

ANALYZING CHEMICAL FRACTIONATION OF SILVER (Ag) AND ASSESSING THE POLLUTION RISK LEVEL IN SOILS IN A Pb/Zn MINING ZONE, IN THAI NGUYEN PROVINCE

Vuong Truong Xuan

TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	27/4/2023	Soil and the environment in the Pb/Zn mining area, in Hich Village have been seriously affected by mining activities. Chemical fractionation analysis of silver is necessary to obtain comprehensive information on the silver contaminated level in the soil of the present area. Sequential extraction procedure was utilized to determine the chemical fractionations of silver in the soil. The silver content in the soil and chemical fractions was analyzed using the ICP-MS. The results showed that the mean contents of silver in the tailing sample and field soil were 61.22 ± 7.15 mg/kg and 0.80 ± 0.25 mg/kg, respectively. Silver's chemical fractionations in tailing soil were in the order of $F5 > F3 > F1 \sim F2 > F4$, while that of field soil were $F3 > F5 > F1 \sim F2 > F4$. According to the environmental assessment index, ICF, and RAC, silver's content in the field soil was in the level of low or medium risk, while that was in the level of no risk or low risk with tailing soil.
Revised:	08/6/2023	
Published:	08/6/2023	
KEYWORDS		
Chemical fractionation		
Silver content		
Heavy metal		
Mining soil		
Pb/Zn mine		

PHÂN TÍCH PHÂN ĐOẠN HOÁ HỌC CỦA BẠC (Ag) VÀ ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ RỦI RO Ô NHIỄM TRONG ĐẤT Ở KHU VỰC MỎ Pb/Zn TỈNH THÁI NGUYÊN

Vương Trường Xuân

Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	27/4/2023	Môi trường và đất ở khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích bị ảnh hưởng nghiêm trọng bởi các hoạt động khai thác. Việc phân tích hàm lượng các phân đoạn hóa học của nguyên tố bạc trong các mẫu đất ở khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích là rất cần thiết để có đầy đủ thông tin về mức độ ô nhiễm Ag nặng trong đất ở khu vực này. Quy trình chiết tuần tự được áp dụng để chiết các dạng liên kết của bạc trong đất. Hàm lượng của bạc trong các mẫu đất và các dạng hóa học được định lượng bằng phương pháp ICP-MS. Kết quả cho thấy, hàm lượng bạc tổng số trung bình trong các mẫu đất bãi thải và đất ruộng lần lượt là $61,22 \pm 7,15$ mg/Kg và $0,80 \pm 0,25$ mg/Kg. Dạng hóa học của bạc trong các mẫu đất phân bố chủ yếu ở dạng $F5 > F3 > F1 \sim F2 > F4$, trong khi đó với mẫu đất ruộng thì sự phân bố các dạng là $F3 > F5 > F1 \sim F2 > F4$. Dựa trên các thông số đánh giá nguy cơ rủi ro môi trường ICF và RAC cho thấy, hàm lượng bạc ở các dạng nằm ở mức độ rủi ro thấp hoặc rủi ro vừa phải đối với các mẫu đất ruộng và ở mức không có rủi ro hoặc rủi ro thấp đối với các mẫu đất bãi thải.
Ngày hoàn thiện:	08/6/2023	
Ngày đăng:	08/6/2023	
TỪ KHÓA		
Phân đoạn hóa học		
Hàm lượng bạc		
Kim loại nặng		
Đất mỏ		
Mỏ Pb/Zn		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7841>

Email: xuanvt@tnus.edu.vn

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

238

Email: jst@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Bạc (Ag) là nguyên tố tự nhiên có trong vỏ trái đất, thường hiện diện ở hàm lượng khá thấp [1]. Hàm lượng của bạc được tìm thấy nhiều nhất ngoài các mỏ khoáng sản tự nhiên, được tìm thấy trên đất liền tại các địa điểm mà bạc đã được lắng đọng do hoạt động của con người, trong khí quyển do các hoạt động luyện kim và đốt than, hoặc trong các hệ thống thủy sinh do xói mòn các nguồn tự nhiên, là kết quả của chất thải khai thác mỏ và chất thải công nghiệp, hoặc là đầu vào của nhà máy xử lý nước thải [1]. Do được sử dụng và khai thác nhiều trong công nghiệp nên bạc có thể xâm nhập vào môi trường ở nhiều dạng hoặc hợp chất hóa học khác nhau, tùy thuộc vào loại chất thải được thải ra từ quá trình chế tạo, sử dụng và thải bỏ các sản phẩm khác nhau đó [2]. Ở trong tự nhiên, dạng tồn tại phổ biến nhất là bạc sunfua (Ag_2S hoặc argentit). Và bạc sẽ được tìm thấy một mình hoặc kết hợp với sắt, đồng hoặc chì sunfua [3]. Bạc không được phân loại như là chất gây ung thư cho con người. Tuy nhiên, khi tiếp xúc nhiều với bạc ở dạng dung dịch (muối hòa tan) hàm lượng cao trong một thời gian dài qua da có thể dẫn đến trong một tình trạng gọi là argyria, đổi màu xanh xám của da và các mô cơ thể khác [4]. Còn khi tiếp xúc với hàm lượng bạc cao trong không khí đã dẫn đến các vấn đề về hô hấp, kích ứng phổi và cổ họng, và đau dạ dày. Ngoài ra, khi da tiếp xúc với bạc có thể gây phản ứng dị ứng nhẹ chẳng hạn như phát ban, sưng và viêm ở một số người [4]. Ngoài ra, trong nông nghiệp, nước nhiễm bạc có thể tích tụ trong đất ruộng thông qua việc bón phân và tưới tiêu. Bạc được giải phóng có khả năng thâm vào các môi trường khác nhau và cuối cùng đi vào thực vật thông qua hệ thống rễ cây [5]. Do đó, bạc được cây trồng hấp thụ và dễ dàng xâm nhập vào chuỗi thức ăn, không chỉ gây tác động đến sản xuất lương thực và chất lượng thực phẩm mà còn gây rủi ro cho sức khỏe con người [5].

