

CHEMICAL SPECIATION ANALYSIS AND ASSESSMENT OF POLLUTION RISK BY Zn IN TAILING SOIL OF THE Pb/Zn MINING ORE ZONE IN HICH VILLAGE, DONG HY DISTRICT, THAI NGUYEN PROVINCE

Vuong Truong Xuan*, Nguyen Thi Thu Thuy

TNU – University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 27/7/2021 Revised: 27/8/2021 Published: 27/8/2021	Soil samples in the waste dump of the lead-zinc mine in Hich village, Dong Hy district, Thai Nguyen province were collected and analyzed. The total Zn content in the soil samples was determined by plasma mass spectrometry (ICP-MS). Tessier's sequential extraction procedure was applied to extract and analyze the chemical fractions of Zn in soil samples. The obtained results showed that the total content of Zn in the soil samples ranged from 2305.4 ÷ 7479.1 mg/Kg, which was 7.7 ÷ 24.9 times higher than the permissible standards of the Vietnamese Ministry of environmental resources for industrial land. The results of chemical analysis showed that zinc exists mainly in the form of residues (F5) or bound to Fe/Mn oxides (F3) and minimally in the bonding organic fraction (F4). The geo-accumulation index (Igeo) has evaluated the content of Zn in the soil samples in the waste dump area of the lead/zinc mine with high and very high pollution levels. According to the Risk Assessment Index (RAC), the content of Zn in tailing soil samples is at medium and high environmental risk.
KEYWORDS Heavy metal Zinc content Tessier's modified extraction procedure Speciation analysis ICP-MS	

PHÂN TÍCH DẠNG HÓA HỌC VÀ ĐÁNH GIÁ NGUY CƠ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG BỞI Zn TRONG ĐẤT THẢI CỦA MỎ QUẶNG Pb/Zn LÀNG HÍCH, HUYỆN ĐỒNG HỖ, TỈNH THÁI NGUYÊN

Vương Trường Xuân*, Nguyễn Thị Thu Thủy

Trường Đại học Khoa học - ĐHTH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 27/7/2021 Ngày hoàn thiện: 27/8/2021 Ngày đăng: 27/8/2021	Các mẫu đất ở khu vực bãi thải của mỏ Chì/Kẽm làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên đã được thu thập và phân tích. Hàm lượng Zn tổng số trong các mẫu đất được xác định bằng phương pháp quang phổ khối plasma (ICP-MS). Quy trình chiết liên tục Tessier cải tiến được sử dụng để chiết và phân tích dạng hoá học của Zn trong các mẫu đất. Kết quả thu được cho thấy hàm lượng tổng số của Zn trong các mẫu đất nằm trong khoảng từ 2305,4 ÷ 7479,1 mg/Kg, cao hơn từ 7,7 ÷ 24,9 lần so với quy chuẩn quốc gia về chất lượng đất (QCVN 03-MT: 2015/BTNMT). Kết quả phân tích dạng hoá học cho thấy, kẽm tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư (F5) hoặc liên kết với ôxit Fe/Mn (F3) và ít nhất ở dạng liên kết hữu cơ (F4). Thông qua chỉ số tích lũy địa chất (Igeo) đã đánh giá được hàm lượng của Zn trong các mẫu đất ở khu vực bãi thải của mỏ chì/kẽm ở mức độ ô nhiễm cao và rất cao. Theo chỉ số đánh giá rủi ro (RAC) hàm lượng của Zn trong các mẫu đất bãi thải ở mức rủi ro môi trường trung bình và cao.
TỪ KHÓA Kim loại nặng Hàm lượng kẽm Quy trình chiết Tessier cải tiến Phân tích dạng ICP-MS	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4809>

* Corresponding author. Email: xuanvt@tnus.edu.vn

1. Mở đầu

Ô nhiễm kim loại nặng ở các khu vực khai thác quặng đang là một vấn đề quan trọng ở các nước đang phát triển, trong đó có Việt Nam [1]. Việc quản lý và xử lý các chất thải sau khai thác quặng không khoa học là một vấn đề nghiêm trọng đối với môi trường và sức khoẻ con người. Các chất thải sau khi khai thác quặng được tập trung một chỗ và có thể gây ô nhiễm đất, nước bề mặt và nước ngầm ở khu vực xung quanh [2]. Kẽm là một trong những nguyên tố vi lượng cần thiết cho sự phát triển của thực vật và động vật [3]. Tuy nhiên, các kim loại nặng, trong đó có kẽm khi tích tụ ở nồng độ cao sẽ gây độc hại tới thực vật, động vật, con người và các sinh vật trong đất [3]. Hàm lượng tổng số của Zn thường được phân tích và dùng để đánh giá mức độ ô nhiễm của Zn trong đất. Tuy nhiên, hiện nay phân tích dạng hoá học của các kim loại nói chung và kẽm nói riêng được nhiều nhà khoa học nghiên cứu vì sẽ cung cấp đầy đủ thông tin hữu ích để đánh giá sâu hơn về dạng linh động của kẽm, mức độ và rủi ro gây ô nhiễm môi trường [4], [5]. Quy trình chiết liên tục Tessier [6] và các cải tiến của quy trình này cho phù hợp với phương pháp phân tích định lượng các kim loại được sử dụng phổ biến để phân tích dạng hoá học của các kim loại nặng trong đất [4], [6].

