

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG GIẢI PHÓNG Fe, Cu, Pb, VÀ As TỪ PHẦN THẢI CÓ CHỨA QUẶNG ĐỒNG SUNPHUA

Lê Thị Hoa<sup>1</sup>, Vũ Văn Tùng<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Ngọc Mai<sup>1</sup>, Lê Văn Khỏe<sup>1</sup>, Vũ Thị Hà Mai<sup>2</sup>

## TÓM TẮT

*Quá trình giải phóng Fe, Cu, Pb và As từ quặng đồng sunphua được nghiên cứu trên mô hình thiết bị mô phỏng quá trình phong hoá tự nhiên. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng, tốc độ giải phóng Fe, Cu, Pb, As trong điều kiện xung nước nhanh hơn ở điều kiện ngập nước; đồng thời diễn biến của quá trình phong hóa ở các điều kiện này cũng có sự khác nhau. Sự di chuyển các kim loại nặng trong môi trường cũng chịu ảnh hưởng bởi các ion khác có mặt trong môi trường do quá trình hấp phụ, thủy phân, kết tủa, đồng kết tủa và cạnh tranh trong dung dịch. Bài báo góp phần làm sáng tỏ cơ chế gây ô nhiễm Fe, Cu, Pb, As trong nước mặt, đất bùn và trầm tích tích lũy tại các vùng lân cận và tại khu vực khai thác quặng.*

**Từ khóa:** Kim loại nặng, quặng sunphua.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chất thải rắn và nước thải là hai nguồn chính trong khai thác và chế biến khoáng sản kim loại màu. Phần lớn các chất thải rắn chứa hàm lượng cao các nguyên tố kim loại nặng như Fe, Pb, Zn, Ni, As, Cu và Cd và chứa khoáng vật sunphua nên có tiềm năng hình thành dòng thải axit mỏ. Nước thải cũng có hàm lượng các kim loại nặng và chất rắn lơ lửng cao hơn tiêu chuẩn cho phép nhiều lần. Nước thải từ khai thác nói chung đều được xả thải trực tiếp ra ngoài môi trường mà không qua xử lý. Nước thải từ tuyển khoáng được thải vào khu vực riêng và được xử lý sơ bộ thông qua các hồ lắng trước khi thải ra ngoài môi trường [15].

Ở nước ta hiện nay, công nghệ khai thác quặng phần lớn là bán thủ công, toàn bộ các phân quặng nghèo, đuôi quặng và khoáng sản đi cùng thường không được quan tâm. Đây là một nguyên nhân quan trọng ảnh hưởng nặng nề đến môi trường, gây ô nhiễm nguồn nước, không khí, đất đai và đa dạng sinh học [1; 2].

Khi xác định nồng độ một số kim loại nặng trong môi trường phát sinh từ các nguồn thải khác nhau cho thấy nồng độ của chúng trong môi trường đất, nước và cả không khí có chiều hướng tăng theo thời gian [4]. Khi đi vào môi trường, sự chuyển hóa tự nhiên đã làm thay đổi tính chất cũng như độc tính của các kim loại nặng [4; 5]. Do

<sup>1</sup> Giảng viên khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

<sup>2</sup> Chuyên viên Phòng Quản lý Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Hồng Đức

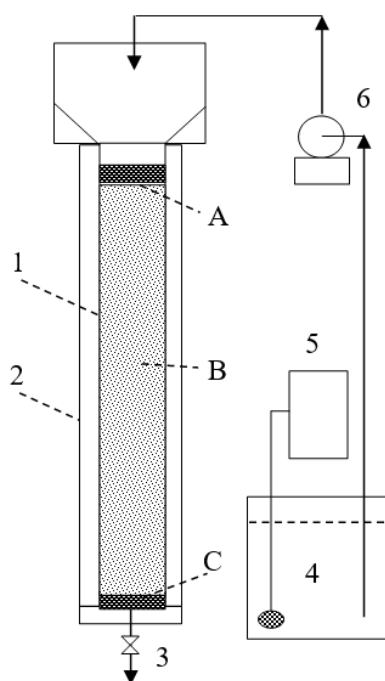
độc tính cao của một số kim loại nặng, thậm chí một lượng nhỏ dạng vết trong môi trường đã có thể gây độc đối với con người, động vật hoang dã và đôi khi làm thay đổi cả một hệ sinh thái [6].

