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

Vuong Truong Xuan[1*], Nguyen Thi Thu Thuy[1], Kieu Thi Phuong Thao[1], Duong Thien Khanh[2]
[1]TNU – University of Sciences, [2]TNU – University of Agriculture and Forestry

ARTICLE INFO

Received: 27/7/2021
Revised: 12/8/2021
Published: 18/8/2021

KEYWORDS

Metal speciation
Lead content
Sequential extraction procedure
Pb/Zn mining
ICP-MS

ABSTRACT

The metal speciation analysis in the soil is essential to assess contamination and environmental risk pollution of lead in the mining areas. This study applied Tessier's sequential extraction procedure to investigate lead (Pb) speciation in tailing soil samples in the Hich village lead/zinc mining area in Dong Hy district, Thai Nguyen province. The results showed that Pb existed mainly in carbonate (F2) phases and minimally in the organic bonds (F4). Besides, it also presented in the fractions of Fe-Mn oxi-hydroxide (F3), exchange (F1), and residue (F5). According to the risk assessment index (RAC) and the national technical regulation on soil quality (QCVN 03-MT:2015/BTNMT), the pollution levels of Pb in tailing soil samples in the lead/zinc mining area were at a high level and very high risk of pollution.

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

Vương Trường Xuân[1*], Nguyễn Thị Thu Thuý[1], Kiều Thị Phương Thảo[1], Dương Thiện Khánh[2]
[1]Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên
[2]Trường Đại học Nông Lâm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO

Ngày nhận bài: 27/7/2021
Ngày hoàn thiện: 12/8/2021
Ngày đăng: 18/8/2021

TỪ KHÓA

Dạng kim loại
Hàm lượng chì
Quy trình chiết Tessier
Mỏ Pb/Zn
ICP-MS

TÓM TẮT

Việc phân tích dạng hóa học của các kim loại chì là cần thiết để đánh giá chính xác mức độ ô nhiễm và nguy cơ gây ô nhiễm tới môi trường xung quanh của Pb trong đất bãi thải ở vực khai thác khoáng sản. Nghiên cứu này áp dụng quy trình chiết Tessier để xác định các dạng kim loại của chì (Pb) trong các mẫu đất bãi thải ở khu vực mỏ chì/kẽm làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên bằng phương pháp ICP-MS. Kết quả cho thấy, Pb tồn tại chủ yếu ở dạng cacbonat (F2) và ít nhất ở dạng liên kết hữu cơ (F4), ngoài ra còn tìm thấy ở dạng liên kết với Fe-Mn oxihydroxide (F3); dạng trao đổi (F1) và dạng cặn dư (F5). Thông qua chỉ số tích luỹ địa chất (I_{geo}), chỉ số đánh giá rủi ro (RAC) và quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng đất (QCVN 03-MT: 2015/BTNMT) đã đánh giá được hàm lượng Pb trong các mẫu đất ở khu vực bãi thải của mỏ chì/kẽm ở mức độ ô nhiễm cao và mức độ rủi ro môi trường rất cao.

DOI: https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4808

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

1. Mở đầu

Khai thác quặng là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm kim loại nghiêm trọng đối với môi trường [1]. Các hoạt động khai thác quặng tạo ra các chất thải gây ra những tác động nghiêm trọng có hại đến các hệ sinh thái dưới nước và trên cạn [2]. Trong hầu hết các hoạt động khai thác, những chất thải này bị bỏ lại mà không có sự quản lý thích hợp. Kim loại nặng tích lũy trong đất xung quanh các bãi thải đã gây ra mối lo ngại và rủi ro nghiêm trọng tới sức khỏe con người sống ở khu vực này [3], [4].