Khu vực mỏ Chì/Kẽm làng Hích đã thải ra một lượng lớn chất thải trong quá trình khai thác và tuyển quặng. Một số nghiên cứu đã được thực hiện để phân tích hàm lượng tổng số của các kim loại nặng như Pb, Zn, Cd trong đất bãi thải của khu vực mỏ Chì/Kẽm. Một số nghiên cứu cho thấy nồng độ rất cao của các kim loại Pb và Zn ở trong bãi thải và các mẫu đất ở khu vực xung quanh [5], [7]. Tuy nhiên, các nghiên cứu chưa tập trung vào phân tích dạng hoá học của Zn để có được đánh giá sâu sắc và chính xác hơn về mức độ cũng như nguy cơ ô nhiễm của kim loại này đối với môi trường xung quanh.

Bài báo này được thực hiện với mục tiêu là (1) phân tích hàm lượng tổng số và phân tích dạng hoá học của kim loại Zn trong các mẫu đất bãi thải của mỏ quặng Chì/Kẽm làng Hích bằng phương pháp ICP-MS; (2) trên cơ sở đó đánh giá mức độ ô nhiễm và mức độ rủi ro môi trường của Zn trong các mẫu đất phân tích dựa trên quy chuẩn Việt Nam về chất lượng đất và các chỉ số: Chỉ số tích lũy địa chất (Igeo) và chỉ số đánh giá mức độ rủi ro (RAC).

2. Thực nghiệm

2.1. Mẫu phân tích

Các mẫu đất được lấy ở đập bãi thải (ở độ sâu 0-30 cm) của mỏ Pb/Zn (làng Hích, tỉnh Thái Nguyên). Các mẫu BT1-BT5 là các mẫu ở khu vực giữa bãi thải của mỏ Chì/Kẽm, các mẫu này được lấy theo hình chữ nhật và giao điểm của 2 đường chéo của hình chữ nhật, còn mẫu BT6 là mẫu ở ngay miệng công ông xả dẫn từ khu vực mỏ khai thác đến bãi thải.



Hình 1. Sơ đồ vị trí lấy mẫu đất ở khu vực bãi thải của mỏ Zn/Zn làng Hích, Thái Nguyên

Các mẫu đất tại mỗi điểm được lấy trong khu vực diện tích 1 m² và trộn đều. Sau khi đưa về phòng thí nghiệm, các mẫu được phơi khô tự nhiên rồi nghiền nhỏ và sàng qua rây có đường kính lỗ 2 mm, bảo quản bằng túi nilon kín và dán nhãn. Thông tin về địa điểm vị trí lấy mẫu của các mẫu phân tích được thể hiện ở Hình 1. Các quá trình chiết và phân tích hàm lượng kim loại Zn trong các mẫu đất được thực hiện lặp lại 3 lần. Kết quả cuối cùng là kết quả trung bình của 3 lần thí nghiệm lặp lại.

2.2. Phương pháp xử lý mẫu và phân tích mẫu

Xử lý mẫu phân tích bằng phương pháp vô cơ hóa ướt với hỗn hợp nước cường toan gồm axit HNO₃/HCl đặc (tỷ lệ thể tích 1:3) trong lò vi sóng. Chi tiết như sau: cân 0,5000 gam mẫu đất, thêm vào đó 2,0 mL dung dịch axit HNO₃ đặc và 6,0 mL dung dịch HCl đặc, sau đó chuyển vào ống Teflon của lò vi sóng Mars 6. Đóng lại theo quy định của nhà sản xuất và đặt chế độ lò vi sóng để phá mẫu. Mẫu sau khi xử lý trong lò vi sóng được để nguội, lọc bằng giấy lọc, định mức và sau đó đem phân tích bằng thiết bị ICP-MS (Agilent 7900).

Quy trình chiết liên tục Tessier cải tiến được áp dụng để tiến hành phân tích dạng hoá học của kim loại Zn trong các mẫu đất. Quy trình chiết Tessier cải tiến được mô tả và thực hiện theo Bảng 1.