Các nghiên cứu trước đây thường dựa vào hàm lượng tổng số của các kim loại để đánh giá mức độ ô nhiễm của chúng. Tuy nhiên, để đánh giá một cách toàn diện hơn, thì cần phân tích các dạng hóa học của kim loại đó trong đất [6]. Quy trình chiết liên tục Tessier là một quy trình được sử dụng phổ biến trong nhiều nghiên cứu để phân tích dạng hóa học của các kim loại nặng trong đất và trầm tích [6]–[9]. Dựa trên quy trình này sẽ chiết được 5 dạng chính của các kim loại trong đất là dạng có thể trao đổi (F1), dạng cacbonat (F2), dạng liên kết với Fe/Mn hydroxi-oxit (F3), dạng liên kết với chất hữu cơ (F4) và dạng cặn dư (F5) [10]. Kim loại trong dạng F1 liên kết với các hạt keo trong trầm tích (sét, hydrat của oxit sắt, oxit mangan, axit humic) bằng lực hấp phụ yếu. Kim loại trong trầm tích ở dạng này rất linh động có thể dễ dàng giải phóng ngược trở lại môi trường nước khi có sự thay đổi lực ion của nước [10]. Các kim loại tồn tại ở dạng kết tủa muối cacbonat (F2) rất nhạy cảm với sự thay đổi của pH của dung dịch, khi pH của dung dịch đất giảm các kim loại ở dạng này sẽ được giải phóng ở dạng tự do linh động [10]. Các kim loại ở dạng F3 được hấp phụ trên bề mặt của Fe-Mn oxit hydroxit và không bền trong điều kiện khử, do trạng thái oxi hóa của sắt và mangan sẽ bị thay đổi trong điều kiện này, vì vậy các kim loại trong đất sẽ được giải phóng vào pha nước [10]. Ở dạng F4, các kim loại ở dạng liên kết với hữu cơ sẽ không bền trong điều kiện oxi hóa. Khi đó các hợp chất này sẽ bị phân hủy và các kim loại sẽ được giải phóng vào pha nước [10]. Ở dạng cặn dư (F5), các muối khoáng tồn tại trong tự nhiên có thể giữ các vết kim loại trong nền cấu trúc bền vững của chúng. Vì vậy các ion kim loại ở dạng này sẽ không bị hòa tan trong điều kiện tự nhiên [10].

Mỏ Pb/Zn làng Hích, huyện Đông Hy, tỉnh Thái Nguyên là khu vực có hàm lượng các kim loại nặng, nhất là Pb, Zn và Cd trong đất ở mức ô nhiễm cao, và đã được một số công trình nghiên cứu báo cáo. Đến nay, mới có một số công trình công bố về dạng hóa học của các kim loại Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, As [6], Mn [11] và Ni [12]. Chưa có công trình nào nghiên cứu và phân tích về dạng hóa học của bạc ở trong đất ở khu vực này. Để có thông tin đầy đủ hơn về dạng hóa học và mức độ rủi ro ô nhiễm của bạc trong đất ở khu vực này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu đề tài này để (1) phân tích hàm lượng tổng số và các dạng hóa học của Ag trong đất bãi thải và đất ruộng gần bãi thải; (2) đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm do bạc trong đất ở khu vực này dựa

trên các chỉ số đánh giá môi trường là hệ số ô nhiễm cá nhân (individual contamination factor: ICF) và mã đánh giá mức độ rủi ro (Risk Assessment Code: RAC).

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Mẫu phân tích

Các mẫu đất phân tích được lựa chọn là 5 mẫu đất ở bãi thải của mỏ Pb/Zn làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên ($21^{\circ}43.401'N$; $105^{\circ}51.276'E$) và 7 mẫu đất ruộng ở gần khu vực bãi thải theo chiều dốc xuống, giảm dần theo chiều cao của địa hình. Ở khu vực này, đập bãi thải đã từng bị vỡ và tràn nước ở bãi thải xuống các khu vực lân cận. Vị trí lấy các mẫu đất nghiên cứu được mô tả ở trong hình 1.



Hình 1. Vị trí lấy mẫu đất (ĐR1- ĐR6: mẫu đất ruộng, BT1- BT5: mẫu đất bãi thải)

2.2. Xử lý và phân tích mẫu đất nghiên cứu

Các mẫu đất nghiên cứu được lấy ở các vị trí như bản đồ hình 1. Sau khi mang về phòng thí nghiệm, các mẫu đất được sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ $45^{\circ}C$ trong 3 ngày. Sau đó các mẫu đất được loại bỏ rễ cây và đá, rồi nghiền nhỏ qua rây 2 mm và bảo quản trong túi polyme. Để phân tích hàm lượng của bạc trong các mẫu đất, 0,5 gam các mẫu đất được xử lý với 6 mL hỗn hợp nước cường thủy trong lò vi sóng Mars 6 theo tiêu chuẩn USEPA 3051A [13] và sau đó phân tích bằng thiết bị ICP-MS Nexion 2000 của phòng Hóa phân tích, thuộc viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Để phân tích hàm lượng các dạng hóa học của bạc trong đất, quy trình chiết liên tục Tessier đã được áp dụng để chiết các dạng hóa học của bạc, sau đó hàm lượng của bạc trong các dung dịch chiết được phân tích trên thiết bị ICP-MS. Mô tả chi tiết các bước của quy trình chiết Tessier cải tiến [6], [14] được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Quy trình chiết liên tục Tessier [6], [14]

