

**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**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

Hà Nội - 2026

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

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn: GS.TS. Phạm Hùng Việt,
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
2. Người hướng dẫn: TS. Phạm Thị Kim Trang
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Phản biện 1: PGS.TS. Vũ Đức Lợi, Viện Khoa học và Công nghệ
Việt Nam-Hàn Quốc, Bộ Khoa học và Công nghệ

Phản biện 2: PGS.TS. Từ Bình Minh, Trường Đại học Khoa học Tự
nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Phản biện 3: PGS.TS. Nguyễn Xuân Trường, Trường Hóa và Khoa
học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp
Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm
Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00 phút, ngày 24
tháng 03 năm 2026.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Ô nhiễm arsenic (As) trong nước ngầm hiện được xem là một trong những vấn đề môi trường – sức khỏe nghiêm trọng trên phạm vi toàn cầu, đặc biệt tại các khu vực đồng bằng châu thổ trẻ có điều kiện địa hóa khử mạnh. Phơi nhiễm arsenic kéo dài thông qua nước uống có thể gây ra nhiều tác động bất lợi đến sức khỏe như tổn thương da, rối loạn tim mạch, thần kinh và làm gia tăng nguy cơ ung thư.

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 thủy địa hóa thuận lợi cho quá trình giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm. Nhiều nghiên cứu đã ghi nhận nồng độ As trong nước ngầm vùng ven Hà Nội vượt xa giới hạn cho phép của Tổ chức Y tế thế giới (WHO). Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu trước đây chủ yếu dựa trên số liệu khảo sát đơn thời điểm, trong khi nồng độ arsenic trong nước ngầm có thể biến động mạnh theo mùa, chế độ thủy văn và tác động khai thác nước ngầm.

Khu vực Vạn Phúc, Nam Phù, Hà Nội là một trong những điểm nóng ô nhiễm arsenic điển hình của đồng bằng sông Hồng, với nồng độ As ghi nhận có thể lên tới trên 500 $\mu\text{g/L}$. Đồng thời, khu vực này tồn tại sự tương phản rõ rệt giữa vùng ô nhiễm và không ô nhiễm trong phạm vi không gian hẹp, tạo điều kiện thuận lợi cho nghiên cứu cơ chế địa hóa và động thái biến đổi As trong tầng chứa nước. Bên cạnh đó, quá trình khai thác nước ngầm quy mô lớn tại Hà Nội có thể làm thay đổi hướng dòng chảy và thúc đẩy lan truyền ô nhiễm giữa các tầng chứa nước.

Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu sự biến động nồng độ arsenic theo thời gian, làm rõ cơ chế địa hóa chi phối sự hình thành As, đồng thời đánh giá chất lượng nước ngầm và rủi ro sức khỏe cộng đồng là cần thiết, có

ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao đối với công tác quản lý và sử dụng bền vững tài nguyên nước ngầm. Từ các lí do 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 Phù, Hà Nội***” được thực hiện nhằm lấp đầy khoảng trống nghiên cứu, góp phần cung cấp cơ sở khoa học cho việc đánh giá rủi ro và quản lý bền vững tài nguyên nước ngầm.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Xác định xu hướng biến động nồng độ arsenic và các thông số liên quan theo mùa và theo chuỗi thời gian dài hạn.
- Làm rõ cơ chế địa hóa chi phối sự hình thành và phân bố As trong các tầng chứa nước tại Vạn Phúc.
- 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).
- Đánh giá rủi ro sức khỏe phi ung thư và rủi ro ung thư do phơi nhiễm As, Fe và Mn

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

- Thu thập và phân tích dữ liệu quan trắc dài hạn về arsenic và các thông số hóa lý nước ngầm tại Vạn Phúc.
- Đánh giá sự biến động As theo mùa và theo chuỗi thời gian dài hạn
- 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 và rủi ro ung thư trong kịch bản sử dụng trực tiếp nước ngầm làm nước sinh hoạt.

4. Bố cục của luận án

Luận án gồm 120 trang, 30 hình vẽ, 14 bảng biểu chia thành: Mở

đầu (3 trang); Chương 1. Tổng quan (35 trang); Chương 2. Phạm vi và phương pháp nghiên cứu (18 trang); Chương 3. Kết quả và thảo luận (50 trang); Kết luận và kiến nghị (2 trang); Những đóng góp mới của luận án (1 trang); Danh mục các công trình khoa học đã công bố liên quan đến luận án (1 trang) và 133 tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương 1 giới thiệu chung về nguyên tố arsenic và sự có mặt của As trong môi trường và đời sống các nghiên cứu về ô nhiễm As trong nước ngầm và xu hướng nghiên cứu As trong nước ngầm trên thế giới cũng như Việt Nam và tại khu vực nghiên cứu là Vạn Phúc, Nam Phù, Hà Nội. Đồng thời chỉ ra bốn cơ chế hóa học chính dẫn đến sự hình thành As có mặt với nồng độ cao trong nước ngầm. Trong chương này cũng trình bày về xu hướng tích hợp ứng dụng học máy và chỉ số chất lượng nước để đánh giá và phân loại chất lượng nước ngầm theo hướng tiếp cận khách quan hơn so với các phương pháp truyền thống. Ngoài ra, các thông tin liên quan đến đánh giá rủi ro và quy trình các bước đánh giá rủi ro liên quan đến sức khỏe do sử dụng nước ngầm làm nước sinh hoạt cũng được đề cập đến.

CHƯƠNG 2. PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

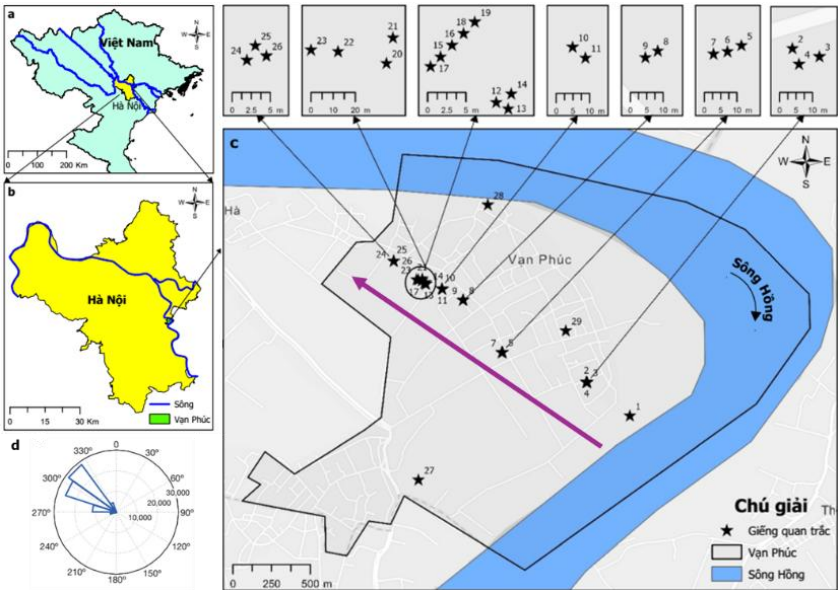
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