Bảng 1. Quy trình chiết dạng hóa học của Zn theo quy trình Tessier cải tiến [8]

Dạng chiết	Dạng hóa học	Hóa chất	Thời gian lắc/ nhiệt độ
F1	Dạng trao đổi	10 mL NH ₄ OAc 1M (pH = 7)	1h/25°C
F2	Dạng liên kết với cacbonat	20 mL NH ₄ OAc (HAc pH = 5)	5h/25°C
F3	Dạng liên kết với Fe-Mn oxihydroxide	20 mL NH ₂ OH.HCl 0,04M/HOAc 25%	5h/95°C
F4	Dạng liên kết với hữu cơ	10 mL NH ₄ OAc 3,2M/ HNO ₃ 20%	0,5h/25°C
F5	Dạng cặn dư	50 mL HNO ₃ : HCl đặc (1:3 V/V)	0,5h/25°C

2.3. Đánh giá quy trình phân tích

Đường chuẩn xác định hàm lượng Zn bằng phương pháp ICP-MS đã được xây dựng (Hình 2). Các thông số để đánh giá quy trình phân tích bao gồm giá trị giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ), khoảng tuyến tính. Để kiểm tra độ tin cậy của phương pháp phân tích, độ thu hồi trung bình của Zn được đánh giá dựa trên kết quả phân tích hàm lượng tổng của Zn trong mẫu trầm tích chuẩn MESS-4. Các kết quả được thể hiện ở Bảng 2.

2.4. Thông số ô nhiễm môi trường

2.4.1. Chỉ số tích lũy địa chất (I_{geo})

Chỉ số tích lũy (I_{geo}) là chỉ số được sử dụng rộng rãi để đánh giá mức độ ô nhiễm hoặc ô nhiễm kim loại trong môi trường đất. Chỉ số I_{geo} của kim loại trong đất có thể được tính toán bằng công thức sau [9]:

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

Trong đó: C_n : hàm lượng kim loại trong mẫu; B_n : giá trị hàm lượng của kim loại trong vỏ Trái đất và 1,5: hệ số được đưa ra để giảm thiểu tác động của những thay đổi có thể xảy ra đối với giá trị nền do những biến đổi về thạch học trong trầm tích. Mức độ ô nhiễm kim loại được đánh giá theo bảy loại ô nhiễm dựa trên giá trị số tăng dần của chỉ số như sau [9]: $I_{geo} \leq 0$: không ô nhiễm; $0 < I_{geo} \leq 1$: ô nhiễm nhẹ; $1 < I_{geo} \leq 2$: ô nhiễm mức trung bình; $2 < I_{geo} \leq 3$: ô nhiễm trung bình đến nặng; $3 < I_{geo} \leq 4$: ô nhiễm nặng; $4 < I_{geo} \leq 5$: nặng đến rất nghiêm trọng và $5 \leq I_{geo}$: ô nhiễm mức rất nghiêm trọng.

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

Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro (RAC) đánh giá khả năng các kim loại được giải phóng vào nước tham gia vào chuỗi thức ăn dẫn đến nguy cơ tích lũy kim loại nặng trong cơ thể con người

dựa trên độ bền của liên kết giữa kim loại và các dạng hoá học trong đất. Do đó, RAC đánh giá phân linh động sẵn có của kim loại bằng cách áp dụng thang đo theo tỷ lệ phần trăm kim loại trong dạng trao đổi (F1) và dạng cacbonat (F2) [10]. Ngoài ra, RAC còn là chỉ số quan trọng trong việc đánh giá các hoạt động ô nhiễm nhân tạo do các hoạt động của con người gây ra, thể hiện rõ khả năng gây ảnh hưởng thực tế đến hệ sinh vật của các kim loại nặng trong đất hay trầm tích [11]. Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro RAC được tính theo công thức:

$$RAC = \frac{(F1 + F2)}{\sum F} \times 100\% \quad (2)$$

Tiêu chuẩn đánh giá mức độ ô nhiễm dựa vào chỉ số RAC là: không có rủi ro ($RAC < 1\%$); rủi ro thấp ($1 \div 10\%$); rủi ro mức trung bình ($11 \div 30\%$), mức cao ($31 \div 50\%$) và mức rất cao ($> 50\%$) [12].

