

STUDY OF Ag AND Sn IN SURFACE SEDIMENTS OF THE CAU RIVER - THAI NGUYEN CITY: SPECIATION OF METALS AND ECOLOGICAL RISKS

Pham Thi Thu Ha

TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 09/01/2023 Revised: 27/02/2023 Published: 28/02/2023	Ag and Sn are not classified as hazardous but both have potential impacts on the environment and ecosystems, so the control and assessment of contamination levels for them is still very necessary, especially today, the mining activities of minerals and nanomaterials are growing, leading to the release of more and more Ag and Sn. Therefore, this study focuses on two metals Ag, Sn in the sediments of the Cau river - Thai Nguyen. The fractions of Ag and Sn in the sediment were extracted by the modified extraction procedure of BCR and Tessier. The ecological risk levels of Ag and Sn were assessed through the geological accumulation index (Igeo), the risk assessment index (%RAC). The results showed that, the fractions of both Ag and Sn followed the order $F5 > F3 > F4 > F1,2$ ($F1,2$ - exchangeable and bound to carbonates; $F3$ - bound to iron and manganese oxides; $F4$ - bound to organic matter; $F5$ - residual) while the percentage of $F4, F1,2$ of Ag is tiny, that of Sn is higher. The concentration of Sn ranges from 21.04 mg/kg to 26.73 mg/kg while the Ag concentration is only from 2.08 mg/kg to 6.71 mg/kg. The contamination level of Ag is higher than that of Sn according to the Igeo index, but the ecological risk of Ag is lower than that of Sn according to the %RAC index.
KEYWORDS Speciation of metals Ag Sn Igeo RAC	

NGHIÊN CỨU VỀ Ag VÀ Sn TRONG TRẦM TÍCH BỀ MẶT SÔNG CẦU – THÀNH PHỐ THÁI NGUYÊN: DẠNG KIM LOẠI VÀ RỦI RO SINH THÁI

Phạm Thị Thu Hà

Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 09/01/2023 Ngày hoàn thiện: 27/02/2023 Ngày đăng: 28/02/2023	Ag và Sn tuy không được xếp vào loại độc hại nhưng cả hai đều có những tác động tiềm ẩn đối với môi trường, hệ sinh thái vì thế việc kiểm soát và đánh giá mức độ ô nhiễm của chúng vẫn rất cần thiết, đặc biệt ngày nay khai thác khoáng sản, vật liệu nano ngày càng phát triển dẫn tới giải phóng ra lượng Ag, Sn ngày càng nhiều. Do đó, nghiên cứu này tập trung vào hai kim loại Ag, Sn trong trầm tích sông Cầu – Thái Nguyên. Các dạng liên kết của Ag và Sn trong trầm tích được chiết ra theo quy trình chiết tuần tự đã được sửa đổi của BCR và Tessier. Mức độ rủi ro sinh thái của Ag, Sn được đánh giá thông qua chỉ số tích lũy địa chất (Igeo), chỉ số đánh giá mức độ rủi ro (%RAC). Kết quả chỉ ra rằng, dạng kim loại của Ag và Sn tuân theo thứ tự $F5 > F3 > F4 > F1,2$ ($F1,2$ - dạng trao đổi và liên kết với cacbonat; $F3$: dạng liên kết với oxit sắt – mangan; $F4$ - dạng liên kết hữu cơ; $F5$ - dạng cặn dư), nhưng phần trăm dạng $F4, F1,2$ của Ag rất nhỏ, còn của Sn thì cao hơn. Hàm lượng của Sn vào khoảng 21,04 mg/kg – 26,73 mg/kg còn hàm lượng Ag chỉ từ 2,08 mg/kg – 6,71 mg/kg. Mức độ ô nhiễm của Ag cao hơn Sn theo chỉ số Igeo nhưng mức độ rủi ro sinh thái của Ag lại thấp hơn của Sn theo chỉ số %RAC.
TỪ KHÓA Dạng kim loại Ag Sn Igeo RAC	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7216>