Việc nghiên cứu khả năng giải phóng và cơ chế chuyển hoá của một số kim loại nặng từ các bãi thải quặng do đó đã trở nên bức xúc và có ý nghĩa quan trọng đối với môi trường ở Việt Nam, đóng góp vào việc hiểu biết và bảo vệ môi trường tại các nơi khai thác và chế biến kim loại nói chung.

## 2. THỰC NGHIỆM

Để thực hiện các nghiên cứu về quá trình giải phóng Fe, Cu, Pb, As từ phần thải bỏ trong khai thác quặng đồng sunphua thiết bị nghiên cứu được thiết kế và lắp đặt như trên hình 1. Cột nhồi (1) có đường kính 45 mm, dài 700 mm chứa lớp cát thạch anh (B) kích thước hạt 0,1 đến 1,0 mm đã được rửa sạch trộn với quặng chalcopyrit đã được nghiền đến kích thước nhỏ hơn 1 mm với tỷ lệ quặng trên cát là 1%. Phía trên (A) và dưới cột (C) được nhồi một lớp sỏi nhỏ kích thước 3 – 5 mm, dày 30 mm. Nước có thành phần mô phỏng nước mưa (như trên bảng 1) được chứa trong bể (4) luôn được đảm bảo có nồng độ oxi hòa tan không nhỏ hơn 8 mg/l bằng thiết bị sục khí (5). Bơm (6) dùng để cấp nước cho cột theo yêu cầu của thí nghiệm thấm nước hay ngập nước.

### 2.1. Nghiên cứu trong điều kiện ngập nước



#### Ghi chú

1. Cột chứa cát trộn quặng đồng sunphua (Chalcopyrite)
2. Vỏ bảo ôn
3. Van lấy mẫu
4. Bể chứa dung dịch nước mô phỏng nước mưa
5. Máy thổi không khí
6. Bơm nước
- A. Lớp sỏi chặn trên
- B. Lớp quặng sunphua đồng trộn với cát thạch anh
- C. Lớp sỏi chặn dưới

Hình 1. Thiết bị cho quá trình phong hoá giải phóng kim loại trong điều kiện ngập nước

Để nghiên cứu quá trình giải phóng kim loại nặng từ bãi thải, đuôi quặng nghèo trong điều kiện ngập nước (mô phỏng quá trình tự nhiên khi đất đá thải hay đuôi quặng nghèo đồng sunphua chứa trong các ao, hồ ngập nước), thiết bị nghiên cứu được thiết kế như trên hình 1.

Pha nước được chuẩn bị có thành phần tương tự nước mưa như trên bảng 1, được bão hoà oxi bằng máy sục khí nhằm đảm bảo nồng độ oxi hoà tan luôn luôn nằm trong khoảng 8 mg/l và được cấp vào cột chứa quặng sao cho mực nước trong cột luôn cao hơn bề mặt lớp cát trộn quặng và có thể tích dư khoảng 200 ml. Mẫu nước được lấy ra ở van 3 hai ngày một lần với cùng thể tích là 200 ml (tương đương thể tích nước dư trên cột) và vào cùng một thời điểm như nhau.

**Bảng 1. Thành phần nước mưa**

Thành phần	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cacbonat	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Nồng độ (mg/l)	5,6	2,7	4,1	4,4	9,2	18,3	4,44	3,29	0,75

## 2.2. Nghiên cứu trong điều kiện xung nước (thấm nước)

Thiết bị nghiên cứu trong điều kiện xung nước tương tự như phần ngập nước. Nhưng chỉ khác trong quá trình vận hành là pha nước sẽ cho chảy theo từng xung 200 ml (2 ngày một lần) thấm qua lớp quặng từ trên xuống dưới. Mẫu được lấy theo thời gian như nhau với cùng một lượng là 200 ml sau khi chảy thấm qua lớp quặng.

Nồng độ kim loại trong các mẫu được phân tích trên máy khối phổ plasma cảm ứng (ICP – MS), pH xác định bằng máy đo pH [8].

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong quá trình phong hóa các khoáng vật chứa sunphua kim loại, như asenopyrit, các kim loại được giải phóng ra sẽ được oxi hóa dần dần tới mức oxi hóa cao và bền nhất trong điều kiện dư oxi và sunphua sẽ chuyển thành sunphat [9]; đồng thời các yếu tố có mặt trong môi trường xung quanh cũng ảnh hưởng rất mạnh đến sự tồn tại của các phân tử vừa được giải phóng này [10].