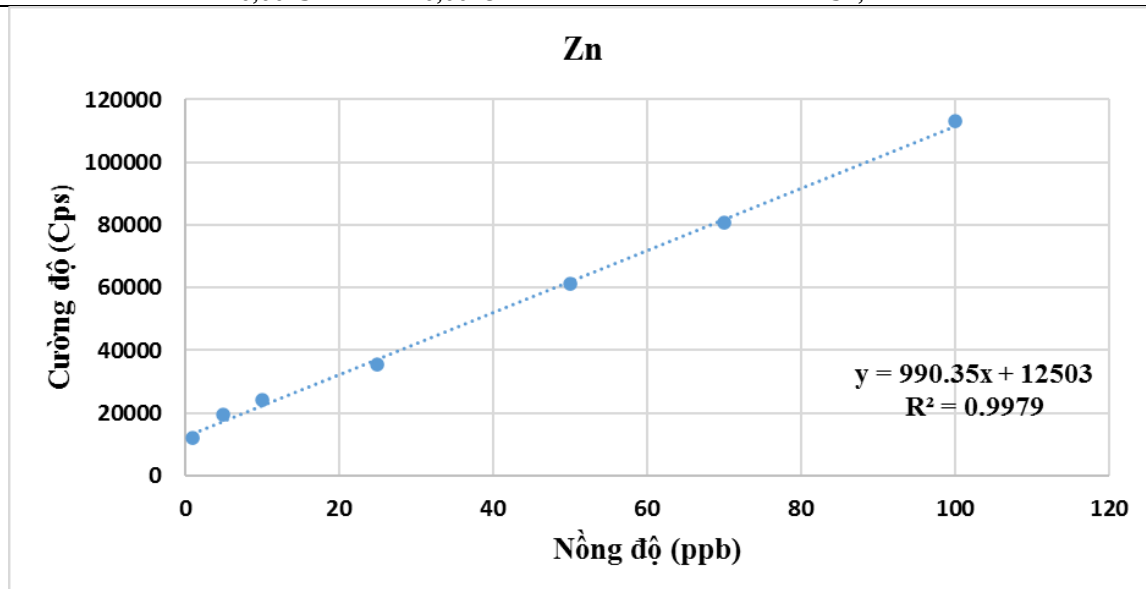
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Các thông số đánh giá quy trình phân tích

Các kết quả phân tích ở Hình 2 và Bảng 2 cho thấy, phương trình đường chuẩn có độ tuyến tính rất tốt ($R^2 = 0,9979$), phương trình đường chuẩn là: $Y = (990,35 \pm 20,15).X + (12503 \pm 1026)$. Ngoài ra, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phép đo ICP-MS phân tích hàm lượng Zn đã được xác định lần lượt 0,0015 ppb và 0,0018 ppb. Độ thu hồi trung bình của phương pháp khi phân tích Zn trong mẫu trầm tích chuẩn MESS-4 đối với Zn là 97,2% và nằm trong khoảng phạm vi cho phép của tiêu chuẩn AOAC là từ 80 -120%. Như vậy, quy trình phân tích có độ tin cậy và chính xác cao để phân tích Zn trong các mẫu đất.

Bảng 2. Bảng các thông số độ thu hồi trung bình, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), xác định Zn bằng phương pháp ICP-MS

Nguyên tố	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	Độ thu hồi	Zn trong mẫu chuẩn MESS-4 (%)
Zn	0,0015	0,0018		97,2

