

NGHIÊN CỨU TỐC ĐỘ GIẢI PHÓNG KIM LOẠI VÀ SỰ CHUYỂN HÓA ARSEN TỪ QUẶNG THẢI ARSENOPYRIT

Lê Thu Thủy¹, Trần Hồng Côn², Nguyễn Thị Cẩm Hà², Nguyễn Thị Thục Anh¹

¹Trường ĐH Tài nguyên và Môi trường Hà Nội; ²Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Tác giả liên hệ: lethuthuy7983@gmail.com

Tóm tắt: Arsenopyrit là khoáng vật rất phổ biến đi kèm với các khoáng sản kim loại, nguồn gốc nhiệt dịch, thường cộng sinh với các khoáng vật sulphur khác. Trong các bãi thải, arsenopyrit chịu tác động của tác nhân phong hóa và giải phóng arsen (As) ra môi trường. Trong các khu vực có khai thác Cu, Pb, Zn..., vấn đề ô nhiễm As tới môi trường đang là mối quan ngại, cần được quan tâm xử lý triệt để. Công trình này nghiên cứu khả năng giải phóng As và các kim loại nặng trong quá trình phong hóa từ các bãi thải quặng arsenopyrit trên mô hình quy mô phòng thí nghiệm trong điều kiện xung nước và ngập nước tương tự như bãi thải ngoài tự nhiên, hàm lượng quặng trong mẫu nghiên cứu là 5%, thời gian nghiên cứu là 60 ngày, từ đó nhận diện dạng tồn tại của As ở các hóa trị khác nhau. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, ở điều kiện xung nước, giá trị pH giảm dần trong suốt quá trình thực nghiệm và thế oxy hóa khử dao động trong khoảng từ 5 đến 50 mV, kim loại và As được giải phóng vào môi trường tăng theo thời gian và theo quá trình giảm pH. Khi pH giảm xuống đến giá trị như pH của dòng thải acid mỏ (pH=2-4,5) thì tốc độ phong hóa diễn ra nhanh hơn rõ rệt. Trong điều kiện ngập nước, khi oxi hòa tan còn cao, các kim loại được giải phóng nhanh hơn; nhưng sau đó giảm dần, pH trong điều kiện này chỉ dao động trong khoảng pH từ 5,5 đến 6,0 do đó khi quặng bị oxi hóa, sắt hình thành dưới dạng Fe sau đó oxi hóa chậm thành Fe(III). Ở pH nói trên, Fe(III) thủy phân ngay trong cột tạo Fe(III) hydroxyt do đó As được giải phóng ra bị hấp phụ trên Fe(III) đồng thời theo thời gian lượng Fe(OH)₃ tạo thành sẽ bao phủ các hạt quặng làm giảm sự tiếp xúc giữa quặng thải và môi trường nước, nên nồng độ As tiếp tục giảm. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy trong cả hai trường hợp xung nước và ngập nước As(III) chiếm ưu thế hơn As(V) trong dung dịch chảy ra từ cột quặng. As(III) có khả năng gây độc hại trong môi trường cao, do vậy cần chú ý xử lý đưa về trạng thái tồn tại là As(V).

