

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

TRẦN TRỌNG HÙNG

**NGHIÊN CỨU NGUYÊN TỐ VẾT VÀ SỰ TỒN TẠI CỦA DIOXIN
TRONG TRÀM TÍCH RỪNG NGẬP MẶN CẦN GIỜ, VIỆT NAM**

Chuyên ngành: **Địa chất học**

Mã số chuyên ngành: 62.44.02.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC

TP. HỒ CHÍ MINH, NĂM 2021

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-TP.HCM**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. TRẦN ANH TÚ
2. TS. ĐẶNG THƯỜNG HUYỀN

Phản biện độc lập 1:.....

Phản biện độc lập 2:.....

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tại

.....

.....

vào lúc giờ ngày tháng năm 20.....

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Khoa học tổng hợp TP.HCM
- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-TP.HCM

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Sự phát triển kinh tế của TP.HCM và các thành phố trên dọc lưu vực Đồng Nai - Sài Gòn trong năm thập kỷ qua đã ảnh hưởng đến môi trường cửa sông Cần Giờ. Các nghiên cứu về ô nhiễm nguyên tố vết và hợp chất hữu cơ chứa dioxin trong trầm tích ở các kênh rạch nội thành và các tuyến sông lớn cho thấy xu hướng hứng chịu nhiều bất lợi từ các nguồn ô nhiễm dọc lưu vực sông Đồng Nai - Sài Gòn. Rừng ngập mặn (RNM) Cần Giờ ở vùng đồng bằng có địa hình lòng chảo trũng, giống như bồn thu chất ô nhiễm, nhưng các nghiên cứu chất lượng trầm tích vẫn chưa đánh giá một cách hệ thống.

Hơn nữa, đây là căn cứ cách mạng “Rừng Sác” từng bị rải chất khai quang với số lượng tới 803.125 gallon, gồm chất màu da cam, màu trắng, màu xanh và màu tím, phá hủy gần 57% diện tích RNM. Sau khoảng 50 năm, nhiều khu vực ở Việt Nam vẫn phát hiện dioxin với nồng độ cao trong đất, trầm tích. Trong đó, một số nghiên cứu ở RNM Cần Giờ cũng đã phát hiện dioxin ở bề mặt trầm tích vào các năm 1974, 2004 và 2010. Tuy nhiên, dioxin phân bố sâu hơn trong trầm tích hoặc tương ứng với thời gian chiến tranh vẫn chưa được xác định.

RNM Cần Giờ là khu dự trữ sinh quyển thế giới, hiện nay đang được phát triển thành trung tâm du lịch của TP.HCM và khu vực. Do đó, nghiên cứu nguyên tố vết và dioxin trong trầm tích sẽ góp phần làm sáng tỏ chất lượng môi trường để có những giải pháp sử dụng lãnh thổ hợp lý. Vì vậy, việc thực hiện đề tài “*Nghiên cứu nguyên tố vết và sự tồn tại của dioxin trong trầm tích rừng ngập mặn Cần Giờ, Việt Nam*” là việc làm có tính cấp thiết.

2. Mục tiêu của luận án

- ❖ Đánh giá chất lượng trầm tích dựa trên nguyên tố vết (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn) phân bố theo không gian và thời gian trong trầm tích RNM Cần Giờ qua so sánh với quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế.
- ❖ Đánh giá sự tồn tại của dioxin phân bố theo thời gian và không gian theo tuyến hồ khoan và đánh giá chất lượng trầm tích dựa trên nồng độ dioxin

theo các quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: - Nguyên tố vết (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn)
- Dioxin trong trầm tích RNM

Phạm vi nghiên cứu: Nguyên tố vết và dioxin theo tuyến khoan qua các tiểu khu 16, tiểu khu 10 và tiểu khu 1,3,4 thuộc RNM Cần Giờ.

4. Những luận điểm bảo vệ

Khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ hứng chịu nhiều tác động bất lợi từ việc rải chất khai quang trong chiến tranh và từ các hoạt động của các khu công nghiệp, đô thị và giao thông của các thành phố như: TP.HCM, Bình Dương và Đồng Nai qua nhiều thập kỷ. Vậy, chất lượng trầm tích dựa trên nồng độ nguyên tố vết và dioxin của khu vực theo không gian và thời gian có bị ô nhiễm, gây ảnh hưởng đến môi trường? Vấn đề nghiên cứu sẽ được làm sáng tỏ qua hai luận điểm sau đây:

✚ *Luận điểm 1:* Chất lượng trầm tích dựa trên nồng độ nguyên tố vết (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn) ở khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ ít biến động theo không gian và thời gian, đạt quy chuẩn của Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế. Theo chỉ số I_{geo} và EF_s , nồng độ các nguyên tố Cd, Cu và Zn ít biến động, không tích lũy, trong khi nồng độ các nguyên tố Cr, Ni và Pb được xác định ở mức tích lũy nhẹ trong trầm tích ở khu vực nghiên cứu.

✚ *Luận điểm 2:* Nồng độ dioxin trong trầm tích ít biến động với thời gian và không gian theo tuyến hồ khoan. Nồng độ dioxin nằm trong giới hạn của quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế về chất lượng trầm tích, an toàn cho sinh vật ở khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ.

5. Nội dung nghiên cứu

- Làm sáng tỏ sự phân bố nồng độ các nguyên tố vết (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn) trong các lớp trầm tích theo không gian và thời gian. Xác định chất lượng trầm tích dựa trên những nguyên tố này qua so sánh với quy chuẩn số 43/2017/BTNMT, Việt Nam và tiêu chuẩn PEL.

- Đánh giá nồng độ và thành phần các nhóm dioxin tồn tại trong các lớp trầm tích. Xác định chất lượng trầm tích dựa trên nồng độ dioxin trong trầm tích theo quy chuẩn số 43/2017/BTNMT, Việt Nam và tiêu chuẩn PEL.
- Làm sáng tỏ sự tồn tại của dioxin nằm sâu trong trầm tích tương ứng với thời gian chiến tranh để có khả năng xác định tuổi trầm tích và để kiểm chứng cho việc sử dụng các đồng vị phóng xạ ^{210}Pb và ^{137}Cs trong nghiên cứu trầm tích ở khu vực nghiên cứu.

6. Những điểm mới của luận án

- ✓ Xác định được chất lượng trầm tích dựa trên nguyên tố vết và dioxin nằm trong giới cho phép của quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế về chất lượng trầm tích. Đồng thời, xác định được nồng độ nguyên tố vết và dioxin ít biến động theo thời gian và không gian tuyến hố khoan ở RNM Cần Giờ.
- ✓ Xác định được sự tồn tại của dioxin phân bố khá bền vững theo thời gian và không gian tuyến hố khoan. Phát hiện sự dị thường về nồng độ dioxin ở độ sâu 95 ± 10 cm tương ứng với thời gian đã rải chất hóa học trong chiến tranh, có thể được sử dụng để xác định tích lũy trầm tích ở khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ.
- ✓ Xác định tuổi và tốc độ tích lũy trầm tích có sai số lớn bằng đồng vị phóng xạ ^{210}Pb và ^{137}Cs , có thể kiểm chứng bằng phương pháp thích hợp khác hoặc phương pháp dioxin cho khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ.

7. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

- Kết quả chất lượng trầm tích được xác định dựa trên nồng độ nguyên tố vết và nồng độ dioxin ít biến động theo thời gian và không gian tuyến hố khoan, đạt chất lượng tốt. Điều này đã đóng góp ý nghĩa khoa học nghiên cứu chất lượng trầm tích cho khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ
- Kết quả chất lượng trầm tích được xác định theo quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế góp phần giúp chính quyền địa phương có quy hoạch và sử dụng lãnh thổ cho phát triển kinh tế dịch vụ, du lịch một cách phù hợp với môi trường. Bên cạnh đó, các chỉ số EF_s và I_{geo} để có thể đưa ra được

các giải pháp nhằm làm giảm, hạn chế mức độ tích lũy và làm giàu nguyên tố vết trong môi trường trầm tích, góp phần đánh giá rủi ro cho hệ sinh vật đáy ở RNM Cần Giờ.

- Việc xác định dữ liệu nền về nồng độ dioxin phân bố trong trầm tích khu vực nghiên cứu trong khoảng thời gian 50 năm sau chiến tranh, làm cơ sở để đối sánh cho các nghiên cứu dioxin cho những giai đoạn tiếp theo. Sự phát hiện dị thường nồng độ dioxin trong trầm tích còn làm cơ sở để mở rộng nghiên cứu dioxin cho toàn khu vực và có thể được ứng dụng để xác định tuổi và tích lũy trầm tích.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1 Đặc điểm tự nhiên – xã hội của khu vực nghiên cứu

Đặc điểm tự nhiên

Khu vực nghiên cứu thuộc RNM Cần Giờ nằm phía Đông Nam của TPHCM, có tọa độ: 10⁰36'14" đến 10⁰70'00" vĩ độ Bắc và 106⁰76'22" đến 107⁰00'50' kinh độ Đông. Khu vực Cần Giờ là đồng bằng có địa hình trũng dạng lòng chảo với nhiều sông rạch và lạch triều đan xen. Xét ở từng khu vực nhỏ, địa hình Cần Giờ cũng có biến đổi nhưng độ chênh cao từ 0 - 2 m [1, 2, 3]. Địa mạo theo 2 xu hướng chính [4]: Tuyến thứ nhất trên hệ thống sông Soài Rạp, sự bồi tụ chiếm ưu thế tại những vùng bên trong rừng ngập mặn. Tuyến thứ hai trên hệ thống sông Lòng Tàu, Gò Gia, Thị Vải, đặc biệt tại cửa vịnh Gành Rái, xói lở xảy ra do lực tương tác sóng biển.