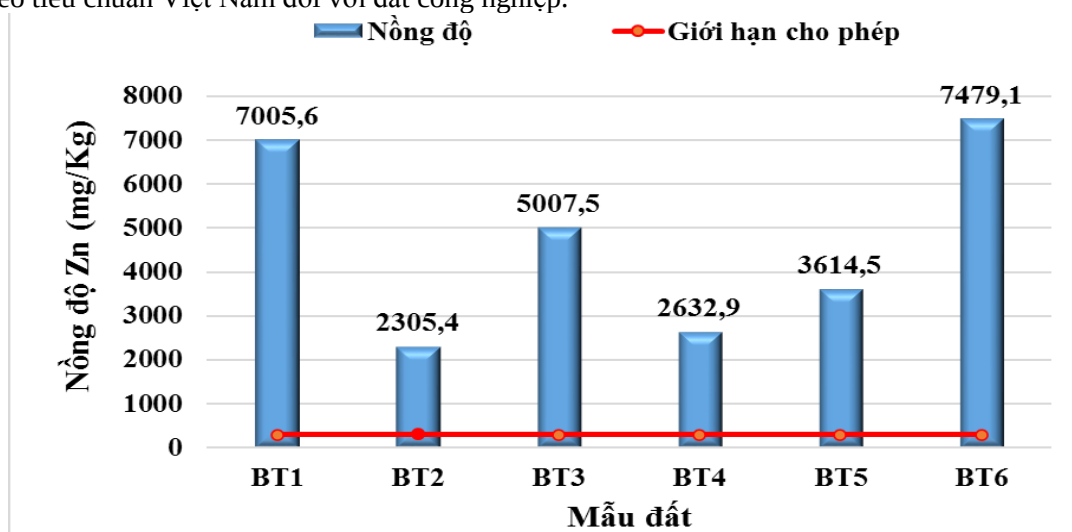


Hình 2. Đường chuẩn xác định hàm lượng Zn bằng phương pháp ICP-MS

3.2. Hàm lượng tổng số của Zn trong các mẫu đất phân tích bằng ICP-MS

Kết quả phân tích ở Hình 3 cho thấy, hàm lượng trung bình của Zn tổng số trong các mẫu đất ở bãi thải BT1, BT2, BT3, BT4, BT5, BT6 giảm dần theo thứ tự BT6 (7479,1 mg/Kg) > BT1 (7005,6 mg/Kg) > BT3 (5007,5 mg/Kg) > BT5 (3614,5 mg/Kg) > BT4 (2632,9 mg/Kg) > BT2

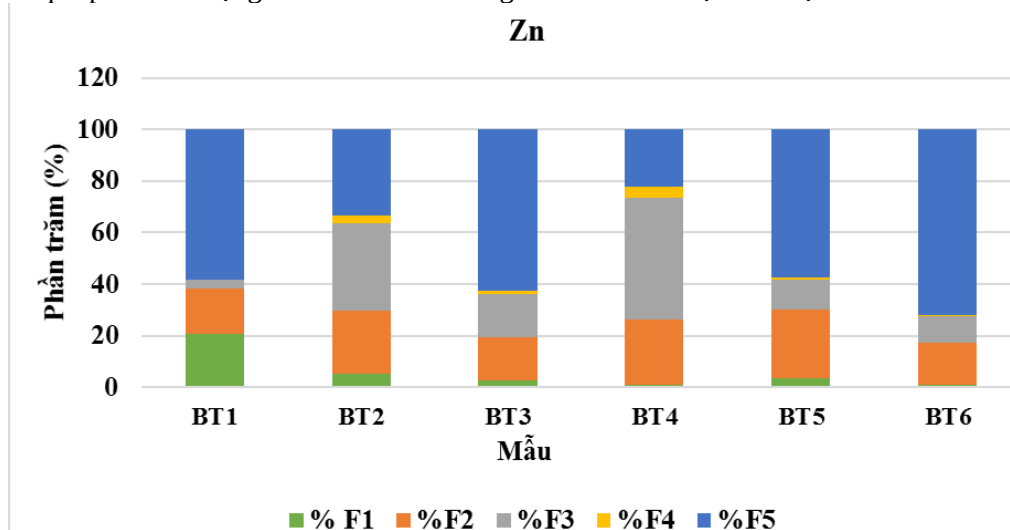
(2305,4 mg/Kg). Điều này có thể được giải thích là mẫu BT6 là mẫu đất lấy ở gần khu vực miệng ống xả chất thải ra bãi thải nên hàm lượng các chất thải tập trung ở khu vực này sẽ cao nhất và vì vậy hàm lượng tổng số của Zn trong mẫu đất ở mẫu BT6 là cao nhất. Đứng thứ 2 là mẫu BT1, đây là mẫu đất ở gần trung tâm của khu vực lấy mẫu và trũng hơn so với các mẫu khác nên khi bị ngập nước hàng năm thì các chất thải sẽ dồn về khu vực này nhiều hơn so với các khu vực khảo sát còn lại. Các mẫu BT2 và BT4 ở các vị trí cao hơn và dốc hơn so với vị trí của các mẫu đất còn lại nên có thể bị rửa trôi và do đó có hàm lượng Zn thấp hơn tương đối. Như vậy, nồng độ Zn tổng số trong các mẫu đất ở khu vực bãi thải khác nhau tương đối nhiều do đặc điểm vị trí lấy mẫu khác nhau. Khi đối chiếu với QCVN 03-MT: 2015/BTNMT cho thấy, hàm lượng Zn tổng số trong các mẫu đất bãi thải đều cao hơn so với tiêu chuẩn cho phép đối với đất công nghiệp (300 mg/Kg). Mẫu BT1-BT6 có hàm lượng Zn tổng số cao gấp từ $7,7 \div 24,9$ lần so với tiêu chuẩn Việt Nam đối với đất công nghiệp. Như vậy, tất cả các mẫu đất ở khu vực phân tích đều bị ô nhiễm Zn theo tiêu chuẩn Việt Nam đối với đất công nghiệp.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn hàm lượng tổng số của Zn trong các mẫu đất ở khu vực bãi thải

3.3. Phân tích dạng của Zn trong các mẫu đất

Kết quả phân tích dạng liên kết của Zn trong các mẫu đất được thể hiện ở Hình 4.