1. Mở đầu

Arsenopyrit là hợp chất sắt arsen sulfur (FeAsS) đây là một trong những khoáng vật phổ biến trong các khoáng vật sulfur hiện nay. Thành phần hóa học của arsenopyrit theo kết quả phân tích vi dò thường có tỷ lệ như sau: Fe = 34,05%; As = 43,87%; S = 21,76% (Burnol et al, 2008). Trong quá trình khai thác và chế biến khoáng sản đã làm gia tăng tỉ lệ kim loại nặng thoát ra khỏi khoáng vật và đi vào môi trường. Với hàm lượng trên 40% arsen, arsenopyrit được gọi là quặng arsen, thành phần As là chủ yếu. Sau khai thác, quặng thải arsenopyrit sẽ được tiếp xúc với khí quyển và bị oxi hóa một cách chậm chạp, chuyển arsen thành các oxyt dễ tan hơn trong nước, sự chuyển hóa tự nhiên đã làm chứa lưu huỳnh. Các khoáng vật sulfua này bị ôxy hoá tạo ra dòng thải acid mỏ và dung thay đổi tính chất cũng như độc tính của các kim loại. Do tính chất hóa học của arsen (As) tương đối giống với lưu huỳnh (S) nên arsen xuất hiện với nồng độ lớn trong các quặng dịch giàu kim loại. Sự chuyển hóa của arsen và các kim loại nặng từ dòng thải acid mỏ trong bãi thải cũng ít được chú ý. Các hoạt động khai thác khoáng sản đã tạo ra nhiều tác động xấu đến môi trường xung quanh gây nguy hiểm đến hệ sinh thái nói chung và đối với con người nói riêng (Can và nnk, 2000) đây là vấn đề lớn ở nhiều quốc gia trên thế giới cũng như ở Việt Nam. Hàm lượng arsen cao được tìm thấy trong khu vực khai thác mỏ điều này có thể do arsenopyrit (FeAsS) bị phong hóa và rửa trôi vào nước, cụ thể như tại mỏ thiếc cũ ở khu vực Ron Phibun của Thái Lan có hàm lượng arsen 5000 µg/l. Tại khu vực khai thác mỏ ở huyện Fairbanks thuộc Alaska có hàm lượng arsen là 104 µg/l. Hàm lượng arsen trong nước ngầm Huyện Coeur d'Alene Idaho lên đến 1400 µg/l (Babara Sherwood Lollar, 2004).

Trong nghiên cứu của Camm và cộng sự (Camm et al, 2004) thì cho thấy: Arsen ở dạng hợp chất methyl hóa thì có sự chuyển hóa ít hơn arsen vô cơ (As^{3+} và As^{5+}). Quá trình chuyển hóa arsen vô cơ trong đất có thể trải qua một loạt các biến đổi, bao gồm cả quá trình oxy hóa giảm phản ứng chức, trao đổi và chuyển dạng sinh học. Khi đất bị ngập nước, thế oxy hóa khử thấp arsenit chiếm ưu thế còn ở pH = 5,8 thì As^{5+} chuyển hóa nhiều hơn như As^{3+} nhưng khi pH tăng lên, thì cả hai dạng đều có sự chuyển hóa.

Bên cạnh đó trong nghiên cứu của Armienta và cộng sự (Armienta và nnk, 2008) sau khi nghiên cứu về hành vi địa hóa của arsen trong môi trường tại mỏ Zimapán và mỏ Taxo (Mexico) cũng đã cho thấy sự giải phóng hay chuyển hóa của arsen tại các bãi thải quặng phụ thuộc rất nhiều vào giá trị pH, thế oxy hóa khử và kim loại nặng trong môi trường (Bobos và nnk, 2006).

Còn Việt Nam hiện nay chưa có nhiều nghiên cứu sâu về chuyển hóa arsen do vậy nghiên cứu giải phóng kim loại nặng và sự chuyển hóa As(III), As(V) trong bãi thải quặng arsenopyrit có ý nghĩa quan trọng, góp phần cải thiện tốt hơn và bảo vệ môi trường trong khai thác khoáng sản.

2. Thục nghiệm

2.1. Thiết kế và lắp đặt mô hình thí nghiệm, chuẩn bị hóa chất

Để nghiên cứu quá trình giải phóng arsen (As), kim loại nặng từ quặng thải arsenopyrit và sự chuyển hóa giữa As(III) và As(V), trước hết phải thiết kế mô hình mô phỏng cột vật chất trong bãi thải quặng ở các mỏ trong hai điều kiện ngập nước và thấm nước, trong đó: xung (thấm) nước (mô phỏng bãi thải quặng lộ thiên với sự thấm nước mưa) và ngập nước (mô phỏng quặng thải được chứa trong các vùng trũng ngập nước) (Ceniceros et al, 2008). Cấu tạo của mô hình thí nghiệm được mô tả như trên hình 1, thành phần nguyên tố chủ yếu trong hỗn hợp mẫu quặng arsenopyrit:cát tỷ lệ 1:20 thể hiện trong Bảng 1.