Kí hiệu dạng chiết	Dạng hóa học	Hóa chất và điều kiện chiết
F1	Dạng trao đổi	Chiết bằng dung dịch CH_3COONH_4 1M (pH = 7), ở $25^{\circ}C$, lắc liên tục trong 1 h.
F2	Dạng cacbonat	Chiết bằng dung dịch CH_3COONH_4 (có mặt CH_3COOH ở pH = 5), ở $25^{\circ}C$ trong vòng 5h
F3	Dạng liên kết với Fe-Mn oxihydroxide	Chiết bằng dung dịch $NH_2OH.HCl$ 0,04M/HOAc 25% (V/V) Đun nóng ở $95^{\circ}C$, lắc liên tục trong vòng 5h
F4	Dạng liên kết với chất hữu cơ	Chiết bằng dung dịch CH_3COONH_4 3,2M/ HNO_3 20% ở $25^{\circ}C$ trong vòng 30 phút
F5	Dạng cặn dư	Chiết bằng dung dịch HNO_3 : HCl (1:3 V/V) ở $25^{\circ}C$ và lắc liên tục trong 30 phút

2.3. Đánh giá quy trình xử lý và phân tích hàm lượng tổng số của bạc trong đất

Để đánh giá quy trình và phương pháp phân tích, độ thu hồi hàm lượng bạc trong mẫu chuẩn trầm tích MESS-4 đã được tiến hành sau khi phân tích lặp lại thí nghiệm 3 lần quy trình xử lý mẫu và phân tích định lượng bạc bằng phương pháp ICP-MS. Giá trị chuẩn của hàm lượng Ag trong mẫu chuẩn MESS-4 là $0,161 \pm 0,024$ mg/Kg, kết quả trung bình sau ba lần thí nghiệm thu được là $0,151 \pm 0,043$. Như vậy độ thu hồi của Ag trong mẫu chuẩn MESS-4 sau 3 lần thí nghiệm lặp lại là 93,79% nằm trong phạm vi cho phép theo tiêu chuẩn của AOAC là 80-110% [15]. Như vậy, kết quả đánh giá độ thu hồi của bạc trong mẫu chuẩn trầm tích MESS-4 chứng tỏ rằng, quy trình xử lý mẫu và phân tích hàm lượng Ag trong đất có độ chính xác và tin cậy cao.

2.4. Hệ số ô nhiễm cá nhân (ICF)

Hệ số ô nhiễm riêng lẻ (ICF) của kim loại nặng là một hệ số phổ biến để đánh giá mức độ rủi ro của các kim loại nặng trong đất hoặc trầm tích dựa trên hàm lượng các dạng của kim loại đó. Hệ số này quan trọng vì nó cho biết mức độ rủi ro của kim loại nặng đối với môi trường liên quan đến thời gian lưu giữ của nó [16]. Giá trị của ICF được tính bằng tỷ số giữa tổng các dạng F1, F2, F3, F4 chia cho dạng cặn dư và được thể hiện ở công thức sau:

$$ICF = \frac{F1+F2+F3+F4}{F5} \cdot 100\% \quad (1)$$

Mức độ rủi ro ô nhiễm môi trường của kim loại nặng trong đất được phân loại dựa trên giá trị ICF tính được theo các mức độ như sau: $ICF < 1$: mức thấp; $1 < ICF < 3$: mức vừa phải; $3 < ICF < 6$: mức ô nhiễm đáng kể và $ICF > 6$: mức độ nhiễm cao [17].

2.5. Mã đánh giá rủi ro (RAC)

Mã đánh giá rủi ro (RAC) là một phương pháp được dùng phổ biến để đánh giá mức độ rủi ro gây ra bởi sự có mặt của các kim loại trong đất và trầm tích. Chỉ số RAC đưa ra cảnh báo về khả năng rủi ro đối với hệ sinh thái của kim loại bởi dựa trên tỷ số của phần trao đổi và phần liên kết với cacbonat trong đất so với hàm lượng tổng số của 5 dạng theo như công thức (2). Dạng F1 và F2 được coi là phần của kim loại nặng liên kết yếu trong trầm tích/đất [18], vì vậy, chúng có thể dễ dàng được giải phóng và tạo thành một mối đe dọa tiềm ẩn đối với môi trường. Mã đánh giá mức độ rủi ro (RAC) được phân loại mức độ rủi ro theo các cấp độ khác nhau từ mức không, đến thấp, trung bình, cao và cuối cùng là rất cao [19]. Công thức tính RAC như sau:

$$RAC = \frac{F1 + F2}{C} \cdot 100\% \quad (2)$$

Mã rủi ro có thể được phân loại theo các mức độ như sau: $RAC < 1\%$ cho thấy không có rủi ro, $RAC = 1-10\%$ phản ánh rủi ro thấp, $RAC = 11-30\%$ cho thấy rủi ro trung bình, $RAC = 31-50\%$ cho thấy rủi ro cao và $RAC > 50\%$ phản ánh rằng các kim loại trong các mẫu đất và trầm tích có thể gây rủi ro rất cao, đặc biệt là với các kim loại dễ dàng xâm nhập vào chuỗi thức ăn [20].