Hình 4. Sự phân bố các dạng hóa học của Zn trong các mẫu đất bãi thải

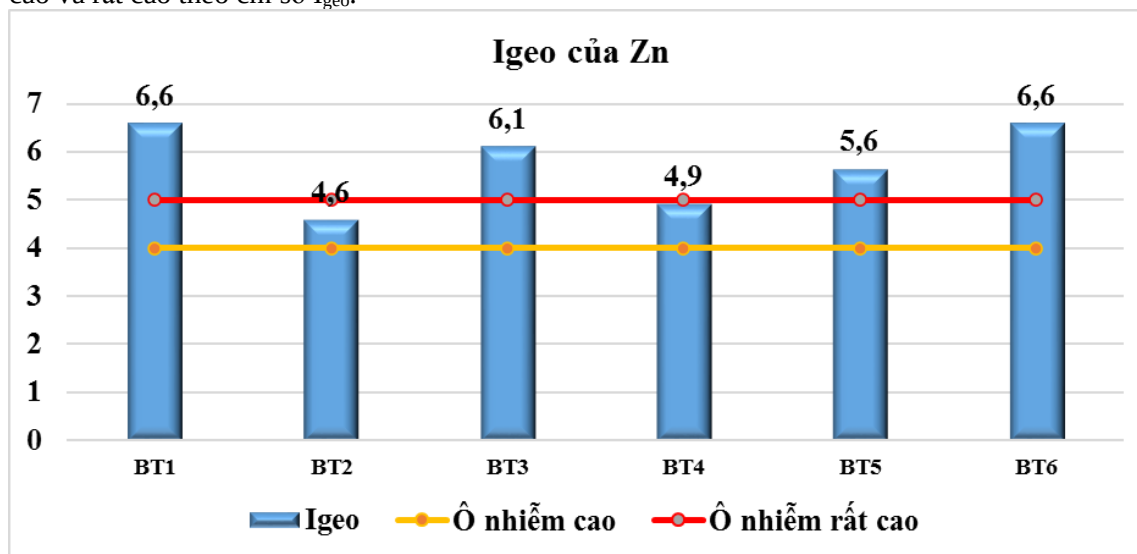
Hàm lượng Zn tồn tại chủ yếu ở dạng F5 có thể được giải thích vì các mẫu quặng sau khi tuyển được thải ra bãi thải cho nên kim loại Zn còn tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư (F5). Dạng F4 trong các mẫu đất bãi thải đều có phần trăm Zn nhỏ nhất có thể giải thích là do hàm lượng các chất hữu cơ trong đất ở các mẫu đất khu vực mỏ Chi/Kẽm là rất thấp < 2% [5], vì vậy lượng Zn liên kết với dạng hữu cơ (F4) là rất nhỏ so với các dạng khác.

Ngoài ra, hàm lượng Zn còn tồn tại nhiều ở dạng cacbonat (F2), hàm lượng Zn ở dạng này trong hầu hết các mẫu đất thì đứng sau dạng F5 (mẫu BT1, BT3, BT5, BT6) hoặc F2 (mẫu BT2 và BT4). Điều này có thể giải thích là ở vùng mỏ Chi/Kẽm làng Hích, quặng tồn tại chủ yếu ở dạng quặng cacbonat nên Zn sẽ xuất hiện nhiều ở dạng liên kết với cacbonat (F2) [13]. Trong các mẫu đất phân tích thì hàm lượng Zn ở dạng linh động (F1) mặc dù có phần trăm nhỏ nhưng nồng độ Zn vẫn còn tương đối cao. Vì vậy, khi ngập nước dễ bị hoà tan và ngấm xuống nước ngầm hoặc gây ô nhiễm môi trường đất xung quanh khi nước ở bãi thải chảy tràn ra ngoài. Do đó, nguy cơ ô nhiễm nguồn nước ngầm và các mẫu đất ở khu vực xung quanh bãi thải của mỏ quặng là rất cao.

3.4. Các chỉ số đánh giá ô nhiễm môi trường

3.4.1. Chỉ số tích lũy địa chất (I_{geo})

Các giá trị I_{geo} của kim loại Zn trong các mẫu đất bãi thải được thể hiện ở Hình 5. Theo sự phân loại của các giá trị I_{geo} , khi giá trị $4 < I_{geo} < 5$ thì kim loại ở mức độ ô nhiễm cao, còn khi giá trị I_{geo} nằm ở mức > 5 tức là mức độ ô nhiễm của kim loại đó ở mức rất cao. Theo như kết quả ở Hình 5 cho thấy, chỉ số I_{geo} cao nhất đối với mẫu BT6 và BT1 (6,6) và thấp nhất đối với mẫu BT2 (4,6). Ngoài ra, tất cả 6 mẫu đất ở khu vực bãi thải đều có giá trị I_{geo} nằm trong khoảng từ 4,6 – 6,6. Trong đó có 2 mẫu là BT2 và BT4 nằm ở mức ô nhiễm cao, còn các mẫu đất còn lại đều > 5 và nằm ở mức ô nhiễm rất cao. Như vậy, cả 6 mẫu đất đều có hàm lượng Zn nằm ở mức ô nhiễm cao và rất cao theo chỉ số I_{geo} .