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 Phù, Hà Nội. Cụ thể:

- Mẫu nước ngầm từ 17 giếng quan trắc ở độ sâu từ 24-54 m (tính từ mặt đất) cho các nghiên cứu về biến động As trong nước ngầm theo mùa và theo thời gian dài hạn 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, Na, K, Ca, Mg, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, As tổng, Fe tổng, Mn²⁺, PO₄³⁻, NH₄⁺, carbon hữu cơ hòa tan (DOC) và CH₄.

Phạm vi nghiên cứu của luận án là khu vực Vạn Phúc, Nam Phù, Hà Nội (Hình 2.1), là một trong những khu vực ô nhiễm As điển hình của vùng đồng bằng sông Hồng 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. c) Vị trí các giếng quan trắc dọc theo mặt cắt nghiên cứu tại Vạn Phúc. d) Hướng dòng chảy nước ngầm tại Vạn Phúc

- Mức độ ô nhiễm arsenic tương phản theo không gian: Nồng độ As trong nước ngầm biến đổi mạnh, rất cao ở khu vực Đông Nam (>500 $\mu\text{g/L}$) nhưng thấp ở phía Tây Bắc (<10 $\mu\text{g/L}$), tạo điều kiện thuận lợi để phân tích sự phân bố và cơ chế hình thành As.
- 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 (Hình 2.1d) do khai thác nước ngầm.

- Điều kiện nghiên cứu cơ chế lan truyền As: Sự đảo ngược dòng chảy làm tăng khả năng lan truyền arsenic và vật chất hữu cơ từ tầng Holocene xuống tầng Pleistocene, giúp khu vực trở thành mô hình thuận lợi để nghiên cứu biến động As theo thời gian và cơ chế vận chuyển giữa các tầng chứa nước.
- Hệ thống giếng quan trắc đồng bộ: Các giếng quan trắc được bố trí theo mặt cắt nghiên cứu dọc theo hướng dòng chảy nước ngầm và theo nhiều độ sâu khác nhau (Hình 2.1c), cho phép thu thập dữ liệu đồng bộ phục vụ đánh giá biến động arsenic theo không gian, thời gian và chiều sâu.

2.2. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

2.3. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu nước ngầm được lấy từ các giếng quan trắc với chiều dài ống lọc là 1m để lấy được mẫu ở độ sâu cụ thể. Trước khi lấy mẫu, nước trong giếng được bơm xả từ 3 đến 5 lần thể tích giếng để loại bỏ hoàn toàn nước đọng trong ống. Các thông số hiện trường bao gồm pH, thế oxy hóa khử (Eh), oxygen hòa tan (DO), độ dẫn điện (EC) và nhiệt độ được đo trực tiếp tại chỗ. Ngay sau khi các thông số hiện trường ổn định, mẫu nước ngầm được thu thập và xử lý theo quy trình riêng biệt cho từng nhóm chỉ tiêu phân tích nhằm tối ưu hóa độ ổn định hóa học của mẫu: mẫu cho cation được lọc vào chai polyethylene (PE) và acid hóa ngay lập tức bằng acid HNO₃ 65% đến pH <2. Mẫu cho phân tích anion được lọc vào chai PE, không cần acid hóa. Mẫu cho phân tích NH₄⁺ và PO₄³⁻ được lọc vào lọ PE và bảo quản với acid H₂SO₄ 1:1 (v:v) tới pH <2. Mẫu phân tích DOC được đựng trong lọ thủy tinh đã nung ở 500 °C trong 6 giờ để loại bỏ hoàn toàn lượng vết carbon, sau đó acid hóa bằng acid HCl 37% tới pH <2. Mẫu cho phân tích CH₄ được lấy trực tiếp vào

lọ thủy tinh chân không Labco, 819W với lượng nước khoảng 2/3 thể tích lọ, sau đó lọ được lật ngược và bảo quản ngay lập tức bằng băng đá khô tại hiện trường và trong ngăn đá tủ lạnh tại phòng thí nghiệm cho tới khi phân tích.

Các mẫu trắng hiện trường, mẫu lặp, mẫu kiểm chứng được đo kèm mẫu thật để đảm bảo độ tin cậy của dữ liệu phân tích.

2.4. Phương pháp phân tích mẫu

Các mẫu cation được phân tích trên thiết bị quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS, các anion được phân tích bằng thiết bị sắc kí trao đổi ion, ion NH_4^+ và PO_4^{3-} được đo bằng thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis, khí CH_4 được đo trên thiết bị sắc kí khí.

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

Luận án áp dụng mô hình học máy để tính toán chỉ số chất lượng nước ngầm (GWQI) nhằm đảm bảo tính khách quan trong đánh giá và phân loại chất lượng nước ngầm. Từ 22 thông số hóa lí phân tích, 11 thông số quan trọng được lựa chọn làm biến đầu vào cho mô hình theo QCVN 09:2023. Dữ liệu được tiền xử lí, chuẩn hóa và chia thành tập huấn luyện – kiểm tra, sau đó so sánh các thuật toán Decision Tree, Random Forest và XGBoost để lựa chọn thuật toán phù hợp. Chỉ số GWQI được tính toán thông qua việc xác định trọng số bằng học máy, tính các chỉ số phụ và tổng hợp thành điểm GWQI để phân loại chất lượng nước ngầm tại khu vực nghiên cứu.

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 cho kịch bản xấu nhất là sử dụng trực tiếp nước ngầm bị ô nhiễm với hai nhóm đối tượng người lớn và trẻ em ở khu vực nghiên cứu.