Email: haptt@tnus.edu.vn

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

303

Email: jst@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, do sự phát triển mạnh của công nghệ nano và phạm vi ứng dụng ngày càng mở rộng của vật liệu nano trong đời sống, sản xuất, nên cần phải xem xét các tác động tiềm ẩn của chúng đối với con người và môi trường. Bạc (Ag) là vật liệu nano phổ biến nhất được liệt kê trong các sản phẩm khác nhau, sự phổ biến này là do đặc tính kháng khuẩn đặc biệt của nó [1]. Số lượng sản phẩm chứa hạt nano Ag (AgNP) ngày càng tăng và việc sử dụng chúng dẫn đến môi trường nước - đất có thể bị ô nhiễm bởi các loại Ag khác nhau. Ngoài ra, do tính dẫn điện và dẫn nhiệt cao, chúng ngày càng được ứng dụng nhiều hơn trong lĩnh vực vi điện tử [2]. AgNP có thể được giải phóng vào hệ thống thủy sinh và đất, trầm tích cũng như bùn thải [3]. Ag có thể xâm nhập vào môi trường nước dưới dạng các hạt nano bị cô lập, tập hợp hạt nano hoặc các ion hóa trị một hòa tan (Ag(I)) [4]. Cả hai dạng Ag (ion và hạt nano) đều độc đối với vi sinh vật dưới nước và trên cạn. Khi thải ra môi trường, AgNP sẽ tích tụ trong đất tự nhiên, huyền phù và trầm tích gây ra những rủi ro tiềm ẩn đối với môi trường, hệ sinh thái và sức khỏe con người. Độc tính của AgNP đối với sinh vật phụ thuộc vào các đặc tính hóa lý của kích thước hạt nano, hình thái, loại lớp phủ, nồng độ của chúng và đặc tính của đất/trầm tích [5].

Đối với thiếc (Sn), tuy không độc lắm đối với sinh vật, nhưng nếu ở dạng hữu cơ thì lại rất độc hại. Thiếc hữu cơ có thể chống lại và có thể không phân hủy sinh học trong một khoảng thời gian nên nó có thể lan truyền qua hệ thống nước khi được hấp phụ trên trầm tích và gây rối loạn sự tăng trưởng, sinh sản, hệ thống enzyme và mô hình kiếm ăn của các sinh vật dưới nước. Tributyl thiếc là thành phần thiếc độc nhất đối với cá và nấm, trong khi triphenyl thiếc độc hơn nhiều đối với thực vật phù du [6]. Ngày nay, các hoạt động khai thác mỏ đã tạo ra một lượng lớn đá thải và quặng đuôi, dẫn đến ô nhiễm kim loại nặng trong nước, đất và trầm tích, trong đó có thiếc. Thái Nguyên là một khu vực có hoạt động khai thác khoáng sản rất mạnh, do đó việc kiểm soát hiện trạng ô nhiễm Sn là rất cần thiết.

Đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về kim loại nặng trong trầm tích sông, hồ nói chung và sông Cầu nói riêng [7] – [11], tuy nhiên đối với hai kim loại nặng là Ag và Sn còn ít được nghiên cứu, đặc biệt là lưu vực sông Cầu – Thái Nguyên thì chưa có một công bố nào về hai kim loại này trong trầm tích. Do đó, nghiên cứu này tập trung vào việc xác định hàm lượng các dạng liên kết và hàm lượng tổng của Ag, Sn từ đó đánh giá các mức độ ô nhiễm cũng như mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái của Ag, Sn trong các mẫu trầm tích bề mặt thuộc lưu vực sông Cầu - đoạn chảy qua thành phố Thái Nguyên.

2. Phương pháp nghiên cứu

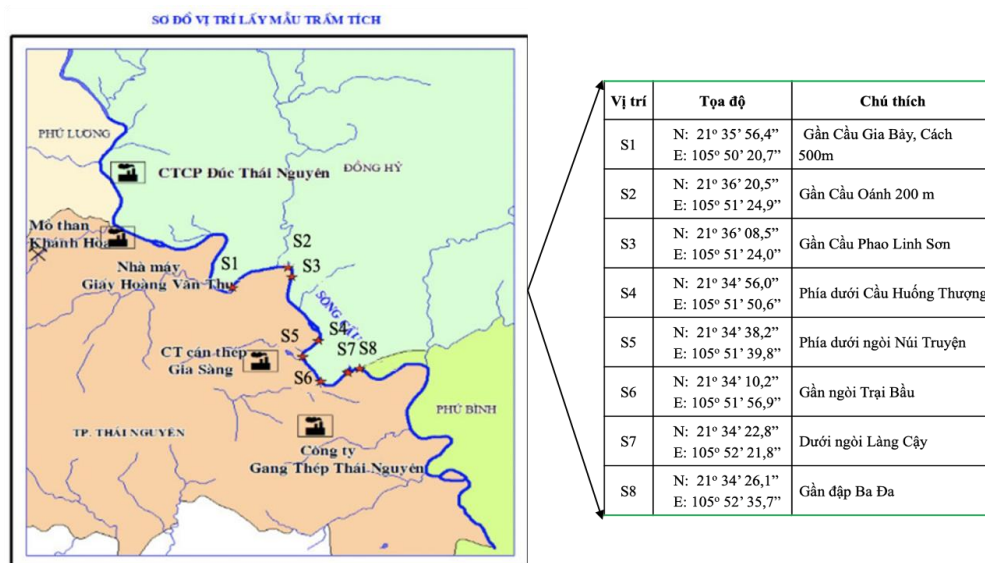
2.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị

Hoá chất cần sử dụng để chiết dạng kim loại và xử lý mẫu xác định hàm lượng tổng bao gồm: Nitric acid 65%, hydrochloric acid 37%, acetic acid 99%, ammonium acetate 98%, hydroxylammonium chloride 98%, tất cả các hoá chất này đều là hoá chất tinh khiết của hãng Merck. Các dung dịch chuẩn dùng để xác định hàm lượng của Ag và Sn đều được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn gốc 1000 ppm của Merck.

Mẫu trầm tích được vô cơ hoá bằng hệ thống lò vi sóng phá mẫu Berghof - Đức, hàm lượng Ag, Sn được xác định bằng thiết bị phân tích khối phổ cảm ứng plasma ICP-MS Nexion 2000 của hãng Perkin Elmer.

2.2. Thu thập mẫu

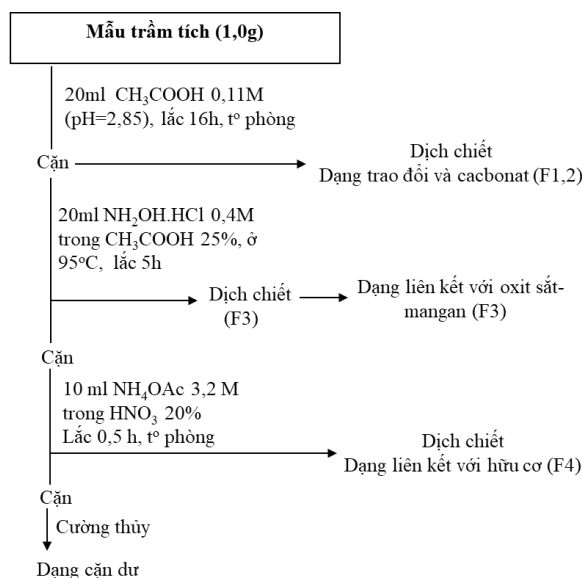
Mẫu trầm tích bề mặt có độ sâu từ 0 – 20 cm được lấy bằng thiết bị chuyên dụng tại sông Cầu – thành phố Thái Nguyên. Mẫu được lấy vào tháng 10 năm 2021. Vị trí lấy mẫu được thể hiện trong Hình 1, hướng dòng chảy từ vị trí S1 đến S8. Mẫu sau khi lấy được phơi khô tự nhiên sau đó sấy khô ở 100°C trong tủ sấy >24h đến khối lượng không đổi, rồi nghiền mịn và rây để được hạt có kích thước nhỏ hơn 0,16 mm đồng thời loại bỏ cát, sỏi.



Hình 1. Bản đồ vị trí lấy mẫu

2.3. Phương pháp xử lý mẫu

2.3.1. Quy trình chiết tuần tự xác định hàm lượng các dạng liên kết



Hình 2. Sơ đồ quy trình chiết dạng liên kết của kim loại [10], [12]

Các dạng liên kết của Ag và Sn được chiết ra theo 4 phân đoạn, bao gồm dạng trao đổi và liên kết với cacbonat (F1,2), dạng liên kết với oxit sắt – mangan (F3), dạng liên kết hữu cơ (F4) và dạng cặn dư (F5). Trong các dạng này thì dạng F1,2 chính là dạng gây rủi ro đối với hệ sinh thái vì có dễ dàng bị hoà tan và đi vào môi trường nước. Quy trình chiết các dạng được dựa theo quy trình chiết của BCR đã được sửa đổi trên trầm tích và mẫu bùn thải [12] và của Tessier đã được cải tiến [10]. Quy trình chiết được thể hiện trong Hình 2.