Hỗn hợp quặng arsenopyrit và cát thạch anh có tỷ lệ 1:20 (tỷ lệ này tương tự tỷ lệ của bãi thải quặng) được nhồi trong cột thí nghiệm có kích thước 45x1000 mm, kích thước hạt 0,5-2,0 mm và để một khoảng trống khoảng 250 ml phía trên cột (Hình 1). Cụ thể thứ tự các lớp trong cột nhồi như sau:

Lớp đầu tiên (D) dày 20 mm là hỗn hợp vật chất vụn đất, sỏi lấy từ nơi khai thác nhằm tạo điều kiện giống như thực tế (chất hữu cơ từ 1,5-2%) (Hu và nnk, 2012).

Lớp thứ 2 (B) là hỗn hợp quặng - cát dày 650 mm, có khối lượng 878 g.

Lớp thứ 3 (C) là lớp sỏi đỡ có đường kính 3-5 mm.

Pha nước sử dụng có thành phần tổng quát tương tự nước mưa tự nhiên như trên Bảng 2.

Hóa chất: Dung dịch chuẩn gốc As(III) vô cơ 0,1M (7500 ppm): Cân chính xác 0,9902 g oxyt As_2O_3 , 2,5 g NaOH tinh khiết phân tích, chuyển vào bình định mức 100 ml, thêm nước deoxy đến khoảng 70 ml, lắc đều. Thêm tiếp 10 ml dung dịch HCl 2M trong nước deoxy, định mức tới vạch bằng nước deoxy và lắc đều. Tất cả các thao tác được thực hiện trong khí quyển nitơ.

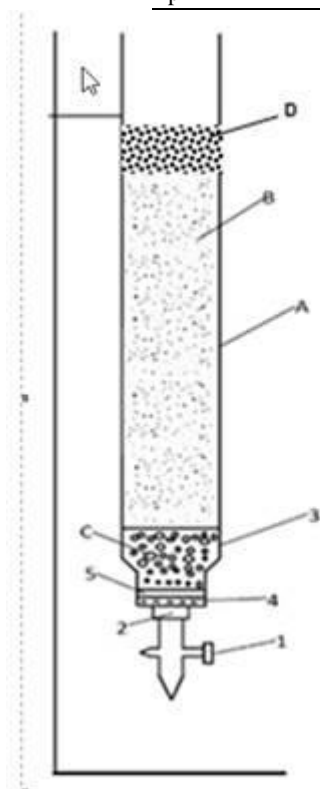
Các dung dịch chuẩn của As(V) vô cơ và các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} đều pha chế từ dung dịch chuẩn Merck.

Bảng 1. Thành phần một số nguyên tố trong hỗn hợp quặng arsenopyrit:cát tỷ lệ 1:20

Nguyên tố	As	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
Hàm lượng	8,12	0,51	60,321	987,16	2,81	646,64	26,43	1,46

Bảng 2. Thành phần của nước pha vào quặng (nước mưa tự nhiên) [8]

Thành phần	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
Nồng độ (mg/l)	2,4	8,5	3,9	5,35	1,5	1,9	4,44	24,4
pH	6,5							



Chú thích:

- 1 – Van đáy cột
- 2 – Nút cao su
- 3 – Chụp nhựa
- 4 – Tấm đỡ PE đục lỗ
- 5 – Lốp lưới mỏng
- A – Cột chứa mẫu nghiên cứu
- B – Lớp mẫu quặng Pirit trộn với cát
- C – Lớp sỏi đỡ
- D – Lớp sỏi, đất lấy từ bãi thải