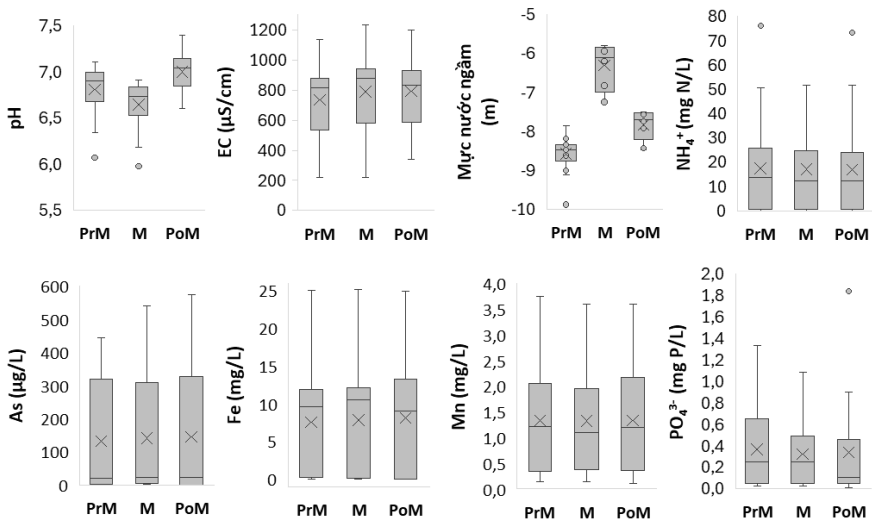
2.7. Phương pháp xử lí và phân tích số liệu

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 hóa lí 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 hóa.



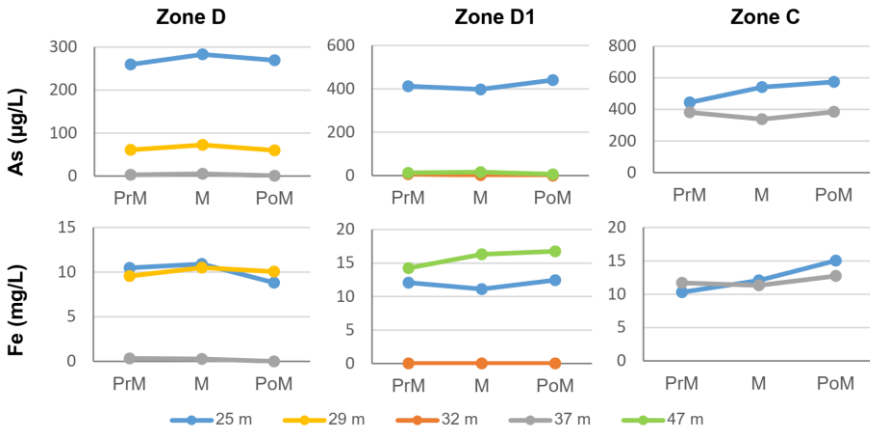
Hình 3.1. Biểu đồ box plot biểu diễn nồng độ các thông số hóa lí nước ngầm tại Vạn Phúc vào trước mùa mưa (PrM), mùa mưa (M) và sau mùa mưa (PoM)

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 <math><5-444 \mu\text{g/L}</math> (trung bình $132 \mu\text{g/L}</math>) ở trước mùa mưa, <math><5-541 \mu\text{g/L}</math> (trung bình $141 \mu\text{g/L}</math>) trong mùa mưa và <math><5-574 \mu\text{g/L}</math> (trung bình $145 \mu\text{g/L}</math>) vào sau mùa mưa. Đánh giá chất lượng nước ngầm cho thấy có tới 47% số giếng được lấy mẫu vượt quá giới hạn nồng độ arsenic trong nước ngầm ở cả ba mùa theo Bộ Nông nghiệp và Môi trường (QCVN 09:2023).$$$

Các giếng nông (<math><30 \text{ m}</math>) nhìn chung có nồng độ As cao hơn các

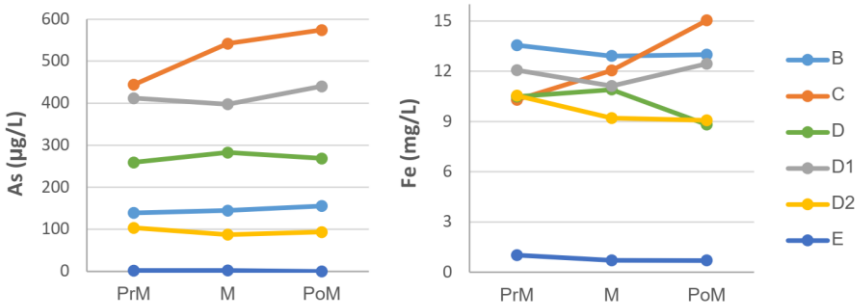
giếng sâu (Hình 3.4), chủ yếu là do quá trình giải phóng arsenic từ các khoáng chất Fe trong điều kiện khử. Những điều kiện này được tăng cường trong các tầng chứa nước nông do hàm lượng chất hữu cơ cao và môi trường khử mạnh thông qua sự xuất hiện của lớp mùn hữu cơ và lớp trầm tích cát xám tại tầng chứa nước này.



Hình 3.4. Sự biến động nồng độ As và Fe theo độ sâu trong nước ngầm ở vùng C, D1 và D trước mùa mưa (PrM), mùa mưa (M) và sau mùa mưa (PoM)

Từ giá trị trung bình nồng độ arsenic của tất cả các giếng cho thấy có xu hướng tương đối ổn định theo mùa. Tuy nhiên, vẫn có một chút sự khác biệt (mặc dù nhỏ) trong sự biến thiên nồng độ As theo mùa đặc biệt ở các giếng nông.

Arsenic trong nước ngầm ở giếng C có xu hướng tăng từ trước mùa mưa tới mùa mưa và sau mùa mưa. Nước ngầm ở giếng D1 và D2 có xu hướng giảm nhẹ As vào mùa mưa, trong khi ở giếng D cho thấy arsenic trong nước ngầm tăng vào mùa mưa. Arsenic trong nước ngầm ở giếng B và E gần như ổn định trong cả ba mùa (Hình 3.5).