2.3.2. Xử lý mẫu xác định hàm lượng kim loại tổng

Để xác định hàm lượng kim loại tổng cũng như hàm lượng kim loại trong dạng cặn dư, các mẫu trầm tích được phân hủy bằng nước cường thủy (tỷ lệ HNO_3/HCl là 3:1) và vô cơ hóa mẫu bằng hệ lò vi sóng dựa theo phương pháp EPA Hoa Kỳ 3051A [13]. Cụ thể: Cân 1,0 g mẫu trầm tích khô cho vào bình Teflon, cho thêm 15 ml hỗn hợp cường thủy, giữ ở nhiệt độ phòng từ 2-3 giờ, sau đó đóng nắp, đưa bình Teflon vào hệ lò vi sóng phá mẫu ở nhiệt độ 180°C , thời gian phá mẫu 50 phút. Sau đó để nguội, đuổi axit dư và cô về muối ẩm rồi định mức bằng HNO_3 1% đến 25 ml, lọc lấy dung dịch chứa kim loại cần xác định. Mẫu trắng được xử lý tương tự như mẫu thật nhưng thay 1,0 gam mẫu bằng 1,0 mL nước cất. Các mẫu được xử lý lặp lại 3 lần. Hàm lượng các kim loại được xác định bằng phương pháp ICP-MS theo method EPA6020b [14].

3. Kết quả và bàn luận

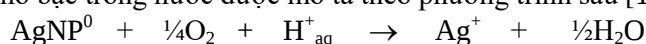
Kết quả phân tích hàm lượng các dạng liên kết và hàm lượng kim loại tổng của 8 mẫu trầm tích bề mặt ở độ sâu 0 - 20 cm được thể hiện trong Bảng 1, kết quả này là kết quả trung bình của 3 lần làm lặp lại. So sánh giữa tổng hàm lượng của 5 dạng với hàm lượng kim loại tổng của Ag, Sn trong trầm tích nghiên cứu, kết quả cho thấy sự sai khác giữa hai giá trị không quá 10% hay độ thu hồi từ 96,45% đến 107,86%, như vậy phương pháp phân tích cho kết quả chính xác.

Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng dạng liên kết và hàm lượng tổng của Ag, Sn (mg/kg)

Mẫu	SC01	SC02	SC03	SC04	SC05	SC06	SC07	SC08
Ag	F1,2	0,02	0,03	0,15	0,02	0,12	0,04	0,02
	F3	0,77	1,05	0,94	0,60	1,85	0,92	0,62
	F4	0,02	0,10	0,13	0,21	0,27	0,07	0,13
	F5	4,93	3,67	4,85	2,23	4,75	4,76	1,52
	Tổng 5 dạng	5,74	4,85	6,07	3,06	6,99	5,79	2,22
	Tổng	5,54	4,66	5,85	2,90	6,71	5,74	2,08
	Độ thu hồi %	103,61	104,08	103,76	105,52	104,17	100,87	106,73
Sn	F1,2	2,62	2,60	2,54	2,09	1,31	1,30	1,14
	F3	3,94	4,48	4,75	3,91	5,13	5,67	7,66
	F4	4,56	4,38	3,96	2,19	4,68	3,34	5,52
	F5	14,52	14,67	11,87	15,34	14,38	18,52	17,45
	Tổng 5 dạng	25,64	26,13	23,12	23,53	25,50	28,83	34,36
	Tổng	24,42	24,97	23,97	22,93	24,14	26,73	33,31
	Độ thu hồi %	105,00	104,65	96,45	102,62	105,63	107,86	103,15

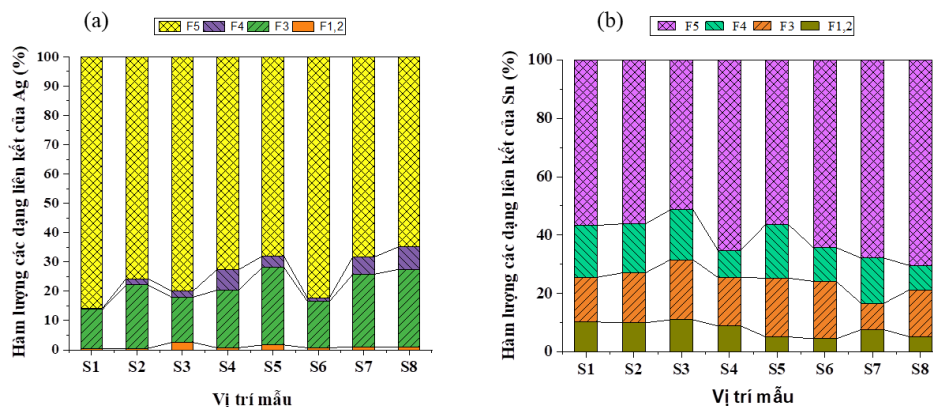
3.1. Hàm lượng các dạng liên kết của Ag và Sn

