phúc) đã được thêm vào tập dữ liệu để xây dựng mô hình. Do đó, tập dữ liệu chất lượng nước ngầm đầy đủ được sử

dụng trong nghiên cứu này bao gồm 29 mẫu được lấy từ các giếng quan trắc ở Vạn Phúc và 7 mẫu nước giếng khoan từ các địa điểm khác ở Hà Nội, trong đó tất cả các mẫu bổ sung đều đáp ứng các tiêu chí về chất lượng nước dưới đất theo QCVN 09:2023.

Tập dữ liệu đầy đủ ($n = 36$) sau đó được chuẩn hóa bằng cách sử dụng phương pháp tỷ lệ min-max để giảm thiểu ảnh hưởng của các phạm vi đo lường khác nhau (ví dụ: nồng độ cao hàng trăm mg/L của TDS so với lượng vết $\mu\text{g/L}$ của As). Tập dữ liệu sau đó được chia thành các tập dữ liệu huấn luyện và kiểm tra với tỷ lệ 80:20, kết hợp với kiểm định chéo phân tầng 5 phần sử dụng điều kiện ràng buộc là mỗi tập huấn luyện và kiểm tra phải bao gồm ít nhất hai mẫu có $\text{PS} = 0$. Ngoài ra, mẫu $\text{PS} = 0$ duy nhất từ Vạn Phúc luôn được đưa vào tập kiểm tra để đánh giá khả năng phân loại của mô hình.

3.4.1.2. Lựa chọn thuật toán học máy

Các nghiên cứu về đánh giá chất lượng nước ngầm bằng cách tích hợp ML và GWQI cho thấy có nhiều thuật toán đã được áp dụng và không có bất cứ một thuật toán nào là được kết luận là thuật toán hiệu quả nhất [87]. Mỗi thuật toán đều có ưu nhược điểm riêng và đặc biệt có thể mỗi thuật toán sẽ phù hợp với một vài điều kiện nhất định về dữ liệu đầu vào cũng như điều kiện áp dụng tại địa phương. Do đó, ba thuật toán học máy được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay là Decision Tree (DT), Random Forest (RF) và XGBoost đã được so sánh để xác định thuật toán phù hợp với việc phân loại chất lượng nước ngầm tại khu vực nghiên cứu.

Bảng 3.3. Siêu tham số được sử dụng để sàng lọc ban đầu các thuật toán ML

Thuật toán	Siêu tham số	Giá trị
Decision tree	cp	c(0,001, 0,1, 10)
Random forest	mtry	c(1, 10, 10)
	ntree	500
XGBoost	nrounds	c(100, 200)
	max_depth	c(3, 5)
	learning rate	c(0,01, 0,05)
	colsample_bytree	c(0,5; 0,8)

Để sàng lọc ban đầu, mỗi thuật toán được thực hiện với một bước tối ưu hóa

siêu tham số đơn giản (Bảng 3.3). Các thông số được sử dụng để đánh giá hiệu quả của mô hình bao gồm diện tích dưới đường cong (AUC), logloss, độ chính xác, độ nhạy và độ đặc hiệu.

Bảng 3.4. Kết quả đánh giá mô hình thu được với các thuật toán ML khác nhau

Mô hình	Tập dữ liệu	AUC	Logloss	Độ chính xác	Độ nhạy	Độ đặc hiệu
Decision Tree	Huấn luyện	0,500	0,693	0,214	0	1
	Kiểm tra	0,500	0,693	0,250	0	1
Random Forest	Huấn luyện	0,992	0,207	0,929	0,901	1
	Kiểm tra	1	0,299	0,875	0,833	1
XGBoost	Huấn luyện	1	0,359	0,964	0,955	1
	Kiểm tra	1	0,351	1	1	1

Kết quả tính toán cho thấy, mô hình DT tỏ ra là không phù hợp với mục tiêu phân loại chất lượng nước ngầm của luận án với giá trị AUC thấp 0,5 và logloss cao 0,693. Thuật toán RF cho kết quả tốt hơn với logloss dự báo đạt được là 0,299 so với XGBoost đạt 0,351 (Bảng 3.4). Từ các giá trị AUC và logloss thu được này, cùng với mục đích cụ thể là xác định chính xác các lớp thiếu số (mẫu không ô nhiễm với PS = 0) thì có vẻ như thuật toán XGBoost cho thấy ưu thế về độ chính xác, độ nhạy và độ đặc hiệu trên tập kiểm tra (Bảng 3.4). Với sự mất cân bằng nghiêm trọng giữa hai lớp trong tập dữ liệu, việc tránh dương tính giả được ưu tiên hơn, và do vậy, kết hợp với khả năng đáp ứng tốt mục tiêu, XGBoost đã được lựa chọn là thuật toán phù hợp để tính toán giá trị GWQI ở khu vực Vạn Phúc để phân loại chất lượng nước ngầm tại đây.

3.4.1.3. Tối ưu siêu tham số

Sau khi lựa chọn được thuật toán phù hợp, việc điều chỉnh siêu tham số cho mô hình XGBoost được tối ưu hóa nhờ kỹ thuật lưới tìm kiếm (grid search) với 24.200 điểm kết hợp của tốc độ học (learning rate, 0,01 - 0,10), độ sâu tối đa (max_depth, 1 - 10), mẫu phụ (subsample, 0,50 - 0,95), cây phụ xác định mẫu (colsample_bytree, 0,50 - 0,95), tỷ lệ trọng số dương (scale_pos_weight, 0,25 và 1), trọng số con tối thiểu (min_child_weight, 1) và gamma (0). Số vòng tăng cường (nrounds) được cố định ở 1000 vòng, với việc kiểm tra dừng sớm (early_stopping_rounds), được thực hiện sau 50 vòng (Bảng 3.5). Hiệu suất mô hình trong nghiên cứu này được đánh giá dựa trên các thông số logloss và AUC, đây là các thông số đánh giá phù hợp hơn cho phân loại

nhị phân so với sai số toàn phương trung bình (RMSE) như trong nghiên cứu trước đó của Uddin và cộng sự (2022) [89, 125].

Bảng 3.5. Lưới siêu tham số được sử dụng để tối ưu hóa thuật toán phân loại XGBoost

Siêu tham số	Giá trị lưới tìm kiếm									
learning rate	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
max_depth	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
subsample	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95
colsample_bytree	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95
scale_pos_weight	0,25	1								
min_child_weight	1									
gamma	0									

Sau khi tối ưu hóa siêu tham số, mô hình được huấn luyện lại trên tập dữ liệu ban đầu với 29 mẫu nước ngầm từ Vạn Phúc, và độ quan trọng đặc trưng cho 11 thông số hóa lí đầu vào được trích xuất. Các thông số này được xếp hạng theo mức độ quan trọng, và các trọng số của chúng được tính toán bằng cách sử dụng phương pháp Rank Order Centroid (ROC), như được mô tả bởi Uddin và cộng sự (2022) [89].

Bảng 3.6. Hiệu suất kiểm định chéo 5 lần của thuật toán XGBoost

Lần	AUC huấn luyện	AUC kiểm tra	logloss huấn luyện	Logloss kiểm tra	Số vòng tối ưu
1	1	0,875	0,235	0,477	185
2	1	1	0,196	0,283	243
3	1	1	0,204	0,178	495
4	1	1	0,204	0,226	256
5	1	1	0,216	0,165	346

Kết quả tối ưu các siêu tham số bao gồm nrounds = 376, tốc độ học = 0,05, độ sâu tối đa = 5, mẫu phụ = 0,5, cây xác định mẫu = 0,5, tỷ lệ trọng số dương = 1, gamma = 0 và trọng lượng con tối thiểu = 1. Các giá trị logloss và AUC theo các phần trong kiểm tra chéo được trình bày chi tiết trong Bảng 3.6. Trung bình, AUC đạt giá trị 1,0 (100%) cho cả tập huấn luyện và tập kiểm tra, với các giá trị logloss lần lượt

là 0,204 và 0,257 tương ứng. Những kết quả này đã chứng minh độ chính xác tốt của mô hình XGBoost trong việc dự đoán trạng thái ô nhiễm của nước ngầm từ 11 thông số hóa lý đầu vào.

3.4.1.4. Kết quả xếp hạng độ quan trọng đặc trưng

Kết quả trích xuất độ quan trọng đặc trưng, xếp loại thứ hạng và trọng số của các thông số hóa lý đầu vào sai khi tối ưu hóa các siêu tham số cho thấy, trong số 11 thông số đầu vào thì có 8 thông số bao gồm As, Mn, Fe, NH_4^+ , F^- và độ cứng tổng thể hiện độ quan trọng khác 0, và 3 thông số còn lại là pH, SO_4^{2-} và TDS có đóng góp không đáng kể (Bảng 3.7). Trong số 8 thông số có độ quan trọng khác 0 thì As được dự đoán là thông số có ảnh hưởng lớn nhất trong mô hình. Từ khía cạnh địa hóa, xếp hạng độ quan trọng đặc trưng thu được từ XGBoost tỏ ra phù hợp với những hiểu biết hiện tại về sự giải phóng As trong khu vực nghiên cứu. Vai trò chủ chốt của As với độ quan trọng xếp hạng hàng đầu có vẻ phù hợp với tần suất vượt QCVN 09:2023 và độc tính cao của nó. As được giải phóng từ trầm tích vào nước ngầm thông qua quá trình khử hòa tan của các khoáng vật oxyhydroxide Fe trong các tầng chứa nước, được hỗ trợ bởi vi khuẩn khử, khi các vật chất hữu cơ tự nhiên (NOM) có mặt đầy đủ [66, 68, 80].

Bảng 3.7. Kết quả xếp hạng theo độ quan trọng và trọng số của các thông số tính toán GWQI

Thông số	Độ quan trọng	Xếp hạng	Trọng số
As	0,3994	1	0,3397
HN	0,1649	2	0,2147
Mn^{2+}	0,1153	3	0,1522
Na^+	0,1052	4	0,1106
Cl^-	0,0840	5	0,0793
NH_4^+	0,0571	6	0,0543
Fe	0,0452	7	0,0335
F^-	0,0290	8	0,0156
pH	0	-	0
SO_4^{2-}	0	-	0
TDS	0	-	0

Thông số được xếp hạng thứ hai về độ quan trọng là độ cứng, đại diện cho các

cân bằng carbonate Ca-Mg và sự trộn lẫn giữa nước bề cập từ sông và nước ngầm tầng Pleistocene sâu hơn, cả hai quá trình này kiểm soát các con đường vận chuyển của các chất ô nhiễm vào các tầng chứa nước tại Vạn Phúc [126]. Mức độ quan trọng cao của Mn^{2+} phản ánh sự tiến triển của các phản ứng oxy hóa-khử hướng tới điều kiện khử cao hơn có thể dẫn đến sự giải phóng As trong tầng Pleistocene dưới áp lực của dòng chảy ngược tại Vạn Phúc [80]. Mức độ quan trọng cao của Mn cũng phù hợp với tình trạng ô nhiễm Mn tại tầng Pleistocene [80] và việc được coi là chất độc thần kinh đặc biệt là đối với trẻ sơ sinh [112-114]. Na^+ và Cl^- có thể đại diện cho sự trộn lẫn giữa nước bề cập từ sông và nước ngầm vốn bị khoáng hóa cao hơn, một phần nhiễm mặn hoặc bị ảnh hưởng bởi hoạt động con người [127, 128]. Mặc dù NH_4^+ cũng là một trong những chất ô nhiễm phổ biến trong tầng chứa nước tại Vạn Phúc, nhưng mức độ quan trọng vừa phải của nó có vẻ phù hợp với gợi ý rằng thông số này là chỉ thị của môi trường khử nước ngầm và là sản phẩm từ quá trình phân hủy vật chất hữu cơ thay vì tham gia trực tiếp vào các quá trình sinh-địa-hóa liên quan tới giải phóng As từ trầm tích ra nước ngầm. Những đóng góp nhỏ của Fe và F^- hỗ trợ thêm vai trò trong sự hình thành As trong tầng chứa nước tại Vạn Phúc thông qua quá trình khử hòa tan khoáng vật oxyhydroxide Fe và các tương tác nước-trầm tích trong việc định hình chất lượng nước ngầm ở Vạn Phúc. Những đóng góp không đáng kể của pH, SO_4^{2-} và TDS trong mô hình phản ánh sự ổn định của chúng theo không gian trong tầng chứa nước và luôn nằm trong giới hạn cho phép so với tiêu chuẩn chất lượng nước ngầm ở Việt Nam.

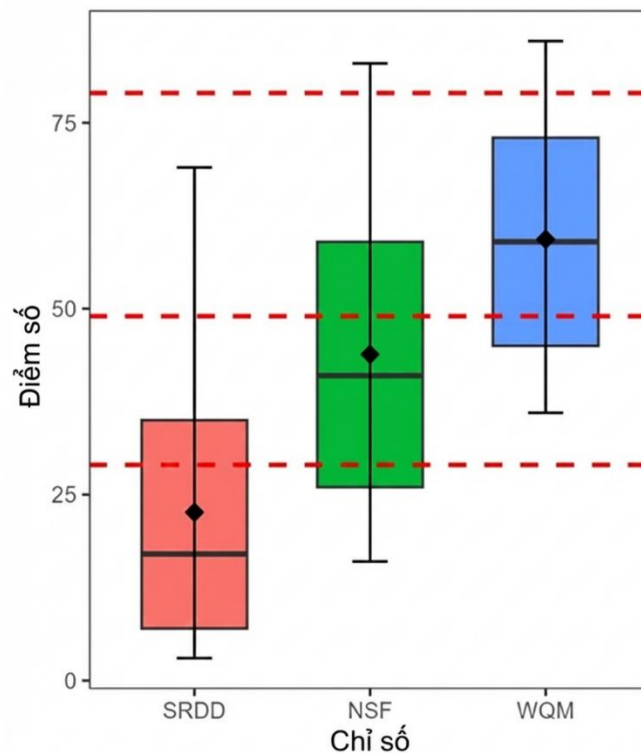
3.4.1.5. Tính toán chỉ số phụ và điểm số GWQI tổng hợp

Các giá trị chỉ số phụ (s_i) được tính cho tám thông số hóa lý có độ quan trọng khác 0 trong mô hình, giá trị s_i sẽ chạy từ 0 tới 100, trong đó $s_i = 0$ đại diện cho chất lượng kém nhất và $s_i = 100$ đại diện cho chất lượng cao nhất. Kết quả tính toán cho thấy bốn thông số là As, Fe, Mn và NH_4^+ cho các dãy giá trị trong khoảng 0-100 với giá trị trung bình cao nhất là 39,7 cho As và thấp nhất là 11,2 cho NH_4^+ . Đối với F^- và HN, s_i nằm trong khoảng từ 0-93,0 và 0-77,4; trong khi hai thông số còn lại cho các giá trị s_i nằm trong khoảng từ 74,4 đến 98,7.

Phương pháp đánh giá chất lượng nước ngầm thông qua WQI đã được phát triển lần đầu vào những năm 1960 và được sử dụng rộng rãi tới tận bây giờ và ngày càng phát triển và mở rộng với nhiều phiên bản khác nhau tương ứng với từng quốc gia và các tiêu chí địa phương [87]. Do đó, để chọn được hàm tính toán giá trị GWQI phù hợp với điều kiện tại khu vực nghiên cứu, các giá trị trọng số, và chỉ số phụ của

các thông số thu được ở trên được dùng để tính toán điểm số GWQI tổng hợp bằng cách sử dụng các bốn hàm công thức tính toán, gồm hàm chỉ số của Quỹ Vệ sinh Quốc gia (NSF), hàm chỉ số trung bình bình phương trọng số (WQM), hàm chỉ số của Bộ Nghiên cứu Phát triển Scotland (SRDD) và hàm chỉ số Wet Java (WJ) trong công thức từ 6 – 9 như đã đề cập trong mục 2.4.3 bên trên [89].

Kết quả tính toán cho thấy hàm WJ có vẻ không phù hợp với đối tượng nước ngầm tại Vạn Phúc khi điểm số GWQI tính theo hàm này đều bằng 0 đối với tất cả các mẫu (tức là tất cả các mẫu đều có chất lượng rất kém), ngoại trừ mẫu duy nhất có PS = 0. Đối với ba hàm còn lại, điểm GWQI nằm trong khoảng 16-83 với hàm NSF, 36-86 với hàm WQM và 3-69 với hàm SRDD (Hình 3.18).



Hình 3.18. Biểu đồ box plot biểu diễn giá trị GWQI được tính toán theo ba hàm tổng hợp NSF, SRDD và WJ cho các mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc. Đường nét đứt màu đỏ biểu thị cho các khoảng phân chia điểm số GWQI theo từng nhóm chất lượng nước.

Việc xác định hàm phù hợp để tính điểm GWQI trong bộ ba hàm NSF, WQM và SRDD được thực hiện bằng cách xác định tần suất đánh giá quá thấp (underestimated) và đánh giá quá cao (overestimated) về nhóm chất lượng nước dựa trên số lượng thông số không đáp ứng QCVN và điểm GWQI. Theo đó, nước ngầm được phân loại thành 4 nhóm chất lượng: Tốt (tất cả 11 thông số lí hoá đều đáp ứng

QCVN; điểm GWQI trong khoảng 80-100), Trung bình (có 1-2 thông số vượt quá giới hạn cho phép trong QCVN 09:2023; GWQI trong khoảng 50-79), Kém (với 3 thông số vượt quá tiêu chuẩn QCVN 09:2023; khoảng GWQI là 30-49) và Rất kém (với trên 4 thông số vượt quá hướng dẫn của QCVN 09:2023; GWQI nằm trong khoảng 0-29).

Kết quả đánh giá cho thấy điểm GWQI tính theo hàm WQM đã đánh giá quá không đúng 15 mẫu thể hiện ở sự khác biệt về nhóm chất lượng khi so sánh điểm GWQI với số lượng thông số vi phạm, trong đó có tới 14 trên tổng số 15 mẫu bị đánh giá quá cao khi chất lượng nước của các mẫu này tính theo điểm GWQI tốt hơn khi xác định theo số lượng thông số vi phạm. Ngược lại, điểm GWQI theo SRDD cũng đánh giá không chính xác chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc với 18 trên tổng số 19 mẫu bị đánh giá quá thấp thể hiện ở sự khác biệt về nhóm chất lượng rơi vào trường hợp chất lượng nước theo điểm GWQI thấp hơn theo số lượng thông số vi phạm. Ngược lại, hàm NSF cho thấy số mẫu phân loại sai ít hơn chỉ với 5 mẫu trong đó có 2 mẫu bị đánh giá quá cao và 3 mẫu bị đánh giá quá thấp và do đó là hàm NSF được lựa chọn để tính điểm GWQI cho khu vực nghiên cứu.