Hình 1. Sơ đồ thiết bị nghiên cứu

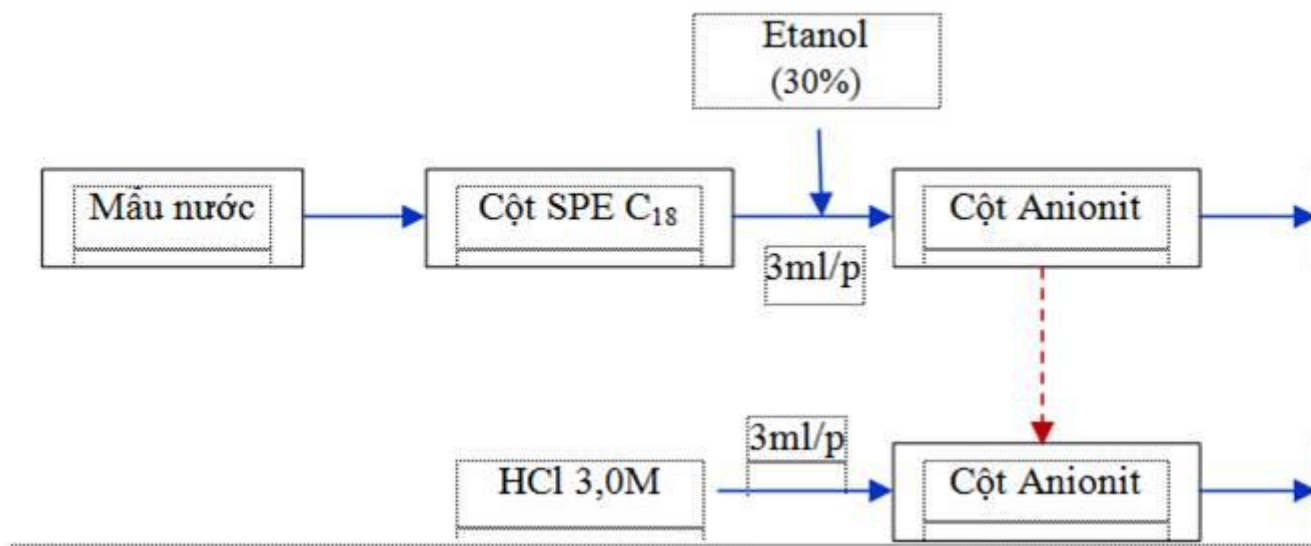
2.2. Tiến hành thực nghiệm

Điều kiện thấm nước (xung nước): Nước có thành phần như trên Bảng 2 được dội lên cột (Hình 1), mở van đáy cho chảy hết và để thoát hai đầu trong 2 ngày. Sau đó lấy chính xác 120 ml nước mô phỏng nước mưa tự nhiên dội toàn bộ lên cột. Mở van đáy và duy trì tốc độ di chuyển trong cột là 8,5 cm/h (tốc độ thông thường của dòng nước ngầm qua lớp quặng thải) (Dũng, 2016). Hứng toàn bộ dung dịch qua cột; lấy chính xác 20 ml dung dịch vừa thu để phân tích Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As tổng, As(III) và As(V) đây là những ion chính thường đi kèm quá trình phong hóa arsenopyrit. Lượng mẫu còn lại được cất giữ cho các lần thí nghiệm lấy mẫu tiếp theo. Mở van, làm thoát hai đầu. Sau 5 ngày, lấy phần dung dịch đã được cất giữ trước thêm đủ 120 ml, tiến hành dội qua cột và lấy mẫu, lặp lại quy trình tương tự như trên (5 ngày 1 lần thu mẫu).

Điều kiện ngập nước: Thiết bị nghiên cứu được lắp đặt như trong hình 1, thí nghiệm bỏ qua tác động của dòng chảy ngang do ít ảnh hưởng đến quá trình phong hóa. Quặng thải arsenopyrit và pha nước sử dụng có thành phần như trong điều kiện thấm nước.