Đặc điểm xã hội và những ảnh hưởng đến trầm tích rừng ngập mặn

Cần Giờ là một huyện bán đảo nằm ngoại ô của TPHCM, có 6 xã và 1 thị trấn với tổng dân số là 75.522 người [5]. Các xã, thị trấn đều tập trung ở vùng chuyển tiếp của khu Dự trữ sinh quyển Cần Giờ, được nối với nhau bởi một trục giao thông đường bộ duy nhất. Cơ cấu ngành kinh tế năm 2018 của huyện Cần Giờ chủ yếu là ngành nông - lâm - ngư nghiệp.

Lịch sử nghiên cứu nguyên tố vết và dioxin ở các kênh rạch nội thành của TPHCM, ở sông Sài Gòn, Nhà Bè đã cho thấy nồng độ các nguyên tố vết

gia tăng trong những năm phát triển kinh tế - đô thị của thành phố [6, 7, 8, 9]. Đây là những minh chứng cho thấy ảnh hưởng của sự tích lũy nguyên tố vết và dioxin trong trầm tích do các hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp và đô thị hóa. Những hợp chất này đều theo dòng chảy của sông và không khí để xâm nhập vào trầm tích ở cửa sông Cần Giờ. Đây là những yếu tố có thể gây nguy hại cho sinh vật và ảnh hưởng sức khỏe con người cần được nghiên cứu để phát huy tốt vai trò của khu DTSQ Cần Giờ.

1.2 Tổng quan nghiên cứu nguyên tố vết trong trầm tích

Sự ô nhiễm nguyên tố vết là mối quan tâm lớn, không chỉ từ khía cạnh môi trường, mà còn xem xét nguyên tố vết có thể gây tổn hại đến sinh vật và sức khỏe con người. Trong nhiều thập kỷ, các nghiên cứu về nguyên tố vết trong trầm tích được quan tâm nhiều, nhất là các trầm tích ở sông, hồ, cửa sông ven biển [31-33]. Đây là những nơi thường chịu bất lợi bởi các nguồn ô nhiễm từ khu công nghiệp, nông nghiệp và đô thị [11-14, 37-41, 51-54]. Việc đánh giá chất lượng trầm tích thường được dựa trên những nguyên tố Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn do ảnh hưởng bởi các hoạt động nhân sinh qua chỉ số tích lũy (I_{geo}) và làm giàu nguyên tố vết (EF) [15-19]. Các tiêu chuẩn về đánh giá khả năng ảnh hưởng đến sinh vật đáy: Nồng độ giới hạn ảnh hưởng (TEC), Nồng độ có thể ảnh hưởng (PEC), Mức có thể ảnh hưởng (PEL), Mức giới hạn ảnh hưởng (TEL), Vùng ảnh hưởng thấp (ERL) và trung bình (ERM) [20-23] đã được sử dụng. Các chỉ số này đều được tính toán theo nồng độ nguyên tố vết nền từ vỏ lục địa [19] và từ thượng nguồn nơi chưa bị ô nhiễm [25]. Ngoài ra, so sánh với QCVN số 43/2017/BTNMT và tiêu chuẩn quốc tế PEL về đánh giá chất lượng trầm tích cũng được sử dụng trong nghiên cứu này.

Nồng độ nguyên tố vết trong bùn đáy và phù sa lơ lửng theo dọc tuyến sông Đồng Nai - Sài Gòn đã được nghiên cứu, nhưng các nghiên cứu chủ yếu tập trung phân tích nguyên tố vết ở bề mặt trầm tích của đáy sông. Đến nay, nguyên tố vết trong trầm tích ở dưới tán RNM Cần Giờ vẫn chưa được nghiên cứu, đánh giá chất lượng của trầm tích một cách hệ thống. Do đó,

nguyên cứu nguyên tố vết trong trầm tích theo thời gian (chiều sâu) và không gian qua tuyến hố khoan là việc làm cấp bách.

1.3 Tổng quan nghiên cứu dioxin trong trầm tích

Ferrario (2000) và Gadomski (2004) cho thấy dioxin tự nhiên chiếm tỷ lệ ít với các đồng phân OCDD, HxCDD và HpCDD tồn tại trong các khoáng sét và sét kaolin. Trong khi, nồng độ PCDFs không thể phát hiện hoặc có nồng độ thấp hơn từ 2-3 lần so với PCDDs. Tỷ lệ của tổng nồng độ nhóm TeCDD vào nồng độ dioxin chiếm dưới 47%, trong đó 2,3,7,8-TCDD chỉ có khoảng 5% [63,64]. Dioxin tự nhiên xuất hiện trong đất, trầm tích với nồng độ rất thấp, chủ yếu được hình thành từ các quá trình phun trào núi lửa, phong hóa, cháy rừng và được bồi lắng ở hạ lưu sông.

Dioxin nhân tạo được hình thành ngoài ý muốn hoặc có chủ đích của con người do các quá trình sản xuất công nghiệp (công nghiệp dệt, nhuộm, giấy, hóa chất,...), hoạt động nông nghiệp (thuốc diệt cỏ, trừ sâu,...), quá trình xử lý rác và phát thải đô thị [65-68]. Dioxin này thường có tỷ lệ các đồng phân của 2,3,7,8-PCDFs được làm giàu trong trầm tích, và có tỷ lệ 2,3,7,8-TCDD đóng góp vào nồng độ dioxin khoảng từ trên 10% đến 31% [68,69]. Sự ô nhiễm môi trường do dioxin ngày càng gia tăng cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp và nông nghiệp quy mô lớn [69-71].

Ô nhiễm dioxin trong trầm tích đã phát hiện được ở các sông, kênh rạch chảy qua các thành phố lớn như Hồ Chí Minh, Bình Dương, Đồng Nai thuộc lưu vực sông Đồng Nai - Sài Gòn. Dioxin có nguồn gốc từ chất màu da cam đã được phát hiện ở trong đất, trầm tích theo thời gian và ở trong sữa mẹ ở Tân Uyên, Đồng Nai. Nồng độ của nhóm PCDDs và PCDFs trong trầm tích tương đối cao, trong đó 2,3,7,8-TCDD phân tích được trong sữa mẹ ở Tân Uyên tới 1450 ppt [74]. Nghiên cứu dioxin ở bề mặt trầm tích của hệ thống sông Đồng Nai - Sài Gòn cho thấy dioxin có nguồn gốc từ công nghiệp, chất bảo vệ thực vật và chất thải đô thị có chiều hướng giảm dần [22, 23, 26, 72]. Dioxin ở bề mặt trầm tích ở RNM Cần Giờ đã được phát hiện bởi Eschwege, Shiozaki và Kishida lần lượt vào các năm 1978, 2004 và 2010

[72-74, 76]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này vẫn chưa đánh giá về dioxin tồn tại theo chiều sâu trong trầm tích.

Nhận xét chung Chương 1

Sau chiến tranh, RNM Cần Giò được hình thành ở vùng đồng bằng trũng cửa sông, nơi hứng chịu nhiều bất lợi bởi các hoạt động phát triển kinh tế, đô thị từ các thành phố lớn, khu công nghiệp, giao thông, v.v. dọc lưu vực sông Đồng Nai – Sài Gòn. Điều này cho thấy trầm tích ở RNM Cần Giò có nguy cơ gia tăng ô nhiễm nguyên tố vết và dioxin. Các nghiên cứu trước đây đã tìm thấy nguyên tố vết và dioxin trên bề mặt trầm tích ở kênh rạch nội thành, hoặc trầm tích dọc các sông lớn. Tuy nhiên, những vấn đề còn hạn chế, tồn tại về nguyên tố vết và dioxin phân bố theo không gian và thời gian trong trầm tích ở khu vực nghiên cứu RNM Cần Giò ở đề tài trước đây, sẽ được nghiên cứu trong đề tài này, đó là:

- Chất lượng trầm tích dựa trên các nguyên tố vết theo thời gian và không gian tuyến hố khoan được làm sáng tỏ theo quy chuẩn của Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế: chỉ số tích lũy I_{geo} , làm giàu EFs nguyên tố vết, SQGs.
- Sự tồn tại của dioxin phân bố theo thời gian và không gian tuyến hố khoan, chất lượng trầm tích qua nồng độ dioxin theo quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế.
- Sử dụng dioxin để xác định tuổi trầm tích và để kiểm chứng cho đồng vị phóng xạ ^{210}Pb cho khu vực nghiên cứu RNM Cần Giò.