Mặc dù nồng độ tổng số của kim loại trong đất có thể cung cấp thông tin có giá trị về mức độ ô nhiễm tổng thể, nhiều nghiên cứu đã kết luận rằng tổng nồng độ kim loại là một thước đo chưa đầy đủ về tác động tới môi trường của đất bị ô nhiễm [5], [6]. Các tác động và ảnh hưởng của các kim loại tới môi trường phụ thuộc nhiều vào các dạng hóa học cụ thể và trạng thái liên kết của chúng [7]. Có nhiều công trình nghiên cứu phân tích dạng kim loại của các kim loại nặng trong đất bằng các quy trình chiết liên tục ở các khu vực khai thác quặng để đánh giá mức độ ô nhiễm của chúng trong đất [8], [9]. Kim loại Pb được coi là một trong những nguyên tố độc hại nhất trong môi trường [10]. Chì có thể gây hại cho hệ thần kinh trung ương, thận, hệ thống tạo máu, hệ xương và hệ thống miễn dịch [11]. Các chỉ số đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường như chỉ số tích luỹ địa chất (Igeo), chỉ số đánh giá mức độ rủi ro (RAC) đã được nhiều nghiên cứu sử dụng để đánh giác mức độ và rủi ro ô nhiễm môi trường của kim loại nặng trong đất [12]-[15].

Tại Thái Nguyên, việc khai thác quặng ở mỏ Pb/Zn làng Hích (huyện Đồng Hỷ) là tác nhân không nhỏ gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng tới cuộc sống cũng như sức khoẻ của người dân xung quanh khu vực mỏ.

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 Pb bằng quy trình chiết Tessier cải tiến trong các mẫu đất sau khai thác ở khu vực mỏ Pb/Zn làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên bằng phương pháp ICP-MS; (2) trên cơ sở đó đánh giá mức độ ô nhiễm và mức độ rủi ro môi trường của Pb trong các mẫu đất phân tích dựa trên các thông số đánh giá môi trường (Igeo và RAC).

2. Thực nghiệm

2.1. Mẫu phân tích

Các mẫu đất được lấy ở đập bãi thải (ở độ sâu 0-40 cm) của mỏ Pb/Zn (làng Hích, tỉnh Thái Nguyên) vào tháng 11/2018. Sau khi đưa về phòng thí nghiệm, các mẫu được tiền xử lý bằng cách 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 các mẫu phân tích được thể hiện ở Hình 1. Các mẫu BT1-BT5 là các mẫu ở khu vực giữa bãi thải của mỏ Pb/Zn, còn mẫu BT6 là mẫu ở ngay miệng cống ống 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 Pb/Zn làng Hích, Thái Nguyên*

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 axit HNO_3/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 HNO_3 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 Pb 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 Pb theo quy trình Tessier cải tiến* [16]

Dạng chiết	Dạng hóa học	Hóa chất	Thời gian lắc/nhiệt độ
F1	Dạng trao đổi	NH_4OAc 1M (pH = 7)	1h/25^{o}C
F2	Dạng liên kết với cacbonat	NH4OAc (HAc pH = 5)	5h/25^{o}C
F3	Dạng liên kết với Fe-Mn oxihydroxide	NH_2OH.HCl 0,04M/HOAc 25%	5h/95^{o}C
F4	Dạng liên kết với hữu cơ	NH_4OAc 3,2M/ HNO_3 20%	0,5h/25^{o}C
F5	Dạng cặn dư	HNO_3: HCl đặc (1:3 V/V)	0,5h/25^{o}C

2.3. Đánh giá quy trình phân tích

Đường chuẩn xác định hàm lượng Pb 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 Pb được đánh giá dựa trên kết quả phân tích hàm lượng tổng của Pb trong mẫu trầm tích chuẩn.

2.4. Thông số ô nhiễm môi trường

2.4.1. Chỉ số tích luỹ địa chất (Igeo)

Chỉ số tích luỹ địa chất (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 Igeo của kim loại trong đất có thể được tính toán bằng công thức sau [17]:

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

Trong đó: C_n: là hàm lượng kim loại trong mẫu; B_n: là giá trị hàm lượng của kim loại trong vỏ Trái đất và 1,5: là 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 [17]: $I_{geo} \leq 0$: không ô nhiễm; $0 < I_{geo} \leq 1$: ô nhiễm nhẹ; $1 < I_{geo} \leq 2$: ô nhiễm mức trung bình; ($2 <$ Igeo ≤ 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 $5 < I_{geo:}$ 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: Risk Assessment Code) rất hữu ích để đánh giá rủi ro môi trường khi kết hợp với việc sử dụng quy trình chiết xuất tuần tự như một phương pháp đặc trưng [15]. Một số tác giả đã xác định đặc điểm của các kim loại nặng trong đất để cung cấp thông tin đầy đủ hơn trong việc đánh giá rủi ro môi trường [12]–[14]. Theo đó, các kim loại trong đất liên kết ở các mức độ khác nhau với các thành phần địa hóa khác nhau, dẫn đến sự khác biệt về khả năng của kim loại được giải phóng và đi vào môi trường [15]. 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 [18]. Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro RAC được đánh giá trên tỷ lệ tổng các dạng linh động

(F1) và dạng cacbonat (F2) chia cho tổng nồng độ của cả 5 dạng (F1-F5) và 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: thấp (< 10%), trung bình (10-30%), cao (30-50%) và rất cao (> 50%) [19].