Đầu tiên pha nước được bão hòa oxy bằng máy sục khí nhằm đảm bảo nồng độ oxy hòa tan khoảng 8 mg/l. Sau khi nạp quặng, cột luôn được giữ trong điều kiện ngập nước. Mực nước ngập cao hơn lớp quặng - cát là 25 cm. Để yên sau 5 ngày thu mẫu một lần với cùng một thời điểm như nhau, hút chính xác 20 ml dung dịch vừa thu để phân tích các chỉ tiêu tương tự như điều kiện thấm nước. Lượng nước hao hụt do lấy mẫu được bổ sung khi lấy mẫu.

Cả trong điều kiện thấm nước và ngập nước, thí nghiệm được tiến hành trong vòng 60 ngày (Burnol et al, 2008) và mẫu được lấy theo thời gian như nhau với cùng một lượng để phân tích các kim loại nặng. Các mô hình thí nghiệm được lặp lại 3 lần.



Hình 2. Sơ đồ tách As(III) và As(V) [10]

Để khảo sát tiếp khả năng giải phóng sắt và arsen trong môi trường acid như trên thực tế, nhóm tác giả đã thực hiện các thí nghiệm ở những giá trị pH từ 4,5 đến 2,5. Mô hình thí nghiệm được thiết kế và lấy mẫu tương tự như trong điều kiện thấm nước: lấy phần dung dịch đã được cất giữ trước thêm đủ 120 ml, sử dụng dung dịch HCl 4M điều chỉnh giá trị pH của nước trước mỗi lần dội qua cột và lấy 20ml mẫu đem phân tích, lặp lại quy trình tương tự như trên (5 ngày điều chỉnh pH một lần và thu mẫu).

2.3. Kỹ thuật tách As(III) As(V) và phân tích các chỉ tiêu trong mẫu

Kỹ thuật tách As (III) và As(V) bằng phương pháp lọc một lần sử dụng nhựa Lewatit M500 làm cột trao đổi ion, hỗn hợp dung môi etanol và nước tỷ lệ 30:70 (Hải và nnk, 2014). Tất cả quá trình tách arsen được thực hiện trong khí quyển nitơ để duy trì trạng thái tồn tại của arsen. Quy trình tách arsen được thể hiện trong sơ đồ Hình 2.

Các kim loại Ni, Cu, Pb, Zn, Fe, As (tổng) được phân tích trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, riêng As có thêm thiết bị hóa hơi lạnh HVG.

Xử lý và phân tích mẫu:

Mẫu được xử lý bằng phương pháp vô cơ hóa ướt sử dụng acid HNO₃ và HCl với tỷ lệ HNO₃: HCl =1:3, kết quả được đo trên máy AAS (Thermo Electron-Anh). Fe²⁺ được phân tích theo TCVN trên máy DR-5000 của hãng Hach. Đầu đo pH, Eh, DO của hãng Hanna HI98304.

Các dung dịch HCl, HNO₃ có nồng độ khác nhau được pha từ HCl đặc 37% và HNO₃ 65% có độ tinh khiết phân tích của hãng Merck trong nước cất hay nước cất deoxy tùy theo yêu cầu của từng thí nghiệm.

Sau khi khảo sát kỹ thuật tách As (III) và As(V) bằng phương pháp lọc một lần sử dụng nhựa Lewatit M500 làm cột trao đổi ion, hỗn hợp dung môi etanol và nước tỷ lệ 30:70 (theo thể tích) được dùng để làm mẫu trắng (Hải, 2016), chúng tôi tiến hành đánh giá độ lặp lại của phương pháp, giới hạn phát hiện của thiết bị (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) (Sơn và nnk, 2010).