CHƯƠNG 2 PHƯƠNG PHÁP LUẬN, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp luận

Các phương pháp nghiên cứu nguyên tố vết và dioxin trong trầm tích được thực hiện theo nhiều hướng tiếp cận để có thể giải quyết tốt các mục tiêu đã đề ra. Các hướng tiếp cận đó là: Tiếp cận lịch sử, tiếp cận hệ thống, tiếp cận không gian, tiếp cận sinh thái và tiếp cận khoa học phân tích thí nghiệm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp phân tích tổng quan tài liệu

Trong nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng 152 tài liệu, bài báo khoa học, bao gồm: 38 bài báo khoa học về nghiên cứu nguyên tố vết, 43 bài báo nghiên cứu về dioxin trong trầm tích. Các bài báo còn lại về đặc điểm môi trường tự nhiên, xã hội và nghiên cứu về đồng vị phóng xạ tự nhiên, nhân tạo trong trầm tích.

- Phương pháp thiết kế tuyến khoan

- + phân tích bản đồ, ảnh viễn thám

Sử dụng bản đồ địa hình, hiện trạng RNM Cần Giờ [17], bản đồ địa mạo các năm 1965, 1983 và hiện nay [6, 7]. Ảnh vệ tinh các năm 1973, 1989, 2009, 2013 và 2018 với vị trí ô lưới là 124 WRS path x 053 WRS row [39].

- + Phương pháp khảo sát, phân tích thực địa

Dựa trên các kết quả tổng quan tài liệu, bản đồ địa mạo và ảnh viễn thám, nghiên cứu sinh triển khai kế hoạch khảo sát, phân tích thực địa ở khu vực RNM Cần Giờ

- Phương pháp khoan mẫu khoan trầm tích

Việc khoan mẫu được tiến hành 2 lần, theo đặc điểm địa mạo, địa chất trên các băng rai chất khai quang ở khu vực nghiên cứu. Lần 1 gồm 13 hố khoan được lấy tại các tiểu khu 1,3,4, tiểu khu 10 và tiểu khu 16 để xác định môi trường trầm tích, sự hiện diện nguyên tố vết trong trầm tích. Lần 2, dựa trên kết quả của lần 1, để lựa chọn 02 vị trí khoan mẫu ở tiểu khu 10 và tiểu khu 16, được sử dụng cho phân tích dioxin và phân tích phóng xạ ^{210}Pb , ^{137}Cs .

- Phương pháp phân tích trong phòng lab: Phân tích cấp độ hạt, thành phần địa hóa (Nguyên tố chính, nguyên tố vết, LOI), nồng độ các thành phần dioxin, nồng độ phóng xạ của các đồng vị ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{137}Cs .

- Phương pháp phân tích thống kê.

CHƯƠNG 3 NGUYÊN TỐ VẾT TRONG TRẦM TÍCH RỪNG NGẬP MẶN CẦN GIỜ

3.1 Đặc điểm cấu trúc và thành phần địa hóa trầm tích

Kết quả phân tích của 13 hố khoan với chiều sâu 100 cm cho thấy cấu trúc trầm tích tương đối đồng nhất, có lẫn nhiều rễ cây tươi và được chia thành 2 lớp chính ở cả 3 khu vực nghiên cứu. Theo sự phân chia cấp độ hạt của trầm tích [125-129], kết quả cấp độ hạt của mẫu trầm tích ở RNM Cần Giờ theo chiều sâu hố khoan được thể hiện ở bảng 3.1 cho thấy có kích thước trong khoảng 2 μm đến 63 μm ở dạng bột với tỷ lệ từ 67,60% - 86,70% với D90 chỉ đạt kích thước 40,30 μm , ở dạng sét có kích thước trong khoảng 0 μm đến 2 μm chiếm tỷ lệ trung bình 14,7%. Cấp độ hạt ở tỷ lệ phân vị thứ 50 (D50) có kích thước nhỏ hơn 10 μm được xác định ở hầu hết độ sâu của 13 hố khoan ở cả ba khu vực TK10, TK16 và TK1,3,4. Nhìn chung, cấp độ hạt của 39 mẫu trầm tích phân tích được trên bề mặt, ở giữa lớp I và lớp II của 13 hố khoan chủ yếu là bột và sét, có kết quả khá đồng đều ở cả 3 khu vực nghiên cứu TK10, TK16, và TK1,3,4.

Bảng 3.1 Kích thước hạt (μm), tỷ lệ phần trăm mỗi khoảng kích thước hạt: khoảng cấp hạt (0:2) μm – sét, khoảng cấp hạt (2:63) μm – bột

Biến số	Min	Max	Mean	\pm
D10 với hạt có kích thước (μm)	1,0	2,6	1,5	0,4
D50 với hạt có kích thước (μm)	4,9	25,9	8,3	4,7
D90 với hạt có kích thước (μm)	21,7	99,2	40,3	18,7
Tỷ lệ % của hạt ở khoảng (0:2) μm	7,2	20,1	14,7	3,5
Tỷ lệ % của hạt ở khoảng (2:63) μm	67,6	86,9	79,7	4,2

Kết quả phân tích thành phần địa hóa cho thấy rằng oxit của các nguyên tố chính như SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 và tổng carbon có tỷ lệ phần trăm cao, trong khi CaO , MnO , P_2O_5 , K_2O , TiO_2 và Na_2O có tỷ lệ rất thấp. Tỷ lệ của $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ lần lượt là khoảng 34% và 14% của trầm tích Cần Giờ trùng hợp với tỷ lệ thành phần của sét montmorillonit đã phân tích được ở khu vực thượng nguồn lưu vực sông Đồng Nai – Sài Gòn [133].

Biểu đồ tổng kiểm so với silica (TAS) thể hiện tỷ lệ ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) từ 4%-5% trên tỷ lệ từ 40% - 55% của SiO_2 và tỷ lệ CaO ở hình 3.3d thấp cho thấy thành phần địa hóa của trầm tích do nguồn gốc đá núi lửa bazanit. Tổng carbon thể hiện qua chỉ số LOI trong trầm tích RNM Cần Giờ có tỷ lệ từ 13,9% - 37,0% (trung bình là 19,3%), có mối tương quan thuận cao (>0.8) với tỷ lệ phần trăm của SiO_2 . Điều đó đã tiết lộ quá trình bồi lắng trầm tích liên tục được làm giàu carbon từ lớp thảm thực vật RNM.

3.2 Sự hiện diện của nguyên tố vết trong trầm tích

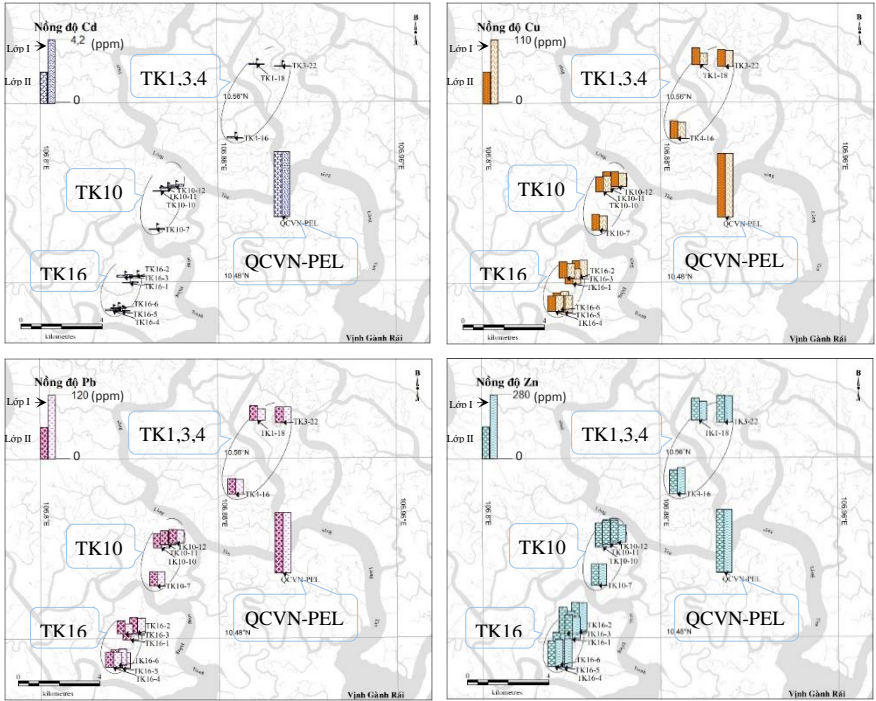
Kết quả nguyên tố vết của 26 mẫu trầm tích được thể hiện ở bảng 3.2 cho thấy một số biến động về nồng độ ở trầm tích KVNC RNM Cần Giờ.