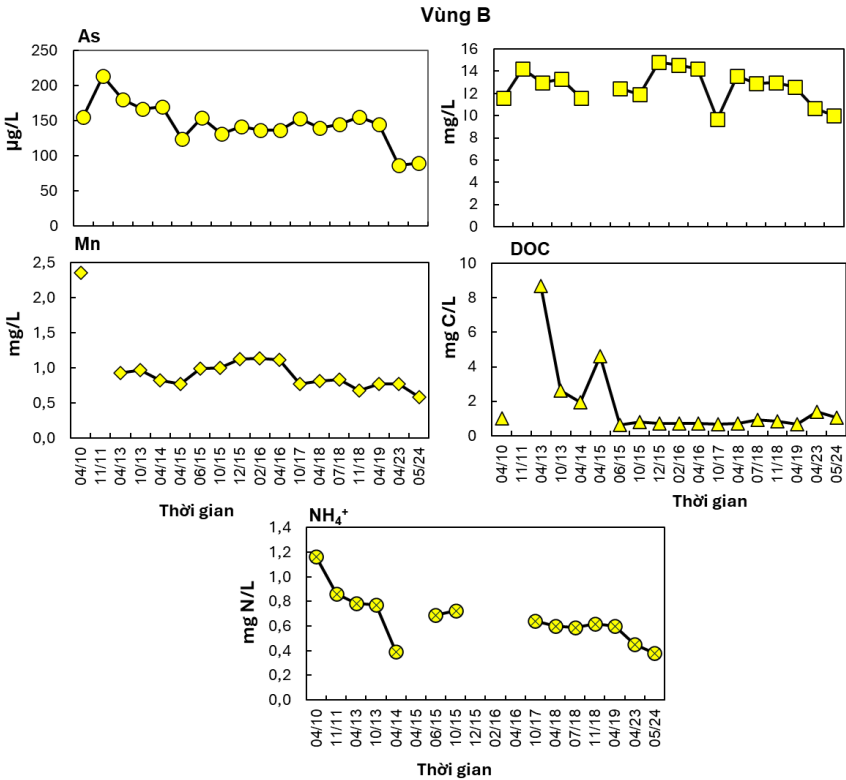
Hình 3.5. Sự biến đổi nồng độ As và Fe trong nước ngầm tầng nông từ các giếng ở độ sâu 25 m dọc theo mặt cắt nghiên cứu vào trước mùa mưa (PrM), mùa mưa (M) và sau mùa mưa (PoM)

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 thủy văn theo chu kỳ khí hậu. Các tham 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, 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 cũng làm giảm bớt ảnh hưởng do sự pha loãng bởi nước mưa và nước bề mặt.

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

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 tương đối ổn định trong khung thời gian nghiên cứu. Điều này cho thấy thành phần hóa học nền của tầng chứa

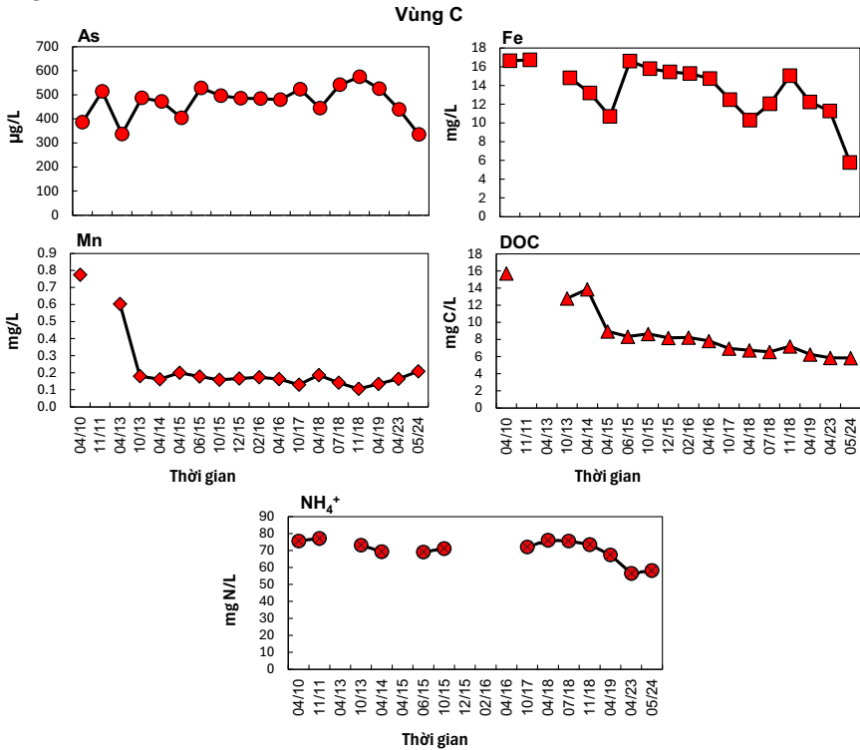
nước không chịu tác động lớn bởi các quá trình pha loãng hoặc bổ cập ngắn hạn, chẳng hạn như sự xâm nhập trực tiếp của nước mưa và nước bề mặt theo từng năm. Mô hình biến động nồng độ As và một số thông số hóa lý liên quan đến sự hình thành As là không giống nhau giữa các phân vùng địa hóa dọc theo mặt cắt nghiên cứu.



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

Tại vùng B, giếng ở gần sông nhất, ghi nhận thấy sự giảm chậm nồng độ As và trong giai đoạn 2010–2019, trong khi nồng độ Fe, Mn và DOC duy trì ổn định trong giai đoạn này (Hình 3.8). Tại vùng này, tầng chứa nước thường xuyên được bổ cập bởi nước sông Hồng và giá trị $\delta^{18}\text{O}$ giảm từ

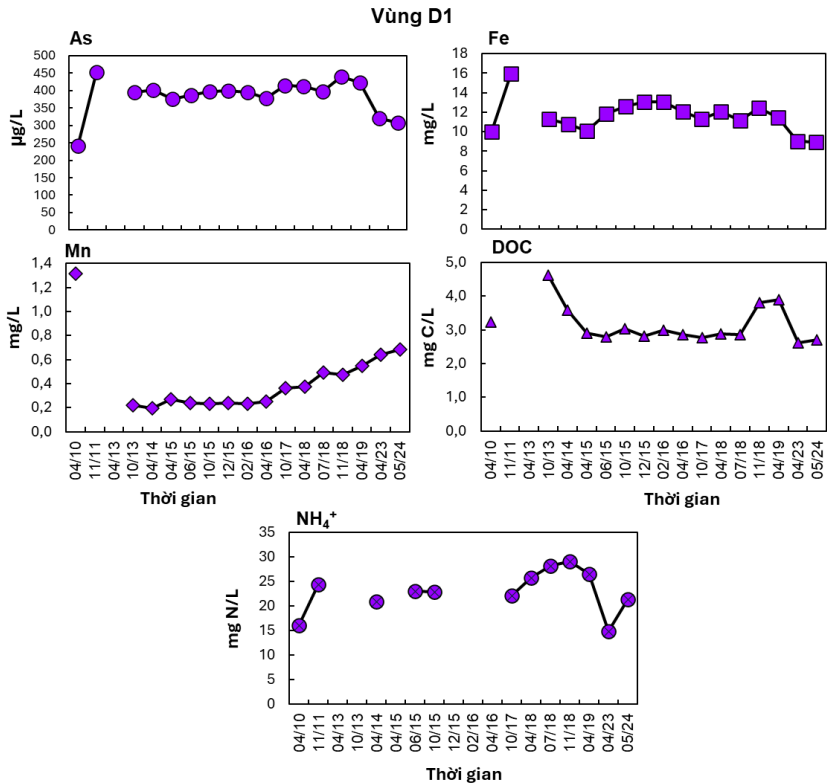
-7,6‰ xuống -8,6‰ cho thấy lượng nước sông thấm vào nhiều hơn do quá trình khai thác nước liên tục tại Hà Nội. Do đó, sự giảm nồng độ As này có thể là do As đã bị rửa trôi đi xa cùng dòng chảy, tuy nhiên sự giảm này không quá nhanh có thể là do sự bổ sung As hòa tan từ nước trong trầm tích bờ sông.