3. Kết quả và thảo luận

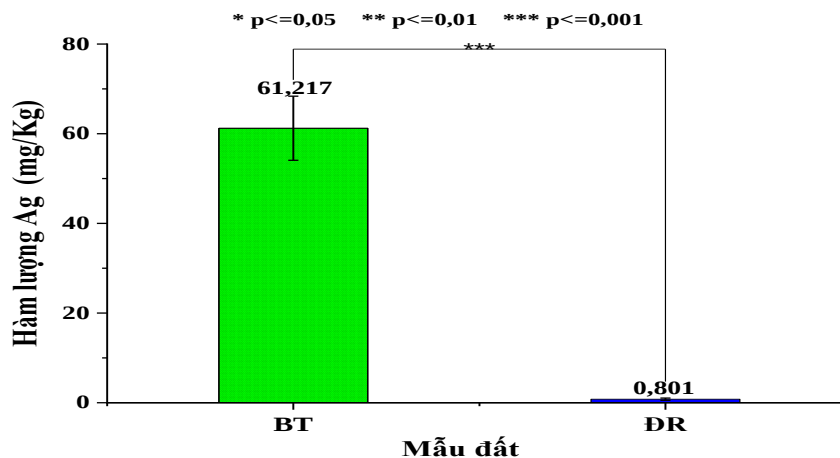
3.1. Hàm lượng tổng số của Ag trong các mẫu đất nghiên cứu

Hàm lượng Ag trong các mẫu đất bãi thải nằm trong khoảng từ 53,852 mg/Kg đến 69,655 mg/Kg. Trong các mẫu đất bãi thải, sự khác biệt về hàm lượng Ag trong các mẫu đất là không nhiều. Trong khi đó, với các mẫu đất ruộng, hàm lượng Ag nằm trong khoảng từ $0,523 \div 1.194$ mg/Kg. Sự khác biệt về hàm lượng Ag trong các mẫu đất ruộng cũng không nhiều và giảm dần theo từ ĐR1 đến ĐR6, điều này được giải thích là do khoảng cách của các vị trí lấy mẫu này tăng dần tính từ vị trí của bãi thải. Mẫu ĐR1 là gần nhất và xa nhất là mẫu ĐR6.

Hàm lượng trung bình của bạc trong các mẫu đất bãi thải và đất ruộng được thể hiện ở hình 2. Kết quả cho thấy, hàm lượng trung bình của bạc trong các mẫu đất bãi thải là $61,22 \pm 7,15$ mg/Kg, cao hơn nhiều so với trong các mẫu đất ruộng ở gần khu vực bãi thải $0,80 \pm 0,25$

mg/Kg. Như vậy, hàm lượng tổng số trung bình của bạc trong các mẫu đất bãi thải cao hơn khoảng 71,65 lần so với trong mẫu đất ruộng đã phân tích.

Hàm lượng tổng số trung bình của bạc trong các mẫu đất bãi thải và ruộng ở nghiên cứu này đã được so sánh với kết quả nghiên cứu ở hàm lượng của bạc ở trong đất ở một số khu vực trên thế giới. Các kết quả so sánh được thể hiện ở Bảng 2. Các kết quả ở bảng 2 cho thấy, hàm lượng bạc trong mẫu đất ở khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích nằm trong khoảng từ 0,5 đến 69,7 mg/Kg, trong đó các mẫu đất ruộng có hàm lượng bạc từ $0,52 \div 1,19$ mg/Kg và các mẫu đất bãi thải có hàm lượng bạc từ $53,9 \div 69,7$ mg/Kg. Khi so sánh với hàm lượng bạc trong các mẫu đất phân tích ở khu vực Sông Asu, Nigeria, hàm lượng bạc trong các mẫu đất ruộng ở khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích nằm trong khoảng hàm lượng thu được trong mẫu đất ở khu vực Sông Asu (0,0-1,7 mg/Kg), còn các mẫu đất bãi thải làng Hích thì có hàm lượng bạc cao hơn.



Hình 2. So sánh hàm lượng trung bình của bạc trong đất bãi thải (BT) và đất ruộng (DR)

Với các mẫu đất ở khu vực mỏ Pb/Zn Koshk ở Iran, giá trị hàm lượng bạc trong đất ở khu vực này là từ 0,3 đến 6,5 mg/Kg [21], cao hơn so với hàm lượng bạc trong các mẫu đất ruộng ở mỏ Pb/Zn làng Hích, nhưng lại thấp hơn so với các mẫu đất ở bãi thải của mỏ Pb/Zn làng Hích. Còn khi so sánh với kết quả phân tích hàm lượng bạc trong mẫu đất ở khu vực bang Ogun, ở tây nam Nigeria, hàm lượng bạc trong mẫu đất ở khu vực này là rất thấp, chỉ có 0,08 mg/Kg, thấp hơn nhiều so trong các mẫu đất ở các nghiên cứu khác. Sự khác biệt về giá trị của bạc ở trong các mẫu đất khi so sánh với báo cáo của các nghiên cứu trên thế giới có thể được giải thích là do sự khác nhau về đặc điểm tính chất của các mẫu đất trong các kết quả phân tích, ví dụ như đặc điểm tính chất của đất ở châu Phi sẽ khác với ở châu Á do lịch sử hình thành khác nhau, dẫn đến hàm lượng và thành phần các nguyên tố trong đất có thể sẽ khác nhau. Thời điểm nghiên cứu và tác động của con người ở các khu vực nghiên cứu cũng là nguyên nhân chính dẫn đến sự khác nhau về kết quả phân tích [6]. Các mẫu đất được lấy vào mùa mưa có thể có hàm lượng Ag khác với các mẫu lấy vào mùa khô. Các mẫu đất lấy ở thời điểm các mỏ đang hoạt động và ở thời điểm các mỏ đã dừng hoạt động cũng có thể cho kết quả khác nhau.