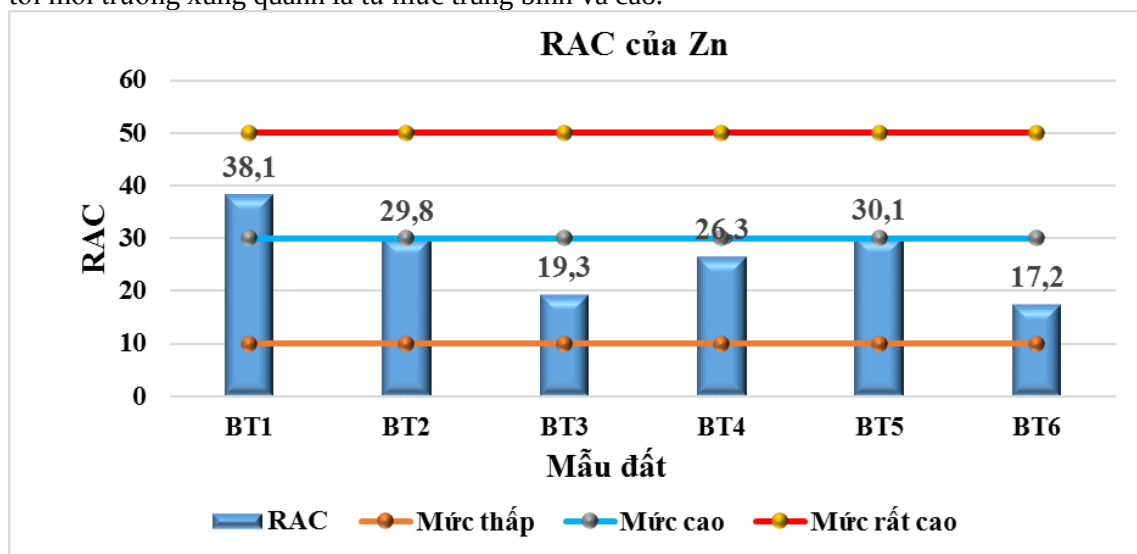


Hình 5. Chỉ số I_{geo} của kim loại Zn trong các mẫu đất bãi thải

3.4.2. Chỉ số đánh giá nguy cơ ô nhiễm (RAC)

Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro ô nhiễm (RAC) được sử dụng phổ biến để đánh giá rủi ro ô nhiễm môi trường. Chỉ số này xem xét khả năng của kim loại được giải phóng và sau đó tham gia vào chuỗi thức ăn và dựa trên độ bền của liên kết giữa kim loại và các thành phần khác trong đất. Mẫu đất có hàm lượng phần trăm kim loại ở dạng linh động (F1) và liên kết với cacbonat (F2) càng cao thì mức độ rủi ro tới môi trường càng cao.

Các giá trị RAC của kim loại Zn trong 6 mẫu đất được thể hiện ở Hình 6. Từ Hình 6 cho thấy, các giá trị RAC của Zn nằm trong khoảng từ 17,2 - 38,1%. Giá trị RAC cao nhất là của mẫu BT1 và thấp nhất là mẫu BT6. Nếu như ở phần nồng độ tổng số và chỉ số I_{geo} , mẫu BT1 và BT6 đều tương đương nhau và đều cao nhất trong các mẫu, thì giá trị RAC của 2 mẫu (BT1 và BT6) lại là cao nhất và thấp nhất. Điều này được giải thích là do phần trăm dạng F1 và F2 trong mẫu BT1 cao hơn nhiều so với mẫu BT6, ngoài ra mẫu BT6 có phần trăm dạng cặn dư cũng lớn nhất vì vậy làm cho giá trị RAC của Zn trong mẫu BT6 giảm hơn nhiều so với mẫu BT1 (xem Hình 4). Cũng từ Hình 6 cho thấy, các mẫu đất phân tích đều có giá trị RAC nằm trong khoảng 11% ÷ 30% (BT3, BT4, BT2, BT6) nằm ở mức độ rủi ro ô nhiễm kim loại Zn ở mức trung bình, còn 2 mẫu BT1 và BT5 có giá trị RAC nằm trong khoảng 31% ÷ 50% nên có mức độ rủi ro ô nhiễm kim loại Zn ở ngưỡng cao. Như vậy, mức độ rủi ro và lan truyền ô nhiễm của Zn trong các mẫu đất tới môi trường xung quanh là từ mức trung bình và cao.