Hình 3.9. Sự biến động nồng độ As, Fe, Mn DOC và NH₄⁺ trong nước ngầm từ giếng có độ sâu 25 m tại vùng C

Tại vùng C, trung tâm tầng chứa nước Holocene cho thấy sự tương đối ổn định của nồng độ As, Fe, Mn và NH₄⁺ trong giai đoạn 2010 – 2019 (Hình 3.9). Điều này phản ánh sự ổn định của điều kiện thủy địa hóa tại vùng này trong thời gian khảo sát. 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

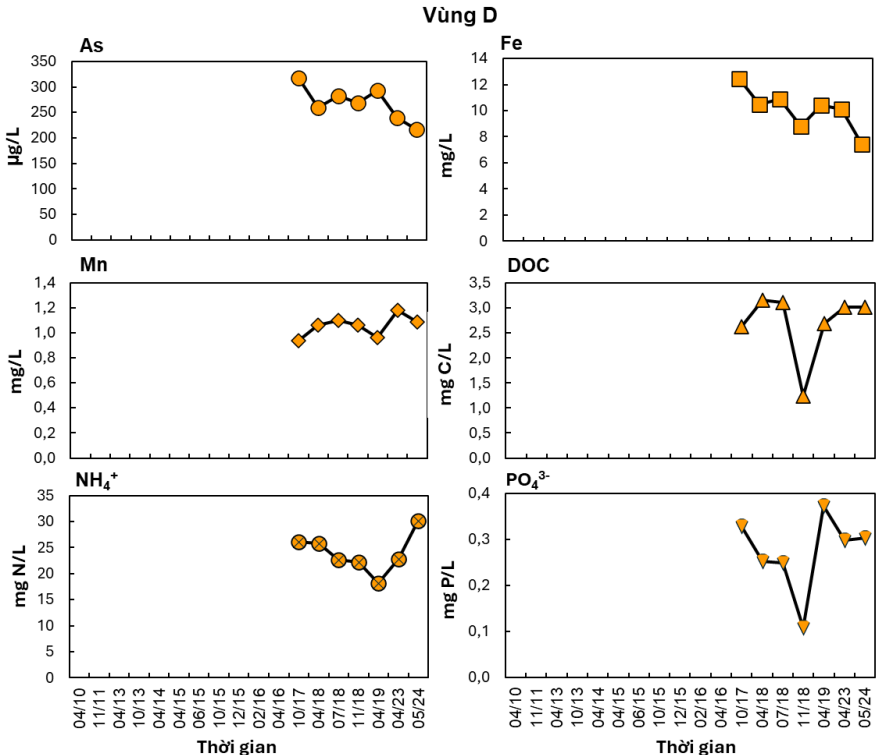
nước bốc hơi từ tầng thấm nước yếu phía trên tầng này giúp duy trì quá trình khử Fe và giải phóng As.



Hình 3.10. Sự biến động nồng độ As, Fe, Mn DOC và NH₄⁺ trong nước ngầm từ giếng có độ sâu 25 m tại vùng D1

Tại vùng RTZ, giếng D1 nằm giữa RTZ và trung tâm vùng Holocene cho thấy nồng độ As, Fe, NH₄⁺ bắt đầu ổn định từ 2013 kéo dài tới 2019 (Hình 3.10). Cho thấy điều kiện địa hóa 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 đã được làm cho cân bằng một cách hiệu quả bởi các quá trình hấp phụ và đồng kết tủa liên quan đến Fe. Điều đáng chú ý là nồng độ Mn trong nước ngầm tại giếng này có xu hướng tăng dần trong giai đoạn 2013-

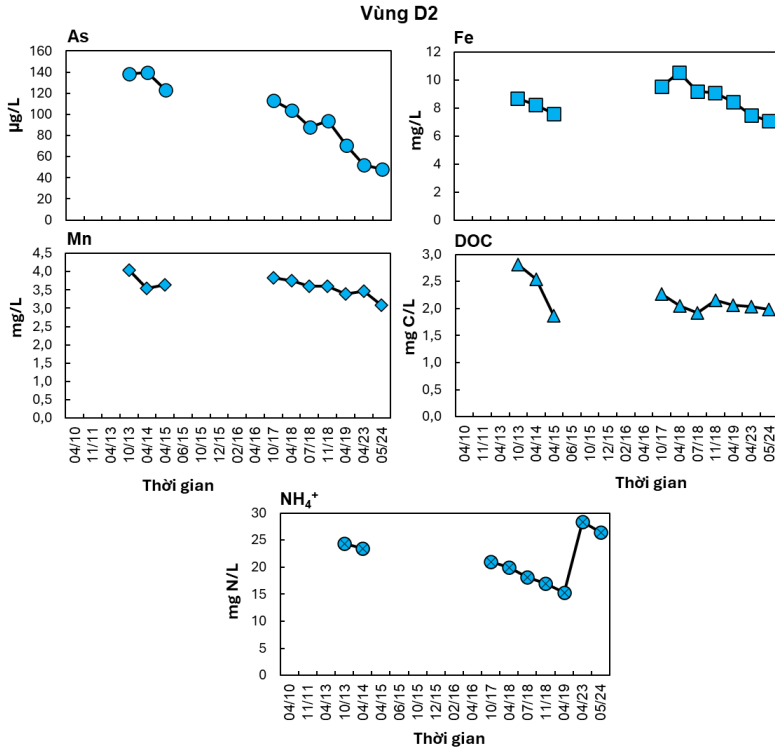
2024 mặc dù với biên độ tăng không quá lớn chỉ khoảng 0,46 mg/L (từ 0,22 mg/L năm 2013 lên 0,69 mg/L năm 2024) nhưng tương đối ổn định qua các năm. Mn hòa tan là chỉ thị nhạy của quá trình khử Mn(III/IV) trong các môi trường có thế oxy hóa-khử cao hơn so với điều kiện khử Fe(III).