3.4.2. Kết quả phân loại chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc

Kết quả tính toán bước đầu dựa vào điểm số GWQI tính toán được theo hàm NSF và thang phân loại chất lượng nước ngầm thành 4 nhóm [89]: Tốt (GWQI 80-100), Trung bình (GWQI 50-79), Kém (GWQI 30-49) và Rất kém (GWQI 0-29) có thể thấy trong 29 mẫu ở Vạn Phúc, chỉ có một mẫu được phân loại là Tốt (GWQI = 83), 12 mẫu (41,4%) được phân loại là Trung bình, và 55,2% còn lại được phân loại là Kém (20,7%) và Rất kém (34,5%). Những kết quả này cho thấy chất lượng nước ngầm tổng thể tại Vạn Phúc đang bị ô nhiễm nước ngầm đáng kể, đồng thời nhấn mạnh sự cần thiết của các chiến lược giám sát và quản lý nhằm nâng cao để bảo vệ sức khỏe cộng đồng. Mặc dù không áp dụng cách tiếp cận học máy, nghiên cứu của Tham và cộng sự (2022) cũng đã đánh giá chất lượng nước ngầm tại năm xã, phường ở Hà Nam (nay là Ninh Bình) đối với pH, độ cứng tổng, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Cu, As và Fe. Kết quả đánh giá cho thấy có 50% giếng trong mùa mưa và 65% giếng trong mùa khô là có chất lượng xấu [107].

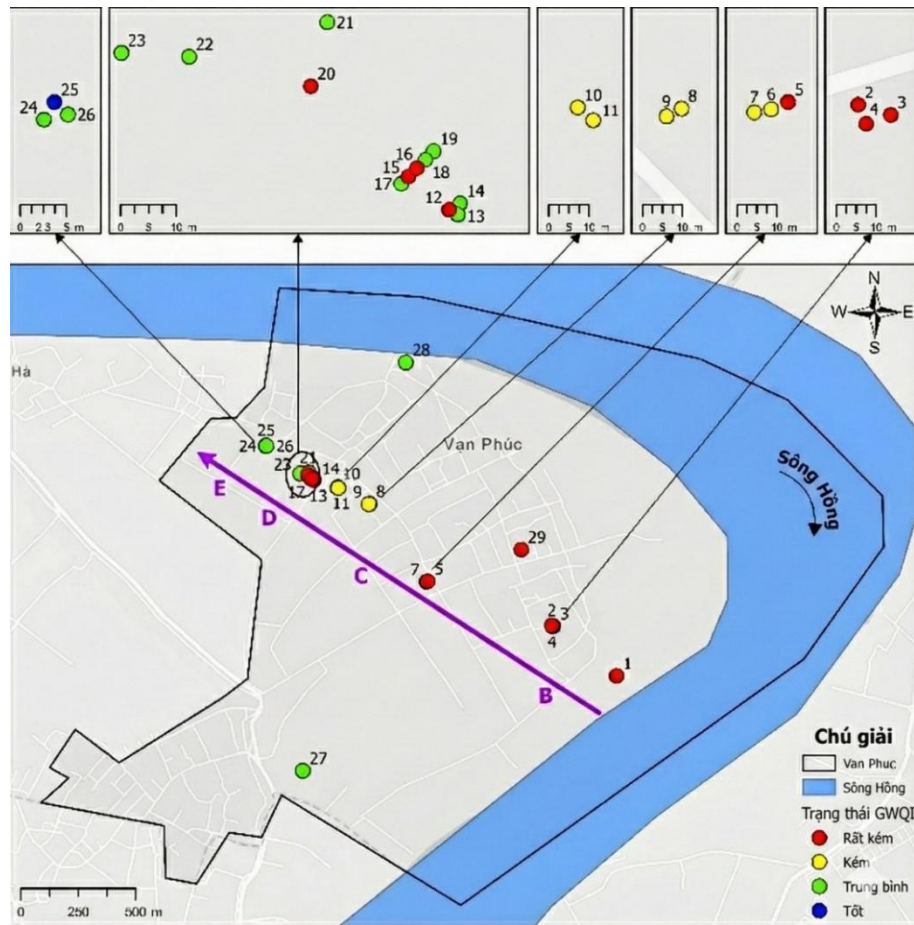
Trong khu vực nghiên cứu, hầu hết các giếng khảo sát được khoan một cách có chủ đích dọc theo hướng dòng chảy nước ngầm [66, 69, 71, 80]. Dựa trên phân vùng địa hóa được đề xuất bởi Stopelli và cộng sự (2020) [80] như đã trình bày bên trên, các giếng này cũng có thể được chia thành bốn vùng: Vùng B (các giếng từ 1

đến 4 và giếng 29) đại diện cho tầng chứa nước Holocene gần sông; Vùng C (các giếng từ 5 đến 11) trong tầng chứa nước Holocene; Vùng D (giếng 12 đến 20) tương ứng với vùng RTZ; và Vùng E (giếng 21 đến 26) trong tầng chứa nước Pleistocene (Hình 3.19 và Hình 3.20). Các điểm số GWQI cũng đã cho thấy tính biến thiên không gian rõ ràng phù hợp với các sự phân vùng địa hóa này, điều này một lần nữa nhấn mạnh các điều kiện thủy-địa-hóa phức tạp của hệ thống tầng chứa nước Holocene và Pleistocene tại khu vực nghiên cứu.

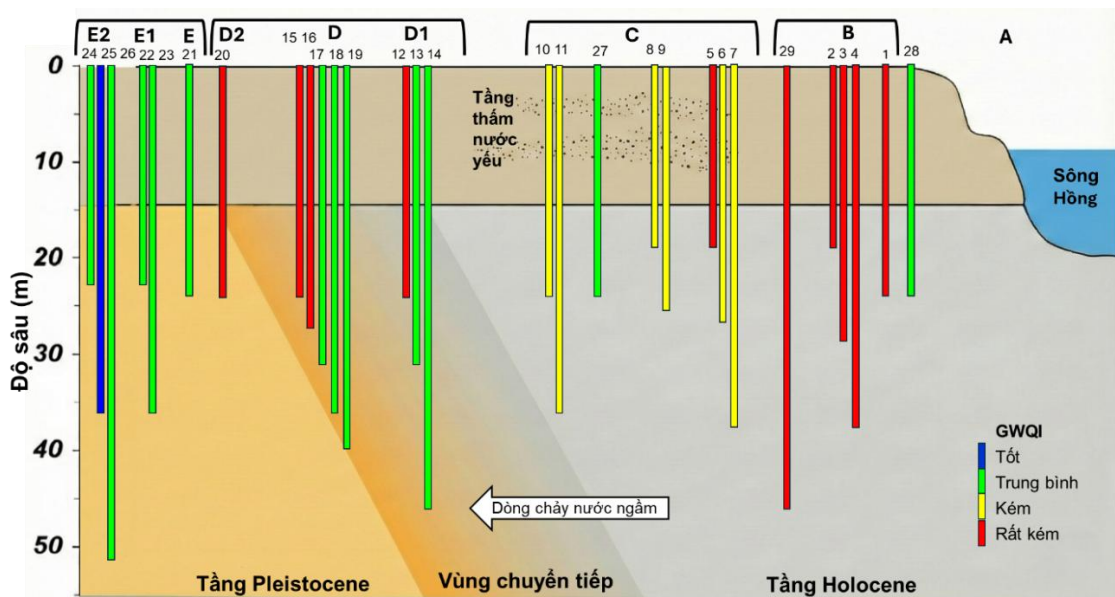
Vùng B cho thấy chất lượng nước ngầm luôn ở mức rất kém do sự khử hòa tan của các khoáng chất Fe đồng thời giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm [80]. Hơn nữa, nước bổ cập từ nước mặt và nước sông Hồng mang theo các vật chất hữu cơ giúp tăng cường điều kiện khử của tầng chứa nước và thúc đẩy thêm sự giải phóng As. Do đó, nước ngầm ở vùng B có chất lượng rất kém và hoạt động như một hành lang ô nhiễm, tạo điều kiện cho sự di chuyển của As từ trầm tích bờ sông vào các phần sâu hơn của tầng chứa nước Holocene.

Vùng C là khu vực bị ảnh hưởng nặng nhất với sự khử mạnh của Fe(III) và các quá trình tạo methane [80], dẫn tới nồng độ tối đa của arsenic, Fe và NH_4^+ trong vùng này. Mặc dù vậy, nồng độ manganese tại vùng này được duy trì ở mức thấp (0-0,27 mg/L) ở hầu hết các giếng, cho thấy khả năng diễn ra quá trình tái kết tủa thứ cấp làm giảm nồng độ Mn, điều này kết hợp đồng thời với thứ hạng quan trọng tương đối cao của Mn đã giúp đưa chất lượng nước ngầm tại đây thành kém ở hầu hết các giếng thay vì rất kém như ở vùng B.

Tại vùng RTZ (các giếng D) cho thấy chất lượng nước ngầm được cải thiện đáng kể theo độ sâu. Các giếng nông (<30 m) thể hiện các giá trị điểm GWQI thuộc nhóm rất kém, trong khi các giếng sâu hơn (>30 m) có chất lượng thuộc nhóm trung bình. Dọc theo hướng dòng chảy, nước ngầm giàu Fe và As từ vùng C di chuyển tới RTZ kết hợp với điều kiện địa hóa đặc trưng tại vùng này là sự có mặt của các khoáng thứ cấp như siderite và các khoáng vật Fe hỗn hợp khác [79] đã đồng thời bắt giữ As trên bề mặt các khoáng vật và này làm giảm nồng độ Fe và As trong nước ngầm, trong khi các khoáng vật manganese lại tiếp tục bị khử làm tăng nồng độ Mn^{2+} hòa tan. Sự sụt giảm rõ rệt của As và Fe ở các giếng RTZ có độ sâu trên 30 m giúp cải thiện đáng kể điểm GWQI. Điều này nhấn mạnh vai trò kép của RTZ như một ranh giới thủy địa hóa học và một "bộ lọc" tự nhiên làm chậm sự vận chuyển xa hơn của các chất ô nhiễm và giúp cải thiện chất lượng nước ngầm.



Hình 3.19. Phân bố theo không gian chất lượng nước ngầm dọc theo mặt cắt nghiên cứu tại Vạn Phúc dựa trên điểm số GWQI tính bằng hàm NSF



Hình 3.20. Sơ đồ phân loại chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc theo độ sâu dựa trên điểm số GWQI tính bằng hàm NSF

Chất lượng nước ngầm ở Vùng E (tầng chứa nước Pleistocene) nhìn chung tốt hơn so với tầng chứa nước Holocene. Hầu hết các giếng cho thấy các giá trị GWQI ở mức trung bình; giếng duy nhất đạt trạng thái Tốt (ở độ sâu 38 m) cũng nằm ở vùng này. Sự có mặt của các khoáng vật oxyhydroxide Fe(III) bên trong vùng này hoạt động như một vùng bắt giữ As hiệu quả, giúp duy trì nồng độ As thấp và chất lượng nước ngầm ổn định [80]. Tuy nhiên, nồng độ Mn^{2+} hòa tan và NH_4^+ tương đối cao tại vùng này cho thấy các quá trình oxy hóa-khử vẫn đang diễn ra tương đối mạnh và điều này có thể ảnh hưởng đến động lực hình thành As trong dài hạn, đặc biệt là dưới tác động khai thác nước ngầm quá mức như hiện nay.

Nhìn chung, phân bố không gian của GWQI ở Vạn Phúc phản ánh các quá trình kết hợp giữa sự giải phóng và làm yếu As trong hệ thống tầng chứa nước Holocene và Pleistocene tại khu vực nghiên cứu. Vùng B và C hoạt động như các khu vực nguồn As với GWQI ở mức Kém đến Rất kém, trong khi Vùng D hoạt động như một vùng chuyển tiếp nơi sự giảm thiểu nồng độ chất ô nhiễm do quá trình đồng kết tủa giúp cải thiện chất lượng nước, và Vùng E đại diện cho một tầng chứa nước tương đối ổn định với GWQI nhìn chung tốt hơn.

Mặc dù một cách tiếp cận mới và tương đối đáng tin cậy để đánh giá chất lượng nước ngầm tại khu vực Vạn Phúc đã được nghiên cứu và bước đầu áp dụng thành công, một số hạn chế đáng được chú ý vẫn tồn tại và có thể được giải quyết trong tương lai để mở rộng khả năng áp dụng cho các khu vực khác ở Việt Nam cũng như trên toàn cầu.

Hạn chế đầu tiên là mô hình phân loại chất lượng nước ngầm dựa trên thuật toán XGBoost được xây dựng trên một tập dữ liệu tương đối nhỏ và mất cân bằng nghiêm trọng. Mặc dù việc bổ sung các mẫu từ các địa điểm tương tự về địa hóa ở các khu vực khác tại Hà Nội để tăng lớp thiểu số ($PS = 0$) vào tập dữ liệu đã phần nào khắc phục được hạn chế này. Tuy nhiên, cách tiếp cận này không thực sự thuận tiện và có thể khó khăn khi áp dụng cho các tập dữ liệu từ các khu vực khác. Cần nhấn mạnh rằng các tiêu chuẩn kỹ thuật quốc gia của Việt Nam cho nước ngầm là rất chặt chẽ, và việc thu thập được các mẫu không bị ô nhiễm (tức là các mẫu đáp ứng được tất cả các tiêu chí quy định) là đặc biệt khó khăn trong các hệ thống tầng chứa nước

bị ô nhiễm nặng và lan rộng như Hà Nội hiện nay. Trong hơn 100 mẫu được lấy từ các địa điểm khác ở Hà Nội trong cùng một chiến dịch lấy mẫu với khu vực Vạn Phúc, chỉ 7 mẫu có thể được phân loại với trạng thái không ô nhiễm ($PS = 0$) để kết hợp vào tập dữ liệu gốc. Mặc dù các mẫu không ô nhiễm như vậy có thể sẵn có hơn ở các khu vực xa Hà Nội ít bị ảnh hưởng, việc kết hợp các mẫu từ các địa điểm xa cách về địa lý có thể dẫn tới sai số không mong muốn.

Cũng nhờ khó khăn này mà một ý tưởng về cách tiếp cận khác đã được nảy ra nhằm khắc phục hạn chế này là sử dụng các thuật toán tăng cường dữ liệu để tạo ra các mẫu thuộc lớp thiếu số một cách nhân tạo; tuy nhiên, chiến lược này cũng yêu cầu các tập dữ liệu gốc đủ lớn để đảm bảo tạo ra các dữ liệu tổng hợp phù hợp với thực tế. Ngoài ra, một cách tiếp cận khác hứa hẹn hơn là việc chuyển việc phân loại dạng nhị phân ($PS = 0$ và $PS = 1$) sang phân loại đa lớp, ví dụ trong đó $PS = 0$ đại diện cho các mẫu đáp ứng được QCVN, $PS = 1$ đại diện cho các mẫu có một hoặc hai thông số vượt quá QCVN, $PS = 2$ đại diện cho các mẫu có ba thông số vượt quá, và $PS = 3$ đại diện cho các mẫu có 4 thông số vượt quá hoặc nhiều hơn. Phân loại đa lớp sẽ giảm mức độ nghiêm trọng của sự mất cân bằng dữ liệu và sẽ loại bỏ những yếu điểm từ việc bỏ sung các mẫu thuộc lớp $PS = 0$ vốn khó thu thập trong thực tế.

Hạn chế thứ hai là đánh giá về chất lượng nước tổng hợp trong nghiên cứu này chỉ dựa trên một chiến dịch lấy mẫu duy nhất được tiến hành vào tháng 4 năm 2019 và chưa bao hàm tính biến thiên theo mùa hoặc theo năm của chất lượng nước ngầm. Các biến động theo thời gian có thể thay đổi các điều kiện oxy hóa-khử và nồng độ chất ô nhiễm, từ đó ảnh hưởng đến mức độ quan trọng của các thông số lí hoá. Các nghiên cứu trong tương lai do đó có thể kết hợp dữ liệu giám sát nước ngầm theo thời gian để định lượng tính biến thiên theo mùa của GWQI và để đánh giá tốt hơn tính ổn định của các tiếp cận dựa trên mô hình học máy trên các điều kiện địa hóa học khác nhau.

Tóm lại, những kết quả ban đầu của việc tích hợp học máy và chỉ số GWQI trong đánh giá chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc đã cho thấy những ưu điểm trong việc đánh giá khách quan hơn so với cách đánh giá truyền thống. Sự phù hợp giữa chất lượng nước ngầm và điều kiện địa-hóa dựa trên các phân vùng tại khu vực

nghiên cứu nhấn mạnh sự cần thiết của việc tích hợp mục tiêu đánh giá chất lượng nước ngầm với kiến trúc địa tầng và các quá trình thủy-địa-hóa nhằm đánh giá chất lượng nước ngầm một cách chính xác hơn.

3.5. Đánh giá rủi ro sức khỏe do sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt

Dựa trên các phân tích về biến động theo mùa và theo thời gian và các nghiên cứu đã công bố tại khu vực nghiên cứu trước kia cho thấy nước ngầm tại Vạn Phúc bị đa ô nhiễm bởi nồng độ cao của As, Fe, Mn và NH_4^+ trong thời gian dài. Việc sử dụng nước ngầm bị đa ô nhiễm này làm nước sinh hoạt có thể gây ra những tác động xấu đến sức khỏe người dân. Do đó, để trong nghiên cứu này, rủi ro sức khỏe dựa trên kịch bản xấu nhất là phơi nhiễm As, Fe và Mn do sử dụng trực tiếp nước ngầm làm nước sinh hoạt cho hai nhóm đối tượng là người lớn và trẻ em qua hai con đường tiếp xúc chính là ăn uống và tiếp xúc qua da theo mùa đã được tính toán nhằm đưa ra kiến nghị cho các vấn đề xử lý nước ngầm trước khi đưa vào sử dụng.

Tại thời điểm nghiên cứu, khu vực Vạn Phúc đã được tiếp cận với hệ thống nước cấp tập trung của thành phố Hà Nội, do đó phần lớn các hộ dân hiện nay không còn sử dụng nước giếng khoan làm nguồn nước uống trực tiếp. Tuy nhiên, nước ngầm khai thác từ các giếng qui mô nhỏ ở hộ gia đình vẫn được sử dụng trực tiếp cho một số mục đích khác như tưới tiêu, chăn nuôi hoặc làm nguồn nước dự phòng trong trường hợp gián đoạn nguồn nước cấp.