Chacopyrit là quặng của đồng đã và đang được khai thác, chế biến nhiều nhất trên thế giới nói chung và ở Việt Nam nói riêng. Quặng này chứa chủ yếu Fe, Cu và một hàm lượng kim loại Pb và As có độc tính cao [11, 12].

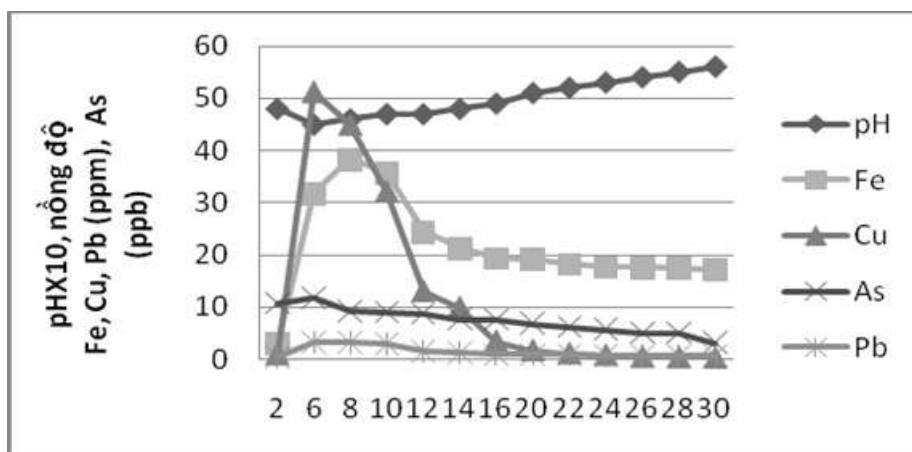
**Bảng 2. Hàm lượng của Fe, Cu, Pb, As trong mẫu quặng chacopyrit nghiên cứu**

Nguyên tố	Fe	Cu	Pb	As
Hàm lượng (mg/g)	136,65	28,70	3,16	0,64

### 3.1. Biến thiên pH và nồng độ kim loại trong điều kiện ngập nước

Mẫu quặng và hệ thống thí nghiệm được chuẩn bị như mục 2.1 và được tiến hành liên tục trong vòng 30 ngày. Kết quả đo pH và phân tích nồng độ của các kim loại chủ yếu trong các mẫu nước lấy theo thời gian thí nghiệm được thể hiện trên hình 2.

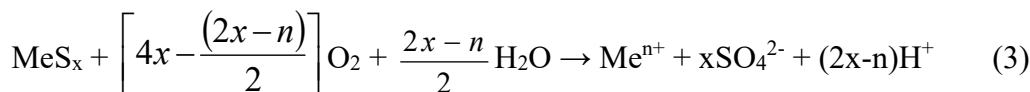
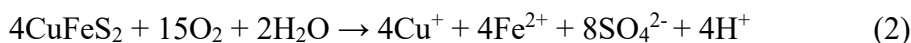
Từ các kết quả nhận được có thể thấy rằng giá trị pH trong khoảng một tuần đầu có xu hướng giảm dần xuống đến giá trị cực tiểu 4,3 đến 4,4 sau đó từ ngày thứ tám trở đi lại bắt đầu tăng nhẹ và tiếp tục đến ngày thứ 28 đạt giá trị 5,6. Sự biến thiên của giá trị pH như trên là do những ngày đầu lượng oxi tham gia quá trình phong hóa gồm oxi không khí nằm lại trong khối vật chất và oxi hòa tan trong nước đã thúc đẩy quá trình hòa tan của các kim loại ra pha nước; nhưng sau đó đã hết và chỉ còn lại oxi hòa tan tham gia vào phản ứng. Vì vậy đã xuất hiện cực tiểu trên đồ thị ở khoảng ngày thứ 6 đến ngày thứ 8 pH vẫn tăng nhẹ đều đặn từ ngày thứ 9 đến ngày thứ 26 chứng tỏ quá trình phong hóa vẫn tiếp diễn, song quá trình hòa loãng do lượng nước tiếp tục cấp vào đã không cho pH giảm tiếp tục mà lại tăng nhẹ. Từ ngày 26 trở đi pH đạt giá trị khoảng 5,6 và hầu như không thay đổi nữa. Có thể đây là giá trị cân bằng của các quá trình oxi hóa khử, thủy phân, hòa tan, hấp phụ của các ion kim loại có trong pha nước dẫn đến sự thay đổi nồng độ  $H^+$  trong pha nước.