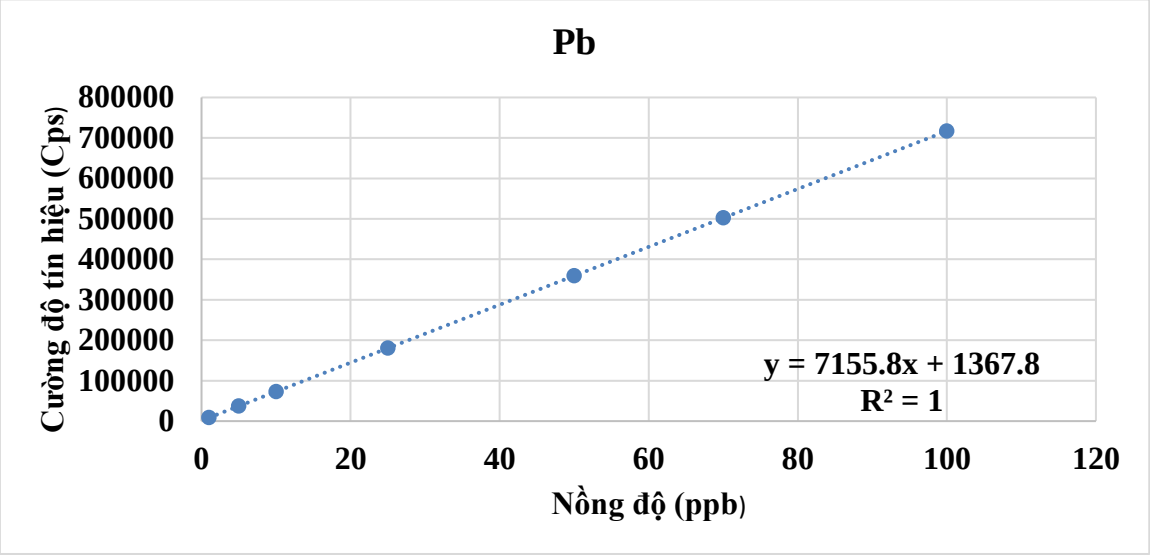
3. Kết quả và bàn luận

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 =1). Ngoài ra, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phép đo ICP-MS phân tích hàm lượng Pb đã được xác định lần lượt 0,0137 ppb và 0,0415 ppb. Độ thu hồi trung bình của phương pháp khi phân tích Pb trong mẫu trầm tích chuẩn MESS-4 đối với Pb là 103,22% 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 Pb 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 Pb bằng phương pháp ICP-MS*

Nguyên tố	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	Độ thu hồi Pb trong mẫu chuẩn MESS-4 (%)
Pb	0,0137	0,0415	103,22