Bảng 2. Sự biến động hàm lượng Ag có trong đất ở các khu vực nghiên cứu khác nhau

STT	Khu vực nghiên cứu	Hàm lượng Ag tổng số (g/Kg)	Phương pháp phân tích	Tài liệu tham khảo
1	Nghiên cứu này	$0,52 \div 1,19$ (đất ruộng) $53,9 \div 69,7$ (đất bãi thải)	ICP-MS	
2	Khu vực sông Asu, Nigeria	$0,0 \div 1,7$	AAS	[22]
3	Khu vực mỏ Pb/Zn Koshk, Iran	$0,3 \div 6,5$	AAS	[21]
4	Bang Ogun, Tây Nam Nigeria	0,08	ICP-MS	[23]

ICP-MS: Quang phổ khối plasma; AAS: Quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

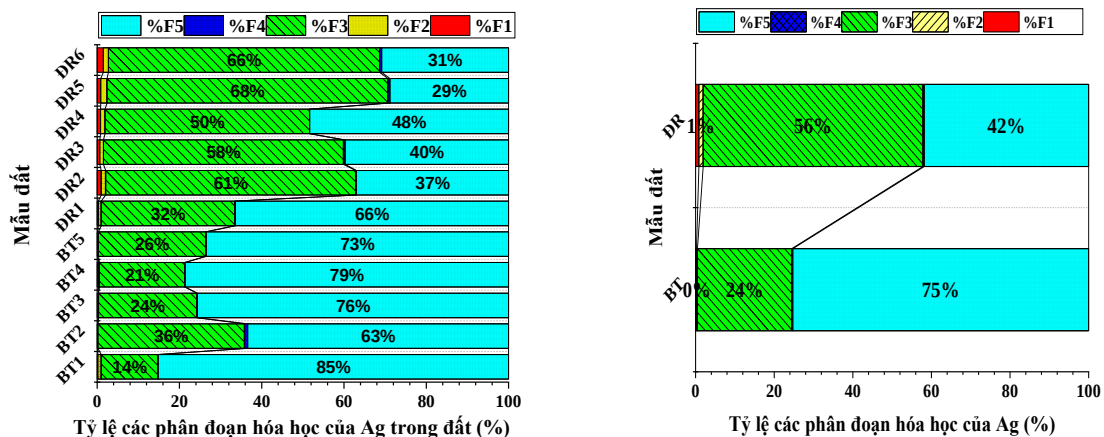
3.2. Dạng hóa học của bạc trong đất

Kết quả phân tích dạng hóa học của bạc trong các mẫu đất bãi thải và đất ruộng được thể hiện ở bảng 3 và hình 3. Theo kết quả ở bảng 3 và hình 3A cho thấy, dạng tồn tại chủ yếu của bạc trong các mẫu đất bãi thải theo thứ tự là $F5 > F3 > F1 \sim F2 > F4$. Với các mẫu đất bãi thải, bạc tồn tại nhiều nhất ở dạng cặn dư $F5$, chiếm khoảng từ 63 đến 85% tổng các dạng của Ag trong các mẫu đất phân tích. Bạc tồn tại ở dạng $F3$ chiếm khoảng 14-36%, và tồn tại rất ít ở dạng $F1$, $F2$ và nhất là dạng $F4$. Trong khi đó, đối với các mẫu đất ruộng, bạc tồn tại ở các dạng theo thứ tự $F3 > F5 > F2 \sim F1 > F4$. Bạc ở dạng $F3$ chiếm khoảng từ 50 - 68% tổng các dạng, sau đó là tồn tại ở dạng $F5$ khoảng từ 29 đến 48% và cũng tồn tại rất ít ở dạng $F1$, $F2$ và $F4$. Khi so sánh giá trị trung bình các dạng các mẫu đất bãi thải (BT) và đất ruộng (ĐR) (hình 3B), dạng tồn tại của bạc trung bình trong 5 mẫu đất bãi thải là 75% tồn tại ở dạng $F5$ và 24% tồn tại ở dạng $F3$, và rất ít ở dạng $F1$, $F2$ và $F4$. Trong khi đó, % dạng tồn tại của bạc trung bình trong 6 mẫu đất ruộng là 56% ở dạng $F3$ và 42% ở dạng $F5$, còn lại tồn tại rất ít ở dạng $F1$, $F2$ và $F4$. Từ kết quả cho thấy Ag đều tồn tại nhiều ở dạng $F5$ trong cả hai loại đất BT và ĐR chứng tỏ sự phân bố tự nhiên của Ag trong các mẫu đất ở khu vực này là ở dạng cặn dư $F5$ là nhiều nhất. Hàm lượng Ag ở dạng $F5$ trong các mẫu đất BT cao hơn rất nhiều so với trong các mẫu đất ruộng. Điều này có thể được giải thích là do trong quá trình tuyển quặng, các mẫu đất đá quặng đã được tuyển nổi và thải phân cặn bã ra khu vực bãi thải, nên khu vực này chủ yếu là dạng cặn dư còn lại. Vì vậy, các kim loại sẽ tồn tại chủ yếu ở dạng $F5$ trong các mẫu đất bãi thải và cao hơn nhiều so với các mẫu đất ruộng.

Bảng 3. Hàm lượng tổng số và các dạng hoá học của Ag các mẫu đất bãi thải và đất ruộng