Hình 2. Biến thiên pH và nồng độ của Fe, Cu, As, Pb trong điều kiện ngập nước

Cùng với sự biến thiên của pH, nồng độ của Fe, Cu, Pb, As vào pha nước có sự biến thiên gần giống nhau phù hợp với sự biến thiên của pH. Nồng độ của các kim loại đều tăng nhanh và đạt giá trị cực đại xung quanh vùng pH có giá trị cực tiểu, nhưng sau đó giảm với tốc độ khác nhau đối với từng kim loại. Sự tăng nồng độ của các kim loại xảy ra trong những ngày đầu liên quan đến các quá trình phong hóa oxi hóa quặng sunphua thông qua các phản ứng:

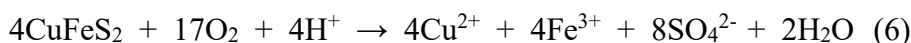




Các phản ứng trên xảy ra trên bề mặt các hạt quặng trong vùng khuếch tán của oxi và nước tới bề mặt quặng và các sản phẩm tan tạo thành sau phản ứng chuyển vào pha nước. Nếu pha nước giàu oxi, các phản ứng oxi hóa tiếp theo xảy ra.



Kết hợp phương trình (2) đến (5) có thể viết phương trình tổng quát dưới dạng như phương trình (6) dưới đây



Các phương trình (2), (3), (4), (5) và (6) tùy điều kiện môi trường và từng thời điểm có thể ưu tiên cho một, hai quá trình hay đồng thời xảy ra cùng một lúc và chúng quyết định tốc độ phong hóa của quặng.

Nếu môi trường chỉ là axit yếu (pH 4 – 6) thì xảy ra quá trình thủy phân tiếp theo, đặc biệt đối với  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$ .

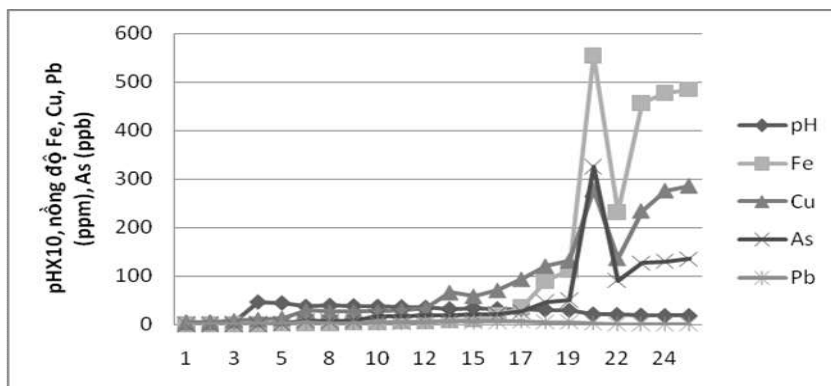


Theo thành phần của mẫu quặng thì sắt có hàm lượng cao nhất; nhưng ở vùng pH thấp nhất (4,4) lượng sắt giải phóng ra chỉ là 39,45 mg/L thấp hơn đồng (52,67 mg/l). Nguyên nhân là sắt giải phóng khỏi bề mặt quặng đã bị oxi hóa và thủy phân phần lớn tạo sắt(III) hydroxit và được giữ lại trên cột trong khoảng không gian giữa các hạt cát và quặng. Sau ngày thứ 8 đến khoảng ngày thứ 16, nồng độ hầu hết các kim loại đều giảm nhanh. Hiện tượng này chỉ có thể giải thích bằng sự hấp phụ các ion kim loại của sắt(III) hydroxit và sự hạn chế quá trình khuếch tán của oxi và nước đến bề mặt hạt quặng do lớp sắt(III) hydroxit che phủ. Những ngày sau do pH ít biến đổi nên các quá trình gần như đạt tới trạng thái cân bằng động và nồng độ của các kim loại trong mẫu nước cũng hầu như không thay đổi; sắt gần bằng 17 ppm, đồng 0,3 ppm, chì 0,5 ppm, As 0,01 ppb.