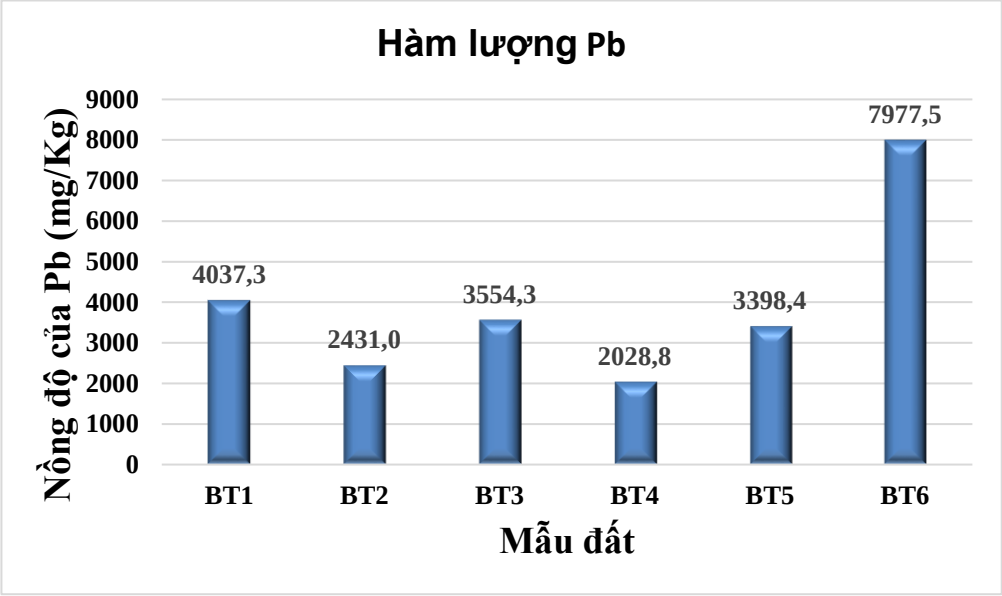


Hình 2. *Đường chuẩn xác định hàm lượng Pb bằng phương pháp ICP-MS*

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

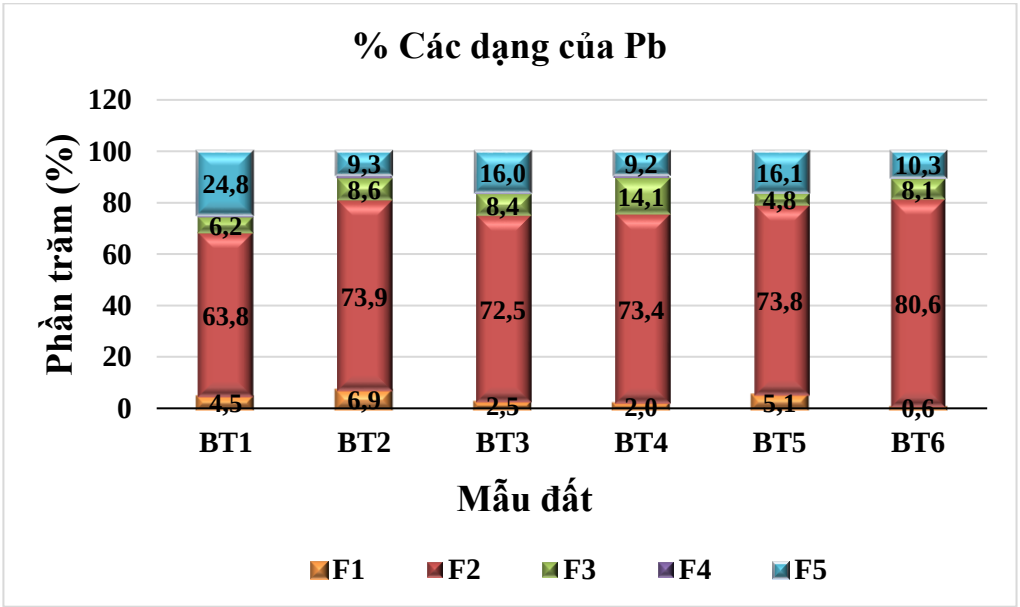
Kết quả phân tích ở Hình 3 cho thấy, hàm lượng trung bình của Pb tổng số trong các mẫu đất ở bãi thải BT1, BT2, BT3, BT4, BT5, BT6 lần lượt là 4307 mg/Kg; 2431 mg/Kg; 3554 mg/Kg; 2029 mg/Kg, 3398 mg/Kg, 7978 mg/Kg và giảm dần theo thứ tự BT6 > BT1 > BT3 > BT5 > BT2 > BT4. Điều này có thể được giải thích 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 Pb trong mẫu đất thuộc 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 so với vị trí của các mẫu đất còn lại nên có hàm lượng Pb thấp hơn tương đối. Như vậy, hàm lượng Pb tổng số trong các mẫu đất ở khu vực

bãi thải khác nhau tương đối nhiều. Khi đối chiếu với QCVN 03-MT: 2015/BTNMT cho thấy, hàm lượng Pb 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 Pb tổng số cao gấp từ 6,8-26,5 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 Pb theo tiêu chuẩn Việt Nam đối với đất công nghiệp.