Bảng 3.2 Nồng độ nguyên tố vết (ppm), LOI (%), D(50) – Kích thước hạt ở tỷ lệ phân vị 50 (μm); Giá trị trung bình của UCC (Wedepohl, 1995); Giá trị địa hóa của vị trí SG3 từ thượng nguồn sông Sài Gòn (Emilie, 2016)

Nguyên tố	Min	Max	Trung bình	SD	UCC	SG3
Cd	0,04	0,16	0,07	0,03	0,10	0,07
Cr	76,36	115,69	102,45	9,63	126,00	51,20
Cu	19,42	29,20	26,46	2,20	25,00	18,10
Ni	42,56	62,59	50,59	4,62	56,00	17,80
Pb	18,13	30,05	26,62	2,64	14,80	14,60
Zn	75,44	135,64	107,22	15,44	65,00	101,00
LOI	13,90	37,02	19,28	5,40		
D50	5,67	24,33	8,64	4,48		

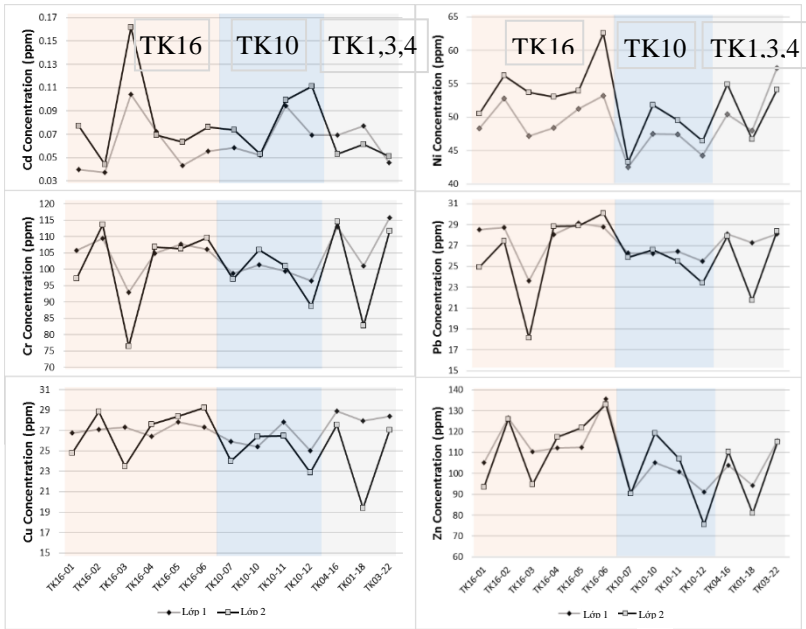
Nồng độ của Pb và Zn đo được cao hơn hai lần so với ở lớp vỏ lục địa [38] và nồng độ Cr, Ni, Pb cao hơn từ 2 đến 3 lần so với tại vị trí SG3 ở đầu nguồn sông Sài Gòn [25], được sử dụng làm giá trị địa hóa nền ban đầu. Tuy nhiên, tất cả nồng độ các nguyên tố (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn) đều thấp hơn QCVN số 43/2017/BTNMT và tiêu chuẩn PEL về đánh giá chất lượng trầm tích, được thể hiện trên biểu đồ hình 3.4. Kết quả cho thấy nồng độ của toàn bộ các nguyên tố vết phân tích được trong trầm tích ở khu vực nghiên cứu Cần Giờ đều thấp hơn quy chuẩn cho phép của Việt Nam và tiêu chuẩn PEL. Trong đó, nồng độ nguyên tố Cu, Pb, Zn thấp hơn từ 4 đến

gần 6 lần và nồng độ nguyên tố Cd thấp hơn hơn 71 lần so với các quy chuẩn và tiêu chuẩn về đánh giá chất lượng trầm tích. Điều này cho thấy trầm tích ở khu vực nghiên cứu đạt chất lượng tốt theo quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế PEL.

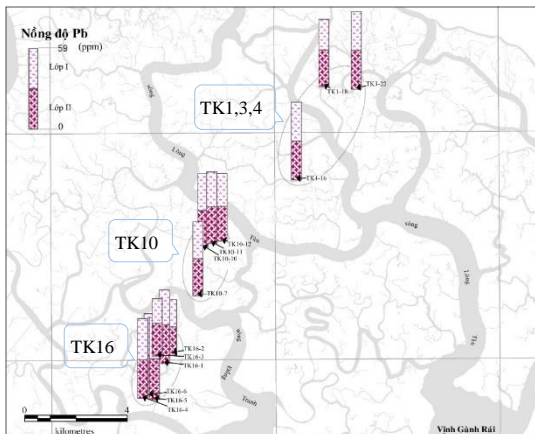


Hình 3.4 Nồng độ nguyên tố vết so với QCVN số 43/2017/BTNMT và tiêu chuẩn PEL (QCVN-PEL) theo không gian các hố khoan tại các tiểu khu TK10, TK16 và TK1,3,4

Kết quả nguyên tố vết phân bố theo thời gian (chiều sâu) và không gian tuyến hố khoan được thể hiện lần lượt ở hình 3.6 và hình 3.7 cho thấy nồng độ của từng nguyên tố này ở lớp trầm tích I và lớp trầm tích II ở cả 3 khu vực TK10, TK16 và TK1,3,4 nhìn chung tương đối bằng nhau, ít biến động.



Hình 3.6 Biểu đồ Top-bottom nồng độ nguyên tố vết, đường line xám nhạt với chấm đen ở lớp I, đường line đen với chấm xám nhạt là ở lớp II; vùng hồng là ở TK16, vùng xanh nhạt là ở TK10, vùng xám nhạt là ở TK1,3,4

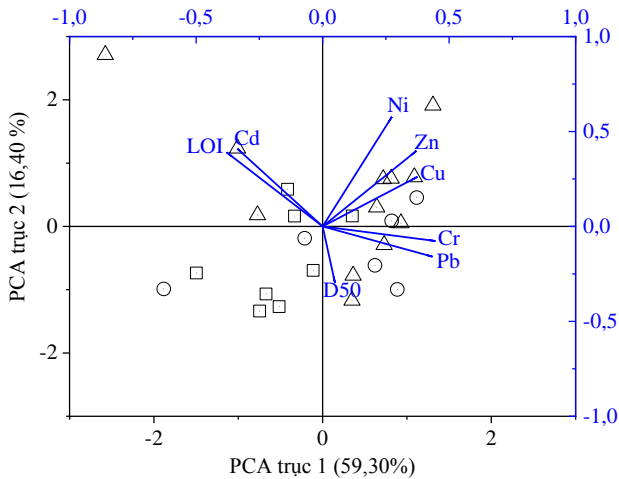


Hình 3.7 Nồng độ nguyên tố vết Pb (ppm) ở ba tiểu khu

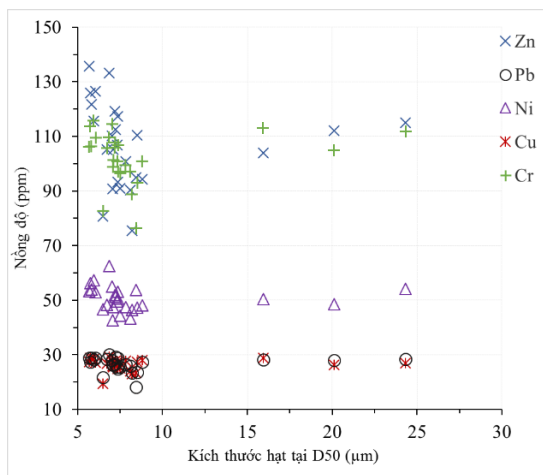
Phân tích mối tương quan giữa nồng độ nguyên tố vết với kích thước hạt của trầm tích được thể hiện ở hình 3.8. Kết quả của nghiên cứu này đã cho

thấy, hạt có kích thước tại D50 không hoặc có tương quan rất thấp với nồng độ nguyên tố vết, mặc dù một số nghiên cứu khác cho kết quả có mối tương quan thuận giữa nguyên tố vết và cấp độ hạt [44]. Kết quả trên biểu đồ hình 3.9 thể hiện rất rõ ràng, nồng độ nguyên tố vết phân bố tập trung ở cấp độ hạt dưới 10 μm và hầu như không thay đổi theo chiều sâu và theo không gian tuyến hồ khoan ở cả 3 khu vực nghiên cứu. Điều này lý giải do không có sự thay đổi kích thước hạt từ bề mặt đến đáy của hồ khoan trầm tích, do tính đồng nhất của cấu trúc trầm tích ở khu vực nghiên cứu. Kích thước hạt luôn ở trạng thái sét thể hiện như một hằng số không thay đổi ở hình 3.9.

Tuy nhiên, nồng độ nguyên tố vết có nhiều mức tương quan rất khác nhau với tỷ lệ tổng carbon trong trầm tích. Tỷ lệ tổng carbon có tương quan nghịch rất mạnh lần lượt là -0,83 và -0,86 với nồng độ nguyên tố Cr, Pb, tương quan nghịch mạnh với nồng độ nguyên tố Cu và Zn, tương quan nghịch yếu với nồng độ nguyên tố Ni. Trong khi, tổng carbon lại có tương quan thuận mạnh với nồng độ nguyên tố Cd với giá trị 0,77 ở hình 3.8. Kết quả của nghiên cứu này cũng phù hợp với các nghiên cứu của các tác giả trước đó [135-141] về sự ảnh hưởng của loại cây rừng ngập mặn đến khả năng tích tụ nguyên tố vết trong trầm tích.