Hàm lượng các dạng trao đổi và liên kết cacbonat, dạng liên kết oxit sắt – mangan, dạng liên kết hữu cơ và dạng cặn dư của Ag, Sn được thể hiện trong Hình 3. Kết quả cho thấy Ag tồn tại chủ yếu ở các dạng cặn dư chiếm khoảng 64,9% - 85,8%, sau đó là dạng F3 khoảng 13,4% - 26,5%, còn dạng F4 và F1,2 chiếm phần không đáng kể, dạng F4 vào khoảng 0,4% - 7,7% và dạng F1,2 chỉ chiếm phần rất nhỏ khoảng 0,41% - 2,5% (Hình 3a). Kết quả này là do khả năng hấp phụ lớn của khoáng sét đối với cả hai dạng của Ag (Ag(I), AgNP) và khả năng hấp phụ thấp hơn của oxit sắt, đặc biệt đối với các ion Ag(I) có khả năng hấp phụ mạnh hơn AgNP [1]. Tuy nhiên, trong môi trường nước, các AgNP trải qua quá trình biến đổi vật lý và hóa học. Một trong những bước quan trọng nhất của quá trình biến đổi AgNP là giải phóng ion Ag(I) theo phản ứng giữa oxy hòa tan và nano bạc trong nước được mô tả theo phương trình sau [15]:



Sự chuyển hoá AgNP thành Ag(I) giúp cho khả năng giữ Ag trong trầm tích ở hai dạng F5 và F3 một cách dễ dàng hơn, đồng thời làm giảm đi tính linh động của Ag trong môi trường.

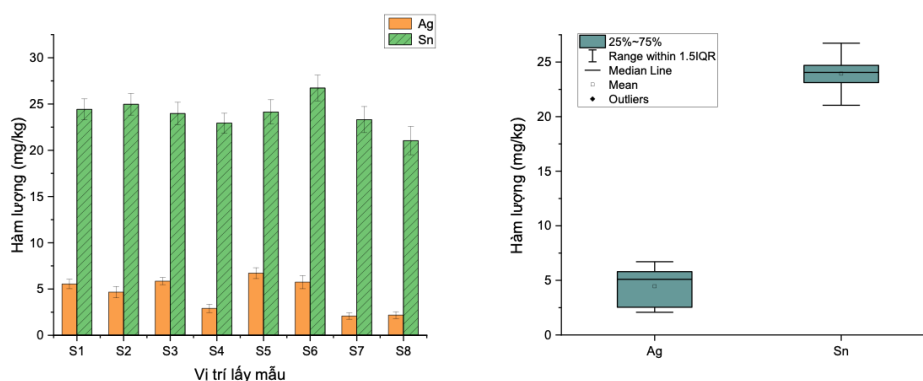
Đối với Sn, các dạng liên kết cũng tuân theo thứ tự $F5 > F3 > F4 > F1,2$; cụ thể dạng F5 trong khoảng 51,3% - 70,3%; dạng F3 chiếm từ 9,0% - 20,6%; dạng F4 chiếm 9,3% - 18,3% và dạng F1,2 chỉ khoảng 4,5% - 10,9% (Hình 3b). Kết quả này tương tự như kết quả phân tích dạng liên kết của Sn ở khu khai thác mỏ Bestari Jaya - Malaysia [16]. Sự tồn tại khá nhiều ở các dạng không phải cặn dư của Sn tiềm ẩn khả năng giải phóng ra môi trường nước và ảnh hưởng đến hệ sinh thái dưới nước là rất cao.