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

3.3. Phân tích dạng của Pb trong các mẫu đất



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

Kết quả phân tích dạng liên kết của Pb trong các mẫu đất được thể hiện ở Hình 4. Các kết quả phân tích cho thấy, trong các mẫu đất, Pb đều tồn tại chủ yếu ở dạng cacbonat (F2) và ít nhất ở dạng liên kết với các chất hữu cơ (F4). Hàm lượng Pb tồn tại chủ yếu ở dạng F2 có thể được giải thích vì quặng Pb gắn liền với Pb/Zn mà tại mỏ quặng Pb/Zn làng Hích thì các loại quặng tồn tại

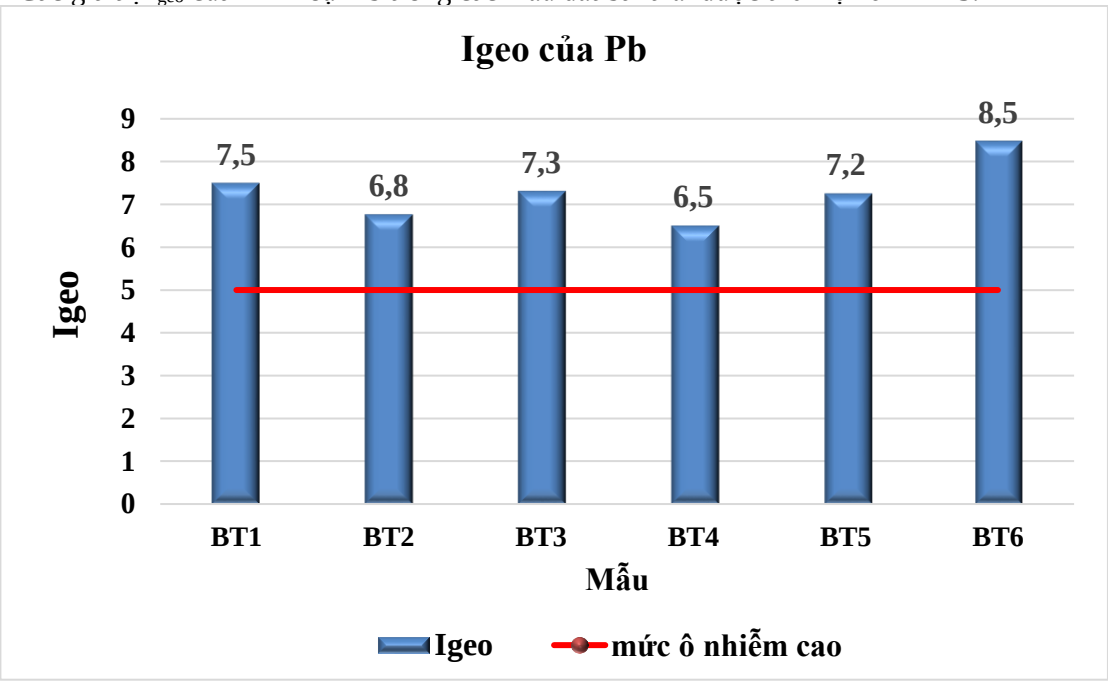
chủ yếu ở quặng cacbonat [20]. Dạng F4 có ít Pb nhất có thể giải thích là do hàm lượng các chất hữu cơ trong đất ở các mẫu đất khu vực mỏ Pb/Zn là rất thấp < 2% [21].

Ngoài ra, hàm lượng Pb còn tồn tại chủ yếu ở dạng cặn dư (F5), hàm lượng Pb ở dạng này trong hầu hết các mẫu đất thì đứng thứ 2 chỉ sau dạng F2. Điều này là phù hợp với thực tế vì sau khi tuyển quặng, hàm lượng kim loại Pb còn lại sẽ tồn tại trong đất thải ở dạng cặn dư khó phân huỷ. Trong các mẫu đất phân tích thì hàm lượng Pb ở dạng linh động (F1) là 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 đầy tràn ra ngoài.

3.4. Các chỉ số đánh giá ô nhiễm môi trường

3.4.1. Chỉ số tích luỹ địa chất (Igeo)

Các giá trị I_{geo} của kim loại Pb trong các mẫu đất bãi thải được thể hiện ở Hình 5.