Hình 3.8 Phân tích (PCA) của nguyên tố vết, kích thước D50 và LOI ở ba tiểu khu TK10 - hình vuông □, Tk16 - hình tam giác △ và TK1,3,4 - hình tròn



Hình 3.9 Nồng độ nguyên tố vết (ppm) phân bố theo kích thước hạt (μm)

3.3 Tích lũy và làm giàu nguyên tố vết trong trầm tích

Các chỉ số I_{geo} và EF nhằm cho phép thấy được sự thay đổi của nồng độ nguyên tố vết theo thời gian cùng với sự phát triển và xâm nhập của các nguyên tố vết vào trong trầm tích ở khu vực nghiên cứu được thể hiện ở bảng 3.4. Nhìn chung, chỉ số EF trung bình của các nguyên tố Cd, Cr, Cu, Ni và Zn đều có giá trị thấp hơn 1,5. Điều này cho biết các nguyên tố này có nồng độ tương đương với giá trị do các quá trình địa hóa tự nhiên sinh ra, chưa được làm giàu trong trầm tích từ các hoạt động nhân sinh. Ngoài trừ, một số mẫu ở một vài độ sâu của một vài hố khoan có $EF \geq 1,5$, nhưng mức chênh rất ít so với 1,5. Ngoại trừ, nguyên tố Pb có EF_s trung bình là 1,6 cao hơn 1,5, nhưng lại thấp hơn nhiều so với 3 - cận trên trong khoảng mức làm giàu nhẹ, được xác định ở hầu hết các mức độ sâu của tất cả hố khoan ở cả 3 khu vực nghiên cứu. Tuy nhiên, kết quả dựa trên chỉ số I_{geo} lại chỉ ra các nguyên tố Cr, Ni và Pb có giá trị trung bình nằm trong khoảng $I_{\text{geo}} = 0 - 1$, mức thể hiện nguyên tố chịu ảnh hưởng nhẹ bởi sự tích lũy do các hoạt động nhân sinh. Kết quả cũng cho thấy giá trị I_{geo} của 3 nguyên tố vết này cao hơn giá trị 0 với tỷ lệ nhỏ, điều này cho thấy nồng độ các nguyên tố này chỉ ở trạng thái tích lũy nhẹ. Ngược lại, các nguyên tố vết Cd, Cu và Zn ở hầu hết các mẫu trầm tích theo chiều sâu của 13 hố khoan tại tất cả 3 khu vực nghiên cứu TK16, TK10 và TK134 đều có chỉ số $I_{\text{geo}} < 0$. Như vậy,

Bảng 3.4: Chỉ số EFs, I_{geo} dựa trên giá trị địa hóa nền từ lớp vỏ lục địa và SG3 đầu sông Sài Gòn

EF Cd	EF Cr	EF Cu	EF Ni	EF Pb	EF Zn	I_{geo} Cd	I_{geo} Cr	I_{geo} Cu	I_{geo} Ni	I_{geo} Pb	I_{geo} Zn
0,3	0,7	0,9	0,7	1,6	1,4	-1,5	0,5	0,0	0,9	0,4	-0,5
0,3	0,7	0,9	0,8	1,6	1,6	-1,6	0,5	0,0	1,0	0,4	-0,3
1,0	0,7	1,1	0,8	1,6	1,7	-0,1	0,3	0,0	0,8	0,1	-0,5
0,6	0,7	0,9	0,7	1,6	1,5	-0,6	0,4	0,0	0,9	0,4	-0,4
0,4	0,7	0,9	0,8	1,6	1,4	-1,4	0,5	0,0	0,9	0,4	-0,4
0,5	0,7	0,9	0,8	1,6	1,7	-1,0	0,5	0,0	1,0	0,4	-0,2
0,5	0,7	1,0	0,7	1,6	1,3	-0,9	0,4	-0,1	0,7	0,3	-0,7
0,5	0,7	0,9	0,8	1,6	1,5	-1,1	0,4	-0,1	0,8	0,3	-0,5
0,9	0,8	1,1	0,8	1,7	1,5	-0,3	0,4	0,0	0,8	0,3	-0,6
0,7	0,7	1,0	0,8	1,7	1,4	-0,7	0,3	-0,1	0,7	0,2	-0,7
0,6	0,8	1,0	0,8	1,6	1,4	-0,7	0,6	0,1	0,9	0,4	-0,5
0,7	0,7	1,0	0,8	1,7	1,4	-0,5	0,4	0,0	0,8	0,3	-0,7
0,4	0,7	0,9	0,8	1,5	1,4	-1,3	0,6	0,1	1,1	0,4	-0,4
0,7	0,7	0,9	0,8	1,6	1,3	-0,5	0,3	-0,1	0,9	0,2	-0,7
0,3	0,7	0,9	0,8	1,5	1,5	-1,4	0,6	0,1	1,1	0,3	-0,3
1,9	0,7	1,2	1,2	1,5	1,8	0,5	0,0	-0,2	1,0	-0,3	-0,7
0,6	0,7	0,9	0,8	1,6	1,5	-0,7	0,5	0,0	1,0	0,4	-0,4
0,5	0,7	0,9	0,8	1,6	1,6	-0,8	0,5	0,1	1,0	0,4	-0,3
0,6	0,7	0,9	0,9	1,6	1,7	-0,6	0,5	0,1	1,2	0,5	-0,2
0,7	0,7	0,9	0,7	1,7	1,3	-0,6	0,3	-0,2	0,7	0,2	-0,7
0,5	0,7	0,9	0,8	1,6	1,6	-1,1	0,5	0,0	1,0	0,3	-0,3
0,9	0,8	1,0	0,8	1,6	1,6	-0,2	0,4	0,0	0,9	0,2	-0,5
1,1	0,7	1,0	0,9	1,7	1,2	0,0	0,2	-0,2	0,8	0,1	-1,0
0,4	0,7	0,9	0,8	1,5	1,4	-1,1	0,6	0,0	1,0	0,4	-0,5
0,7	0,7	0,9	0,9	1,7	1,4	-0,9	0,1	-0,5	0,8	0,0	-0,9
0,4	0,7	0,9	0,8	1,5	1,4	-1,1	0,5	0,0	1,0	0,4	-0,4

nồng độ nguyên tố Cd, Cu và Zn có giá trị ở trạng thái do quá trình địa hóa tự nhiên, không chịu ảnh hưởng bởi các quá trình nhân sinh. Như vậy, cả hai chỉ số EF_s và I_{geo} đều cho kết quả về nồng độ nguyên tố Pb được đánh giá ở mức tích lũy nhẹ trong trầm tích. Trong khi, sự tích lũy của hai nguyên tố Cr và Ni chỉ mới được đánh giá thông qua chỉ số I_{geo} , nhưng chúng cũng cần được quan tâm cho việc đánh giá chất lượng trầm tích ở RNM Cần Giờ. Các giá trị tích lũy địa hóa và làm giàu nguyên tố vết đối với nguyên tố Pb, Cr, và Ni đã phân tích được ở trong trầm tích RNM Cần Giờ đã phản ánh được bị tích lũy nhẹ do nguồn nhân tạo từ các khu công nghiệp và từ khu đô thị các thành phố lớn. Tuy nhiên, 3 nguyên tố Cd, Cu và Zn đều ở mức không bị tích lũy, tương ứng với quá trình địa hóa tự nhiên.

Kết quả được thể hiện ở hình 3.10 cho thấy các chỉ số của SQGs đều xác định nồng độ nguyên tố Cd, Cu, Pb và Zn ở mức thấp hơn của TEC và ERL, trong đó nồng độ nguyên tố Cd thấp hơn từ 14 đến 17 lần so với TEC và ERL. Ngoại trừ 5 mẫu trầm tích của lõi khoan TK16-03, TK16-06 và TK10-11 có nồng độ nguyên tố Zn lớn hơn, nhưng chỉ từ 1 đến 10% so với nồng độ của TEC. Như vậy, nồng độ của những nguyên tố vết này nằm dưới ngưỡng nồng độ ảnh hưởng cho sinh vật đáy ở khu vực nghiên cứu. Trong khi, hầu hết nồng độ của nguyên tố Cr, Ni trong các hố khoan có giá trị nồng độ lớn hơn TEC và ERL, nhưng nồng độ tương đương với PEC và ERM. Biểu đồ hình 3.10 cho thấy rõ tỷ lệ nồng độ Cr và Ni cao hơn khoảng 2 lần so với chỉ số TEC. Cột tỷ lệ nồng độ của nguyên tố Cr thấp hơn so với chỉ số PEC, trong khi cột tỷ lệ nồng độ nguyên tố Ni tương đương với PEC. Với chỉ số ERL, tỷ lệ nồng độ Cr cao hơn từ 1 đến 1,5 lần, nhưng nồng độ Ni cao hơn từ 2 đến 2,5 lần. Tuy nhiên với chỉ số ERM, tỷ lệ nồng độ nguyên tố Ni có 15/26 mẫu cao hơn chỉ số này. Như vậy, các chỉ số đánh giá khả năng ảnh hưởng lên sinh vật đáy đã cho thấy 4 nguyên tố vết Cd, Cu, Pb và Zn có tỷ lệ nồng độ dưới ngưỡng nồng độ gây ảnh hưởng. Hai nguyên tố Cr và Ni có tỷ lệ nồng độ chủ yếu nằm trong khoảng từ TEC đến PEC và từ ERL đến ERM, thể hiện có khả năng ảnh hưởng nhẹ.