Hình 3. Hàm lượng các dạng liên kết của Ag (a) và Sn (b) trong trầm tích bề mặt

3.2. Hàm lượng kim loại tổng của Ag và Sn

Kết quả phân tích hàm lượng kim loại tổng của Ag và Sn được thể hiện trong Hình 4. Kết quả cho thấy, hàm lượng Sn cao hơn nhiều so với hàm lượng Ag, lượng Sn vào khoảng 21,04 mg/kg – 26,73 mg/kg (Hình 4a) với hàm lượng trung bình là 23,94 mg/kg (Hình 4b), trong khi hàm lượng Ag chỉ từ 2,08 mg/kg – 6,71 mg/kg (Hình 4a) với hàm lượng trung bình là 0,77 mg/kg (Hình 4b). Hình 4a cho thấy sự phân bố hàm lượng Sn theo các vị trí lấy mẫu khá đồng đều, điều này thể hiện ngay trên Hình 4b với khoảng hàm lượng hẹp, hàm lượng Sn ở các vị trí S6 cao hơn các vị trí còn lại điều này có thể do vị trí S6 gần ngòi thải ra từ các công ty sản xuất về thép như công ty Cán thép Gia Sàng, công ty Gang Thép Thái Nguyên (Hình 1). Kết quả đối với Ag cho thấy, tại các vị trí S4, S7, S8 có hàm lượng thấp hơn các vị trí còn lại, đây là khu vực xa các nguồn thải từ hoạt động công, nông nghiệp và sinh hoạt của người dân, điều này biểu hiện rõ ràng hoạt động của con người tác động đến hàm lượng của Ag trong môi trường.



Hình 4. (a) Hàm lượng kim loại tổng của Ag và Sn trong trầm tích bề mặt theo từng vị trí lấy mẫu; (b) khoảng hàm lượng của Ag và Sn trong trầm tích bề mặt sông Cầu – Thành phố Thái Nguyên

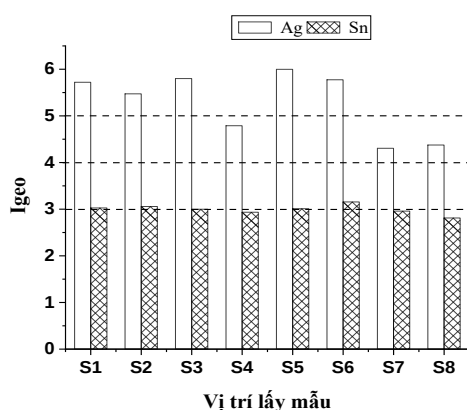
3.3. Đánh giá mức độ rủi ro của Ag và Sn

3.3.1. Chỉ số tích lũy địa chất (Igeo)

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

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

Trong đó C_n là hàm lượng kim loại trong mẫu trầm tích, B_n là hàm lượng nền địa hoá của kim loại trong vỏ trái đất hay trong đá phiến sét. 1,5 là hệ số bù cho hàm lượng nền do những biến đổi về thạch học trong trầm tích. Mức phân loại ô nhiễm dựa theo tài liệu [17].



Hình 5. Giá trị Igeo của Ag và Sn

Chỉ số tích lũy địa chất (Igeo) được tính toán cho Ag và Sn với giá trị nền B_n của Ag và Sn lần lượt là 0,07 mg/kg và 2 mg/kg theo Hamilton [18]. Kết quả chỉ số tích lũy địa chất của Ag và Sn được thể hiện trong Hình 5 cho thấy, đối với Sn chỉ số Igeo của tất cả các vị trí lấy mẫu đều có giá trị trong khoảng $2 \div 4$, cụ thể đối với vị trí S4, S7 và S8 có chỉ số trong khoảng $2 \div 3$ còn lại các vị trí khác có Igeo trong khoảng $3 \div 4$. Như vậy mức độ ô nhiễm Sn là ô nhiễm nặng trừ vị trí S4, S7, S8 có mức ô nhiễm từ trung bình đến nặng. Đối với Ag, giá trị Igeo của Ag lớn hơn Sn nhưng lại có điểm giống với Sn là tại các vị trí S4, S7 và S8 có giá trị Igeo thấp hơn các vị trí còn lại, giá trị Igeo của 3 vị trí này vào khoảng $4 \div 5$ hay mức độ ô nhiễm nặng đến ô nhiễm rất nghiêm trọng, 5 vị trí còn lại có giá trị Igeo trong khoảng $5 \div 6$ tương ứng với mức ô nhiễm rất nghiêm trọng. Như vậy, khi đánh giá theo hàm lượng kim loại tổng thì cả Ag và Sn đều bị ô nhiễm, trong đó mức độ ô nhiễm Ag cao hơn so với Sn, điều này cho thấy hoạt động của con người ảnh hưởng đến hàm lượng của 2 kim loại này trong môi trường là rất rõ ràng. Tuy nhiên để đánh giá ảnh hưởng của 2 kim loại này đối với hệ sinh thái thì cần dựa vào hàm lượng dạng kim loại, từ đó sẽ có các kết luận chính xác hơn.