Hình 3.11. Sự biến động nồng độ As, Fe, Mn DOC, NH₄⁺ và PO₄³⁻ trong nước ngầm từ giếng có độ sâu 25 m tại vùng D

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 và Fe và sự gia tăng nhẹ của ion phosphate (Hình 3.11) trong khi các thông số khác khá ổn định. 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 hóa-khử trong RTZ. Cụ thể, sự suy

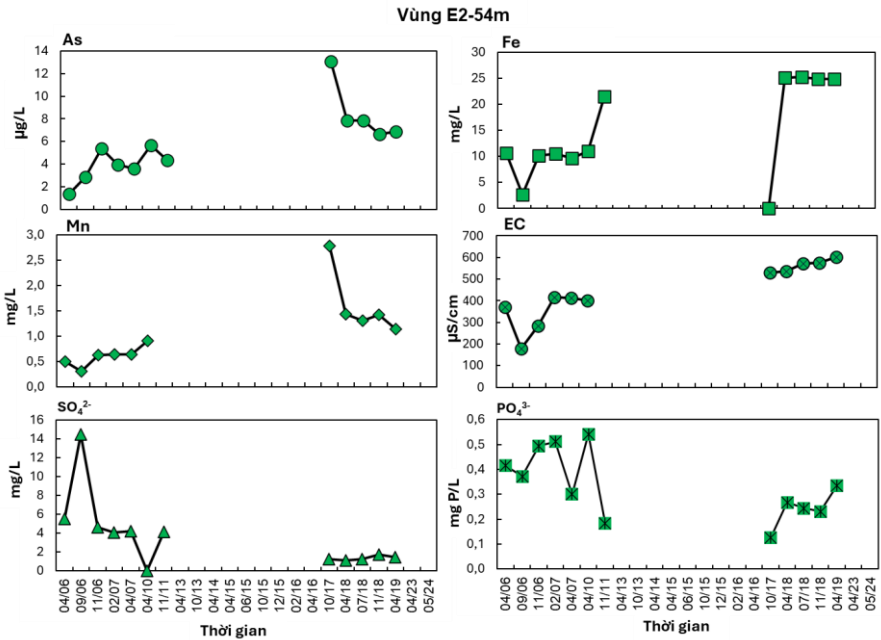
giảm đồng thời của Fe có thể liên quan đến quá trình oxy hóa Fe^{2+} và hình thành các pha Fe(III) thứ sinh có khả năng hấp phụ As, trong khi sự gia tăng nhẹ của PO_4^{3-} có thể phản ánh sự tái phân bố As thông qua sự cạnh tranh vị trí hấp phụ giữa phosphate và As trên bề mặt các khoáng mới hình thành.



Hình 3.12. Sự biến động nồng độ As, Fe, Mn, DOC và NH_4^+ trong nước ngầm từ giếng có độ sâu 25 m tại vùng D2

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 Fe, Mn, DOC và NH_4^+ chỉ thể hiện xu hướng giảm nhẹ trong giai đoạn này (Hình 3.12). 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 Fe(III) và

Mn(III/IV). Tại vị trí của giếng D2, Fe^{2+} được vận chuyển cưỡng bức từ tầng Holocene có xu hướng bị oxy hóa mạnh hơn, dẫn đến sự hình thành các pha 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 hóa học khác. Việc Fe, Mn, DOC và NH_4^+ chỉ giảm nhẹ cho thấy điều kiện địa hóa nền tại D2 không thay đổi đột ngột, mà vẫn duy trì trạng thái khử tương đối mạnh.



Hình 3.13. Sự biến thiên nồng độ As, Fe, Mn, EC, SO_4^{2-} và PO_4^{3-} trong nước ngầm tầng Pleistocene tại giếng có độ sâu 54 m

Một ngoại lệ duy nhất tại tầng này của nghiên cứu là giếng nằm xa dưới hạ nguồn của tầng Pleistocene ở độ sâu 54 m (E-54 m). Tại đây ghi nhận sự gia tăng đồng thời nồng độ As trong giai đoạn 2006-2019 cùng với Fe, Mn, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- và độ dẫn điện, trong khi SO_4^{2-} và PO_4^{3-} giảm (Hình 3.13), cho thấy điều kiện địa hóa đã thay đổi đáng kể theo thời gian. Tổ hợp xu thế này phản ánh sự gia tăng mức độ khử và khoáng hóa của nước

ngậm, 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 DIC do phân hủy vật chất hữu cơ, dẫn đến hòa tan carbonate và tăng độ dẫn điện của nước ngầm.

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 mô hình biến động của As là khác nhau ở các phân vùng địa hóa. 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 hóa–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.

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

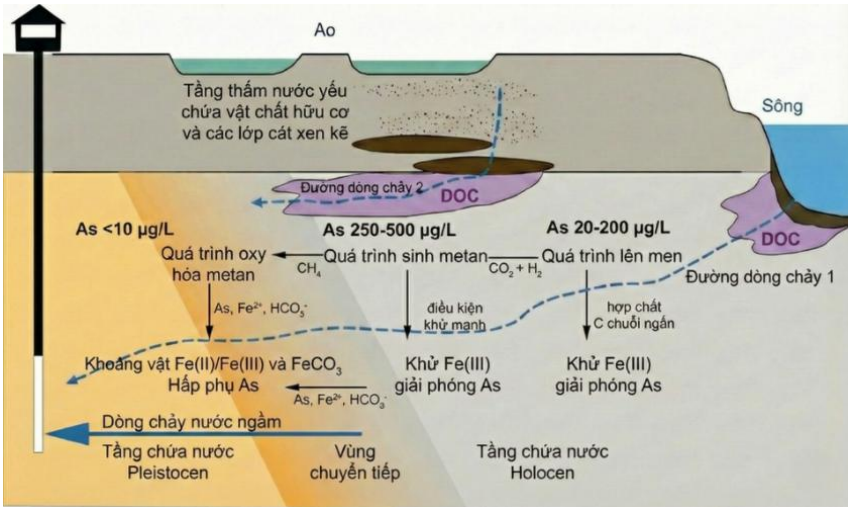
Khác với mô hình cổ điển coi quá trình khử Fe(III) là cơ chế duy nhất, các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng sự có mặt của ion phosphate và quá trình khử sulfate cũng là những yếu tố không thể bỏ qua trong khi nghiên cứu về sự vận động As trong các tầng chứa nước. Ngoài ra, các pha khoáng Fe trong trầm tích hay sự có mặt 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. 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 vận động As trong tầng chứa nước.