Hình 3.10 Biểu đồ so sánh tỷ số (lần) giữa nồng độ nguyên tố vết theo chiều sâu và không gian tuyến khoan ở RNM Cần Giờ với các giá trị tương ứng của chúng theo tiêu chuẩn SQGs

Nhận xét chung Chương 3

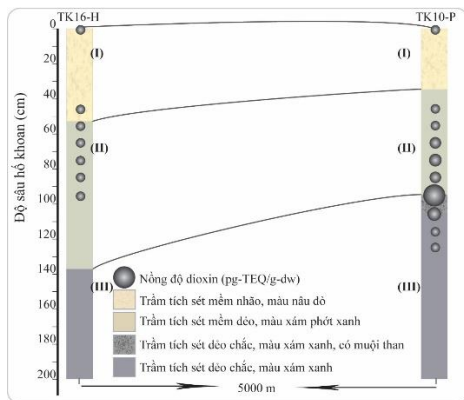
Trầm tích ở khu vực nghiên cứu có cấu trúc khá đồng nhất, chiếm trên 90% thành phần sét, bột và giàu carbon. Nồng độ các nguyên tố vết Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn tương đối thấp, ít biến động theo thời gian và không gian qua tuyến các hố khoan ở cả 3 khu vực nghiên cứu tại RNM Cần Giờ. Chất lượng trầm tích trên các nguyên tố vết này ít thay đổi, dưới giới hạn cho phép theo quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế. Các chỉ số EFs, I_{geo} , SQGs đã cho thấy nồng độ nguyên tố Cd, Cu và Zn thấp, không tích lũy, trong khi nồng độ các nguyên tố Cr, Ni và Pb ở mức tích lũy nhẹ trong trầm tích.

CHƯƠNG 4 SỰ PHÂN BỐ DIOXIN TRONG TRẦM TÍCH RỪNG NGẬP MẶN CẦN GIỜ

4.1 Đặc điểm dioxin trong trầm tích rừng ngập mặn Cần Giờ

4.1.1 Nồng độ dioxin trong trầm tích

Đặc điểm mô tả cấu trúc trầm tích của hai hố khoan TK10-P và TK16-H với độ sâu 200cm (hình 4.1) nhìn chung khá giống nhau, đều được chia thành 3 lớp với kí hiệu lớp từ I - III theo những đặc điểm mô tả trầm tích.



Hình 4.1 Cấu trúc lõi khoan, nồng độ dioxin (pg-TEQ/g-dw) theo chiều sâu

Kết quả nồng độ dioxin của 17 mẫu trầm tích theo chiều sâu của hai lõi khoan TK10-P và TK16-H (hình 4.1) được thể hiện ở bảng 4.1 và bảng 4.2 bên dưới.

Ở lõi khoan TK10-P, nồng độ của nhóm đồng phân PCDDs, PCDFs và PCBs trong bảng 4.1 xuất hiện ở tất cả độ sâu từ bề mặt đến độ sâu 125 cm.

Bảng 4.1 Nồng độ của các nhóm đồng phân dioxin (pg/p-dw) theo từng độ sâu lõi khoan TK10-P (cm)

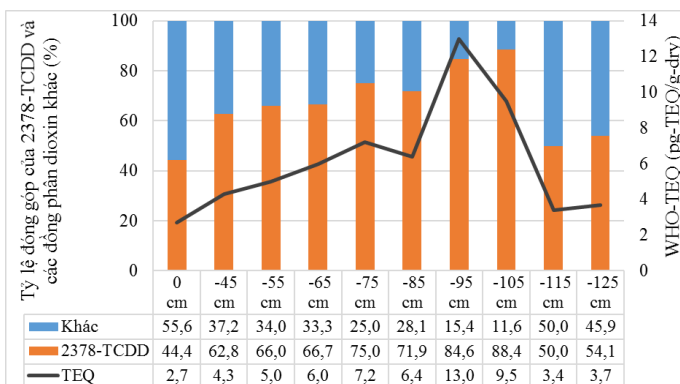
	Độ sâu (cm)	Nhóm đồng phân dioxin												
		PCDFs					PCDDs					PCBs		
		TeCDFs	PeCDFs	HxCDF	HpCDF	OCDFs	Total	TeCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD		OCDD	Total
Nồng độ (pg/g-dry) theo độ sâu	0	6,6	4,3	3,1	2,7	2,3	19	10	13	56	88	290	460	40
	-45	10	4,2	2,2	1,2	0,5	18	11	16	73	96	270	470	57
	-55	13	4,8	2,2	1,1	0,5	22	13	16	72	97	270	470	58
	-65	12	4,8	2,5	1,6	0,7	22	16	19	77	110	350	570	65
	-75	13	5,0	2,9	1,9	0,9	24	18	20	76	100	310	520	48
	-85	12	4,4	2,2	1,3	0,7	21	16	18	81	110	310	540	43
	-95	13	5,1	2,8	1,9	1,0	24	23	19	77	110	340	570	53
	-105	8,5	3,0	1,3	0,8	ND	14	18	14	55	68	220	380	37
	-115	12	4,5	1,6	0,6	ND	19	13	17	71	110	350	560	21
	-125	11	4,0	1,3	0,4	ND	17	15	18	72	110	340	560	6,7

Tỷ lệ đóng góp của 2,3,7,8-TCDD vào nồng độ dioxin (pg-TEQ/g-dw) chiếm từ 44,4% đến 88,4% ở hình 4.2 cho thấy dioxin ở khu vực Cần Giờ có nguồn gốc nhân sinh, khi được so sánh tỷ lệ 2,3,7,8-TCDD với tỷ lệ

dioxin có nguồn gốc tự nhiên, nhân tạo khác [52, 62-65]. Nồng độ dioxin và tỷ lệ % 2,3,7,8-TCDD (ngoại trừ ở độ sâu 95 ± 10 cm) tương đương với nồng độ dioxin ở bề mặt trầm tích RNM Cần Giờ đã được phát hiện năm 2004 [72] và ở bề mặt trầm tích dọc sông Sài Gòn ở các nghiên cứu năm 1998 và 2009 [66, 67 69].

Tại độ sâu 95 ± 10 cm, nồng độ dioxin lần lượt là 13 và 9,5 (pg-TEQ/g-dw), cao hơn từ 3 đến 4 lần so với nồng độ ở bề mặt trầm tích lớp (I) và đáy (IV). Tỷ lệ 2,3,7,8-TCDD chiếm tới 84,6 - 88,4 %, của nhóm dioxin N4 chỉ từ 7 - 10% và của nhóm PCDFs, PCBs chỉ 4% đóng góp vào nồng độ dioxin.

Các nghiên cứu dioxin trong trầm tích trước đó cho thấy tỷ lệ 2,3,7,8-TCDD ở Biên Hòa từ 66 – 99% [146] và ở A Lưới 41 – 90% [147], được xác định do nguồn ô nhiễm 2,4,5-Trichlorophenol từ chất màu da cam. Do đó, dioxin ở độ sâu 95 ± 10 cm của hồ khoan TK10-P gồm dioxin từ chất màu da cam.



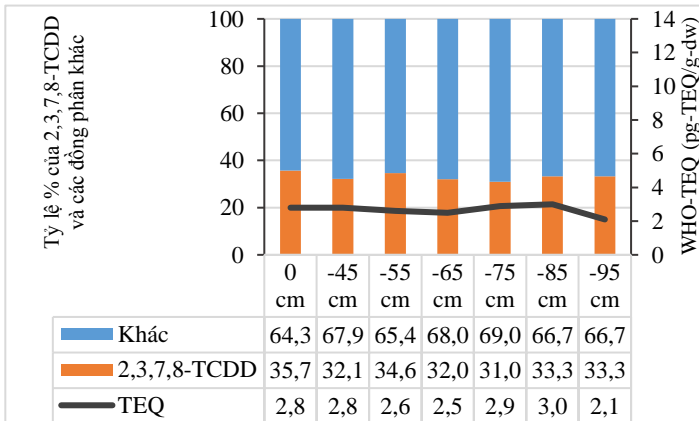
Hình 4.2 Tỷ lệ (%) đóng góp vào nồng độ WHO-TEQ của nồng độ 2,3,7,8-TCDD và các dioxin khác theo chiều sâu của hồ khoan TK10-P

Tại hồ khoan TK16-H, tổng nồng độ (pg/g-dw) của các nhóm PCDDs, PCDFs và PCBs xấp xỉ bằng với các nhóm dioxin tương ứng ở hồ khoan TK10-P. Tuy nhiên, nồng độ dioxin từ bề mặt đến độ sâu 95 cm của hồ khoan TK16-H khá đồng đều, chỉ từ 2,1 đến 3,0 pg-TEQ/g-dw. Tỷ lệ của 2,3,7,8-TCDD đóng góp vào nồng độ dioxin chỉ chiếm từ 31% đến 36% ở hình 4.3. Nhóm dioxin PCDFs và PCBs có tỷ lệ nhỏ, xuất hiện ở hầu hết độ sâu của lõi khoan. Tỷ lệ phần trăm của 2,3,7,8-TCDD nhỏ hơn tỷ lệ của

nhóm dioxin N4, nhưng tỷ lệ của 2,3,7,8-TCDD vẫn nằm trong khoảng từ 10 - 31% [68]. Do đó, dioxin ở TK16-H gồm cả nguồn nhân tạo và tự nhiên. Kết quả dioxin phân tích được tại TK16-H không thể hiện rõ sự khác biệt, nên chưa thể xác định được dioxin do chất hóa học trong chiến tranh.