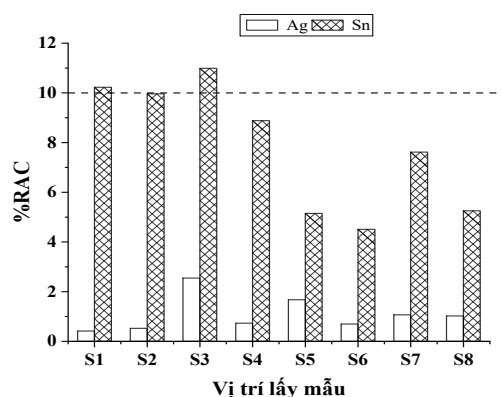
3.3.2. Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro (%RAC)

Mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái được đánh giá dựa vào hai dạng liên kết (dạng trao đổi (F1) và dạng liên kết với cacbonat (F2)) thông qua chỉ số %RAC [19]. Đây là đại lượng đặc trưng cho khả năng hoà tan các kim loại từ trầm tích đi vào môi trường nước, do đó ảnh hưởng đến chất lượng nước cũng như hệ sinh thái dưới nước. Chỉ số %RAC được tính theo công thức:

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

$\%F1,2$ là phần trăm của dạng trao đổi và liên kết với cacbonat. Mức độ rủi ro sinh thái được phân loại theo tài liệu [[19]]. Giá trị %RAC của 2 kim loại Ag và Sn được thể hiện trong Hình 6, kết quả cho thấy %RAC của Ag ở tất cả các vị trí lấy mẫu trong khoảng $0,41\% \div 2,54\%$, hay mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái của Ag là thấp vì $\%RAC < 10\%$. Như vậy mặc dù Ag có mức độ ô nhiễm nặng đến rất nghiêm trọng nhưng độ rủi ro sinh thái không cao vì dạng trao đổi và liên kết

cacbonat của Ag chiếm phần trăm rất nhỏ nên khả năng hoà tan ra môi trường nước là rất thấp. Còn đối với Sn, do hàm lượng dạng F1,2 chiếm phần trăm khá cao nên %RAC của Sn cao hơn nhiều so với Ag, cụ thể %RAC vào khoảng 4,51% – 10,99%, tại vị trí S1, S3 có %RAC > 10% còn các vị trí khác %RAC < 10% hay mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái là thấp trừ vị trí S1, S3 là ở mức trung bình. Qua đó cho thấy, việc đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong trầm tích cần sự kết hợp đánh giá theo hàm lượng tổng và hàm lượng các dạng liên kết để có cách nhìn tổng quát và đầy đủ hơn.



Hình 6. Giá trị %RAC của Ag và Sn

4. Kết luận

Áp dụng quy trình chiết tuần tự gồm 4 giai đoạn để phân tích dạng liên kết của Ag và Sn trong mẫu trầm tích bề mặt thuộc lưu vực sông Cầu – thành phố Thái Nguyên đồng thời đánh giá mức độ ô nhiễm cũng như rủi ro đối với hệ sinh thái của hai kim loại này, một số kết luận được rút ra như sau:

Các dạng tồn tại của cả Ag và Sn đều tuân theo thứ tự $F5 > F3 > F4 > F1,2$. Tuy nhiên, trong khi Ag chiếm phần lớn ở hai dạng F5, F3 thì Sn ngoài 2 dạng chính này còn phân bố cả ở dạng F4 và F1,2 khá nhiều. Hàm lượng Sn cao hơn so với hàm lượng Ag, cụ thể hàm lượng Sn vào khoảng 21,04 mg/kg – 26,73 mg/kg còn hàm lượng Ag chỉ từ 2,08 mg/kg – 6,71 mg/kg.