3.5.1. Rủi ro phi ung thư do As, Fe và Mn

Rủi ro phi ung thư được đánh giá qua chỉ số nguy hại HI, là tổng của thương số nguy hại HQ từ các con đường tiếp xúc. Theo khuyến cáo của USEPA, nếu giá trị $\text{HI} > 1$ chứng tỏ tiềm năng gây ra các tác động bất lợi cho sức khỏe là đáng kể.

Kết quả tính toán chỉ số nguy hại HI cho thấy giá trị HI trung bình của As mặc dù thay đổi nhẹ theo mùa nhưng vẫn luôn ở mức cao so với ngưỡng an toàn (Bảng 3.8). Cụ thể, đối với người lớn, giá trị HI trung bình tăng dần từ 20,22 (trước mùa mưa) lên 21,55 (mùa mưa) và đạt cao nhất là 22,19 vào sau mùa mưa. Đối với trẻ em, mặc dù giá trị HI trung bình thấp hơn so với người lớn (dao động từ 14,54 đến 15,96 qua các mùa) và cũng đạt cao nhất vào sau mùa mưa. Xu hướng này tương đồng với sự biến động nồng độ arsenic trung bình quan sát được trong phần 3.1.

Bảng 3.8. Giá trị đánh giá chỉ số rủi ro phi ung thư do phơi nhiễm As, Fe và Mn theo mùa đối với người lớn và trẻ em tại Vạn Phúc

Vùng	Mã giếng	Độ sâu (m)	Trước mùa mưa						Mùa mưa						Sau mùa mưa					
			Người lớn			Trẻ em			Người lớn			Trẻ em			Người lớn			Trẻ em		
			As	Fe	Mn	As	Fe	Mn	As	Fe	Mn	As	Fe	Mn	As	Fe	Mn	As	Fe	Mn
B	1	-25	21,32	0,93	0,29	15,34	0,74	0,47	22,14	0,89	0,30	15,92	0,71	0,49	23,83	0,89	0,24	17,14	0,71	0,4
C	10	-25	67,92	0,71	0,07	48,85	0,56	0,11	82,85	0,83	0,05	59,59	0,66	0,08	87,81	1,03	0,04	63,17	0,82	0,06
	11	-37	58,44	0,80	0,05	42,04	0,64	0,09	51,73	0,78	0,06	37,21	0,62	0,11	58,78	0,87	0,06	42,28	0,69	0,11
D1	12	-25	62,98	0,83	0,13	45,30	0,66	0,22	60,84	0,76	0,17	43,76	0,61	0,29	67,36	0,86	0,17	48,45	0,68	0,27
	13	-32	0,99	<0,01	0,54	0,71	<0,01	0,89	0,35	<0,01	0,58	0,25	<0,01	0,96	0,09	<0,01	0,56	0,07	<0,01	0,92
	14	-47	1,98	0,98	0,34	1,43	0,78	0,55	2,45	1,12	0,36	1,76	0,89	0,59	0,97	1,15	0,36	0,70	0,91	0,59
D	15	-25	39,67	0,72	0,38	28,53	0,57	0,62	43,25	0,75	0,39	31,11	0,60	0,64	41,13	0,61	0,38	29,59	0,48	0,62
	16	-29	9,30	0,66	0,96	6,69	0,52	1,58	11,06	0,72	0,97	7,96	0,57	1,60	9,13	0,69	0,90	6,57	0,55	1,47
	17	-43	0,44	0,02	0,93	0,32	0,02	1,53	0,79	0,02	0,92	0,57	0,01	1,52	0,10	0,003	0,92	0,07	<0,01	1,51
D2	20	-25	15,88	0,72	1,33	11,42	0,58	2,19	13,43	0,63	1,28	9,66	0,50	2,10	14,33	0,62	1,28	10,3	0,50	2,10
E	21	-25	0,36	0,07	0,76	0,26	0,06	1,24	0,39	0,05	0,73	0,28	0,04	1,19	0,04	0,05	0,70	0,03	0,04	1,15
E1	22	-24	0,16	<0,01	0,43	0,11	<0,01	0,71	0,89	<0,01	0,39	0,64	<0,01	0,65	0,07	0,003	0,43	0,05	<0,01	0,70
E2	24	-24	0,42	<0,01	0,70	0,30	<0,01	1,15	0,21	<0,01	0,66	0,15	<0,01	1,08	0,11	<0,01	0,85	0,08	<0,01	1,39
	25	-38	0,19	<0,01	0,11	0,13	<0,01	0,17	0,15	<0,01	0,10	0,11	<0,01	0,16	0,01	<0,01	0,08	0,01	<0,01	0,14
	26	-54	1,20	1,72	0,51	0,87	1,37	0,84	1,20	1,73	0,46	0,86	1,37	0,76	1,02	1,71	0,50	0,73	1,36	0,82
	27	-25	59,34	0,62	0,06	42,68	0,50	0,10	71,06	0,83	0,06	51,12	0,66	0,10	69,11	0,93	0,04	49,71	0,74	0,07
	28	-25	3,13	0,03	0,47	2,25	0,02	0,77	3,52	0,02	0,50	2,53	0,02	0,82	3,31	0,04	0,55	2,38	0,04	0,91
Trung bình			20,22	0,52	0,47	14,54	0,41	0,78	21,55	0,54	0,47	15,50	0,43	0,77	22,19	0,56	0,47	15,96	0,44	0,78
Nhỏ nhất			0,16	<0,01	0,05	0,11	<0,01	0,09	0,15	<0,01	0,05	0,11	<0,01	0,08	0,01	<0,01	0,04	0,01	<0,01	0,06
Lớn nhất			67,92	1,72	1,33	48,85	1,37	2,19	82,85	1,73	1,28	59,59	1,37	2,10	87,81	1,71	1,28	63,17	1,36	2,10

Mn và Fe là những chất ô nhiễm đồng hành cùng với As trong các tầng chứa nước, sự hiện diện với nồng độ cao của hai nguyên tố này cũng góp phần làm gia tăng tổng rủi ro sức khỏe. Kết quả tính toán cho thấy, giá trị HI của Mn dao động trong khoảng 0,04 đến 1,33 đối với người lớn, và trong đó chỉ có duy nhất một giếng thuộc vùng D2 là vượt ngưỡng khuyến cáo theo USEPA. Đối với nhóm trẻ em, chỉ số HI dao động từ 0,06 đến 2,19 và có 5 giếng trong cả ba mùa có giá trị HI cao tập trung chủ yếu ở các giếng thuộc vùng D, D2, E và 1 giếng nông thuộc E2, nơi ghi nhận nồng độ Mn cao nhất. Trong khi đó HI của Fe đóng góp một phần nhỏ hơn vào tổng giá trị rủi ro, với giá trị trung bình là 0,5 đối với người lớn và 0,4 đối với trẻ em. Với nhóm trẻ em, chỉ có duy nhất một giếng sâu 54 m ở vùng E2 trong cả ba mùa có giá trị HI > 1, còn với người lớn thì số giếng cho thấy giá trị HI > 1 ở ba mùa lần lượt là 1, 2 và 3 giếng.

Tổng chỉ số nguy hại của cả As, Fe và Mn ở đa số các giếng khảo sát tại Vạn Phúc đều vượt ngưỡng an toàn, điều này cho thấy việc sử dụng nước ngầm trực tiếp chưa qua xử lý tại sẽ gây ra các ảnh hưởng xấu tới sức khỏe người dân. Do đó, nguồn nước ngầm tại đây nên được xử lý trước khi sử dụng với bất cứ mục đích gì.

3.5.2. Rủi ro gây ung thư do arsenic

Trong nghiên cứu này, rủi ro gây ung thư (ILCR) do arsenic được xác định là xác suất phát triển ung thư trong suốt cuộc đời do phơi nhiễm với As qua đường ăn uống và tiếp xúc qua da. Theo khuyến cáo của USEPA, mức độ rủi ro từ 1×10^{-6} đến 1×10^{-4} được coi là chấp nhận được, trong khi giá trị lớn hơn 1×10^{-4} cho thấy rủi ro không chấp nhận được.

Kết quả tính toán cho thấy rủi ro ung thư qua đường ăn uống tại Vạn Phúc đối với cả hai nhóm đối tượng người lớn và trẻ em tại Vạn Phúc đều ở mức không chấp nhận được tại hầu hết các giếng. Giá trị $ILCR_{\text{ăn uống}}$ đối với As vượt mức 1×10^{-4} ở đa số các giếng quan trắc trong cả ba mùa (Bảng 3.9). Trong đó, nhóm trẻ em là nhóm đối tượng chịu rủi ro cao hơn người lớn tại một số điểm do tỉ lệ tiêu thụ nước trên trọng lượng cơ thể lớn.

Bảng 3.9. Giá trị ước tính rủi ro ung thư (ILCR) do phơi nhiễm arsenic qua con đường ăn uống và tiếp xúc qua da đối với người lớn và trẻ em theo mùa tại Vạn Phúc

Mã giếng	Trước mùa mưa				Mùa mưa				Sau mùa mưa			
	ILCR _{ăn uống} ($\times 10^{-4}$)		ILCR _{da} ($\times 10^{-4}$)		ILCR _{ăn uống} ($\times 10^{-4}$)		ILCR _{da} ($\times 10^{-4}$)		ILCR _{ăn uống} ($\times 10^{-4}$)		ILCR _{da} ($\times 10^{-4}$)	
	Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em	Người lớn	Trẻ em
1	95,1	66,9	0,9	2,0	98,7	69,5	0,9	2,1	106,2	74,8	1,0	2,3
10	302,8	213,2	2,7	6,5	369,4	260,0	3,3	7,9	391,5	275,6	3,5	8,4
11	260,6	183,4	2,4	5,6	230,7	162,4	2,1	5,0	262,1	184,5	2,4	5,6
12	280,8	197,7	2,5	6,0	271,2	191,0	2,5	5,8	300,3	211,4	2,7	6,4
13	4,4	3,1	<0,1	0,1	1,5	1,1	<0,1	<0,1	0,4	0,3	<0,1	<0,1
14	8,8	6,2	<0,1	0,2	10,9	7,7	0,1	0,2	4,3	3,0	<0,1	0,1
15	176,9	124,5	1,6	3,8	192,9	135,8	1,7	4,1	183,4	129,1	1,7	3,9
16	41,4	29,2	0,4	0,9	49,3	34,7	0,4	1,1	40,7	28,7	0,4	0,9
17	2,0	1,4	<0,1	<0,1	3,5	2,5	<0,1	<0,1	0,4	0,3	<0,1	<0,1
20	70,8	49,8	0,6	1,5	59,9	42,1	0,5	1,3	63,9	45,0	0,6	1,4
21	1,6	1,1	<0,1	<0,1	1,8	1,2	<0,1	<0,1	0,2	0,1	<0,1	<0,1
22	0,7	0,5	<0,1	<0,1	4,0	2,8	<0,1	<0,1	0,3	0,2	<0,1	<0,1
24	1,9	1,3	<0,1	<0,1	1,0	0,7	<0,1	<0,1	0,5	0,4	<0,1	<0,1
25	0,8	0,6	<0,1	<0,1	0,7	0,5	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
26	5,4	3,8	<0,1	0,1	5,3	3,8	<0,1	0,1	4,5	3,2	<0,1	0,1
27	264,6	186,3	2,4	5,7	316,8	223,1	2,9	6,8	308,1	216,9	2,8	6,6
28	14	9,8	0,1	0,3	15,7	11,1	0,1	0,3	14,8	10,4	0,1	0,3

So với đường ăn uống, rủi ro ung thư qua con đường tiếp xúc qua da (như tắm, giặt) thấp hơn đáng kể. Đối với người lớn, $ILCR_{da}$ của 12 trên tổng số 17 giếng trong cả ba mùa là nằm trong ngưỡng chấp nhận được hoặc rủi ro không đáng kể (dao động từ $4,63 \times 10^{-8}$ đến $1,26 \times 10^{-5}$). Tuy nhiên, đối với trẻ em, có tới 7 trên 17 giếng (khoảng 41% số giếng) ở cả ba mùa có giá trị $ILCR_{da}$ vượt ngưỡng 1×10^{-4} , cho thấy rủi ro không nên bỏ qua với nhóm đối tượng này.

Kết quả đánh giá rủi ro sức khỏe cho thấy, trong kịch bản xấu nhất là sử dụng trực tiếp nước ngầm làm nước sinh hoạt, dân cư tại Vạn Phúc có thể chịu ảnh hưởng xấu tới sức khỏe do giá trị $HI > 1$ và giá trị $ILCR > 10^{-4}$. Rủi ro này biến động theo mùa, đạt đỉnh vào giai đoạn sau mùa mưa và phần lớn tập trung tại các giếng tầng nước nông. Sự cộng hưởng độc tính từ As, cùng với sự đóng góp rủi ro từ Mn và Fe, cho thấy nước ngầm tại khu vực nghiên cứu cần được xử lý để loại bỏ các chất ô nhiễm, đặc biệt là As, Fe và Mn, trước khi sử dụng cho bất cứ mục đích gì.

Một điều may mắn là, cũng tương tự như các khu vực khác trên toàn vùng đồng bằng sông Hồng, trên thực tế từ trước khi có nước máy, người dân tại Vạn Phúc không sử dụng nước ngầm trực tiếp cho việc ăn uống hay tắm giặt. Theo truyền thống người dân Việt Nam từ xa xưa thì nước ngầm đặc biệt là có nguồn nước có nhiều Fe đều được lọc qua bể lọc cát trước khi sử dụng. Truyền thống này đã vô tình giúp loại bỏ đồng thời cả As, Fe và Mn ra khỏi nguồn nước sử dụng. Điều này đã giúp giảm thiểu đáng kể các rủi ro sức khỏe do phơi nhiễm với cả As, Fe và Mn đối với sức khỏe người dân.

Tuy nhiên, do đặc điểm đất đai màu mỡ và sự phụ thuộc lớn vào sản xuất nông nghiệp của khu vực, nước ngầm chưa qua xử lý vẫn đang được khai thác bởi một số hộ gia đình ở quy mô nhỏ cho mục đích tưới tiêu rau màu, cây trồng nông nghiệp và cây cảnh vào mùa khô hay để rửa chuồng trại chăn nuôi. Điều này có thể dẫn đến sự tích lũy các nguyên tố độc hại, đặc biệt là As, trong những loại cây trồng ăn được, từ đó có thể tiềm ẩn nguy cơ gián tiếp đối với sức khỏe.

Do đó, việc áp dụng các phương pháp xử lý phù hợp là cần thiết nhằm giảm nồng độ các chất ô nhiễm trước khi sử dụng nước dưới đất trong khu vực nghiên cứu cho bất kỳ mục đích nào. Trong số các giải pháp giảm thiểu từ truyền thống cho tới hiện đại, thì hệ thống bể lọc cát hiện vẫn được xem là một biện pháp thực tiễn, với chi phí thấp và dễ tiếp cận, có khả năng loại bỏ hiệu quả các chất ô nhiễm, đặc biệt là các kim loại nặng như As, Fe và Mn trong nước ngầm [129, 130]. Các nghiên cứu trước đây về hệ thống bể lọc cát tại chính khu vực Vạn Phúc đã cho thấy khả năng

loại bỏ lên tới 80% As ra khỏi nguồn nước sinh hoạt [129]. Điều này cho thấy, phương pháp bể lọc cát truyền thống mặc dù thô sơ nhưng vẫn hiệu quả trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm từ nguồn nước ngầm với chi phí phải chăng và dễ tiếp cận.

Tóm lại, kết quả đánh giá rủi ro sức khỏe trong luận án được hiểu là phản ánh mức độ rủi ro tiềm tàng trong trường hợp người dân sử dụng trực tiếp nước ngầm làm nước sinh hoạt, hoặc trong các kịch bản sử dụng nước ngầm với mức độ tiếp xúc khác nhau. Mặc dù rủi ro phơi nhiễm thực tế tại thời điểm hiện nay có thể đã giảm nhờ việc sử dụng nước cấp tập trung, các kết quả thu được vẫn có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc cảnh báo nguy cơ ô nhiễm arsenic, đặc biệt trong bối cảnh khai thác nước ngầm kéo dài, biến động chất lượng nước theo thời gian và khả năng thay đổi thói quen sử dụng nước trong tương lai.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

1. ***Xu hướng biến động As theo mùa:*** Kết quả phân tích cho thấy nồng độ As biến động theo mùa thể hiện rõ nhất ở các giếng tầng nông (~25 m) do chịu tác động trực tiếp từ quá trình bổ cập nước mưa và nước sông, làm thay đổi nhẹ giá trị pH và điều kiện oxy hóa-khử. Tuy nhiên, biên độ dao động không đồng nhất mà phụ thuộc vào đặc điểm của từng phân vùng địa hóa, giảm dần theo thứ tự: trung tâm vùng Holocene (vùng C) > vùng chuyển tiếp (vùng D-RTZ) > vùng gần sông (vùng B) > tầng sâu Pleistocene (vùng E).
2. ***Xu hướng biến động As theo khung thời gian dài hạn:*** Trong khung thời gian dài từ 2010 đến 2024, nồng độ As cho thấy những thay đổi đáng kể và không đồng nhất theo không gian, chủ yếu là ở các giếng nông (khoảng 25 m). Tại vùng trung tâm Holocene, nồng độ As duy trì ở mức cao và ổn định (~500 $\mu\text{g/L}$), trong khi vùng chuyển tiếp oxy hóa khử cho thấy sự sụt giảm As rõ rệt do hiệu quả bắt giữ của các pha khoáng vật Fe thứ sinh. Đặc biệt, tại giếng ở độ sâu 54 m trong tầng Pleistocene cho thấy nồng độ As và Fe có xu hướng tăng dần theo thời gian. Điều này gợi ý rằng hoạt động khai thác nước ngầm quá mức tại trung tâm Hà Nội có lẽ đang tạo ra dòng chảy cưỡng bức, kéo nước giàu As và các chất hữu cơ từ tầng nông xuống các tầng sâu vốn trước đây được coi là an toàn.
3. ***Nguyên nhân hình thành As trong nước ngầm:*** Cơ chế huy động As chủ đạo tại khu vực nghiên cứu là quá trình khử hòa tan các khoáng vật sắt oxyhydroxide bởi vi sinh vật. Đồng thời vai trò quyết định của chu trình carbon-methane cũng được làm rõ: vật chất hữu cơ từ hai nguồn (bổ cập ngang từ sông và thẳng đứng từ tầng thấm nước yếu) đóng vai trò là nguồn cung cấp DOC cho các hoạt động của vi sinh vật và kích hoạt điều kiện khử sâu. Tại vùng "điểm nóng" ô nhiễm As (vùng C), quá trình sinh methane diễn ra mạnh mẽ dẫn đến giải phóng As tối đa. Ngược lại, tại vùng chuyển tiếp oxy hóa khử, quá trình oxy hóa methane lại giúp giảm nồng độ As trước khi dòng nước ngầm đi vào tầng Pleistocene.
4. ***Đánh giá chất lượng nước ngầm tổng thể:*** Kết quả bước đầu tích hợp học máy và chỉ số GWQI cho thấy thuật toán XGBoost và mô hình NSF tỏ ra là phù hợp với mục đích phân loại chất lượng nước ngầm tại Vạn

Phúc. Kết quả tính toán đã dự đoán được As là thông số quan trọng nhất đối với chất lượng nước ngầm tổng thể. Kết quả phân loại chất lượng nước ngầm với 29 mẫu tại Vạn Phúc thì chỉ có duy nhất 1 mẫu được phân loại là Tốt, còn lại là Trung bình (41,4%), Kém (20,7%) và Rất kém (34,5%). Sự phân bố theo không gian cho thấy chất lượng nước thuộc nhóm Kém đến Rất kém chủ yếu tập trung ở tầng chứa nước Holocene, tại vùng chuyển tiếp oxi hóa khử chất lượng nước được cải thiện theo độ sâu và chất lượng nước tốt hơn được phân bố trong tầng chứa nước Pleistocene.