Loại đất	Mẫu	Dạng F1	Dạng F2	Dạng F3	Dạng F4	Dạng F5	Tổng
mg/Kg							
Bãi thải (BT)	BT1	0,087 ± 0,003	0,472 ± 0,026	7,990 ± 0,443	0,039 ± 0,002	49,303 ± 2,732	57,891
	BT2	0,069 ± 0,004	0,028 ± 0,002	19,175 ± 1,179	0,425 ± 0,026	34,156 ± 2,100	53,852
	BT3	0,184 ± 0,011	0,018 ± 0,001	13,509 ± 1,426	0,090 ± 0,005	42,828 ± 5,024	56,629
	BT4	0,230 ± 0,083	0,134 ± 0,004	14,135 ± 1,256	0,051 ± 0,010	53,508 ± 1,412	68,057
	BT5	0,099 ± 0,009	0,130 ± 0,005	18,123 ± 0,566	0,121 ± 0,002	51,182 ± 2,134	69,655
Đất ruộng (ĐR)	ĐR1	0,003 ± 0,000	0,008 ± 0,000	0,387 ± 0,025	0,003 ± 0,000	0,793 ± 0,032	1,194
	ĐR2	0,009 ± 0,001	0,010 ± 0,000	0,547 ± 0,033	0,002 ± 0,000	0,332 ± 0,021	0,899
	ĐR3	0,006 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,526 ± 0,032	0,004 ± 0,001	0,358 ± 0,041	0,902
	ĐR4	0,006 ± 0,001	0,007 ± 0,001	0,337 ± 0,019	0,001 ± 0,000	0,328 ± 0,008	0,678
	ĐR5	0,004 ± 0,000	0,008 ± 0,000	0,357 ± 0,023	0,003 ± 0,000	0,151 ± 0,006	0,523
	ĐR6	0,009 ± 0,001	0,007 ± 0,000	0,401 ± 0,022	0,003 ± 0,000	0,188 ± 0,011	0,608

BT1-BT5: mẫu đất bãi thải; ĐR1-ĐR6: mẫu đất ruộng gần bãi thải; (± độ lệch chuẩn).

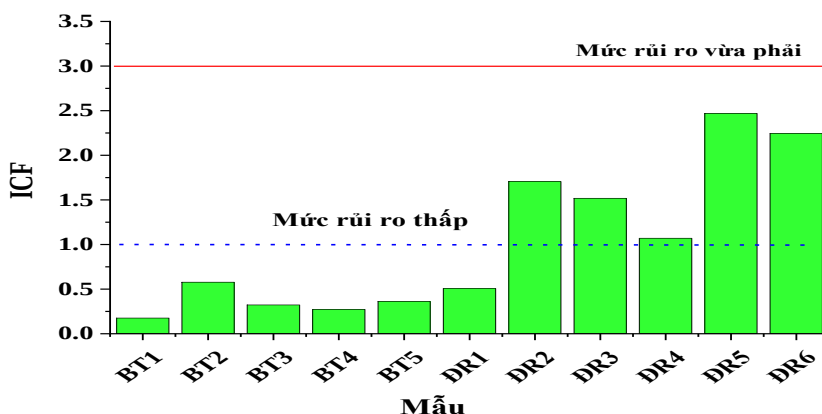


Hình 3. Tỷ lệ phần trăm các phân đoạn hóa học của Ag trong đất

3.3. Đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm

3.3.1. Hệ số ô nhiễm cá nhân (ICF)

Trong nghiên cứu này, kết quả tính toán hệ số ICF của nguyên tố bạc trong các mẫu đất được thể hiện ở Hình 4.



Hình 4. Chỉ số ICF của Ag trong đất (BT1-BT5: đất bãi thải; DR1-DR6: đất ruộng)

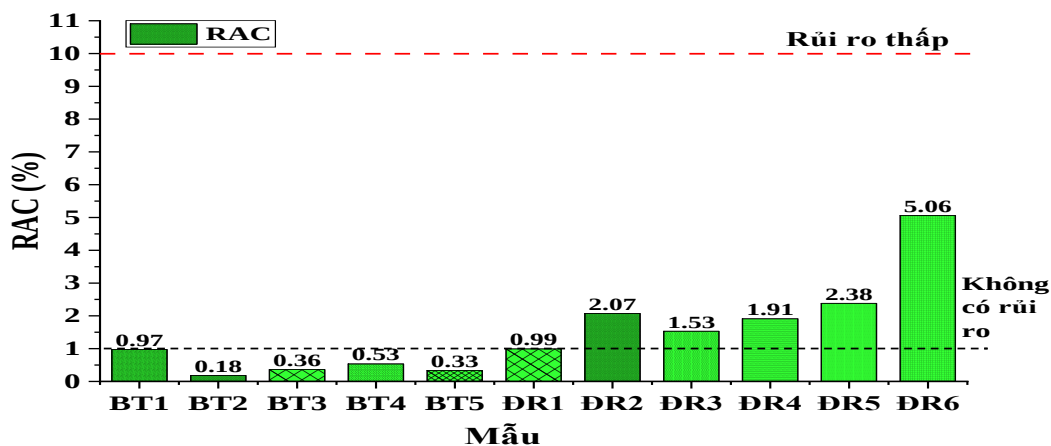
Nhìn chung, các giá trị ICF của các mẫu đất bãi thải (BT1-BT5) đều thấp hơn so với các mẫu đất ruộng (DR1-DR6). Điều này có thể được giải thích là do trong các mẫu đất bãi thải, bạc tồn tại rất ít ở dạng F1, F2, F3, F4 và tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư F5, bền vững trong điều kiện tự nhiên. Vì vậy, các giá trị ICF tính được theo công thức 2 sẽ nhỏ. Trong khi đó, trong các mẫu đất ruộng, mặc dù hàm lượng tổng số của bạc trong các mẫu đất nhỏ hơn rất nhiều so với các mẫu đất bãi thải, tuy nhiên, bạc không chỉ tập trung nhiều ở dạng cặn dư F5 như ở trong các mẫu đất bãi thải mà còn tập trung nhiều nhất ở dạng F3. Vì vậy, nên các giá trị ICF tính được theo công thức (1) cao hơn so với các mẫu đất bãi thải (BT). Ngoài ra, tất cả các giá trị ICF của các mẫu đất bãi thải đều nhỏ hơn 1, chứng tỏ rằng hàm lượng bạc của các mẫu đất bãi thải theo các dạng đều nằm ở dưới mức rủi ro thấp. Trong khi đó, với các mẫu đất ruộng, chỉ có duy nhất mẫu đất DR1 là có giá trị ICF < 1, còn lại các mẫu đất khác đều có giá trị $1 < \text{ICF} < 3$, ở trên mức độ rủi ro thấp và dưới mức độ rủi ro vừa phải. Như vậy, theo hệ số ICF, hàm lượng Ag trong các mẫu đất nghiên cứu khi xét đến các dạng hóa học theo chỉ số ICF đều khá an toàn với môi trường sinh thái. Các kết quả ICF cũng cho thấy, việc đánh giá mức độ ô nhiễm thông qua hàm lượng tổng số của các kim loại là chưa đầy đủ. Vì các mẫu đất bãi thải (BT) có hàm lượng Ag tổng số cao hơn rất nhiều so với trong các mẫu đất ruộng. Tuy nhiên, Ag lại chủ yếu phân bố ở dạng cặn dư (F5) rất bền vững nên hầu như không có khả năng đi vào môi trường xung quanh trong điều kiện tự nhiên. Vì vậy, chúng có giá trị ICF thấp và mức độ nguy cơ gây ô nhiễm môi trường cũng rất thấp.