### 3.2. Biến thiên pH và nồng độ kim loại trong điều kiện xung nước

Thí nghiệm trong điều kiện xung (thấm) nước được tiến hành như trình bày ở phần 2.2. và kéo dài 25 ngày, mỗi ngày mẫu nước được lấy một lần để đo giá trị pH và phân tích nồng độ các kim loại trong đó. Kết quả thí nghiệm được trình bày trên hình 3. Từ kết quả thí nghiệm cho thấy pH giảm dần theo thời gian và tương đối đều từ giá trị ban

đầu là 5,4 cho đến giá trị cuối là 1,9. Điều này là đúng với thực tế khi mỗi lần xung nước giống nhau; luôn có sự tiếp xúc giữa quặng và oxi không khí trong nước nên phản ứng phong hóa gần như liên tục xảy ra, không bị hạn chế như trong trường hợp ngập nước.



**Hình 3. Biến thiên pH và nồng độ Fe, Cu, As, Pb trong điều kiện xung nước**

Sự biến thiên nồng độ của các kim loại trong thí nghiệm này ảnh hưởng bởi sự thủy phân mạnh (sắt), kết tủa sunphat (chì); Cu, As không ảnh hưởng bởi sự thủy phân nhưng lại bị hấp phụ. Thực tế, sắt với nồng độ dưới  $10^{-3}M$  sẽ thủy phân khi pH môi trường phải lớn hơn 3,5 [13]. Vì thế, cho đến ngày thứ 14 khi pH còn ở giá trị xấp xỉ 4, hầu hết sắt(III) giải phóng ra đã thủy phân cho nên nồng độ của sắt rất thấp. Cùng với đó, những ion hấp phụ mạnh trên sắt(III) hydroxit như asenat cũng chỉ có nồng độ 19 ppb. Ở pH này các phân tử thủy phân của sắt chủ yếu mang điện tích dương [13, 14], cho nên các cation kim loại bị hấp phụ rất kém. Vì thế mà nồng độ của các ion kim loại này vẫn tăng đều trong khoảng thời gian 15 ngày đầu. Từ ngày thứ 16 trở đi pH bắt đầu giảm xuống dưới 3,5 đến 1,9, sắt(III) hydroxit bắt đầu tan ra nên nồng độ tăng rất nhanh (từ khoảng 11 ppm lên đến 485 ppm). pH giảm mạnh cùng với lượng oxi trong nước đã thúc đẩy quá trình phong hóa mạnh, đồng thời khi sắt(III) hydroxit tan ra thì quá trình giải hấp cũng tăng làm nồng độ Fe, Cu, Pb, As tăng mạnh. Riêng đối với chì, nồng độ tăng dần và đạt cực đại trong khoảng pH xung quanh giá trị 3,4; sau đó giảm tới khi pH đạt khoảng 2,1 thì hầu như không thay đổi nữa vì ở những giá trị pH này chì giải phóng ra không bị thủy phân (vì pH luôn luôn nhỏ hơn 5) và nồng độ chì trong nước giảm là do kết tủa chì sunphat đến khi đạt điều kiện cân bằng.

Từ các kết quả nghiên cứu quá trình phong hóa oxi hóa trong điều kiện quặng thải chacopyrit để ngập nước và lộ thiên (điều kiện thấm/xung nước) cho thấy trong điều kiện ngập nước, lượng Fe, Cu, Pb, As giải phóng ra môi trường nước chỉ xảy ra trong khoảng hai tuần đầu với nồng độ không cao (dưới 51 ppm); sau đó đạt cân bằng ở khoảng nồng độ thấp dưới 1 ppm (trừ sắt 17 ppm). Như vậy ở điều kiện ngập nước, quặng sunphua nghèo có thể được bảo quản lâu dài mà ít ảnh hưởng đến môi trường. Trong khi đó nếu

quặng thải sunphua để lộ thiên, có khả năng sẽ bị phong hóa oxi hóa mãnh liệt. Trong khoảng thời gian đủ dài khoáng sunphua kim loại có thể bị chuyển hóa hoàn toàn thành các sản phẩm dễ dàng vận chuyển ra khỏi bãi thải gây ô nhiễm môi trường đất và nước xung quanh.