5. ***Đánh giá rủi ro sức khỏe:*** Trong kịch bản xấu nhất là sử dụng trực tiếp nước ngầm làm nước sinh hoạt, kết quả tính toán cho thấy phần lớn các giếng khảo sát đều có chỉ số rủi ro phi ung thư $HI > 1$ và rủi ro ung thư trọn đời $ILCR > 10^{-4}$ vượt ngưỡng chấp nhận được của USEPA. Rủi ro này cao nhất vào sau mùa mưa và nhóm trẻ em là đối tượng dễ bị tổn thương hơn. Trong đó, rủi ro gây ung thư qua đường ăn uống là cao hơn so với đường hấp thu qua da.

KIẾN NGHỊ

1. Cần duy trì và mở rộng các chương trình quan trắc dài hạn arsenic trong nước ngầm tại các khu vực khác ở Hà Nội và hướng tới toàn vùng đồng bằng sông Hồng.
2. Kết hợp mô hình học máy vào công tác quản lý tài nguyên nước ngầm và dự đoán ô nhiễm As trong nước ngầm.
3. Tìm thêm các bằng chứng chứng minh cho sự biến động As theo thời gian tại Vạn Phúc ở các vùng trước đây bị bỏ qua như tầng Pleistocene bởi các nghiên cứu về vi sinh vật học, trầm tích học và khoáng vật học.
4. Cần khuyến cáo đối với các hộ gia đình đang khai thác nước ngầm tại Vạn Phúc xử lý đa ô nhiễm đặc biệt bởi As, Fe, Mn bằng phương pháp đơn giản, dễ tiếp cận như là bể lọc cát trước khi được sử dụng nước ngầm cho bất cứ mục đích gì.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Trên cơ sở phân tích chuỗi số liệu dài hạn theo mùa và theo thời gian (2010–2024), luận án cho thấy nồng độ arsenic trong nước ngầm biến động rõ rệt theo không gian và thời gian, đặc biệt xu hướng giảm nồng độ As tại giếng ở vùng chuyển tiếp oxy hóa khử gần tầng Pleistocene. Đồng thời xu hướng gia tăng nồng độ As và Fe tại giếng sâu 54 m thuộc tầng chứa nước Pleistocene cho thấy khả năng ảnh hưởng của hoạt động khai thác nước ngầm và sự lan truyền ô nhiễm từ các tầng nông xuống các tầng sâu hơn.
2. Luận án đã góp phần làm rõ vai trò của chu trình carbon–methane trong cơ chế huy động và phân bố arsenic trong nước ngầm thông qua mối liên hệ giữa As, Fe và các điều kiện oxy hóa khử. Kết quả nghiên cứu cho thấy các khu vực có nồng độ As cao thường gắn liền với quá trình sinh methane, đồng thời chỉ ra rằng vùng chuyển tiếp oxy hóa-khử đóng vai trò như một “hàng rào địa hóa”, góp phần hạn chế sự lan truyền arsenic xuống các tầng chứa nước sâu hơn.
3. Luận án đã bước đầu áp dụng thuật toán học máy XGBoost kết hợp với chỉ số chất lượng nước ngầm (GWQI) nhằm đánh giá chất lượng nước ngầm một cách tổng hợp. Kết quả cho thấy mô hình có khả năng phản ánh tương đối tốt mối quan hệ giữa chất lượng nước ngầm và các điều kiện địa hóa của khu vực nghiên cứu, đồng thời hỗ trợ xác định mức độ ảnh hưởng tương đối của các thông số thủy hóa trong đánh giá chất lượng nước ngầm.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Công trình công bố liên quan đến luận án

1. Emiliano Stopelli, **Vu T. Duyen**, Henning Prommer, Martyna Glodowska, Andreas Kappler, Magnus Schneider, Elisabeth Eiche, Alexandra K. Lightfoot, Carsten J. Schubert, Pham K.T. Trang, Pham H. Viet, Rolf Kipfer, Lenny H.E. Winkel, Michael Berg, AdvectAs team members, Carbon and methane cycling in arsenic-contaminated aquifers, *Water Research*, 200, pp. 117300, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117300>
2. **Vu T. Duyen**, Thanh Dam Nguyen, Pham T.K. Trang, Viet Pham Hung, M. Berg, Seasonal variation in arsenic concentration and hydrogeochemical dynamics in groundwater at Van Phuc, Thanh Tri, Hanoi, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 6x(x), 2025, pp 1-17, DOI: <https://doi.org/10.15625/2525-2518/22409>
3. **Thi Duyen Vu**, Thanh Dam Nguyen, Thi Kim Trang Pham, Michael Berg and Viet Hung Pham, Evaluating groundwater quality in an arsenic-contaminated aquifer in the Red River Delta using machine learning: a case study in Van Phuc, Hanoi, Vietnam, *Environmental Science: Advances*, 2025, DOI: <http://doi.org/10.1039/D5VA00368G>

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jomova, K., Alomar, S. Y., Nepovimova, E., Kuca, K., Valko, M., 2025, Heavy metals: toxicity and human health effects, *Archives of Toxicology*, 99(1), pp. 153–209.
2. Mandal, B. K., Suzuki, K. T., 2002, Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58(1), pp. 201–235.
3. Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 17(5), pp. 517–568.
4. WHO, 2001, *Environmental health criteria 224: Arsenic and arsenic compounds*, World Health Organization, Geneva.
5. Nickson, R. T., McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G., Ahmed, K. M., 2000, Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal, *Applied Geochemistry*, 15(4), pp. 403–413.
6. Jain, C. K., Ali, I., 2000, Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Research*, 34(17), pp. 4304–4312.
7. Palma-Lara, I., Martínez-Castillo, M., Quintana-Pérez, J. C., Arellano-Mendoza, M. G., Tamay-Cach, F., Valenzuela-Limón, O. L., García-Montalvo, E. A., Hernández-Zavala, A., 2020, Arsenic exposure: A public health problem leading to several cancers, *Regulatory Toxicology Pharmacology*, 110, pp. 104539.
8. Hindmarsh, J. T., 2000, Arsenic, its clinical and environmental significance, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 13(1), pp. 165–172.
9. Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E., 2008, Arsenic pollution sources, *Rev Environ Contam Toxicol*, 197, pp. 17–60.
10. Cantor, K. P., 1997, Drinking water and cancer, *Cancer Causes & Control*, 8(3), pp. 292–308.
11. Ferreccio, C., González, C., Milosavljevic, V., Marshall, G., Sancha, A. M., Smith, A. H., 2000, Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile, *Epidemiology*, 11(6), pp. 673–679.
12. IARC, 2012, *Arsenic, Metals, Fibres and Dusts. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 100C*, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
13. Ganie, S. Y., Javaid, D., Hajam, Y. A., Reshi, M. S., 2024, Arsenic toxicity: sources, pathophysiology and mechanism, *Toxicology Research*, 13(1), pp. tfad111.
14. Hung, D. Q., Nekrassova, O., Compton, R. G., 2004, Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review, *Talanta*, 64(2), pp. 269–277.
15. Sankararamakrishnan, N., Mishra, S., 2018, *A Comprehensive Review on Various Analytical Methods for the Determination of Inorganic and Organic Arsenic in Environmental Samples*, Springer Singapore, Singapore.

16. American Public Health Association (APHA), 2017, *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, American Public Health Association, Washington DC.
17. Guo, J., Cao, W., Lang, G., Sun, Q., Nan, T., Li, X., Ren, Y., Li, Z., 2024, Worldwide Distribution, Health Risk, Treatment Technology, and Development Tendency of Geogenic High-Arsenic Groundwater, *Water*, 16(3), pp. 478.
18. 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 Health Threat, *Environmental Science & Technology*, 35(13), pp. 2621–2626.
19. Fendorf, S., Michael, H. A., van Geen, A., 2010, Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia, *Science*, 328(5982), pp. 1123–1127.
20. Podgorski, J., Berg, M., 2020, Global threat of arsenic in groundwater, *Science*, 368(6493), pp. 845–850.
21. BGS, DPHE, 2001, *Arsenic Contamination of Groundwater in Bangladesh*, Vol. 2, Final Report, BGS Technical Report WC/00/19.
22. Harvey, C. F., Swartz, C. H., Badruzzaman, A. B. M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M. A., Jay, J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P. M., Ashfaq, K. N., Islam, S., Hemond, H. F., Ahmed, M. F., 2002, Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh, *Science*, 298(5598), pp. 1602–1606.
23. Saha, K. C., 1984, Melanokeratosis from arsenic contaminated tubewell water, *Indian J Dermatol*, 29(4), pp. 37–46.
24. Smith, A. H., Lingas, E. O., Rahman, M., 2000, Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, *Bull World Health Organ*, 78(9), pp. 1093–1103.
25. UNICEF, 2008, Arsenic mitigation in Bangladesh.
26. Chakraborti, D., Mukherjee, S. C., Pati, S., Sengupta, M. K., Rahman, M. M., Chowdhury, U. K., Lodh, D., Chanda, C. R., Chakraborti, A. K., Basu, G. K., 2003, Arsenic Groundwater Contamination in Middle Ganga Plain, Bihar, India: A Future Danger?, *Environmental Health Perspectives*, 111(9), pp. 1194–1201.
27. Chowdhury, U. K., Biswas, B. K., Chowdhury, T. R., Samanta, G., Mandal, B. K., Basu, G. C., Chanda, C. R., Lodh, D., Saha, K. C., Mukherjee, S. K., Roy, S., Kabir, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 2000, Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India, *Environ Health Perspect*, 108(5), pp. 393–397.
28. Sarkar, A., Paul, B., Darbha, G. K., 2022, The groundwater arsenic contamination in the Bengal Basin-A review in brief, *Chemosphere*, 299, pp. 134369.
29. UNICEF, 2004, *Ô nhiễm thạch tín trong nguồn nước sinh hoạt ở Việt Nam, khái quát tình hình và các biện pháp giảm thiểu cần thiết*, UNICEF Việt Nam, Hanoi.

30. Guo, H., Wang, Y., Shpeizer, G. M., Yan, S., 2003, Natural Occurrence of Arsenic in Shallow Groundwater, Shanyin, Datong Basin, China, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(11), pp. 2565–2580.
31. Rodríguez-Lado, L., Sun, G., Berg, M., Zhang, Q., Xue, H., Zheng, Q., Johnson, C. A., 2013, Groundwater Arsenic Contamination Throughout China, *Science*, 341(6148), pp. 866–868.
32. Sultan, M. W., Qureshi, F., Ahmed, S., Kamyab, H., Rajendran, S., Ibrahim, H., Yusuf, M., 2025, A comprehensive review on arsenic contamination in groundwater: Sources, detection, mitigation strategies and cost analysis, *Environmental Research*, 265, pp. 120457.
33. Cao, W., Fu, Y., Ren, Y., Li, X., Wang, Y., Song, L., 2025, Arsenic health risk in shallow groundwater of the alluvial plains in the lower Yellow River, China: driving mechanisms of climate change and human activities, *Environment International*, 202, pp. 109711.
34. Connolly, C. T., Stahl, M. O., DeYoung, B. A., Bostick, B. C., 2022, Surface Flooding as a Key Driver of Groundwater Arsenic Contamination in Southeast Asia, *Environmental Science & Technology*, 56(2), pp. 928–937.
35. Tan, Z., Yang, Q., Zheng, Y., 2020, Machine Learning Models of Groundwater Arsenic Spatial Distribution in Bangladesh: Influence of Holocene Sediment Depositional History, *Environmental Science & Technology*, 54(15), pp. 9454–9463.
36. Fu, Y., Cao, W., Nan, T., Ren, Y., Li, Z., 2024, Hazards and influence factors of arsenic in the upper pleistocene aquifer, Hetao region, using machine learning modeling, *Science of The Total Environment*, 916, pp. 170247.
37. Fan, R., Deng, Y., Du, Y., Xie, X., 2024, Predicting geogenic groundwater arsenic contamination risk in floodplains using interpretable machine-learning model, *Environmental Pollution*, 340, pp. 122787.
38. Feng, F., Jiang, Y., Jia, Y., Lian, X., Shang, C., Zhao, M., 2023, Exogenous-organic-matter-driven mobilization of groundwater arsenic, *Environ Sci Ecotechnol*, 15, pp. 100243.
39. Yu, X., Li, J., Zhou, Y., Chen, Y., Zou, L., Luo, C., Shen, C., Liu, F., Xu, J., Tang, X., 2025, Identification of the microorganisms for methane-dependent arsenate reduction in wetland using DNA-stable isotope probing and metagenomics, *Water Research*, 284, pp. 123934.
40. Nghiem, A. A., Prommer, H., Mozumder, M. R. H., Siade, A., Jamieson, J., Ahmed, K. M., van Geen, A., Bostick, B. C., 2023, Sulfate reduction accelerates groundwater arsenic contamination even in aquifers with abundant iron oxides, *Nature Water*, 1(2), pp. 151–165.
41. Frisbie, S. H., Mitchell, E. J., Molla, A. R., 2024, Sea level rise from climate change is expected to increase the release of arsenic into Bangladesh's drinking well water by reduction and by the salt effect, *PLOS ONE*, 19(1), pp. e0295172.

42. Fakhreddine, S., Prommer, H., Scanlon, B. R., Ying, S. C., Nicot, J.-P., 2021, Mobilization of Arsenic and Other Naturally Occurring Contaminants during Managed Aquifer Recharge: A Critical Review, *Environmental Science & Technology*, 55(4), pp. 2208–2223.
43. Zhou, Y., Wan, X., Lei, M., Chen, T., 2024, Arsenic release during groundwater recharge and effects of coexisting ions in a typical inland basin with high arsenic concentration: Modeling and batch experiment, *Science of The Total Environment*, 950, pp. 175359.
44. Mirza, N. H., Fujino, T., 2024, Aqueous arsenic (III) removal using a novel solid waste based porous filter media block: Traditional and machine learning (ML) approaches, *Desalination and Water Treatment*, 319, pp. 100536.
45. Shang, S., Chen, X., Yang, C., Zhou, Y., Shih, K., Lin, L., Li, X.-y., 2024, Fabrication of Fe-Ti heteroatom-based metal-organic framework with vantage defects for high-efficient arsenic removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 499, pp. 156133.
46. Zhao, J., Wei, Y., Xia, Y., Wang, Z., Tang, H., Tan, M., Liu, X., Shi, J., Liu, C., 2023, Rapid and effective removal of arsenite from water using a novel oxidation-sorption bifunctional MOF, *Chemical Engineering Journal*, 476, pp. 146787.
47. Farooq, S. H., Chandrasekharam, D., Norra, S., Berner, Z., Eiche, E., Thambidurai, P., Stüben, D., 2011, Temporal variations in arsenic concentration in the groundwater of Murshidabad District, West Bengal, India, *Environmental Earth Sciences*, 62(2), pp. 223–232.
48. Mori Sosa, L. J. P., Morales Cabrera, D. U., Florez Ponce De León, W. D., 2025, Temporal Variability of Arsenic in the Caplina Aquifer, La Yarada Los Palos, Peru: Implications for Risk-Based Drinking Water Management, *Sustainability*, 17(24), pp. 11025.
49. Yin, S., Yang, L., Wen, Q., Wei, B., 2022, Temporal variation and mechanism of the geogenic arsenic concentrations in global groundwater, *Applied Geochemistry*, 146, pp. 105475.
50. Appelo, C. A. J., Postma, D., 2005, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, CRC Press.
51. Guo, H., Li, X., Xiu, W., He, W., Cao, Y., Zhang, D., Wang, A., 2019, Controls of organic matter bioreactivity on arsenic mobility in shallow aquifers of the Hetao Basin, P.R. China, *Journal of Hydrology*, 571, pp. 448–459.
52. Biswas, R., Majhi, A. K., Sarkar, A., 2019, The role of arsenate reducing bacteria for their prospective application in arsenic contaminated groundwater aquifer system, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 20, pp. 101218.
53. Hashem, M. A., Rahman, M. A., Hasan, M., Momen, M. A., Lamia, Q. F., Sahen, M. S., Maoya, M., 2024, Effect of agricultural fertilizers on arsenic leaching from sediment under aerobic conditions, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 10, pp. 100794.