Theo chỉ số Igeo, mức độ ô nhiễm của Ag cao hơn Sn, chỉ số Igeo của Sn có giá trị trong khoảng 2 ÷ 4 tương ứng với mức ô nhiễm từ mức trung bình đến nặng, còn Ag có Igeo trong khoảng 4 ÷ 6 tương ứng với mức ô nhiễm từ nặng đến rất nghiêm trọng. Tuy nhiên theo %RAC thì mức độ rủi ro sinh thái của Ag lại thấp hơn của Sn, cả hai nguyên tố này đều có mức độ rủi ro đối với hệ sinh thái ở mức thấp (%RAC < 10%) trừ 2 vị trí S1 và S3 thì Sn có mức rủi ro sinh thái trung bình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] K. K. Joanna, D. Agnieszka, F. Wojciech, and R. Grzegorz, "Behavior of Ag species in presence of aquatic sediment minerals – In context of aquatic environmental safety," *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 232, 2020, Art. no. 103606.
- [2] C. Zhang, Z. Hu, and B. Deng, "Silver nanoparticles in aquatic environments: physio-chemical behavior and antimicrobial mechanisms," *Water Res.*, vol. 88, pp. 403–427, 2016.
- [3] V. L. Pachapur, A. D. Larios, M. Cledón, S. K. Brar, M. Verma, and R. Y. Surampalli, "Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils," *Sci. Total Environ.*, vol. 563–564, pp. 933–943, 2016.
- [4] L. Geranio, M. Heuberger, and B. Nowack, "The behavior of silver nanotextiles during washing," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 8113–8118, 2009.
- [5] A. Yan and Z. Chen, "Impacts of silver nanoparticles on plants: a focus on the phyto-toxicity and underlying mechanism," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 5, 2019, Art. no. 1003.

-
- [6] A. Pensiri and S. Thongchai, "The study of historical contamination of Tin (Sn) and Zinc (Zn) in sediments at the Bang-Yai River estuary, Phuket Province," *The Journal of Applied Science*, vol. 16, pp. 8-18, 2017.
- [7] T. T. H. Pham and D. L. Vu, "Speciation of copper, zinc in columned sediment of Cau river basin – Thai Nguyen province," *Journal of Analytical Sciences*, vol. 20, pp. 152-160, 2015.
- [8] T. T. H. Pham and D. L. Vu, "Speciation of lead in columned sediment of Cau river basin – Thai Nguyen province," *Journal of Science and Technology – VietNam Academy of Science and Technology*, vol. 53, no. 6A, pp. 209-219, 2015.
- [9] T. T. H. Pham, X. H. Vu, M. Q. Bui, and T. X. Vuong, "Speciation of Co, Fe, Mn, Ni in surface sediments of Cau river basin – Thai Nguyen province by single extraction method," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 169, no. 09, pp. 23 – 27, 2017.
- [10] D. L. Vu, T. N. Nguyen, A. D. Trinh, G. M. Pham, H. Q. Trinh, T. H. Duong, T. L. C. Tran, and T. T. A. Duong, "Speciation of heavy metals in sediment of Nhue and Day river basin," *Journal of Analytical Sciences*, vol. 15, pp. 26 – 32, 2010.
- [11] T. T. Le, "Accumulation and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Han River Estuary, Da Nang City," *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, vol. 33, no. 3, pp. 112-119, 2017.
- [12] G. Rauret, S. J. F. Lopez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and P. Quevauviller, "Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 1, no. 1, pp. 57–61, 1999.
- [13] United States Environmental Protection Agency, "Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils," Revision 1, Washington, DC., 2007.
- [14] United States Environmental Protection Agency, "Method 6020B: Inductively Coupled Plasma — Mass Spectrometry," Revision 2, Washington, DC., 2014.
- [15] R. Wang, H-J. Yan, F. Dang, C. Liu, D.-j. Wang, P-X. Cui, D-M. Zhou, and H-J. Yan, "Heteroaggregation and dissolution of silver nanoparticles by iron oxide colloids under environmentally relevant conditions," *Environ. Sci. Nano*, vol. 6, pp. 195–206, 2019.
- [16] M. A. Ashraf, M. J. Maah, and I. Yusoff, "Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in the Soil of Former Tin Mining Catchment," *The Scientific World Journal*, vol. 2012, 2018, Art. no. 125608.
- [17] G. Muller, "Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River," *Geojournal*, vol. 2, pp. 108–118, 1969.
- [18] E. I. Hamilton, "Environmental variables in a holistic evaluation of land contaminated by historic mine wastes: a study of multi-element mine wastes in West Devon, England using arsenic as an element of potential concern to human health," *The Science of the Total Environment*, vol. 249, pp. 171 - 221, 2000.
- [19] S. Zhao, C. Feng, Y. Yang, J. Niu, and Z. Shen, "Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 241 – 242, pp. 164 –172, 2012.