3.3.2. Mã đánh giá rủi ro (RAC)

Bên cạnh chỉ số ICF, mã đánh giá rủi ro RAC cũng được sử dụng để đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm của kim loại trong đất. Các giá trị RAC của các mẫu đất đã được tính theo công thức (2) và kết quả được thể hiện ở hình 5.

Kết quả cho thấy, cũng tương tự như khi xét theo ICF, các giá trị RAC của các mẫu đất bãi thải (BT1-BT5) nhìn chung là thấp hơn so với các mẫu đất ruộng (DR1-DR6). Điều này cũng được giải thích là do hàm lượng tổng số của bạc trong các mẫu đất bãi thải cao hơn nhiều so với các mẫu đất ruộng, ngoài ra phần trăm hàm lượng bạc tồn tại ở dạng F1 và F2 trong các mẫu đất bãi thải (BT) là rất nhỏ, nhỏ hơn so với các mẫu đất ruộng (DR). Vì vậy mà các giá trị RAC tính được của đất ruộng cao hơn đất bãi thải. Các kết quả ở hình 5 cũng cho thấy rằng, theo chỉ số RAC, các mẫu đất bãi thải đều nằm ở mức độ không có rủi ro ô nhiễm và các mẫu đất ruộng thì

nằm ở mức độ rủi ro thấp. Kết quả này được giải thích là do hàm lượng bạc ở trong các dạng F1 và F2 của các mẫu đất nghiên cứu là rất nhỏ, và nhỏ hơn rất nhiều so với hàm lượng tổng số của Ag trong các mẫu đất. Vì vậy các giá trị RAC được tính theo công thức (2) là rất nhỏ. Hàm lượng của Ag ở các dạng F1 và F2 là linh động và dễ đi vào môi trường xung quanh dễ gây ô nhiễm môi trường sinh thái. Khi hàm lượng của Ag ở các dạng này nhỏ thì mức độ rủi ro tới môi trường sẽ rất nhỏ.



Hình 5. Chỉ số RAC của bạc trong các mẫu đất và các mức độ rủi ro
(BT1-BT5: đất bãi thải; ĐR1-ĐR6: đất ruộng)

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã tiến hành phân tích hàm lượng tổng số của bạc trong các mẫu đất bãi thải và đất ruộng ở khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích. Kết quả cho thấy, hàm lượng tổng số trung bình trong các mẫu đất bãi thải cao gấp khoảng 71,65 lần so với trong các mẫu đất ruộng gần bãi thải. Kết quả phân tích dạng hóa học của Ag trong các mẫu đất cho thấy bạc tồn tại trong các mẫu đất theo thứ tự $F5 > F3 > F2 > F1 > F4$. Khi so sánh giữa các mẫu đất bãi thải và các mẫu đất ruộng thì nhận thấy phần trăm các dạng của bạc tồn tại nhiều nhất ở dạng F5 đối với các mẫu đất bãi thải, trong khi đó với các mẫu đất ruộng (ĐR) thì bạc tồn tại ở dạng F3 là chủ yếu. Nghiên cứu đã đánh giá mức độ rủi ro của bạc trong các mẫu đất phân tích theo chỉ số ICF và RAC. Kết quả cho thấy, khi đánh giá theo ICF, thì các mẫu đất bãi thải ở mức rủi ro thấp, trong khi đó các mẫu đất ruộng gần bãi thải lại có chỉ số ICF cao hơn, ở mức rủi ro vừa phải. Còn khi đánh giá theo chỉ số RAC, thì các mẫu đất bãi thải đều ở mức không có rủi ro đối với bạc, còn các mẫu đất ruộng thì có giá trị RAC ở mức cao hơn, ở mức rủi ro thấp. Như vậy, có thể thấy, theo các chỉ số đánh giá mức độ rủi ro môi trường như ICF và RAC, các mẫu đất phân tích đều có hàm lượng Ag ở mức rủi ro thấp hoặc rủi ro vừa phải đối với các mẫu đất ruộng và ở mức không có rủi ro hoặc rủi ro thấp đối với các mẫu đất bãi thải và do đó không có nguy cơ ô nhiễm cao đối với môi trường sinh thái.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] T. W. Purcell and J. J. Peters, "Sources of silver in the environment," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 17, no. 4, pp. 539–546, 1998, doi: 10.1002/etc.5620170404.
- [2] P. Klapwijk and P. Walker, *World Silver Survey 2008*, GFMS Ltd., UK, 2008.
- [3] A. Brumby, P. Braumann, K. Zimmermann, F. V. D. Broeck, T. Vandeveld, D. Goia, H. Renner, G. Schlamp, K. Zimmermann, W. Weise, and P. Tews, *Silver, silver compounds, and silver alloys*, Ullmann's Encycl. Ind. Chem., 2000.
- [4] S. Martin and W. Griswold, "Human Health Effects of Heavy Metals," *Environ. Sci. Technol. Briefs Citizens*, vol. 15, pp. 1–6, 2009, doi: 10.1515/secm-2014-0078.
- [5] F. Karahan, I. I. Ozyigit, I. A. Saracoglu, I. E. Yalcin, A. H. Ozyigit, and A. Ilcim, "Heavy Metal Levels and Mineral Nutrient Status in Different Parts of Various Medicinal Plants Collected from Eastern Mediterranean