54. Sailo, L., Mahanta, C., 2014, Arsenic mobilization in the Brahmaputra plains of Assam: groundwater and sedimentary controls, *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(10), pp. 6805–6820.
55. Chou, P.-I., Wu, X., Gao, Z., Zhu, Y., Jun, Y.-S., 2025, Bicarbonate concentrations affect arsenic release from arsenopyrite and nanoscale iron(iii) (hydr)oxide formation: importance of unconfined aquifer carbonate chemistry, *Environmental Science: Nano*, 12(6), pp. 3047–3060.
56. Hassan, Z., Westerhoff, H. V., 2024, Arsenic Contamination of Groundwater Is Determined by Complex Interactions between Various Chemical and Biological Processes, *Toxics*, 12(1), pp. 89.
57. Welch, A. H., Stollenwerk, K., 2003, *Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence*, Springer.
58. Aribam, B., Alam, W., Thokchom, B., 2021, *Chapter 8 - Water, arsenic, and climate change*, Elsevier.
59. Lombard, M. A., Daniel, J., Jeddy, Z., Hay, L. E., Ayotte, J. D., 2021, Assessing the Impact of Drought on Arsenic Exposure from Private Domestic Wells in the Conterminous United States, *Environmental Science & Technology*, 55(3), pp. 1822–1831.
60. Huỳnh Tiến Đạt, Trần Tuấn Việt, Bùi Thế Vinh, Hoàng Thị Thanh Thủy, Trịnh Hồng Phương, Từ Thị Cẩm Loan, Phan Nam Long, Lê Quang Luật, 2021, Vai trò của các yếu tố địa chất và dị thường Asen trong nước dưới đất khu vực tỉnh Đắk Nông, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Khoa học Trái đất và Môi trường*, 2(SI2), tr. SI164–SI175.
61. Winkel, L. H. E., Trang, P. T. K., Lan, V. M., Stengel, C., Amini, M., Ha, N. T., Viet, P. H., Berg, M., 2011, Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(4), pp. 1246–1251.
62. Berg, M., Stengel, C., Trang, P. T. K., Hung Viet, P., Sampson, M. L., Leng, M., Samreth, S., Fredericks, D., 2007, Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas — Cambodia and Vietnam, *Science of The Total Environment*, 372(2), pp. 413–425.
63. Nhu Nguyet, P., Luu, T. L., Ai Le, N., Thi Kim Ngan, N., Thi Huyen Trang, N., 2025, Groundwater arsenic pollution in Vietnam: Current opinion on the mobilization and remediation, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 44, pp. 100596.
64. Oanh, T. T. K., Lap, N. V., 2016, High arsenic concentration in groundwater related to sedimentary facies in the Mekong River Delta, Vietnam, *Vietnam Journal of Earth Sciences*, 38(2), pp. 178–187.
65. Nguyen, V.-T., Vo, T.-D.-H., Tran, T.-D., Nguyen, T.-N.-K., Nguyen, T.-B., Dang, B.-T., Bui, X.-T., 2021, Arsenic-contaminated groundwater and its potential

health risk: A case study in Long An and Tien Giang provinces of the Mekong Delta, Vietnam, *Environmental Science and Pollution Research*, 28(45), pp. 63558–63571.

66. Berg, M., Trang, P. T. K., Stengel, C., Buschmann, J., Viet, P. H., Van Dan, N., Giger, W., Stüben, 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(1), pp. 91–112.

67. Erban, L. E., Gorelick, S. M., Fendorf, S., 2014, Arsenic in the Multi-aquifer System of the Mekong Delta, Vietnam: Analysis of Large-Scale Spatial Trends and Controlling Factors, *Environmental Science & Technology*, 48(11), pp. 6081–6088.

68. Postma, D., Larsen, F., Minh Hue, N. T., Duc, M. T., Viet, P. H., Nhan, P. Q., Jessen, S., 2007, Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21), pp. 5054–5071.

69. van Geen, A., Bostick, B. C., Thi Kim Trang, P., Lan, V. M., Mai, N.-N., Manh, P. D., Viet, P. H., Radloff, K., Aziz, Z., Mey, J. L., Stahl, M. O., Harvey, C. F., Oates, P., Weinman, B., Stengel, C., Frei, F., Kipfer, R., Berg, M., 2013, Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer, *Nature*, 501(7466), pp. 204–207.

70. Agusa, T., Kunito, T., Fujihara, J., Kubota, R., Minh, T. B., Kim Trang, P. T., Iwata, H., Subramanian, A., Viet, P. H., Tanabe, S., 2006, Contamination by arsenic and other trace elements in tube-well water and its risk assessment to humans in Hanoi, Vietnam, *Environmental Pollution*, 139(1), pp. 95–106.

71. Eiche, E., Neumann, T., Berg, M., Weinman, B., van Geen, A., Norra, S., Berner, Z., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Stüben, D., 2008, Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentrations in a village on the Red River delta, Vietnam, *Applied Geochemistry*, 23(11), pp. 3143–3154.

72. Postma, D., Larsen, F., Thai, N. T., Trang, P. T. K., Jakobsen, R., Nhan, P. Q., Long, T. V., Viet, P. H., Murray, A. S., 2012, Groundwater arsenic concentrations in Vietnam controlled by sediment age, *Nature Geoscience*, 5(9), pp. 656–661.

73. Kazmierczak, J., Dang, T. T., Jakobsen, R., Hoang, H. V., Larsen, F., Sørensen, H. U., Pham, N. Q., Postma, D., 2022, Groundwater arsenic content in quaternary aquifers of the Red River delta, Vietnam, controlled by the hydrogeological processes, *Journal of Hydrology*, 609, pp. 127778.

74. Nhan, P. Q., Trung, D. T., Khai, H. Q., 2023, Factors controlling groundwater Arsenic concentration in the Red River Delta, Vietnam, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1226(1), pp. 012012.

75. Stahl, M. O., Harvey, C. F., van Geen, A., Sun, J., Thi Kim Trang, P., Mai Lan, V., Mai Phuong, T., Hung Viet, P., Bostick, B. C., 2016, River bank geomorphology controls groundwater arsenic concentrations in aquifers adjacent to the Red River, Hanoi Vietnam, *Water Resources Research*, 52(8), pp. 6321–6334.

76. Postma, D., Pham, T. K. T., Sørensen, H. U., Hoang, V. H., Vi, M. L., Nguyen, T. T., Larsen, F., Pham, H. V., Jakobsen, R., 2016, A model for the evolution in water chemistry of an arsenic contaminated aquifer over the last 6000 years, Red River floodplain, Vietnam, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195, pp. 277–292.
77. Wright-Contreras, L., March, H., Schramm, S., 2017, Fragmented landscapes of water supply in suburban Hanoi, *Habitat International*, 61, pp. 64–74.
78. Norrman, J., Sparrenbom, C. J., Berg, M., Dang, D. N., Jacks, G., Harms-Ringdahl, P., Pham, Q. N., Rosqvist, H., 2015, Tracing sources of ammonium in reducing groundwater in a well field in Hanoi (Vietnam) by means of stable nitrogen isotope ($\delta^{15}\text{N}$) values, *Applied Geochemistry*, 61, pp. 248–258.
79. Kontny, A., Schneider, M., Eiche, E., Stopelli, E., Glodowska, M., Rath, B., Göttlicher, J., Byrne, J. M., Kappler, A., Berg, M., Thi, D. V., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Neumann, T., 2021, Iron mineral transformations and their impact on As (im)mobilization at redox interfaces in As-contaminated aquifers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 296, pp. 189–209.
80. Stopelli, E., Duyen, V. T., Mai, T. T., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Lightfoot, A., Kipfer, R., Schneider, M., Eiche, E., Kontny, A., Neumann, T., Glodowska, M., Patzner, M., Kappler, A., Kleindienst, S., Rath, B., Cirpka, O., Bostick, B., Prommer, H., Winkel, L. H. E., Berg, M., 2020, Spatial and temporal evolution of groundwater arsenic contamination in the Red River delta, Vietnam: Interplay of mobilisation and retardation processes, *Science of The Total Environment*, 717, pp. 137143.
81. Nghiem, A. A., Stahl, M. O., Mailloux, B. J., Mai, T. T., Trang, P. T., Viet, P. H., Harvey, C. F., van Geen, A., Bostick, B. C., 2019, Quantifying Riverine Recharge Impacts on Redox Conditions and Arsenic Release in Groundwater Aquifers Along the Red River, Vietnam, *Water Resources Research*, 55(8), pp. 6712–6728.
82. Glodowska, M., Stopelli, E., Schneider, M., Lightfoot, A., Rath, B., Straub, D., Patzner, M., Duyen, V. T., Berg, M., Kleindienst, S., Kappler, A., 2020, Role of in Situ Natural Organic Matter in Mobilizing As during Microbial Reduction of FeIII-Mineral-Bearing Aquifer Sediments from Hanoi (Vietnam), *Environmental Science & Technology*, 54(7), pp. 4149–4159.
83. Sørensen, H. U., Postma, D., Vi, M. L., Pham, T. K. T., Kazmierczak, J., Dao, V. N., Pi, K., Koch, C. B., Pham, H. V., Jakobsen, R., 2018, Arsenic in Holocene aquifers of the Red River floodplain, Vietnam: Effects of sediment-water interactions, sediment burial age and groundwater residence time, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 225, pp. 192–209.
84. Glodowska, M., Stopelli, E., Straub, D., Vu Thi, D., Trang, P. T. K., Viet, P. H., AdvectAs team, m., Berg, M., Kappler, A., Kleindienst, S., 2021, Arsenic behavior in groundwater in Hanoi (Vietnam) influenced by a complex biogeochemical network of iron, methane, and sulfur cycling, *Journal of Hazardous Materials*, 407, pp. 124398.
85. Neidhardt, H., Rudischer, S., Eiche, E., Schneider, M., Stopelli, E., Duyen, V. T., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Neumann, T., Berg, M., 2021, Phosphate

immobilisation dynamics and interaction with arsenic sorption at redox transition zones in floodplain aquifers: Insights from the Red River Delta, Vietnam, *Journal of Hazardous Materials*, 411, pp. 125128.

86. Choudhary, R., Kumar, A., C, P., Naik, M. M., Choudhury, M., Khan, N. A., 2025, Predicting water quality index using stacked ensemble regression and SHAP based explainable artificial intelligence, *Scientific Reports*, 15(1), pp. 31139.

87. Uddin, M. G., Nash, S., Olbert, A. I., 2021, A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality, *Ecological Indicators*, 122, pp. 107218.

88. Wang, X., Tian, Y., Liu, C., 2023, Assessment of groundwater quality in a highly urbanized coastal city using water quality index model and bayesian model averaging, *Frontiers in Environmental Science*, 11, pp. 1086300.

89. Uddin, M. G., Nash, S., Rahman, A., Olbert, A. I., 2022, A comprehensive method for improvement of water quality index (WQI) models for coastal water quality assessment, *Water Research*, 219, pp. 118532.

90. Kulisz, M., Kujawska, J., Przysucha, B., Cel, W., 2021, Forecasting Water Quality Index in Groundwater Using Artificial Neural Network, *Energies*, 14(18), pp. 5875.

91. Liu, J., Chu, Q., Yuan, W., Zhang, D., Yue, W., 2024, WQI Improvement Based on XG-BOOST Algorithm and Exploration of Optimal Indicator Set, *Sustainability*, 16(24), pp. 10991.

92. Zheng, H., Hou, S., Liu, J., Xiong, Y., Wang, Y., 2024, Advanced Machine Learning and Water Quality Index (WQI) Assessment: Evaluating Groundwater Quality at the Yopurga Landfill, *Water*, 16(12), pp. 1666.

93. Haggerty, R., Sun, J., Yu, H., Li, Y., 2023, Application of machine learning in groundwater quality modeling - A comprehensive review, *Water Research*, 233, pp. 119745.

94. Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022, A review of the application of machine learning in water quality evaluation, *Eco-Environment & Health*, 1(2), pp. 107–116.

95. Nadiri, A. A., Barzegar, R., Sadeghfam, S., Rostami, A. A., 2022, Developing a Data-Fused Water Quality Index Based on Artificial Intelligence Models to Mitigate Conflicts between GQI and GWQI, *Water*, 14(19), pp. 3185.

96. Islam, R., Sinha, A., Hussain, A., Deshmukh, K., Usama, M., Ahmed, S., Deolia, R. K., Kumar, J., Ali, S., 2025, Integrated groundwater quality assessment using geochemical modelling and machine learning approach in Northern India, *Scientific Reports*, 15(1), pp. 37675.

97. Sajib, A. M., Diganta, M. T. M., Rahman, A., Dabrowski, T., Olbert, A. I., Uddin, M. G., 2023, Developing a novel tool for assessing the groundwater incorporating water quality index and machine learning approach, *Groundwater for Sustainable Development*, 23, pp. 101049.

98. Giao, N. T., Nhlen, H. T. H., Anh, P. K., 2022, Groundwater Quality Assessment Using Classification and MultiCriteria Methods: A Case Study of Can Tho City, Vietnam, *Environment and Natural Resources Journal*, 20(2), pp. 179–191.
99. Pham, N. Q., Nguyen, G. T., 2024, Evaluating Groundwater Quality Using Multivariate Statistical Analysis and Groundwater Quality Index, *Civil Engineering Journal*, 10(3), pp. 699–713.
100. Tran, D. A., Tsujimura, M., Loc, H. H., Dang, D. H., Le Vo, P., Thu Ha, D., Thu Trang, N. T., Chinh, L. C., Bich Thuc, P. T., Dang, T. D., Batdelger, O., V. Nguyen, T., 2021, Groundwater quality evaluation and health risk assessment in coastal lowland areas of the Mekong Delta, Vietnam, *Groundwater for Sustainable Development*, 15, pp. 100679.
101. Van Ty, T., Trung Tri Dang, T., Dinh Giang Nam, N., Vuong Thu Minh, H., 2023, Evaluation of groundwater level, quality and recharge: a case study of Can Tho City, Viet Nam, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 61(1), pp. 91–107.
102. Le, P.-C., Le, T. T. X., Van, B., Le, N. D., La, D. D., Tran, C.-S., Chang, S. W., Chung, W. J., Um, M.-J., Nguyen, D. D., 2023, Enhancing the efficiency of geochemical quality assessment and prediction in Holocene aquifers in Central Vietnam, *Environmental Technology & Innovation*, 32, pp. 103234.
103. Lê Phước Cường, Ngô Viết Thắng, 2022, Ứng dụng mô hình học máy dự báo chất lượng nước dưới đất: điển hình tại khu vực thành phố Hội An, tỉnh Quảng Nam, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, 20(5), tr. 106–110.
104. Nguyễn Hải Âu, Trần Minh Bảo, Nhi, P. T. T., Vy, T. H. M., Hiền, T. T., Trần Ngọc Hiệp, Lưu Khánh Linh, Hà, L. T. H., 2020, Ứng dụng trọng số Entropy tính toán chỉ số chất lượng nước dưới đất (EWQI) phân vùng chất lượng nước dưới đất tầng Pleistocen tại thị xã Phú Mỹ, tỉnh Bà Rịa – Vũng Tàu, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Khoa học Trái đất và Môi trường*, 4(1), tr. 140–148.
105. Trinh Hoai, T., Tran Thi, T. H., Le Thi, P. Q., Vu Le, P., Le Duc, A., Mai Duc, D., 2021, Groundwater quality evaluation using Water Quality Index and GIS technique for the Holocene and Pleistocene aquifers in the coastal zone of Ninh Thuan province, *Vietnam Journal of Marine Science and Technology*, 21(2), pp. 133–148.
106. Kien, T. T., Chau, N. D. G., Hop, N. V., Tung, T. Q., 2025, Assessment of Groundwater Quality in Ha Tinh Province Using Water Quality Index, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 41(3), pp. 97–106.
107. Tham, T. T., Thi Hien, D., Thuy Chung, N., Tra Mai, N., 2022, Assessment of Groundwater Quality in the Holocene Aquifer in Duy Tien District, Ha Nam Province using Groundwater Quality Index (GWQI), *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, 38(1), pp. 95–104.
108. National Research Council Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public, H., 1983, *Risk Assessment in the Federal Government*:

Managing the Process, National Academies Press (US), Copyright © National Academy of Sciences., Washington (DC).

109. USEPA, 2004, *Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I: Human Health Evaluation Manual, Part E: Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

110. WHO, 2017, *Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum*, World Health Organization, Geneva.

111. Naujokas, M. F., Anderson, B., Ahsan, H., Aposhian, H. V., Graziano, J. H., Thompson, C., Suk, W. A., 2013, The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: update on a worldwide public health problem, *Environmental Health Perspectives*, 121(3), pp. 295–302.

112. Rushdi, M. I., Basak, R., Das, P., Ahamed, T., Bhattacharjee, S., 2023, Assessing the health risks associated with elevated manganese and iron in groundwater in Sreemangal and Moulvibazar Sadar, Bangladesh, *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10, pp. 100287.

113. Chen, P., Totten, M., Zhang, Z., Bucinca, H., Erikson, K., Santamaría, A., Bowman, A. B., Aschner, M., 2019, Iron and manganese-related CNS toxicity: mechanisms, diagnosis and treatment, *Expert Review of Neurotherapeutics*, 19(3), pp. 243–260.

114. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012, *Toxicological Profile for Manganese*, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

115. Krom, M. D., 1980, Spectrophotometric determination of ammonia: a study of a modified Berthelot reaction using salicylate and dichloroisocyanurate, *Analyst*, 105(1249), pp. 305–316.

116. Murphy, J., Riley, J. P., 1962, A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, 27, pp. 31–36.

117. Rusydi, A. F., 2018, Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 118(1), pp. 012019.

118. QCVN 09:2023/BTNMT, 2023, *Quy chuẩn Kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước dưới đất*, Bộ Tài nguyên và Môi trường.

119. Biswas, P., Hossain, M., Patra, P. K., 2023, Arsenic hydrogeochemistry, quality assessment, and associated health risks of groundwater through the novel water pollution index (WPI) and GIS approach, *Groundwater for Sustainable Development*, 21, pp. 100944.

120. Shil, S., Singh, U. K., 2019, Health risk assessment and spatial variations of dissolved heavy metals and metalloids in a tropical river basin system, *Ecological Indicators*, 106, pp. 105455.