#### 4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên hệ thống thiết bị mô phỏng quá trình phong hóa tự nhiên bãi thải chancopyrit đã cho thấy rằng bảo quản trong điều kiện ngập nước sẽ hạn chế được rất nhiều khả năng kim loại Fe, Cu, Pb, As có trong quặng, đặc biệt là các kim loại có tính độc hại cao như Pb, As ra môi trường. Ngược lại nếu để lộ thiên, khả năng phong hóa xảy ra rất mạnh do sự tương tác mạnh của quặng với oxi không khí, các kim loại có thể được chuyển hóa hoàn toàn thành các dạng có mức oxi hóa cao và đi vào môi trường ở dạng tan, sau đó thực hiện các quá trình thủy phân, kết tủa tích lũy lại trong bùn, đất, trầm tích; vào môi trường nước ở dạng các chất tan. Quá trình này có khả năng gây ô nhiễm môi trường rất lớn, ảnh hưởng trực tiếp đến hệ sinh thái và sức khỏe cộng đồng dân cư quanh khu vực khai thác.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Tuấn Nghĩa (24/03/2011), *Kiểm soát môi trường mỏ*, Vietnam Economic News (VEN).
- [2] Sở tài nguyên và môi trường Quảng Bình (21/03/2011), *Môi trường mỏ trong khai thác khoáng sản ở Việt nam*, [tnmtquangbinh.gov.vn/index.php/news/](http://tnmtquangbinh.gov.vn/index.php/news/).
- [3] Rashed M. N (17/07/2010), *Environmental bioindicator for monitoring heavy metals in ecosystem*, SciTopic, <http://www.Scitopics.com>.
- [4] Magdi Selim H., Donald L. Sparks (2011), *Heavy metals release in soil*, CRC Oress, (264).
- [5] Iskandar I. K., Magdi Selim H (1999), *Fate and transport of heavy metals in the vadose zone*, CRC Press, (344).
- [6] Lars Jarup, *Hazards of heavy metals contamination*, British Medical Buletin, Vol. 68, No. 1, (167 - 182).
- [7] Con H. Tran, Hanh T. Nguyen, M. Berg (2003), *Arsenic Exposure and Health Effects V*, Chapter 7, Elsevier Publisher.
- [8] APHA (1995), *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 19<sup>th</sup> Edition, Washington, DC 20005.
- [9] Nguyễn Thị Kim Dung, Bùi Duy Can, Trần Hồng Côn (2010), *Nghiên cứu quá trình giải phóng asen vào môi trường nước từ các vùng đất đá có chứa asenua trên thiết bị mô phỏng quá trình oxi hóa thủy nhiệt tự nhiên*, J. of Analytical Science, T-15, No.3, (194 - 200).

- [10] Tran Hong Con, Bui Duy Cam, Nguyen Thi Kim Dung (2011), *Factors influencing the release of arsenic, manganese and iron from sulfide and arsenide minerals to water environment*, Environmental Asia, Vol. 4, No. 2, (43 - 48).
- [11] Klein, Cornelis and Cornelius S. Hurlbut, Jr. (1985), *Manual of Mineralogy*, Wiley, 20th ed., (277- 278) ISBN 0-471-80580-7 .
- [12] Palache, C., H. Berman, and C. Frondel (1944), *Dana's system of mineralogy*, (7th edition), Vol. I, (219 - 224).
- [13] Juan A. Jaén, E. Acevedo, M. González (1994), *Characterization of the end products of the hydrolysis of iron in aqueous solution*, Hyperfine Interaction, Vol. 88, No. 1, (59 - 64).
- [14] Henry R. Diz, John T. Novak, J. Donald Rimstidt (2006), *Iron precipitation kinetics in synthetic acid mine drainage*, *Mine water and the environment*. © International Mine Water Association, www.IMWA.Info.
- [15] Poulsen I.F.; Hansen H.C.B( June 2000), *Soil Sorption of Nickel in presence of Citrate or Arginine*, *Water, Air, and Soil Pollution*, Volume 120, Numbers 3 - 4, pp. 249 - 259(11).

## STUDY THE POSSILITY OF LIBERATING Fe, Cu, Pb AND As FROM THE WASTE CONTAINING ORE COPPER SULFUR (CHALCOPYRITE)

Le Thi Hoa, Vu Van Tung, Nguyen Thi Ngoc Mai, Le Van Khoe, Vu Thi Ha Mai

### ABSTRACT

*The process releasing Fe, Cu, Pb, As from copper sulfide ore (chalcopyrite) was studied on the model imitated natural weathering process in flooding and pulse conditions. The experimental results show that, the releasing rate of Fe, Cu, Pb, As and other weathering products in pulse condition was higher than those in flooding condition and the weathering evolvement in those conditions was different. The presence of other ions in the environment influenced on heavy metals behavior with different levels according to mechanisms mainly of precipitation, co-precipitation, adsorption and ion competition. This paper may contribute to clarify the mechanism of Fe, Cu, Pb, As pollution in water, top soil and sediment accumulating in the mining and vicinity areas.*

**Keywords:** Heavy metal, ore sulfur.