Kết quả phân tích 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, NH_4^+ , PO_4^{3-} , DOC và CH_4 và có mối tương quan nghịch với Mn và F^- (Bảng

3.2). Mối tương quan dương rõ rệt giữa As và Fe phản ánh vai trò chi phối của quá trình khử hòa 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 hủy vật chất hữu cơ và khoáng hóa 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 điều khiển sự huy động As thông qua cơ chế khử cạnh tranh hấp phụ trên bề mặt các khoáng Fe(III). Khi các pha khoáng 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.

Nghiên cứu trước đây đã phát hiện thấy lớp than bùn dày trong trầm tích tầng Holocene tại Hà Nội và trong trầm tích tại Vạn Phúc cũng tìm thấy lớp than bùn này. 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 hủy 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.

Các kết quả nghiên cứu tại cho thấy DOC trong nước ngầm tại Vạn Phúc được cung cấp và vận chuyển vào tầng chứa nước thông qua hai con dòng chảy chính, mỗi dòng chảy mang đặc trưng địa hóa và vai trò chức năng khác nhau đối với sự hình thành và phân bố arsenic (Hình 3.18).



Hình 3.18. 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

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 cưỡng 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 $\mu\text{g/L}$.
2. Con đường thứ hai là DOC xâm nhập theo phương thẳng đứng từ tầng tầng thấm nước yếu 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* [82] dẫn đến giải phóng As và tạo methane. Kết quả là nồng độ methane trong khu vực

này đạt tới 40-58 mg/L. 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 nhất toàn vùng lên tới hơn 500 µg/L.

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 – 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 hóa-khử thông qua các quá trình phân hủy, 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 nước ngầm tại Vạn Phúc.

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

Chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc được đánh giá dựa vào 11 thông số hóa lý nước ngầm (trong tổng 22 thông số) của 29 giếng quan trắc theo QCVN 09:2023. Mô hình đánh giá chất lượng nước ngầm phù hợp với điều kiện tại Vạn Phúc được lựa chọn dựa trên việc so sánh hiệu quả của ba thuật toán Decision Tree (DT), Random Forest (RF) và XGBoost.

Kết quả tính toán cho thấy, mô hình XGBoost tỏ ra là phù hợp hơn

với điều kiện và tập dữ liệu đầu vào tại Vạn Phúc. Kết quả tính toán trọng số và độ quan trọng cho thấy 8 thông số là As, Mn, Fe, NH_4^+ , F^- và độ cứng 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 đến chất lượng nước ngầm, trong khi NH_4^+ lại thể hiện mức độ quan trọng tương đối thấp.

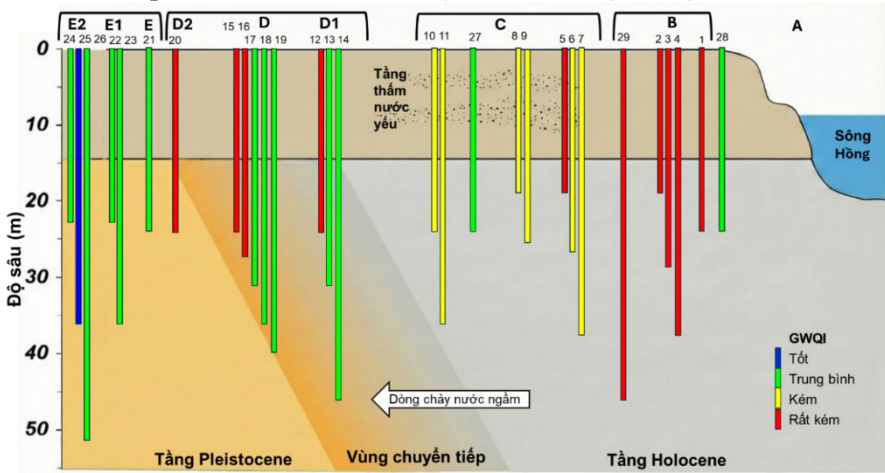
Bảng 3.7. Kết quả xếp hạng theo độ quan trọng và trọng số của các thông số tính toán GWQI

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

Từ khía cạnh địa hóa, xếp hạng độ quan trọng của các thông số từ mô hình XGBoost phù hợp với cơ chế giải phóng As tại khu vực nghiên cứu. As có mức độ quan trọng cao nhất, phù hợp với tần suất vượt QCVN 09:2023 và độc tính cao. Độ cứng được xếp hạng thứ hai, đại diện cho cân bằng carbonate Ca-Mg và sự trộn lẫn giữa nước sông bổ cập từ sông với nước ngầm, và quá trình bổ cập này có thể vận chuyển các chất ô nhiễm vào tầng chứa nước. 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 sâu hơn có thể dẫn đến sự giải phóng As trong tầng Pleistocene dưới áp lực của dòng chảy ngược tại Vạn Phúc. NH_4^+ có mức độ quan trọng trung bình, phản ánh vai trò như chỉ thị của môi trường khử và sản phẩm phân hủy vật chất hữu cơ hơn là tham

gia trực tiếp vào quá trình giải phóng As. Đóng góp nhỏ của Fe và F^- tiếp tục củng cố vai trò của tương tác nước-trầm tích và quá trình khử oxyhydroxide Fe giải phóng As, trong khi pH, SO_4^{2-} và TDS có ảnh hưởng không đáng kể do tương đối ổn định trong tầng chứa nước và chủ yếu nằm trong giới hạn cho phép.

Chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc được phân loại dựa trên điểm số GWQI sau khi được tính toán từ chỉ số phụ và trọng số từ mô hình. Kết quả cho 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%).



Hình 3.21. Sơ đồ phân loại chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc theo độ sâu dựa trên điểm số GWQI tính bằng hàm NSF

Dựa trên phân vùng địa hóa được đề xuất bởi Stopelli và cộng sự (2020), các giếng này 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 10) trung tâm tầng Holocene; vùng D (giếng 12 đến 21) là vùng chuyển tiếp oxi hóa khử; và vùng E (giếng 22 đến 26) tầng chứa nước Pleistocene. Dựa trên điểm số GWQI có thể thấy nước ngầm có chất lượng

kém đến rất kém tập trung chủ yếu ở vùng B và C và các giếng nông vùng D, tại vùng D chất lượng nước cải thiện theo độ sâu và nước ngầm có chất lượng trung bình và tốt tập trung ở tầng Pleistocene vùng E (Hình 3.21). 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-Pleistocene.