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

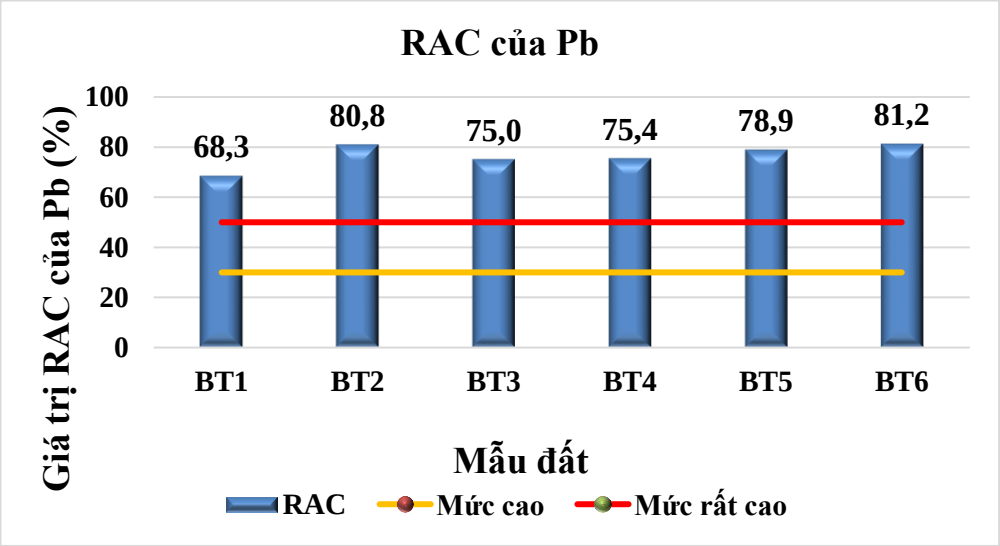
Theo sự phân loại của các giá trị I_{geo}, khi giá trị I_{geo} nằm ở mức > 5 tức là mức độ ô nhiễm của kim loại đó ở mức ô nhiễm cao. Theo như kết quả ở Hình 5 cho thấy, tất cả 6 mẫu đất ở khu vực bãi thải đều có giá trị I_{geo} nằm trong khoảng từ 6,8 – 8,5 và đều > 5. Chỉ số I_{geo} cao nhất đối với mẫu BT6 (8,5) và thấp nhất đối với mẫu BT4 (6,5). Như vậy, cả 6 mẫu đất đều có hàm lượng Pb nằm ở mức ô nhiễm cao theo chỉ số I_{geo}.

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 6 mẫu đất được thể hiện ở Hình 6. Từ Hình 6 cho thấy, các giá trị RAC nằm trong khoảng từ 68,3 – 81,2%. Cao nhất vẫn là mẫu BT6 và thấp nhất lúc này là mẫu BT1. Nếu như ở phần nồng độ tổng số và chỉ số I_{geo}, mẫu BT2 và BT4 thấp nhất và thấp hơn nhiều so

với mẫu BT1, thì giá trị RAC của 2 mẫu (BT2 và BT4) lại cao hơn so với BT1. Điều này được giải thích là do phần trăm dạng F1 và F2 trong 2 mẫu này lại cao hơn so với mẫu BT1 nên giá trị RAC cao hơn. Cũng từ Hình 6 cho thấy, tất cả các mẫu đất phân tích đều có giá trị RAC > 50%, mức độ rủi ro ô nhiễm kim loại Pb ở ngưỡng rất cao. Như vậy, mức độ rủi ro và lan truyền ô nhiễm của Pb trong các mẫu đất tới môi trường xung quanh là rất lớn.



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

4. Kết luận

Hàm lượng Pb tổng số trong các mẫu nghiên cứu đều vượt quá tiêu chuẩn cho phép từ 6,8-26,5 lần đối với đất công nghiệp theo quy chuẩn Việt Nam về chất lượng đất (QCVN 43:2012/BTNMT). Kết quả phân tích dạng áp dụng quy trình chiết liên tục Tessier cho thấy, Pb phân bố ở cả 5 dạng F1-F5, nhiều nhất ở dạng liên kết cacbonat (F2) 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 hàm lượng Pb vẫn rất cao. Dựa trên chỉ số I_{geo} và RAC cho thấy, hàm lượng kim loại Pb trong các mẫu đất ở mức độ ô nhiễm cao theo chỉ số I_{geo} và có mức độ rủi ro môi trường ở mức rất cao theo chỉ số RAC. Như vậy, các chất thải sau khi khai thác quặng ở khu vực này chứa hàm lượng kim loại Pb rất cao và có tiềm ẩn rủi ro ô nhiễm môi trường xung quanh nếu không được quản lý đúng cách.