121. Verbraecken, J., Van de Heyning, P., De Backer, W., Van Gaal, L., 2006, Body surface area in normal-weight, overweight, and obese adults. A comparison study, *Metabolism*, 55(4), pp. 515–524.
122. Mahar, H., Memon, A. R., Ishfaq, A., Soomro, S. A., 2024, The surveillance of arsenic levels in the drinking water of primary schools and the assessment of the potential cancer-related health risks of children in Multan, Pakistan, *Emerging Contaminants*, 10(1), pp. 100252.
123. Nguyen, T. T., Kawamura, A., Tong, T. N., Nakagawa, N., Amaguchi, H., Gilbuena, R., 2015, Hydrogeochemical assessment of groundwater quality during dry and rainy seasons for the two main aquifers in Hanoi, Vietnam, *Environmental Earth Sciences*, 73(8), pp. 4287–4303.
124. QCVN 01-1:2024/BYT, 2024, *Quy chuẩn Kỹ thuật Quốc gia về nước sinh hoạt*, Bộ Y tế.
125. Le, P. B., Nguyen, Z. T., 2022, ROC Curves, Loss Functions, and Distorted Probabilities in Binary Classification, *Mathematics*, 10(9), pp. 1410.
126. Wen, S., Wen, M., Liang, S., Pang, G., Fan, J., Dong, M., Wang, Y., Zhang, J., Ye, Y., 2024, Spatial Distribution and Mechanisms of Groundwater Hardness in the Plain Area of Tangshan City, China, *Water*, 16(24), pp. 3627.
127. Van Lam, N., Van Hoan, H., Duc Nhan, D., 2019, Investigation into Groundwater Resources in Southern Part of the Red River's Delta Plain, Vietnam by the Use of Isotopic Techniques, *Water*, 11(10), pp. 2120.
128. Vu, H., Merkel, B., Wiche, O., 2022, Major ions, trace elements and evidence of groundwater contamination in Hanoi, Vietnam, *Environmental Earth Sciences*, 81(11), pp. 305.
129. Berg, M., Luzi, S., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Giger, W., Stüben, D., 2006, Arsenic Removal from Groundwater by Household Sand Filters: Comparative Field Study, Model Calculations, and Health Benefits, *Environmental Science & Technology*, 40(17), pp. 5567–5573.
130. Watson, M., Nikić, J., Tubić, A., Isakovski, M. K., Šolić, M., Dalmacija, B., Agbaba, J., 2022, Repurposing spent filter sand from iron and manganese removal systems as an adsorbent for treating arsenic contaminated drinking water, *Journal of Environmental Management*, 302, pp. 114115.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Bộ số liệu kết quả phân tích nồng độ các thông số hóa lí 17 mẫu nước ngầm theo ba mùa tại Vạn Phúc.....	128
Phụ lục 2. Bộ số liệu phân tích thành phần hóa lí của 29 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc năm 2019.....	133
Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024	135
Phụ lục 4. Kết quả đo và độ thu hồi với các mẫu kiểm chứng ARS và PIA.....	143

Phụ lục 1. Bộ số liệu kết quả phân tích nồng độ các thông số hóa lí 17 mẫu nước ngầm theo ba mùa tại Vạn Phúc

Mã giếng	Tên giếng	Độ sâu (m)	Tọa độ GPS		Mức nước ngầm (m)			pH			DO (mg/L)			EC (µS/cm)		
			Kinh độ	Vĩ độ	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	Pr M	M	Po M
1	AMS 12	-25	105.9058333	20.9141111	-8,33	-6,82	-	6,81	6,79	-	0,25	0,28	-	817	895	-
10	AMS 5	-25	105.8949444	20.9214722	-8,39	-6,19	-	6,90	6,67	-	0,39	0,30	-	113 2	123 3	-
11	VPNS 5	-37	105.8949444	20.9214722	-8,35	-6,10	-	6,94	6,89	-	0,26	0,39	-	899	964	-
12	AMS 11 - 25	-25	105.8939722	20.9217778	-8,46	-5,81	-7,50	7,03	6,89	7,40	0,24	0,39	0,07	835	910	935
13	AMS 11 - 32	-32	105.8939722	20.9217778	-8,45	-5,82	-7,49	6,94	6,83	7,09	0,28	0,38	0,02	868	925	916
14	AMS 11 - 47	-47	105.8939722	20.9217778	-8,47	-5,80	-7,49	6,34	6,18	6,69	0,34	0,39	0,08	452	473	526
15	AMS 31	-25	105.8939444	20.9218056	-8,54	-5,88	-7,67	7,06	6,84	7,21	0,27	0,38	0,05	883	921	919
16	PC 43	-29	105.8939444	20.9218056	-8,46	-5,80	-7,56	7,00	6,62	7,22	0,28	0,38	0,06	857	950	906
17	PC 44	-37	105.8939444	20.9217778	-8,61	-5,94	-7,74	6,84	5,98	6,96	0,31	0,37	0,02	798	876	840
20	AMS 32	-25	105.8938056	20.9221667	-8,26	-5,93	-7,72	7,11	6,91	7,22	0,22	0,38	0,09	828	855	832
21	AMS 36	-25	105.8937778	20.9220833	-8,44	-6,11	-7,92	6,99	6,82	7,04	0,27	0,34	0,08	777	855	826
22	AMS 4	-24	105.8935556	20.9220278	-8,18	-5,86	-7,66	6,90	6,74	7,04	0,29	0,36	0,03	773	818	783
24	VPML A - 24	-24	105.8921111	20.9231111	-8,91	-7,17	-8,42	6,07	6,29	6,74	0,24	0,35	0,05	220	221	485
25	VPML A - 38	-38	105.8921111	20.9231111	-9,00	-7,23	-8,30	6,41	6,44	6,60	0,24	0,33	0,04	395	402	339
26	VPML A - 54	-54	105.8921111	20.9231111	-9,10	-7,28	-8,48	6,55	6,61	6,74	0,33	0,31	0,05	535	571	576
27	AMS 13	-25	105.8935556	20.9103889	-7,86	-6,14	-	6,89	6,71	-	0,40	0,40	-	885	954	-
28	AMS 15	-25	105.8975833	20.9263889	-9,87	-7,24	-	6,96	6,80	-	0,27	0,34	-	530	592	-

Phụ lục 1. Bộ số liệu kết quả phân tích nồng độ các thông số hóa lí 17 mẫu nước ngầm theo ba mùa tại Vạn Phúc (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Eh (mV)			As (µg/L)			Fe (mg/L)			Mn (mg/L)			Na (mg/L)		
		PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM
1	AMS 12	-145,3	-159,9	-	139,41	144,75	155,82	13,55	12,91	12,99	0,81	0,84	0,68	5,29	5,37	4,97
10	AMS 5	-121,5	-138,9	-	444,12	541,76	574,23	10,29	12,05	15,03	<0,20	<0,20	<0,20	10,39	10,41	9,98
11	VPNS 5	-138,9	-161,4	-	382,14	338,30	384,37	11,68	11,32	12,72	<0,20	<0,20	<0,20	14,30	14,91	13,68
12	AMS 11 - 25	-154,4	-151,7	-177,5	411,83	397,82	440,48	12,06	11,12	12,45	0,38	0,49	0,47	10,78	11,33	8,99
13	AMS 11 - 32	-43,7	8,5	-9,9	6,49	<5,00	<5,00	<0,30	<0,30	<0,30	1,53	1,64	1,57	14,72	15,03	14,15
14	AMS 11 - 47	-51,8	-52,4	-90,5	12,96	16,02	6,33	14,25	16,31	16,76	0,95	1,00	1,01	41,35	45,17	38,18
15	AMS 31	-155,6	-168,5	-182,0	259,39	282,86	268,97	10,48	10,91	8,82	1,06	1,10	1,06	11,77	10,59	8,98
16	PC 43	-157,3	-155,4	-173,5	60,79	72,33	59,73	9,55	10,50	10,06	2,71	2,74	2,53	10,59	9,95	15,31
17	PC 44	-90,2	-27,4	-69,3	<5,00	5,15	<5,00	0,33	<0,30	<0,30	2,62	2,60	2,59	15,72	15,78	14,94
20	AMS 32	-154,3	-152,3	-187,0	103,82	87,81	93,68	10,55	9,21	9,07	3,75	3,61	3,61	9,62	10,12	8,57
21	AMS 36	-43,1	-35,3	-72,5	<5,00	<5,00	<5,00	1,02	0,71	0,70	2,13	2,05	1,98	8,99	8,98	9,20
22	AMS 4	36,4	20,8	-31,5	<5,00	5,83	<5,00	<0,30	<0,30	<0,30	1,22	1,11	1,21	10,32	9,44	9,43
24	VPML A - 24	153,1	69,2	26,8	<5,00	<5,00	<5,00	<0,30	<0,30	<0,30	1,97	1,86	2,39	31,37	32,43	31,64
25	VPML A - 38	89,2	4,2	57,5	<5,00	<5,00	<5,00	<0,30	<0,30	<0,30	0,30	0,28	0,24	29,93	33,53	23,99
26	VPML A - 54	-93,4	-115,4	-133,7	7,86	7,83	6,67	25,08	25,16	24,89	1,43	1,30	1,41	28,56	25,36	18,82
27	AMS 13	-132,2	-142,3	-	388,04	464,70	451,92	9,09	12,14	13,61	<0,20	<0,20	<0,20	10,64	11,62	12,44
28	AMS 15	-40,4	-43,0	-	20,48	23,04	21,64	0,40	0,34	0,65	1,33	1,40	1,56	16,62	17,55	17,25

Phụ lục 1. Bộ số liệu kết quả phân tích nồng độ các thông số hóa lí 17 mẫu nước ngầm theo ba mùa tại Vạn Phúc (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	K (mg/L)			Ca (mg/L)			Mg (mg/L)			F ⁻ (mg/L)			Cl ⁻ (mg/L)		
		PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM
1	AMS 12	3,04	2,99	2,79	125,71	132,71	124,06	31,49	30,67	27,16	0,06	0,09	0,08	3,84	3,68	5,07
10	AMS 5	8,13	8,40	8,43	90,60	93,83	91,22	28,50	29,76	29,12	0,18	0,15	0,16	4,54	4,14	4,49
11	VPNS 5	3,48	3,07	3,02	119,09	122,09	131,71	31,29	31,18	31,11	0,12	0,14	0,13	21,55	19,42	19,66
12	AMS 11 - 25	6,13	5,94	6,01	88,91	90,71	100,84	30,34	31,57	32,13	0,29	0,27	0,29	16,46	18,29	8,81
13	AMS 11 - 32	4,65	4,56	4,59	112,42	112,46	110,11	36,04	38,26	37,54	0,44	0,43	0,44	15,52	21,86	28,93
14	AMS 11 - 47	4,02	3,81	4,09	21,37	21,53	29,00	16,01	15,20	21,44	0,20	0,20	0,21	12,88	13,73	11,48
15	AMS 31	5,90	5,88	5,38	101,93	100,15	97,75	32,48	33,02	33,81	0,39	0,38	0,20	12,99	12,59	8,21
16	PC 43	5,50	5,30	4,88	103,66	106,37	102,68	33,97	35,40	35,59	0,49	0,52	0,48	19,20	18,15	25,08
17	PC 44	5,63	5,58	5,78	67,13	65,26	65,73	66,73	64,75	63,94	0,37	0,37	0,31	9,90	9,96	16,19
20	AMS 32	5,42	5,23	5,06	102,06	100,33	96,56	28,29	26,24	25,71	0,41	0,66	0,51	19,87	16,26	12,25
21	AMS 36	4,17	4,00	3,71	119,20	117,80	119,93	18,01	17,56	17,94	2,66	1,81	2,60	18,46	8,74	26,64
22	AMS 4	5,22	4,91	4,86	109,84	106,06	108,91	24,27	23,94	22,36	0,60	0,65	0,65	15,36	15,50	20,36
24	VPML A - 24	1,81	1,95	3,30	2,68	4,02	30,28	5,24	5,24	25,99	0,28	0,24	0,34	6,67	5,42	4,06
25	VPML A - 38	2,98	3,10	2,85	20,77	18,35	18,28	22,45	22,48	19,75	0,26	0,31	0,27	4,30	4,14	4,33
26	VPML A - 54	4,39	4,46	4,41	29,15	28,55	30,20	31,01	30,60	32,81	0,34	0,30	0,34	7,66	9,31	9,51
27	AMS 13	6,32	6,54	6,70	62,48	69,13	66,46	30,01	30,49	32,25	0,19	0,19	0,15	12,09	13,31	15,78
28	AMS 15	6,53	6,81	6,58	22,13	21,95	24,20	25,08	25,73	25,12	1,17	1,25	1,01	16,60	16,66	16,26

Phụ lục 1. Bộ số liệu kết quả phân tích nồng độ các thông số hóa lí 17 mẫu nước ngầm theo ba mùa tại Vạn Phúc (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Br ⁻ (mg/L)			NO ₂ ⁻ (mg/L)			NO ₃ ⁻ (mg/L)			SO ₄ ²⁻ (mg/L)			HCO ₃ ⁻ (mg/L)		
		PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM
1	AMS 12	<0,04	<0,04	<0,04	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	45,03	46,79	30,37	574	574	531
10	AMS 5	<0,04	<0,04	0,23	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	781	812	830
11	VPNS 5	<0,04	0,08	0,08	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	653	671	641
12	AMS 11 - 25	0,08	0,10	0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	580	610	720
13	AMS 11 - 32	0,07	0,09	0,09	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	622	598	592
14	AMS 11 - 47	0,17	0,18	0,13	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,52	0,53	<0,40	323	-	354
15	AMS 31	0,14	0,17	0,05	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	628	610	628
16	PC 43	0,11	0,13	0,08	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	622	616	567
17	PC 44	<0,04	0,09	0,07	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,42	<0,40	<0,40	2,59	622	543	598
20	AMS 32	0,08	0,10	0,11	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	574	622	561
21	AMS 36	0,09	0,05	0,10	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	537	531	506
22	AMS 4	0,10	0,10	0,09	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	537	543	494
24	VPML A - 24	0,22	0,19	0,16	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	7,66	8,68	4,28	134	153	329
25	VPML A - 38	0,15	0,15	0,14	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	6,64	6,68	6,61	329	281	262
26	VPML A - 54	0,12	0,13	0,13	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	1,10	1,27	1,72	397	391	384
27	AMS 13	0,15	0,16	0,14	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,40	<0,40	<0,40	586	610	689
28	AMS 15	0,21	0,21	0,19	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,48	0,47	0,47	336	342	354

Phụ lục 1. Bộ số liệu kết quả phân tích nồng độ các thông số hóa lí 17 mẫu nước ngầm theo ba mùa tại Vạn Phúc (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	NH ₄ ⁺ (mg N/L)			PO ₄ ³⁻ (mg P/L)			DOC (mg C/L)			CH ₄ (mg/L)		
		PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM	PrM	M	PoM
1	AMS 12	0,60	0,59	0,62	0,85	0,71	0,90	0,73	0,93	0,84	<0,13	<0,13	<0,13
10	AMS 5	76,20	75,60	73,50	1,33	1,09	1,84	6,73	6,56	7,20	46,95	58,74	52,84
11	VPNS 5	11,12	11,46	11,10	0,73	0,41	0,61	2,01	2,22	2,21	8,28	7,20	5,01
12	AMS 11 - 25	25,70	28,20	29,00	0,57	0,55	0,53	2,88	2,85	3,80	25,64	28,63	50,93
13	AMS 11 - 32	11,25	10,45	11,08	<0,05	0,05	0,05	0,77	0,77	0,93	<0,13	<0,13	<0,13
14	AMS 11 - 47	0,54	0,58	0,72	0,31	0,38	0,35	0,88	0,84	1,00	0,41	0,16	<0,13
15	AMS 31	25,77	22,70	22,27	0,25	0,25	0,11	3,16	3,12	1,23	34,46	49,17	25,20
16	PC 43	18,60	18,40	17,60	0,22	0,28	0,39	1,89	2,07	2,04	29,02	25,43	15,23
17	PC 44	1,32	1,27	0,52	0,05	0,05	<0,05	0,58	0,58	1,09	<0,13	<0,13	<0,13
20	AMS 32	20,00	18,20	17,00	0,56	0,44	0,38	2,05	1,92	2,15	21,17	20,24	27,98
21	AMS 36	13,67	12,37	12,28	0,05	0,04	0,04	1,27	1,16	1,37	0,65	0,48	0,10
22	AMS 4	14,61	13,40	12,90	0,08	0,07	0,07	0,89	0,53	1,07	0,21	0,91	<0,13
24	VPML A - 24	<0,20	<0,20	<0,20	<0,05	<0,05	<0,05	0,88	1,00	0,70	<0,13	<0,13	<0,13
25	VPML A - 38	<0,20	<0,20	<0,20	<0,05	<0,05	<0,05	0,69	0,51	0,69	<0,13	<0,13	<0,13
26	VPML A - 54	0,56	0,56	0,79	0,27	0,24	0,23	0,48	0,45	0,84	<0,13	<0,13	<0,13
27	AMS 13	50,80	51,80	51,90	0,83	0,82	0,09	6,38	6,08	6,13	30,11	43,80	30,36
28	AMS 15	26,20	26,50	26,17	0,08	0,07	0,08	1,04	1,07	1,23	<0,13	<0,13	<0,13

Phụ lục 2. Bộ số liệu phân tích thành phần hóa lí của 29 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc năm 2019

Mã giếng	Tên giếng	Tọa độ GPS		Độ sâu (m)	Mức nước ngầm (m)	T °C	pH	DO (mg/L)	EC (µS/cm)	Eh (mV)	As (µg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)
		Kinh độ	Vĩ độ											
1	AMS 12	105.9058333	20.9141111	-25	-7,75	27,5	7,74	0,28	930	-112,4	144,53	12,58	0,77	6,13
2	VP 56	105.9033056	20.9160833	-20	-7,81	23,2	6,65	0,52	1386	-43,8	78,01	17,89	0,34	39,65
3	VP 57	105.9033056	20.9160833	-30	-7,76	21,5	7,45	0,39	1037	-36,9	244,91	22,14	0,23	14,14
4	VP 58	105.9033056	20.9160833	-40	-7,30	24,9	7,46	0,48	1205	-24,3	235,62	23,54	0,29	21,11
5	PC 51	105.8984167	20.9178028	-20	-9,19	27,7	7,26	0,21	1041	-110,7	439,34	9,97	1,05	9,29
6	PC 52	105.8984167	20.9178000	-28	-9,25	27,4	7,31	0,25	954	-137,0	524,05	12,16	0,27	14,01
7	VP 55	105.8983889	20.9177944	-40	-9,22	26,3	7,36	0,19	1001	-144,9	388,77	13,60	<0,20	12,39
8	VPNS 3	105.8961667	20.9208056	-27	-8,50	26,3	7,25	0,24	1031	-112,2	339,95	20,20	<0,20	16,38
9	VP 59	105.8961611	20.9208306	-20	-8,55	27,0	7,12	0,21	1058	-88,9	437,59	20,09	<0,20	12,62
10	AMS 5	105.8949444	20.9214722	-25	-8,04	28,4	7,44	0,29	1254	-111,9	525,33	12,22	<0,20	10,90
11	VPNS 5	105.8949444	20.9214722	-37	-7,98	26,1	7,36	0,28	1050	-124,4	416,37	11,40	0,21	16,24
12	AMS 11-25	105.8939722	20.9217778	-25	-7,70	26,8	7,19	0,11	1016	-150,0	423,07	11,46	0,55	11,69
13	AMS 11-32	105.8939722	20.9217778	-32	-7,72		7,38	0,28	994	28,3	<5,00	<0,3	1,59	15,14
14	AMS 11-47	105.8939722	20.9217778	-47	-7,69	27,7	6,60	0,17	519	29,4	10,50	16,00	1,14	43,41
15	AMS 31	105.8939444	20.9218056	-25	-8,04	26,9	7,36	0,21	867	-161,9	293,05	10,44	0,96	10,88
16	PC 43	105.8939444	20.9218056	-29	-7,85	26,4	7,32	0,21	874	-93,0	51,40	9,45	2,36	10,16
17	PC 44	105.8939444	20.9217778	-37	-8,03	26,8	7,11	0,18	939	-60,0	<5,00	<0,30	2,69	17,84
18	PC 53	105.8939639	20.9218778	-32	-7,92	26,4	7,18	0,30	975	148,2	<5,00	0,68	2,06	12,83
19	RD 54	105.8939722	20.9218861	-42	-8,09	26,6	6,99	0,28	827	27,3	5,61	1,85	2,24	18,13
20	AMS 32	105.8938056	20.9221667	-25	-8,05	26,4	7,83	0,25	877	-120,5	70,83	8,46	3,38	9,49
21	AMS 36	105.8937778	20.9220833	-25	-8,25	26,4	7,14	0,29	920	-77,5	<5,00	0,73	1,99	11,38
22	AMS 4	105.8935556	20.9220278	-24	-8,04	26,7	7,24	0,30	862	-36,9	<5,00	<0,30	1,26	10,63
23	VPNS 4	105.8933611	20.9220556	-38		27,0	7,09	0,29	949	64,0	<5,00	<0,30	1,65	13,73
24	VPML A-22	105.8921111	20.9231111	-22	-8,79	26,5	6,93	0,35	519	-10,8	<5,00	<0,30	2,49	30,59
25	VPML A-38	105.8921111	20.9231111	-38	-8,93	26,5	6,95	0,36	415	-32,3	<5,00	<0,30	0,32	32,70
26	VPML A-54	105.8921111	20.9231111	-54	-8,99	26,6	7,08	0,30	603	-102,2	6,90	24,83	1,14	27,65
27	AMS 13	105.8935556	20.9103889	-25	-7,33	25,4	7,82	0,93	1002	-106,2	44,03	1,40	<0,20	2,67
28	AMS 15	105.8975833	20.9263889	-25	-8,82	25,8	8,40	0,29	661	137,8	23,93	0,56	1,61	19,25
29	Family 1	105.9021111	20.9190556	-48		26,5	7,17	0,59	1417	-57,2	75,94	10,49	1,46	40,27