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

Trong nghiên cứu này, rủi ro sức khỏe ung thư và phi ung thư được đánh giá dựa trên kịch bản xấu nhất là sử dụng trực tiếp nước ngầm làm nước ăn uống sinh hoạt thông qua hai con đường chính là ăn uống và tiếp xúc qua da đối với người lớn và trẻ em theo mùa dựa trên dữ liệu nồng độ As, Fe và Mn năm 2018.

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

Kết quả cho thấy HI trung bình của As vượt xa ngưỡng an toàn là 1 trong tất cả các mùa. Đối với người lớn, HI trung bình tăng từ 20,22 (trước mùa mưa) lên 21,55 (mùa mưa) và cao nhất 22,19 (sau mùa mưa). Đối với trẻ em, HI trung bình dao động từ 14,54 đến 15,96 và cũng đạt giá trị cao nhất vào sau mùa mưa.

Mn và Fe là các chất ô nhiễm đồng hành làm gia tăng tổng rủi ro. HI của Mn dao động từ 0,04-1,33 đối với người lớn, trong đó chỉ 1 giếng vượt ngưỡng; đối với trẻ em dao động từ 0,06-2,19 với 5 giếng vượt ngưỡng ở các vùng D, D2, E và giếng nông vùng E2. HI của Fe đóng góp nhỏ hơn, trung bình khoảng 0,5 ở người lớn và 0,4 đối với trẻ em, chỉ 1 giếng sâu 54 m ở vùng E2 vượt ngưỡng đối với trẻ em và lần lượt 1-3 giếng theo mùa đối với người lớn.

3.5.2. Rủi ro gây ung thư do arsenic

Rủi ro ung thư trọn đời (ILCR) do arsenic được tính cho hai con đường phơi nhiễm chính là ăn uống và tiếp xúc qua da. Theo khuyến cáo của

USEPA, mức rủi ro chấp nhận được nằm trong khoảng 10^{-6} – 10^{-4} , trong khi giá trị $>10^{-4}$ được xem là không chấp nhận được. Kết quả cho thấy rủi ro ung thư qua đường ăn uống tại Vạn Phúc ở mức không chấp nhận được tại hầu hết các giếng trong cả ba mùa, với giá trị ILCR vượt 10^{-4} ở đa số điểm khảo sát. Nhóm trẻ em có xu hướng chịu rủi ro cao hơn người lớn tại một số giếng do lượng nước tiêu thụ trên khối lượng cơ thể lớn hơn. So với đường ăn uống, rủi ro qua tiếp xúc qua da thấp hơn đáng kể. Đối với người lớn, ILCR qua da của 12/17 giếng trong cả ba mùa nằm trong ngưỡng chấp nhận được hoặc không đáng kể ($4,63 \times 10^{-8}$ – $1,26 \times 10^{-5}$). Tuy nhiên, đối với trẻ em, có 7/17 giếng (khoảng 41%) có ILCR qua da vượt ngưỡng 10^{-4} , cho thấy rủi ro vẫn cần được lưu ý đối với nhóm đối tượng này.

Tổng hợp kết quả cho thấy, trong kịch bản xấu nhất sử dụng trực tiếp nước ngầm cho sinh hoạt, người dân tại Vạn Phúc có thể đối mặt với rủi ro sức khỏe đáng kể do cả rủi ro phi ung thư ($HI > 1$) và rủi ro ung thư ($ILCR > 10^{-4}$), đặc biệt tại các giếng tầng nông và giai đoạn sau mùa mưa. Hiện nay, các hộ gia đình tại Vạn Phúc đều đã sử dụng nước máy giúp giảm thiểu phơi nhiễm trực tiếp và ảnh hưởng tới sức khỏe. Nhưng kết quả nghiên cứu vẫn cảnh báo nguy cơ tiềm tàng và cho thấy cần xử lý nước ngầm để loại bỏ As, Fe và Mn trước khi sử dụng cho bất kỳ mục đích nào.

KẾT LUẬN

1. Trong khung thời gian ngắn hạn theo mùa, nồng độ As biến động rõ nhất ở các giếng tầng nông (~25 m) do ảnh hưởng của bổ cập bởi nước sông; mức dao động khác nhau theo phân vùng địa hóa và giảm dần từ trung tâm Holocene → vùng chuyển tiếp → vùng gần sông → tầng sâu Pleistocene.
2. Trong khung thời gian dài hạn giai đoạn 2010-2024, nồng độ As thay đổi với các mô hình khác nhau theo không gian. Vùng Holocene cho thấy As duy trì ở nồng độ cao và ổn định, tại vùng chuyển tiếp nồng

độ As giảm do sự xuất hiện của các pha khoáng vật Fe thứ sinh, trong khi tầng sâu Pleistocene có xu hướng tăng As và Fe, cho thấy khả năng lan truyền ô nhiễm xuống sâu do khai thác nước ngầm.

3. Cơ chế chủ đạo cho sự có mặt của As trong nước ngầm tại Vạn Phúc là quá trình khử hòa tan sinh học các khoáng vật Fe, có liên quan chặt chẽ đến chu trình carbon-methane. Vật chất hữu cơ từ sông và tầng thấm nước yếu cung cấp carbon hữu cơ hòa tan thúc đẩy điều kiện khử, làm tăng giải phóng As ở vùng “điểm nóng”, trong khi quá trình oxy hóa methane ở vùng chuyển tiếp giúp giảm As trước khi nước vào tầng Pleistocene.
4. Việc ứng dụng học máy trong đánh giá chất lượng nước ngầm bước đầu đã cho thấy As là yếu tố chỉ phối chính chất lượng nước ngầm tại Vạn Phúc. Trong 29 mẫu khảo sát, chỉ 1 mẫu đạt loại tốt, còn lại chủ yếu trung bình đến rất kém, tập trung ở tầng Holocene; chất lượng nước cải thiện theo độ sâu và tốt hơn ở tầng Pleistocene.
5. Trong kịch bản xấu nhất, việc sử dụng trực tiếp nước ngầm làm nước sinh hoạt có khả năng cao gây rủi ro sức khỏe do $HI > 1$ và $ILCR > 10^{-4}$ ở hầu hết giếng khảo sát. Rủi ro lớn nhất sau mùa mưa, trẻ em là nhóm dễ bị tổn thương hơn, và phơi nhiễm qua đường uống là rủi ro hơn so với tiếp xúc qua da.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN 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), 2026, 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*, 2026, 5(4), 1027-1038, DOI: <http://doi.org/10.1039/D5VA00368G>