Lời cám 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] H. S. Lim, J. S. Lee, H. T. Chon, and M. Sager, "Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea," *J. Geochemical Explor.*, vol. 96, no. 2-3, pp. 223-230, 2008, doi: 10.1016/j.gexplo.2007.04.008.

[2] Q. Hao and C. Jiang, "Heavy metal concentrations in soils and plants in Rongxi Manganese Mine of Chongqing, Southwest of China," *Acta Ecol. Sin.*, vol. 35, no. 1, pp. 46-51, 2015, doi: 10.1016/j.chnaes.2015.01.002.

[3] Q. Li, H. Ji, F. Qin, L. Tang, X. Guo, and J. Feng, "Sources and the distribution of heavy metals in the particle size of soil polluted by gold mining upstream of Miyun Reservoir, Beijing: implications for assessing the potential risks," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 186, no. 10, pp. 6605-6626, 2014, doi: 10.1007/s10661-014-3877-4.

[4] N. Basu *et al.*, "Integrated Assessment of Artisanal and Small-Scale Gold Mining in Ghana-Part 1: Human Health Review," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 12, no. 5, pp. 5143-5176, 2015, doi: 10.3390/ijerph120505143.

[5] 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," *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, vol. 4, pp. 27-36, 2015, doi: 10.1016/j.enmm.2015.02.002.

[6] X. Ma *et al.*, "Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 264-272, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.026.

[7] Y. G. Gu, Q. Lin, Z. L. Yu, X. N. Wang, C. L. Ke, and J. J. Ning, "Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavy metals in edible nekton in Beibu Gulf, China: A case study of Qinzhou Bay," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 101, no. 2, pp. 852-859, 2015, doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.11.019.

[8] G. Liu, J. Wang, E. Zhang, J. Hou, and X. Liu, "Heavy metal speciation and risk assessment in dry land and paddy soils near mining areas at Southern China," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 9, pp. 8709-8720, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-6114-6.

[9] M. Ahmad *et al.*, "Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions," *Chemosphere*, vol. 95, pp. 433–441, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.077.

[10] M. Lei, Y. Zhang, S. Khan, P. F. Qin, and B. H. Liao, "Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 168, no. 1-4. pp. 215–222, 2010, doi: 10.1007/s10661-009-1105-4.

[11] A. Jamal, M. A. Delavar, A. Naderi, N. Nourieh, B. Medi, and A. H. Mahvi, "Distribution and health risk assessment of heavy metals in soil surrounding a lead and zinc smelting plant in Zanjan, Iran," *Hum. Ecol. Risk Assess.*, vol. 25, no. 4, pp. 1018-1033, 2019, doi: 10.1080/10807039.2018.1460191.

[12] 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, 2015, doi: 10.1007/s10661-015-4835-5.

[13] 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.

[14] S. Cheng, G. Liu, C. Zhou, and R. Sun, "Chemical speciation and risk assessment of cadmium in soils around a typical coal mining area of China," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 160, no. May, pp. 67-74, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.05.022.

[15] D. Qiao, G. Wang, X. Li, S. Wang, and Y. Zhao, "Pollution, sources and environmental risk assessment of heavy metals in the surface AMD water, sediments and surface soils around unexploited Rona Cu deposit, Tibet, China," *Chemosphere*, vol. 248, p. 125988, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125988.

[16] 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.

[17] 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.

[18] 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.

[19] T. T. A. Duong and V. H. Cao, "Study on the distribution of heavy metals in the sediments of Cau river basin", *Journal of Analytical Sciences (in Vietnamese)*, vol. 20, no. 4, pp. 36-43, 2015.

[20] N. C. Pham *et al.*, "Orechemical and Mineral Characteristics of Lead Zinc Mines in Hich illage Area," *Vietnam J. Earth Sci (in Vietnamese)*, vol. 33, no. 1, pp. 85-93, 2011, doi: 10.15625/0866-7187/33/1/281.

[21] 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)*, 2018, pp. 1-16.