Hình 6. Chỉ số RAC của Zn trong các mẫu đất phân tích

4. Kết luận

Hàm lượng Zn tổng số trong các mẫu đất ở bãi thải của mỏ Chì/Kẽm làng Hích đều vượt quá tiêu chuẩn cho phép từ 7,7 ÷ 24,9 lần đối với hàm lượng kẽm trong đất theo quy chuẩn Việt Nam về chất lượng đất (QCVN 03-MT: 2015/BTNMT). Kết quả phân tích dạng hoá học của kim loại Zn sau khi áp dụng quy trình chiết liên tục Tessier cho thấy, Zn phân bố ở cả 5 dạng F1-F5, nhiều nhất ở dạng cặn dư (F5) hoặc dạng liên kết với ôxit Mn/Fe (F3) và ít nhất ở dạng liên kết với các chất hữu cơ (F4). Dạng linh động (F1) tuy có phần trăm thấp so với các dạng khác nhưng nồng độ Zn vẫn rất cao có khả năng gây ô nhiễm tới nước ngầm và môi trường xung quanh. Dựa trên chỉ số I_{geo} và RAC cho thấy, hàm lượng Zn ở các mẫu đất ở mức độ ô nhiễm cao và rất cao (theo I_{geo}) và ở mức nguy cơ rủi ro môi trường trung bình và cao (theo RAC). Như vậy, các chất thải sau khi khai thác quặng ở khu vực này vẫn chứa hàm lượng kim loại Zn cao và có tiềm ẩn rủi ro ô nhiễm môi trường xung quanh nếu không được quản lý đúng cách.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04-2018.10 và Bộ giáo dục và đào tạo trong đề tài mã số B2020_TNA_15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

[1] T. H. Nguyen, H. N. T. Hoang, N. Q. Bien, L. H. Tuyen, and K. W. Kim, "Contamination of heavy

- metals in paddy soil in the vicinity of Nui Phao multi-metal mine, North Vietnam,” *Environ. Geochem. Health*, vol. 42, no. 12, pp. 4141-4158, 2020, doi: 10.1007/s10653-020-00611-5.
- [2] P. Alam, M. Sharholy, and K. Ahmad, “A study on the landfill leachate and its impact on groundwater quality of Ghazipur area, New Delhi, India,” in *Recent Developments in Waste Management*, Springer, pp. 345-358, 2020.
- [3] N. Gujre *et al.*, “Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes,” *Chemosphere*, vol. 262, p. 128013, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128013.
- [4] M. Wang, K. Hu, D. Zhang, and J. Lai, “Speciation and Spatial Distribution of Heavy Metals (Cu and Zn) in Wetland Soils of Poyang Lake (China) in Wet Seasons,” *Wetlands*, vol. 39, no. December, pp. 89-98, 2019, doi: 10.1007/s13157-017-0917-1.
- [5] V. M. Dang *et al.*, “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)*, pp. 1-16, 2018.
- [6] C. Han, W. Xie, C. Chen, and T. Cheng, “Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils before Rice Sowing and at Harvesting in Southern Jiangsu Province, China,” *J. Chem.*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/7391934.
- [7] T. T. H. Chu, “Survey on heavy metals contaminated soils in Thai Nguyen and Hung Yen provinces in Northern Vietnam,” *J. Vietnamese Environ.*, vol. 1, no. 1, pp. 34-39, 2011, doi: 10.13141/jve.vol1.no1.pp34-39.
- [8] 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.
- [9] O. O. Okedeyi, S. Dube, O. R. Awofolu, and M. M. Nindi, “Assessing the enrichment of heavy metals in surface soil and plant (*Digitaria eriantha*) around coal-fired power plants in South Africa,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 6, pp. 4686-4696, 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2432-0.
- [10] J. Marrugo-Negrete, J. Pinedo-Hernández, and S. Díez, “Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia,” *Environ. Res.*, vol. 154, pp. 380-388, 2017, doi: 10.1016/j.envres.2017.01.021.
- [11] S. K. Sundaray, B. B. Nayak, S. Lin, and D. Bhatta, “Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, no. 2-3, pp. 1837-1846, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.081.
- [12] T. T. A. Duong and V. H. Cao, “Study on the distribution of heavy metals in the sediments of Cau river basin,” (In Vietnamese), *Journal of Analytical Sciences*, vol. 20, no. 4, pp. 36-43, 2015.
- [13] N.C. Pham *et al.*, “Orechemical and Mineral Characteristics of Lead Zinc Mines in Hich village Area,” (In Vietnamese), *Vietnam J. Earth Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 85-93, 2011, doi: 10.15625/0866-7187/33/1/281.