Bảng 4.2 Nồng độ các nhóm đồng phân dioxin (pg/g-dw) theo từng cấp độ sâu lõi khoan TK16-H (cm)

Nhóm đồng phân dioxin														
	Độ sâu (cm)	PCDFs						PCDDs						PCBs
		TeCDFs	PeCDFs	HxCDFs	HpCDFs	OCDFs	Total	TeCDDs	PeCDDs	HxCDDs	HpCDDs	OCDD	Total	
Nồng độ (pg/g-dry) theo độ sâu	0	9,3	5,5	3,6	2,8	2,5	24	12	16	64	100	370	560	33
	-45	9,8	4,8	3,0	3,0	3,2	24	11	16	68	110	400	600	40
	-55	8,2	4,1	2,6	2,8	3,0	21	10	15	66	110	360	560	37
	-65	8,1	4,1	2,6	2,8	3,3	21	9,4	14	63	100	370	560	38
	-75	8,9	4,6	2,9	3,2	3,2	23	11	16	70	120	410	630	40
	-85	11	4,8	3,1	3,5	3,5	26	11	17	71	130	430	660	45
	-95	7,5	3,6	2,3	2,7	2,9	19	8,8	12	52	85	280	440	40



Hình 4.3 Tỷ lệ (%) đóng góp vào nồng độ dioxin của 2,3,7,8-TCDD và các đồng phân dioxin khác theo chiều sâu hố khoan TK16-H

Nồng độ dioxin của hai hố khoan TK10-P và TK16-H được thể hiện trong bảng 4.4 cho thấy thấp hơn từ 2 -10 lần so với giới hạn nồng độ dioxin cho

phép trong trầm tích theo quy chuẩn số 43/2017/BTNMT. Hầu hết nồng độ dioxin ở khu vực nghiên cứu Cần Giờ nằm trong khoảng từ 0,85 (ISQG) đến 8,5 pg-TEQ-dw (TEL, mức ngưỡng ảnh hưởng), nhưng nhỏ hơn từ 2 lần trở lên so với 21,5 pg-TEQ/g-dw (PEL, mức có thể ảnh hưởng) [148]. Như vậy, nồng độ dioxin cho thấy trầm tích ở khu vực nghiên cứu đạt chất lượng tốt, ít biến động theo thời gian và không gian tuyến hồ khoan.

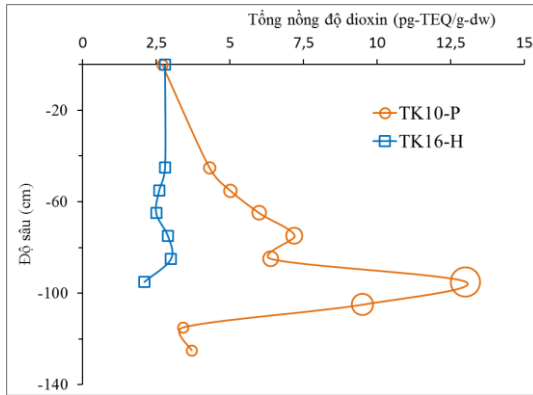
Bảng 4.4 Nồng độ dioxin (pg-TEQ/g-dw) so sánh theo các tiêu chuẩn

Địa điểm	Nồng độ (pg-TEQ/g-dw)	QCVN: 43 /2017/BTNMT	Tiêu chuẩn quốc tế		
			ISQG	TEL	PEL
Lỗ khoan					
TK10-P	2,7 -13,0	21,5	0,85	8,5	21,5
TK16-H	2,1 – 3,0				

4.1.2 Sự phân bố dioxin theo chiều sâu

Sự phân bố nồng độ dioxin theo chiều sâu của hai hố khoan TK10-P và TK16-H được thể hiện qua biểu đồ hình 4.4. Tại hố khoan TK16-H, nồng độ dioxin phân bố khá đồng đều từ bề mặt trầm tích đến độ sâu 95 cm, với nồng độ tương đương với nồng độ ở lớp trầm tích (I), (II) của hố khoan TK10-P và nồng độ dioxin đã được phát hiện ở trầm tích bề mặt cách nay khoảng 20 năm [71, 72]. Tuy nhiên tại hố khoan TK10-P, nồng độ dioxin phân bố tăng theo chiều sâu, đạt đỉnh tại 95 cm ± 10 cm với nồng độ 13 pg-TEQ/g-dw, sau đó giảm nhanh tương đương với nồng độ ở trầm tích bề mặt. Sự bất thường về nồng độ dioxin ở độ sâu 95 ± 10 cm ở hố khoan TK10, đã được phân tích ở trên và kết quả nghiên cứu của Học viện khoa học Hoa Kỳ và của Eschwege sau khoảng 10 năm cho thấy chất màu da cam vẫn được tìm thấy trong trầm tích ở khu vực bị rải chất hóa học [13,76]. Do vậy, dioxin ở độ sâu này của hố khoan TK10-P có khả năng lớn do nguồn cung cấp dioxin từ chất hóa học đã rải xuống RNM trong thời kỳ chiến tranh từ năm 1965 đến 1970, trong đó năm 1967 là năm được rải nhiều nhất, chiếm 35,3 % tổng số lượng [12-14]. Do đó, mốc năm 1967 ± 3 có thể được sử dụng cho các nghiên cứu dioxin do chiến tranh ở khu vực Cần Giờ.

Kết quả phân tích mối tương quan thành phần chính (PCA) giữa nồng độ dioxin với tỷ lệ phần trăm LOI và kích thước hạt cho thấy giá trị tương quan



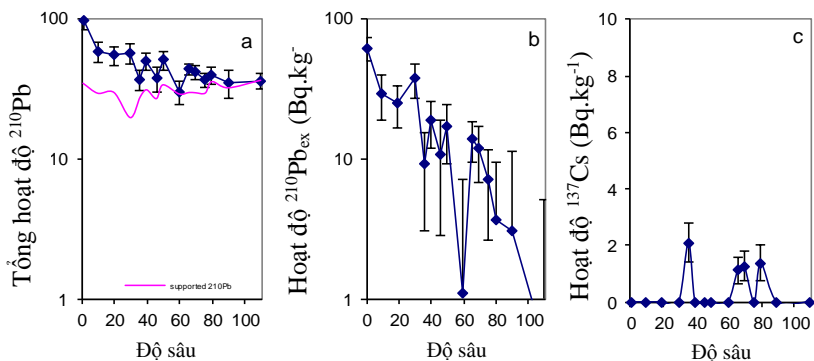
Hình 4.4 Nồng độ dioxin (pg-TEQ/g-dw) theo chiều sâu hố khoan TK10-P, TK16-H lần lượt là 0,5 và - 0,5. Mặc dù, mức ý nghĩa của giá trị tương quan chỉ là trung bình thấp, nhưng nó cũng đã thể hiện được xu hướng nồng độ dioxin tăng cao hơn khi tỷ lệ phần trăm LOI cao và với việc giảm kích thước hạt của các mẫu trầm tích. Mức tương quan này đã thể hiện tỷ lệ LOI và kích thước hạt rất ít thay đổi theo độ sâu hố khoan.

4.2 Khả năng sử dụng dioxin trong nghiên cứu trầm tích và kiểm chứng cho phương pháp đồng vị ^{210}Pb và ^{137}Cs ở khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ

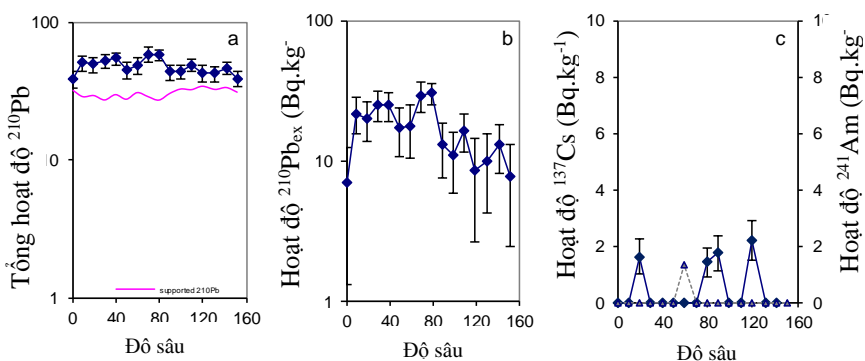
4.2.1 Sử dụng đồng vị phóng xạ ^{210}Pb tự nhiên và ^{137}Cs nhân tạo

Tại hố khoan TK10-P, kết quả cho thấy tổng nồng độ phóng xạ ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$) đạt trạng thái cân bằng với ^{210}Pb tái sinh ($^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$) ở độ sâu khoảng 80 cm của hố khoan (hình 4.7a). Nồng độ phóng xạ ^{210}Pb tự nhiên ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) tương đối thấp, có xu hướng giảm bất quy tắc với thời gian do phân rã không theo hàm số $A = A_0 e^{-\lambda t}$ [85,86]. Nồng độ phóng xạ $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ phân tích được có biên độ sai số lớn, được thể hiện ở biểu đồ 4.7b. Phóng xạ ^{137}Cs ở khu vực nghiên cứu rất thấp, chỉ phát hiện ở một số độ sâu trên hình 4.7c. Do đó, ^{137}Cs ở hố khoan TK10-P không thể sử dụng để xác minh cho phương pháp sử dụng đồng vị ^{210}Pb trong nghiên cứu tuổi và tích lũy trầm tích.