- Region of Turkey,” *Biol. Trace Elem. Res.*, 2019, doi: 10.1007/s12011-019-01974-2.
- [6] X. T. Vuong, L. D. Vu, A. T. T. Duong, H. T. Duong, T. H. T. Hoang, M. N. T. Luu, and T. B. Minh, “Speciation and environmental risk assessment of heavy metals in soil from a lead/zinc mining site in Vietnam,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 5295-5310, 2023.
- [7] V. M. Dang, S. Joseph, H. T. Van, T. L. A. Mai, T. M. H. Duong, S. Weldon, P. Munroe, D. Mitchell, and S. Taherymoosavi, “Immobilization of heavy metals in contaminated soil after mining activity by using biochar and other industrial by-products: the significant role of minerals on the biochar surfaces,” *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 40, pp. 3200-3215, 2019, doi: 10.1080/09593330.2018.1468487.
- [8] T. X. Vuong, J. Stephen, T. T. T. Nguyen, V. Cao, and D. T. N. Pham, “Insight into the Speciation of Heavy Metals in the Contaminated Soil Incubated with Corn Cob-Derived Biochar and Apatite,” *Molecules*, vol. 28, no. 5, 2023, doi: 10.3390/molecules28052225.
- [9] T. X. Vuong, J. Stephen, T. B. Minh, T. T. T. Nguyen, T. H. Duong, and D. T. N. Pham, “Chemical Fractionations of Lead and Zinc in the Contaminated Soil Amended with the Blended Biochar/Apatite,” *Molecules*, vol. 27, no. 22, 2022, Art. no. 8044.
- [10] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, “Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals,” *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851, 1979, doi: 10.1021/ac50043a017.
- [11] T. X. Vuong and V. P. Dang, “Chemical analysis and assessment of manganese contamination in landfill soil and agricultural land in the lead-zinc mine area of Hich village, Dong Hy district, Thai Nguyen province,” (in Vietnamese), *TNU J. Sci. Technol.*, vol. 227, no. 08, pp. 165–173, 2022.
- [12] T. X. Vuong and T. H. Nguyen, “Chemical analysis of nickel in waste dump soil and field soil in Pb/Zn mine area, Thai Nguyen province,” (in Vietnamese), *TNU J. Sci. Technol.*, vol. 228, no. 02, pp. 225–233, 2023.
- [13] U. S. E. P. Agency, “Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils,” *US EPA Method 30151*, 1998.
- [14] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, “Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals,” *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851, 1979, doi: 10.1021/ac50043a017.
- [15] AOAC, “Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements,” in *AOAC Official Methods of Analysis*, AOAC International, 2016.
- [16] F. Moore, M. J. Nematollahi, and B. Keshavarzi, “Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr bay-Iran,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 187, no. 1, pp. 1–14, 2015, doi: 10.1007/s10661-014-4117-7.
- [17] N. U. Benson, F. E. Asuquo, A. B. Williams, J. P. Essien, C. I. Ekong, O. Akpabio, and A. A. Olajire, “Source evaluation and trace metal contamination in benthic sediments from equatorial ecosystems using multivariate statistical techniques,” *PLoS One*, vol. 11, no. 6, pp. 1–19, 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0156485.
- [18] H. Huang, W. Yao, R. Li, A. Ali, J. Du, D. Guo, R. Xiao, Z. Guo, Z. Zhang, and M. K Awasthi, “Effect of pyrolysis temperature on chemical form, behavior and environmental risk of Zn, Pb and Cd in biochar produced from phytoremediation residue,” *Bioresour. Technol.*, vol. 249, pp. 487–493, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.020.
- [19] S. Lu, Y. Wang, Y. Teng, and X. Yu, “Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils near a zinc-lead mining area in Hunan,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 187, no. 10, pp. 1–12, 2015, doi: 10.1007/s10661-015-4835-5.
- [20] M. Saleem, J. Iqbal, and M. H. Shah, “Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments - A case study from Mangla Lake, Pakistan,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 4, pp. 27–36, 2015, doi: 10.1016/j.enmm.2015.02.002.
- [21] K. Mahdavian, S. M. Ghaderian, and M. Torkzadeh-Mahani, “Accumulation and phytoremediation of Pb, Zn, and Ag by plants growing on Koshk lead–zinc mining area, Iran,” *Journal of Soils and Sediments*, vol. 17, no. 5, pp. 1310–1320, 2017, doi: 10.1007/s11368-015-1260-x.
- [22] P. N. Obasi, “Occurrence and distribution of heavy metal in arable soils around lead–zinc mining sites of Abakaliki, Southeast Nigeria,” *Model. Earth Syst. Environ.*, vol. 6, no. 3, pp. 1887–1899, 2020, doi: 10.1007/s40808-020-00800-2.
- [23] S. C. Obiora, A. Chukwu, and T. C. Davies, “Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb-Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria,” *J. African Earth Sci.*, vol. 116, pp. 182–189, 2016, doi: 10.1016/j.jafrearsci.2015.12.025.