Phụ lục 2. Bộ số liệu phân tích thành phần hóa lí của 29 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc năm 2019 (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg N/L)	PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	DOC (mg C/L)	CH ₄ (mg/L)
1	AMS 12	2,79	29,54	124,92	0,07	5,55	<0,04	<0,20	<0,20	29,90	391	0,60	0,62	0,65	<0,13
2	VP 56	2,22	37,11	164,74	0,08	64,00	<0,04	<0,20	<0,20	<0,40	873	10,65	1,36	2,06	12,66
3	VP 57	3,02	31,20	130,90	0,08	24,58	0,10	<0,20	<0,20	<0,40	708	15,60	0,99	2,24	10,15
4	VP 58	3,29	34,64	137,43	0,12	45,03	<0,04	<0,20	<0,20	<0,40	751	12,34	0,31	2,01	6,92
5	PC 51	6,82	30,09	69,61	0,15	11,08	0,11	<0,20	<0,20	<0,40	653	53,00	1,02	5,64	39,87
6	PC 52	5,49	29,19	69,50	0,14	11,29	0,11	<0,20	<0,20	<0,40	592	33,80	0,71	4,54	47,53
7	VP 55	5,41	34,73	81,19	0,16	13,45	0,11	<0,20	<0,20	<0,40	647	29,73	0,31	2,55	20,83
8	VPNS 3	1,50	30,42	131,32	0,06	39,48	0,10	<0,20	<0,20	<0,40	616	5,69	0,61	3,14	2,31
9	VP 59	2,17	30,63	136,97	0,08	32,06	0,10	<0,20	<0,20	<0,40	622	5,24	0,72	1,73	11,26
10	AMS 5	7,37	29,51	90,74	0,13	5,07	0,22	<0,20	<0,20	<0,40	732	67,40	1,00	6,26	57,84
11	VPNS 5	2,91	31,20	124,94	0,11	20,99	0,07	<0,20	<0,20	<0,40	665	10,17	0,37	1,98	6,06
12	AMS 11-25	5,95	33,44	99,49	0,25	12,44	0,11	<0,20	<0,20	<0,40	622	26,50	0,36	3,89	37,36
13	AMS 11-32	4,33	37,80	108,03	0,42	28,21	0,09	<0,20	<0,20	<0,40	586	9,46	0,05	0,82	<0,13
14	AMS 11-47	3,77	18,35	23,30	0,16	14,15	0,15	<0,20	<0,20	0,57	317	0,54	0,36	1,13	0,18
15	AMS 31	4,72	30,57	84,99	0,34	24,76	0,08	<0,20	<0,20	<0,40	543	18,20	0,37	2,70	15,55
16	PC 43	4,59	33,89	91,62	0,47	19,72	0,09	<0,20	<0,20	<0,40	543	14,60	0,36	1,78	13,65
17	PC 44	5,10	56,84	78,31	0,39	18,82	0,08	<0,20	<0,20	<0,40	592	0,97	<0,05	0,72	<0,13
18	PC 53	4,36	36,47	116,79	0,34	34,33	0,10	<0,20	<0,20	0,47	598	5,71	0,07	0,74	<0,13
19	RD 54	4,78	55,88	68,16	0,29	15,17	0,09	<0,20	<0,20	<0,40	543	1,71	0,07	0,84	<0,13
20	AMS 32	4,88	26,39	98,18	0,46	15,95	0,10	<0,20	<0,20	<0,40	549	15,30	0,31	2,07	18,90
21	AMS 36	3,71	20,55	124,17	2,36	30,33	0,13	<0,20	<0,20	<0,40	549	11,04	0,05	1,23	0,38
22	AMS 4	4,84	22,71	114,44	0,85	24,47	0,10	<0,20	<0,20	<0,40	531	11,93	0,07	0,91	<0,13
23	VPNS 4	5,65	64,11	87,30	0,36	30,15	0,11	<0,20	<0,20	<0,40	604	3,17	<0,05	0,64	<0,13
24	VPML A-22	3,37	27,53	25,87	0,34	4,51	0,16	<0,20	<0,20	4,74	342	<0,20	<0,05	0,67	<0,13
25	VPML A-38	2,81	20,87	14,58	0,26	4,40	0,13	<0,20	<0,20	6,28	262	<0,20	<0,05	0,50	<0,13
26	VPML A-54	4,14	31,59	23,12	0,33	9,17	0,13	<0,20	<0,20	1,47	384	0,65	0,34	0,61	<0,13
27	AMS 13	1,12	5,75	35,83	0,15	16,42	0,13	<0,20	<0,20	<0,40	580	10,25	0,11	5,75	3,04
28	AMS 15	6,49	27,95	20,75	0,97	16,01	0,19	<0,20	<0,20	0,44	384	23,65	0,07	0,95	<0,13
29	Family 1	2,11	35,56	171,19	0,13	60,60	0,04	<0,20	<0,20	2,97	775	4,51	0,32	1,28	0,31

Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024

Mã giếng	Tên giếng	Năm	pH	EC uS/cm	As µg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg N/L	PO ₄ ³⁻ mg P/L	DOC mg C/L	CH ₄ mg/L
1	AMS 12	04/2010	6,57	465	155,00	11,58	2,36	5,93	5,65	34,66	129,90		20,43	613	1,16	1,02	1,00	
		11/2011			213,47	14,21						2,43	1,38		0,86	1,08		0,28
		04/2013		883	180,60	12,95	0,93	5,74	2,78		128,30	3,49		641	0,78	0,94	8,69	
		10/2013		950	166,70	13,32	0,97	6,12	2,82		141,70	4,02		669	0,78	0,98	2,63	
		04/2014		907	169,91	11,60	0,82	5,64	2,63		127,96	2,95		628	0,39	1,02	1,93	
		04/2015	6,90	869	124,00		0,77	5,68	2,48		118,15	2,92	0,60	603			4,63	
		06/2015		879	154,50	12,48	0,99	5,59	2,76		134,20	2,80			0,69	0,72	0,64	
		10/2015	6,94	859	131,20	11,92	1,00	6,27	2,80		130,20			592	0,73	0,64	0,79	
		12/2015		1067	141,70	14,85	1,13	6,64	2,96		140,70			628		1,02	0,72	
		02/2016		926	137,00	14,53	1,13	6,52	2,85		140,60			641		0,91	0,70	
		04/2016		920	136,30	14,23	1,11	6,38	2,90		139,00			653		0,86	0,71	
		10/2017		730	152,97	9,69	0,77	5,17	2,80	26,53	107,30	8,08	1,37	519	0,64	0,67	0,68	0,31
		04/2018	6,81	817	139,41	13,55	0,81	5,29	3,04	31,49	125,71	3,84	45,03	574	0,60	0,85	0,73	<0,13
		07/2018	6,79	895	144,75	12,91	0,84	5,37	2,99	30,67	132,71	3,68	46,79	574	0,59	0,71	0,93	<0,13
		11/2018			155,82	12,99	0,68	4,97	2,79	27,16	124,06	5,07	30,37	531	0,62	0,90	0,84	<0,13
		04/2019	7,74	930	144,53	12,58	0,77	6,13	2,79	29,54	124,92	5,55	29,90	391	0,60	0,62	0,65	<0,13
		04/2023	7,09	990	86,40	10,64	0,77	5,36	2,88	28,88	129,59	13,37	83,26	561	0,45	0,68	1,38	<0,13
		05/2024	6,89	848	89,49	10,02	0,58	4,71	2,98	27,46	118,23	11,35	41,66	543	0,38	0,73	1,06	<0,13
10	AMS 5	04/2010	6,52	553	386,00	16,63	0,77	10,26	16,72	29,97	89,39	2,66	<0,40	796	75,63	2,21	15,74	
		11/2011			513,91	16,73						3,32	<0,40		77,25	2,24		30,76
		04/2013		1267	336,40		0,60	11,33	8,17		102,90	4,07		827				
		10/2013		1273	487,00	14,81	<0,20	10,48	8,76		90,66	3,07		842	73,21	1,93	12,81	
		04/2014		1244	472,11	13,20	<0,20	9,92	7,52		87,59	4,50		889	69,41	1,69	13,88	
		04/2015	6,90	1207	404,00	10,70	0,20	10,18	7,83		89,20	3,53	3,80	751		1,30	8,95	
		06/2015		1214	528,00	16,60	<0,20	10,28	9,30		93,44	3,30			69,10	1,93	8,33	
		10/2015	6,87	1206	496,10	15,79	<0,20	11,27	8,87		92,72			830	71,21	1,77	8,66	

Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024 (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Năm	pH	EC uS/cm	As µg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg N/L	PO ₄ ³⁻ mg P/L	DOC mg C/L	CH ₄ mg/L
10	AMS 5	12/2015		1436	485,40	15,44	<0,20	11,13	8,74		92,36			824		1,99	8,20	
		02/2016		1215	483,70	15,27	<0,20	11,12	8,73		92,13			836		1,88	8,24	
		04/2016		1194	479,50	14,73	<0,20	10,95	8,61		90,61			842		1,67	7,83	
		10/2017		1200	523,13	12,47	<0,20	11,08	8,54	30,36	92,33	4,00	<0,40	787	72,10	0,96	6,95	45,63
		04/2018	6,90	1132	444,12	10,29	<0,20	10,39	8,13	28,50	90,60	4,54	<0,40	781	76,20	1,33	6,73	46,95
		07/2018	6,67	1233	541,76	12,05	<0,20	10,41	8,40	29,76	93,83	4,14	<0,40	812	75,60	1,09	6,56	58,74
		11/2018			574,23	15,03	<0,20	9,98	8,43	29,12	91,22	4,49	<0,40	830	73,50	1,84	7,20	52,84
		04/2019	7,44	1254	525,33	12,22	<0,20	10,90	7,37	29,51	90,74	5,07	<0,40	732	67,40	1,00	6,26	57,84
		04/2023	7,00	1153	439,42	11,26	<0,20	9,84	7,00	26,97	82,17	15,70	1,00	726	56,60	1,56	5,85	46,68
		05/2024	6,86	1160	335,03	5,78	0,21	10,71	6,89	28,52	86,97	15,97	0,50	744	58,30	0,77	5,84	0,89
11	VPNS 5	04/2006	6,98	721	293,90	7,21	0,25	11,41	3,89	33,86	125,07	15,04	<0,40	624	9,21	0,12		
		09/2006	7,26	482	356,90	14,62	0,23	10,60	3,24	31,07	118,64	13,38	<0,40		9,97	0,97		
		11/2006	7,26	470	357,89	14,50	<0,20	9,77	3,34	31,58	116,39	13,24	<0,40		9,50	0,66		
		02/2007	7,33	875	350,01	13,49	<0,20	13,36	5,23	32,91	105,87	13,08	<0,40		9,84	0,56		
		04/2007	7,21	903	340,66	13,41	<0,20	12,87	3,07	34,13	115,29	13,10	<0,40		9,60	0,36		
		04/2010	6,60	351	356,00	15,16	0,20	11,51	12,69	33,72	112,10	13,80	<0,40	619	10,67	0,93	2,05	
		11/2011			471,53	17,68						13,69	<0,40		9,36	1,14		9,97
		04/2015	7,00		337,00	12,60	<0,20							592		0,73	2,04	
		10/2017			366,65	10,07	<0,20	14,62	3,75	32,10	117,71	3,82	<0,40	604	12,20	0,31	1,81	3,26
		04/2018	6,94	899	382,14	11,68	<0,20	14,30	3,48	31,29	119,09	21,55	<0,40	653	11,12	0,73	2,01	8,28
		07/2018	6,89	964	338,30	11,32	<0,20	14,91	3,07	31,18	122,09	19,42	<0,40	671	11,46	0,41	2,22	7,20
		11/2018			384,37	12,72	<0,20	13,68	3,02	31,11	131,71	19,66	<0,40	641	11,10	0,61	2,21	5,01
		04/2019	7,36	1050	416,37	11,40	0,21	16,24	2,91	31,20	124,94	20,99	<0,40	665	10,17	0,37	1,98	6,06
		04/2023	7,68	1015	361,22	12,56	0,23	17,32	3,67	30,45	131,20	53,09	1,00	677	8,62	0,49	2,29	8,60
		05/2024	7,05	1181	433,55	15,47	0,20	20,01	3,84	35,68	137,62	60,03	0,50	775	8,74	0,68	2,18	6,22

Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024 (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Năm	pH	EC uS/cm	As µg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg N/L	PO ₄ ³⁻ mg P/L	DOC mg C/L	CH ₄ mg/L
12	AMS 11-25	04/2010	6,68	371	242,00	10,03	1,32	17,35	8,90	30,27	115,00	5,47	15,88	609	16,08	0,71	3,24	
		11/2011			453,29	15,97						3,58	<0,40		24,33	0,58		
		10/2013		915	395,10	11,30	0,22	13,59	5,87		96,43	8,40		618		0,77	4,62	
		04/2014		909	401,11	10,80	0,20	12,97	4,97		93,47	5,94		643	20,89	0,70	3,58	
		04/2015	7,00	940	375,00	10,10	0,27	12,86	5,70		95,15	7,46		610		0,26	2,90	
		06/2015		927	386,00	11,82	0,24	12,71	6,25		99,83	9,70			22,99	0,42	2,80	
		10/2015	7,05	901	396,50	12,62	0,23	13,47	6,20		98,16			592	22,85	0,53	3,03	
		12/2015		1067	399,40	13,03	0,24	13,61	6,11		98,93			634		0,62	2,81	
		02/2016		922	395,90	13,07	0,23	13,67	6,06		99,39			634		0,60	2,98	
		04/2016		890	377,70	12,04	0,25	13,07	6,13		95,37			647		0,47	2,86	
		10/2017	7,12	895	414,88	11,27	0,36	12,85	5,56	32,72	90,12	14,02	<0,40	592	22,15	0,36	2,76	17,81
		04/2018	7,03	835	411,83	12,06	0,38	10,78	6,13	30,34	88,91	16,46	<0,40	580	25,70	0,57	2,88	25,64
		07/2018	6,89	910	397,82	11,12	0,49	11,33	5,94	31,57	90,71	18,29	<0,40	610	28,20	0,55	2,85	28,63
		11/2018	7,40	935	440,48	12,45	0,47	8,99	6,01	32,13	100,84	8,81	<0,40	720	29,00	0,53	3,80	50,93
		04/2019	7,19	1016	423,07	11,46	0,55	11,69	5,95	33,44	99,49	12,44	<0,40	622	26,50	0,36	3,89	37,36
		04/2023	7,07	898	319,76	9,05	0,64	10,31	3,86	32,14	80,16	37,83	1,00	543	14,90	0,74	2,62	11,56
		05/2024	6,80	862	306,80	8,95	0,69	12,98	4,60	32,18	86,49	41,67	0,50	549	21,35	0,54	2,70	7,93
13	AMS 11-32	04/2010	6,79	320	<5,00	0,62	2,15	13,41	10,50	29,95	103,60	12,21	<0,40	491	8,70	0,10	0,96	
		10/2017			<5,00	<0,30	1,74	16,18	4,87	36,66	105,53	13,07	<0,40	598	11,11	<0,05	0,77	<0,13
		04/2018	6,94	868	6,49	<0,30	1,53	14,72	4,65	36,04	112,42	15,52	<0,40	622	11,25	<0,05	0,77	<0,13
		07/2018	6,83	925	<5,00	<0,30	1,64	15,03	4,56	38,26	112,46	21,86	<0,40	598	10,45	0,05	0,77	<0,13
		11/2018	7,09	916	<5,00	<0,30	1,57	14,15	4,59	37,54	110,11	28,93	<0,40	592	11,08	0,05	0,93	<0,13
		04/2019	7,38	994	<5,00	<0,30	1,59	15,14	4,33	37,80	108,03	28,21	<0,40	586	9,46	0,05	0,82	<0,13
		04/2023	7,53	827	6,64	0,78	1,29	12,80	3,78	34,17	99,39	37,74	1,00	570	5,95	0,15	1,08	<0,13

Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024 (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Năm	pH	EC uS/cm	As µg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg N/L	PO ₄ ³⁻ mg P/L	DOC mg C/L	CH ₄ mg/L
14	AMS 11-47	04/2010	6,20	357	10,30	17,34	1,75	45,51	8,14	16,23	24,96	9,84	<0,40	293	0,48	0,50	1,34	
		10/2017	6,50	534	9,09	18,46	1,21	41,10	4,20	23,25	33,71	7,65	<0,40	384	0,69	0,23	0,88	<0,13
		04/2018	6,34	452	12,96	14,25	0,95	41,35	4,02	16,01	21,37	12,88	0,52	323	0,54	0,31	0,88	0,41
		07/2018	6,18	473	16,02	16,31	1,00	45,17	3,81	15,20	21,53	13,73	0,53		0,58	0,38	0,84	0,16
		11/2018	6,69	526	6,33	16,76	1,01	38,18	4,09	21,44	29,00	11,48	<0,40	354	0,72	0,35	1,00	<0,13
		04/2019	6,60	519	10,50	16,00	1,14	43,41	3,77	18,35	23,30	14,15	0,57	317	0,54	0,36	1,13	0,18
		04/2023	6,96	491	12,03	12,44	0,79	41,42	3,34	14,18	20,07	20,59	1,42	293	0,54	0,34	1,31	2,53
		05/2024	6,97	453	13,62	10,19	0,73	44,37	3,45	15,75	22,64	21,11	1,99	329	0,50	0,28	0,95	1,90
15	AMS 31	10/2017			318,14	12,43	0,94	13,79	6,12	34,16	103,17	13,13	<0,40	622	26,10	0,33	2,62	31,45
		04/2018	7,06	883	259,39	10,48	1,06	11,77	5,90	32,48	101,93	12,99	<0,40	628	25,77	0,25	3,16	34,46
		07/2018	6,84	921	282,86	10,91	1,10	10,59	5,88	33,02	100,15	12,59	<0,40	610	22,70	0,25	3,12	49,17
		11/2018	7,21	919	268,97	8,82	1,06	8,98	5,38	33,81	97,75	8,21	<0,40	628	22,27	0,11	1,23	25,20
		04/2019	7,36	867	293,05	10,44	0,96	10,88	4,72	30,57	84,99	24,76	<0,40	543	18,20	0,37	2,70	15,55
		04/2023	6,89	965	239,19	10,10	1,18	11,40	5,04	29,39	89,32	34,26	1,00	610	22,80	0,30	3,02	26,76
		05/2024	7,23	991	216,88	7,42	1,09	17,14	5,50	30,05	85,77	41,42	0,50	598	30,10	0,30	3,02	10,39
16	PC 43	10/2017	7,02	856	63,78	2,13	1,34	12,50	5,36	34,55	103,75	21,24	<0,40	610	19,70	0,37	1,97	18,24
		04/2018	7,00	857	60,79	9,55	2,71	10,59	5,50	33,97	103,66	19,20	<0,40	622	18,60	0,22	1,89	29,02
		07/2018	6,62	950	72,33	10,50	2,74	9,95	5,30	35,40	106,37	18,15	<0,40	616	18,40	0,28	2,07	25,43
		11/2018	7,22	906	59,73	10,06	2,53	15,31	4,88	35,59	102,68	25,08	<0,40	567	17,60	0,39	2,04	15,23
		04/2019	7,32	874	51,40	9,45	2,36	10,16	4,59	33,89	91,62	19,72	<0,40	543	14,60	0,36	1,78	13,65
		04/2023	6,90	1053	91,80	9,24	2,56	14,20	5,14	32,42	99,55	42,59	1,00	644	20,50	0,25	2,14	11,37
		05/2024	7,04	1064	108,96	9,57	2,46	15,53	5,57	34,23	100,54	43,46	0,50	647	26,45	0,39	2,26	8,63

Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024 (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Năm	pH	EC uS/cm	As µg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg N/L	PO ₄ ³⁻ mg P/L	DOC mg C/L	CH ₄ mg/L
17	PC 44	10/2017	6,83	709	<5,00	22,93	1,34	17,96	5,59	62,29	69,22	9,09	<0,40	610	1,35	<0,05	1,29	<0,13
		04/2018	6,84	798	<5,00	0,33	2,62	15,72	5,63	66,73	67,13	9,90	<0,40	622	1,32	0,05	0,58	<0,13
		07/2018	5,98	876	5,15	0,27	2,60	15,78	5,58	64,75	65,26	9,96	<0,40	543	1,27	0,05	0,58	<0,13
		11/2018	6,96	840	<5,00	0,00	2,59	14,94	5,78	63,94	65,73	16,19	2,59	598	0,52	<0,05	1,09	<0,13
		04/2019	7,11	939	<5,00	0,16	2,69	17,84	5,10	56,84	78,31	18,82	<0,40	592	0,97	<0,05	0,72	<0,13
		04/2023	6,72	975	<5,00	0,10	2,63	18,09	5,08	58,24	81,04	50,47	5,51	683	1,17	<0,05	1,06	<0,13
20	AMS 32	10/2013		889	138,70	8,69	4,04	12,59			98,93	4,41		590	24,42	0,89	2,81	
		04/2014		881	139,91	8,23	3,55	11,38	5,41		93,26	5,38		592	23,50	0,78	2,55	
		04/2015	7,10	870	123,00	7,59	3,65	11,89	5,75		92,70	6,29		567		0,51	1,86	
		10/2017	7,24	944	113,22	9,53	3,83	13,00	5,68	31,00	111,13	9,75	<0,40	628	21,04	0,29	2,27	37,23
		04/2018	7,11	828	103,82	10,55	3,75	9,62	5,42	28,29	102,06	19,87	<0,40	574	20,00	0,56	2,05	21,17
		07/2018	6,91	855	87,81	9,21	3,61	10,12	5,23	26,24	100,33	16,26	<0,40	622	18,20	0,44	1,92	20,24
		11/2018	7,22	832	93,68	9,07	3,61	8,57	5,06	25,71	96,56	12,25	<0,40	561	17,00	0,38	2,15	27,98
		04/2019	7,83	877	70,83	8,46	3,38	9,49	4,88	26,39	98,18	15,95	<0,40	549	15,30	0,31	2,07	18,90
		04/2023	7,03	960	51,91	7,51	3,46	16,31	5,81	20,48	84,54	41,87	1,00	549	28,40	0,36	2,04	6,55
		05/2024	7,03	870	48,05	7,08	3,08	16,95	5,31	20,29	75,86	38,66	0,50	512	26,40	0,42	1,99	5,09
21	AMS 36	10/2017			<5,00	1,46	2,23	10,95	4,59	20,10	116,73	13,73	<0,40	580	14,27	0,05	1,31	4,29
		04/2018	6,99	777	<5,00	1,02	2,13	8,99	4,17	18,01	119,20	18,46	<0,40	537	13,67	0,05	1,27	0,65
		07/2018	6,82	855	<5,00	0,71	2,05	8,98	4,00	17,56	117,80	8,74	<0,40	531	12,37	<0,05	1,16	0,48
		11/2018	7,04	826	<5,00	0,70	1,98	9,20	3,71	17,94	119,93	26,64	<0,40	506	12,28	<0,05	1,37	<0,13
		04/2019	7,14	920	<5,00	0,73	1,99	11,38	3,71	20,55	124,17	30,33	<0,40	549	11,04	0,05	1,23	0,38
		04/2023	7,00	923	<5,00	0,33	1,42	11,15	4,83	23,70	107,33	47,24	1,00	549	13,27	0,05	1,24	<0,13

Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024 (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Năm	pH	EC uS/cm	As µg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg N/L	PO ₄ ³⁻ mg P/L	DOC mg C/L	CH ₄ mg/L
22	AMS 4	04/2014		895	<5,00	<0,30	1,14	13,03	6,34		75,06	5,26		618	20,35	0,10	1,21	
		04/2015	7,00	892	<5,00	<0,30	1,32	13,03	6,54		73,95	5,50		586		0,06	0,76	
		06/2015		854	<5,00	<0,30	1,35	13,54	6,97		77,40	9,60			19,50	0,07	0,68	
		08/2015	6,97	941	<5,00	<0,30	1,54	14,47	7,04		87,90	6,70			19,80	0,07	0,90	
		10/2015	7,04	904	<5,00	<0,30		15,35	6,79		86,89			671	19,00		0,90	
		12/2015		1034	<5,00	<0,30	1,39	15,07	6,46		85,11			610		0,08	0,80	
		02/2016		919	<5,00	<0,30	1,42	15,12	6,32		93,96			634		0,08	0,82	
		04/2016		944	<5,00	<0,30	1,52	15,47	6,45		105,80			695		0,07	0,95	
		10/2017	6,99	829	<5,00	<0,30	1,22	11,05	5,30	25,74	102,87	25,15	<0,40	506	14,69	0,07	0,83	<0,13
		04/2018	6,90	773	<5,00	<0,30	1,22	10,32	5,22	24,27	109,84	15,36	<0,40	537	14,61	0,08	0,89	0,21
		07/2018	6,74	818	5,83	<0,30	1,11	9,44	4,91	23,94	106,06	15,50	<0,40	543	13,40	0,07	0,53	0,91
		11/2018	7,04	783	<5,00	<0,30	1,21	9,43	4,86	22,36	108,91	20,36	<0,40	494	12,90	0,07	1,07	<0,13
		04/2019	7,24	862	<5,00	<0,30	1,26	10,63	4,84	22,71	114,44	24,47	<0,40	531	11,93	0,07	0,91	<0,13
		04/2023	7,31	974	<5,00	<0,30	1,32	12,68	3,63	17,91	120,95	47,37	1,00	549	11,25	0,08	1,47	<0,13
24	VPML A-24	04/2006	6,23	228	<5,00	<0,30	2,23	29,27	2,41	9,09	7,76	6,57	10,23	302	<0,20	<0,05		
		09/2006	6,36	156	<5,00	2,03	3,93	26,10	2,10	8,50	6,16	5,06	8,42		<0,20	0,06		
		11/2006	6,46	184	<5,00	2,31	0,24	25,31	2,56	8,12	3,17	4,52	10,32		<0,20	<0,05		
		02/2007	6,24	238	<5,00	1,69	2,92	25,38	2,60	7,71	3,04	4,58	10,72		<0,20	<0,05		
		04/2007	6,68	409	<5,00	2,56	2,91	32,10	2,79	7,64	4,44	4,60	10,11		<0,20	<0,05		
		11/2011			<5,00	0,33						5,09	11,20		<0,20	<0,05		<0,13
		10/2017	6,82	235	<5,00	0,43	2,58	33,35	1,90	5,59	5,91	5,83	7,52	140	<0,20	<0,05	0,80	<0,13
		04/2018	6,07	220	<5,00	<0,30	1,97	31,37	1,81	5,24	2,68	6,67	7,66	134	<0,20	<0,05	0,88	<0,13
		07/2018	6,29	221	<5,00	<0,30	1,86	32,43	1,95	5,24	4,02	5,42	8,68	153	<0,20	<0,05	1,00	<0,13
		11/2018	6,74	485	<5,00	<0,30	2,39	31,64	3,30	25,99	30,28	4,06	4,28	329	<0,20	<0,05	0,70	<0,13
		04/2019	6,93	519	<5,00	<0,30	2,49	30,59	3,37	27,53	25,87	4,51	4,74	342	<0,20	<0,05	0,67	<0,13

Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024 (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Năm	pH	EC uS/cm	As µg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg N/L	PO ₄ ³⁻ mg P/L	DOC mg C/L	CH ₄ mg/L
25	VPML A-38	10/2017	6,47	362	8,97	9,11	2,78	31,50	3,19	24,42	24,26	4,09	2,26	268	<0,20	0,10	0,68	2,12
		04/2018	6,41	395	<5,00	<0,30	0,30	29,93	2,98	22,45	20,77	4,30	6,64	329	<0,20	<0,05	0,69	<0,13
		07/2018	6,44	402	<5,00	<0,30	0,28	33,53	3,10	22,48	18,35	4,14	6,68	281	<0,20	<0,05	0,51	<0,13
		11/2018	6,60	339	<5,00	<0,30	0,24	23,99	2,85	19,75	18,28	4,33	6,61	262	<0,20	<0,05	0,69	<0,13
		04/2019	6,95	415	<5,00	<0,30	0,32	32,70	2,81	20,87	14,58	4,40	6,28	262	<0,20	<0,05	0,50	<0,13
26	VPML A-54	04/2006	7,17	370	<5,00	10,61	0,49	31,80	4,19	21,56	23,22	7,24	5,52	309	0,75	0,41		
		09/2006	7,04	180	<5,00	2,62	0,30	18,39	19,25	9,23	37,34	5,19	14,46		0,90	0,37		
		11/2006	7,16	285	5,38	10,11	0,63	26,52	5,66	20,65	19,83	5,36	4,64		0,69	0,49		
		02/2007	7,12	415	<5,00	10,48	0,63	25,93	4,71	20,55	17,04	5,17	4,08		0,71	0,51		
		04/2007	7,28	414	<5,00	9,66	0,63	33,26	4,85	20,72	19,63	4,78	4,21		0,68	0,30		
		04/2010	6,17	401	5,70	11,07	0,91	33,18	7,79	23,43	24,40	5,02	<0,4	297	0,83	0,54	0,84	
		11/2011			<5,00	21,52						5,17	4,13		0,74	0,18		<0,13
		10/2017	6,61	531	13,07	<0,3	2,77	30,10	4,61	31,25	34,11	10,36	1,24	384	0,70	0,13	0,61	<0,13
		04/2018	6,55	535	7,86	25,08	1,43	28,56	4,39	31,01	29,15	7,66	1,10	397	0,56	0,27	0,48	<0,13
		07/2018	6,61	571	7,83	25,16	1,30	25,36	4,46	30,60	28,55	9,31	1,27	391	0,56	0,24	0,45	<0,13
		11/2018	6,74	576	6,67	24,89	1,41	18,82	4,41	32,81	30,20	9,51	1,72	384	0,79	0,23	0,84	<0,13
		04/2019	7,08	603	6,90	24,83	1,14	27,65	4,14	31,59	23,12	9,17	1,47	384	0,65	0,34	0,61	<0,13
27	AMS 13	04/2010	6,44	589	314,00	12,44	0,41	9,61	13,40	28,73	61,38	8,49	<0,40	556	42,13	1,46	7,95	
		11/2011			424,85	17,42						7,17	<0,40		44,56	1,81		32,66
		10/2017			452,04	12,00	<0,20	13,79	6,70	31,39	67,48	13,28	<0,40	622	55,30	0,97	6,05	7,12
		04/2018	6,89	885	388,04	9,09	<0,20	10,64	6,32	30,01	62,48	12,09	<0,40	586	50,80	0,83	6,38	30,11
		07/2018	6,71	954	464,70	12,14	<0,20	11,62	6,54	30,49	69,13	13,31	<0,40	610	51,80	0,82	6,08	43,80
		11/2018			451,92	13,61	<0,20	12,44	6,70	32,25	66,46	15,78	<0,40	689	51,90	0,09	6,13	30,36
		04/2019	7,82	1002	44,03	1,40	<0,20	2,67	1,12	5,75	35,83	16,42	<0,40	580	10,25	0,11	5,75	3,04
		04/2023	7,52	890	302,46	6,25	<0,20	12,36	5,68	26,87	58,98	14,38	1,00	598	40,53	0,71	6,92	37,72
		05/2024	6,89	941	318,88	7,59	<0,20	12,69	6,31	29,26	63,23	13,59	0,50	598	42,30	0,74	7,35	5,64

Phụ lục 3. Bộ số liệu thành phần hóa lí 17 mẫu nước ngầm tại Vạn Phúc trong giai đoạn 2006-2024 (tiếp theo)

Mã giếng	Tên giếng	Năm	pH	EC uS/cm	As µg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg N/L	PO ₄ ³⁻ mg P/L	DOC mg C/L	CH ₄ mg/L
28	AMS 15	04/2010	6,62	397	36,00	0,77	1,54	12,59	12,16	23,42	24,69	13,00	<0,4	250	19,00	0,09	1,65	
		11/2011			10,99	0,60						13,38	1,62		12,85	<0,05		0,62
		04/2015	7,00		17,60	0,71	1,25						0,70			<0,05	1,12	
		10/2017			8,00	0,11	0,75	6,37	2,37	8,80	9,02	17,28	0,46	329	1,16	<0,05	0,85	<0,13
		04/2018	6,96	530	20,48	0,40	1,33	16,62	6,53	25,08	22,13	16,60	0,48	336	26,20	0,08	1,04	<0,13
		07/2018	6,80	592	23,04	0,34	1,40	17,55	6,81	25,73	21,95	16,66	0,47	342	26,50	0,07	1,07	<0,13
		11/2018			21,64	0,65	1,56	17,25	6,58	25,12	24,20	16,26	0,47	354	26,17	0,08	1,23	<0,13
		04/2019	8,40	661	23,93	0,56	1,61	19,25	6,49	27,95	20,75	16,01	0,44	384	23,65	0,07	0,95	<0,13
		04/2023	7,21	651	11,67	0,33	0,99	18,04	6,62	30,49	27,96	15,66	1,00	403	22,60	0,06	1,49	<0,13
		05/2024	6,84	612	12,89	0,44	1,12	18,71	6,71	32,87	28,81	15,46	0,50	445	23,70	0,06	1,02	<0,13

Phụ lục 4. Kết quả đo và độ thu hồi với các mẫu kiểm chứng ARS và PIA

Thông số	Tên mẫu	Đơn vị đo	Khoảng đo trên máy	Giá trị tham khảo	Độ thu hồi
As	ARS 29	$\mu\text{g/L}$	68,01	$66 \pm 6,6$	103%
	ARS 30		27,75 – 30,75	$28 \pm 2,8$	99 – 109%
	ARS 31		197,00 – 198,00	$185 \pm 14,8$	106 – 107%
Fe	ARS 27	mg/L	13,60 – 14,30	$13 \pm 1,04$	104 – 110%
	ARS 32		6,10 – 6,35	$5,9 \pm 0,47$	103 – 107 %
K	ARS 30	mg/L	2,75 – 2,96	$2,8 \pm 0,28$	98 – 105 %
Mg	ARS 27	mg/L	34,02 – 34,50	$34 \pm 2,72$	100 – 101 %
Ca	ARS 26	mg/L	69,6 – 76,7	$72 \pm 5,76$	97 – 106 %
	ARS 27		76,70 – 84,00	$84 \pm 6,72$	91 – 100 %
F ⁻	PIA	mg/L	5,11 – 5,50	5,00	102 – 113 %
Cl ⁻		mg/L	9,52 – 9,88	10,00	95 – 98%
Br ⁻		mg/L	10,13 – 10,69	10,00	101 – 107 %
NO ₂ ⁻		mg/L	13,63 – 16,45	15,00	90 – 109 %
NO ₃ ⁻		mg/L	31,02 – 32,92	30,00	103 – 109 %
SO ₄ ²⁻		mg/L	40,58 – 43,45	40,00	101 – 108 %