Tại hố khoan TK16-H, tổng nồng độ phóng xạ $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ đạt trạng thái cân bằng với nồng độ phóng xạ $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ ở độ sâu khoảng 150 cm, được thể hiện



Hình 4.7 Nồng độ phóng xạ trong trầm tích theo độ sâu hố khoan TK10-P, (a) tổng nồng độ ^{210}Pb , (b) $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ tự nhiên và (c) nồng độ ^{137}Cs



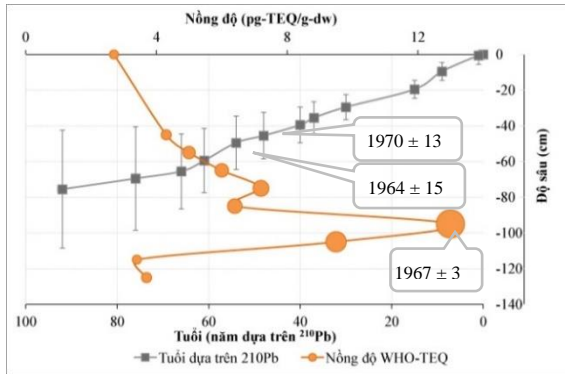
Hình 4.9 Nồng độ phóng xạ phân bố theo độ sâu hố khoan TK16-H, (a) Tổng nồng độ ^{210}Pb , (b) $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ tự nhiên và (c) nồng độ ^{137}Cs và ^{241}Am

ở biểu đồ hình 4.9. Nồng độ phóng xạ $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ tương đối thấp và giảm dần bất quy tắc theo thời gian và chiều sâu của hố khoan (biểu 4.9b). Nồng độ phóng xạ ^{137}Cs cũng chỉ phân tích được ở một số độ sâu của hố khoan TK16-H với nồng độ thấp từ 1 đến 2 Bq/kg, được thể hiện ở biểu đồ 4.9c. Do đó, nồng độ phóng xạ ^{137}Cs ở hố khoan TK16-H cũng không đủ tin cậy để xác định tuổi và tích lũy trầm tích.

4.2.2 So sánh việc sử dụng dioxin và đồng vị phóng xạ

Kết quả nồng độ dioxin và tuổi trầm tích dựa trên đồng vị $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ được biểu diễn theo chiều sâu hố khoan TK10-P ở biểu đồ 4.11, cho thấy giữa chúng lệch nhau một khoảng từ 30 cm đến 50 cm chiều sâu. Biểu đồ 4.11 cho thấy

sự dị thường về nồng độ dioxin ở độ sâu 95 ± 10 cm tương ứng với những năm 1967 ± 3 , có thể được sử dụng để xác minh cho phương pháp sử dụng phóng xạ $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ở rừng ngập mặn Cần Giờ. Đây có thể là điều kiện tốt nhất để xác minh, trong khi ^{137}Cs không được áp dụng cho khu vực nghiên cứu.



Hình 4.11 Nồng độ dioxin và tuổi trầm tích phân bố theo độ sâu hố khoan

Nhận xét chung Chương 4

Dioxin kém linh động di chuyển xuống sâu và có khả năng tồn tại lâu dài trong trầm tích ở RNM Cần Giờ. Nồng độ dioxin từ 2.1 đến 13 pg-TEQ/g-dw có nguồn gốc chủ yếu từ nhân sinh, làm nồng độ dioxin nền cho khoảng thời gian sau kết thúc chiến tranh. Chất lượng trầm tích dựa trên nồng độ dioxin đạt chất lượng tốt, ít biến động theo thời gian và không gian tuyến hố khoan. Biến dị nồng độ dioxin được phát hiện ở độ sâu 95 ± 10 cm ở hố khoan TK10-P do chất hóa học trong chiến tranh, có thể sử dụng để xác minh cho việc dựng đồng vị phóng xạ ^{210}Pb để xác định tích lũy trầm tích.

KẾT LUẬN

1. Kết quả phân tích trên 39 mẫu trầm tích của 13 hố khoan ở khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ đã xác định trầm tích có cấu trúc đồng nhất, có thành phần bột, sét chiếm trên 90% với đa số kích thước hạt nhỏ hơn $10 \mu\text{m}$ và giàu carbon. Bồi lắng chiếm ưu thế vẫn diễn ra do quá trình ngưng tụ keo rơi lắng xuống. Môi trường trầm tích làm gia tăng khả năng tích lũy nguyên tố vết và lưu giữ dioxin trong trầm tích ở khu vực nghiên cứu.
2. Nồng độ trung bình của các nguyên tố vết (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb và Zn) phân tích được trên 26 mẫu trầm tích của 13 hố khoan lần lượt là 0,07 ppm,

102,5 ppm, 26,5 ppm, 50,6 ppm, 26,6 ppm và 107,2 ppm. Chất lượng trầm tích dựa trên nồng độ nguyên tố vết ở khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ rất ít biến động theo không gian và thời gian, đạt mức cho phép của quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế.

3. Sự dao động của chỉ số tích lũy nguyên tố vết $I_{geo} < 0$ với các nguyên tố Cd, Cu, Zn và $I_{geo} = 0 - 1$ với Cr, Ni, Pb, và của chỉ số làm giàu nguyên tố vết $EF < 1,5$ với các nguyên tố Cd, Cr, Cu, Ni, Zn và $EF = 1,5 - 3$ với nguyên tố Pb. Nồng độ các nguyên tố Cd, Cu và Zn rất ít biến động và chưa có dấu hiệu bị tích lũy, trong khi các nguyên tố Cr, Ni và Pb được xác định ở mức tích lũy nhẹ trong trầm tích.

4. Dioxin với nồng độ dao động từ 2,1 đến 13 pg-TEQ/g-dw, phát sinh chủ yếu do hoạt động nhân sinh, và tồn tại khá bền vững với thời gian và không gian qua tuyến hố khoan trầm tích. Chất lượng trầm tích dựa trên yếu tố dioxin đạt mức cho phép, ở mức an toàn cho sinh vật đáy sống trong trầm tích khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ theo QCVN số 43/2017/BTNMT và tiêu chuẩn quốc tế PEL.

5. Sự dị thường về nồng độ dioxin đạt đỉnh tại 13 pg-TEQ/g-dw ở độ sâu 95 ± 10 cm của hố khoan TK10-P là do nguồn gốc từ chất hóa học trong chiến tranh. Sự dị thường này có thể được sử dụng như phương pháp kiểm chứng cho việc sử dụng đồng vị ^{210}Pb trong nghiên cứu tuổi và tích lũy trầm tích ở khu vực nghiên cứu RNM Cần Giờ.

6. Nồng độ phóng xạ của đồng vị ^{210}Pb phân rã bất quy tắc theo thời gian, đạt tuổi từ 76 ± 15 năm đến 92 ± 33 năm với xu hướng sai số lớn dần theo chiều sâu. Đồng vị phóng xạ ^{137}Cs nhân tạo có nồng độ thấp trong khoảng dưới 2 bq/kg, chỉ được phát hiện ở một vài vị trí độ sâu không đủ để sử dụng kiểm chứng cho phương pháp đồng vị phóng xạ ^{210}Pb trong nghiên cứu trầm tích ở khu vực RNM Cần Giờ.

7. Sự khác biệt giữa sử dụng dioxin để kiểm chứng phương pháp đồng vị phóng xạ ^{210}Pb cho thấy sai khác rất lớn trong độ tuổi theo chiều sâu hố khoan trầm tích.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

Tạp chí Quốc tế		ISI, Scopus
1	Tran Trong Hung, Dang Thuong Huyen, Tran Anh Tu, Bui Trong Vinh, 2021. Dating core sediment by applying the ²¹⁰ Pb method and verifying by residual of dioxin (during the Vietnam war) in Can Gio mangrove biosphere reserve. Environmental Earth Sciences, ISSN:1866-6299, (2021) 80:544, 1-7	Có, IF: 2,867
Tạp chí trong nước		
2	Tran Trong Hung, Dang Thuong Huyen, Tran Anh Tu, Bui Trong Vinh, 2021. Presence of dioxin distributed in sediments in defoliants-sprayed areas of Can Gio mangrove forest, Vietnam. Journal of Environment, ISSN:2615-9597, (2021) Q1, 33-39	IF: 0,500
3	Tran Trong Hung, Dang Thuong Huyen, Tran Anh Tu, Marc Desmet, 2019. Presence of trace elements in sediments of Can Gio mangrove forest, Ho Chi Minh city, Vietnam. Vietnam journal of Earth Sciences, 41(1), 21-35.	IF: 1,000