Độ lặp lại được tính theo công thức sau:

$$S_s = SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad RSD\% = \frac{S_s}{\bar{X}} \times 100$$

Trong đó: S_r : là độ lệch chuẩn lặp lại; \bar{X} : là nồng độ trung bình của chất cần phân tích trong mẫu thử; X_i : là nồng độ chất cần phân tích của lần thử thứ i ; n : là số lần lặp lại (10 lần); RSD: là độ lệch chuẩn tương đối

Giới hạn phát hiện: $LOD = 3 \times SD$

Giới hạn định lượng: $LOQ = 10 \times SD$

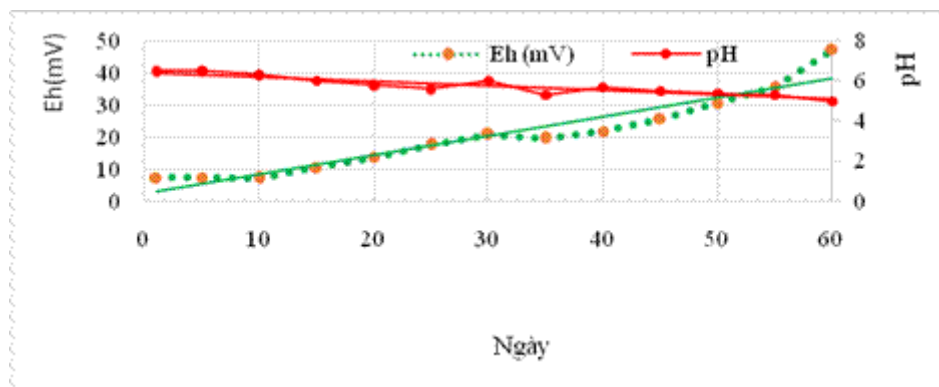
Kết quả thực nghiệm cho thấy giá trị LOD, LOQ của As(III) tương ứng là 0.06 và 0.1, của As(V) tương ứng là 0.05 và 0.08, đều thấp, quá trình phân tích có thể tách As(III) và As(V) riêng rẽ ngay cả với mẫu có hàm lượng As thấp.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tốc độ giải phóng kim loại nặng và arsen trong điều kiện thấm nước

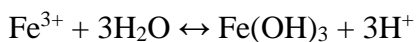
3.1.1. Biến thiên giá trị pH và thế oxy hóa khử Eh trong điều kiện thấm nước

Thực nghiệm được tiến hành như mô tả ở mục 2.2 với chiều dày lớp quặng thải là 65 cm; nhưng trong thực tế, những đồng quặng thải lộ thiên có thể dày tới hàng chục mét; vì thế mô hình thử nghiệm mô phỏng nước mưa thấm qua các lớp quặng thải sẽ được tích lũy dần các sản phẩm phong hóa. Sau 60 ngày thử nghiệm, kết quả thu được về sự thay đổi pH, thế oxy hóa khử được thể hiện trên Hình 3.



Hình 3. Sự thay đổi pH và Eh trong điều kiện xung nước

Kết quả nghiên cứu trên Hình 3 đã cho thấy: pH có xu hướng giảm dần còn Eh có xu hướng tăng dần, nhưng trong 60 ngày nghiên cứu trên mô hình thì sự thay đổi không nhiều. Sự giảm pH trong pha nước là do quá trình phong hóa khoáng sulphur (chủ yếu là sắt sulphur) sinh ra ion H^+ , và quá trình thủy phân của các ion kim loại (chủ yếu là Fe^{3+})



Ở những ngày đầu lượng Fe(II) giải phóng ra còn ít và quá trình oxy hóa Fe(II) lên Fe(III) lại tiêu thụ ion H^+ , cho nên pH ít thay đổi; nhưng khi lượng sắt đã được giải phóng ra nhiều hơn, quá trình thủy phân diễn ra trong cột cùng với quá trình phong hóa oxy hóa đã làm nồng độ ion H^+ tăng lên nên giá trị pH luôn có xu hướng giảm xuống (Aurova et al, 2008).



Mặt khác thế oxy hóa khử (Eh) của dung dịch thấm qua cột quặng thải có xu thế tăng dần. Điều này có thể do ban đầu bề mặt của các hạt arsenopyrit ít bị bám nên sự tiếp xúc với oxy hòa tan và oxy từ không khí khuếch tán qua lớp màng nước vào cao, lượng oxy tiêu hao lớn hơn.

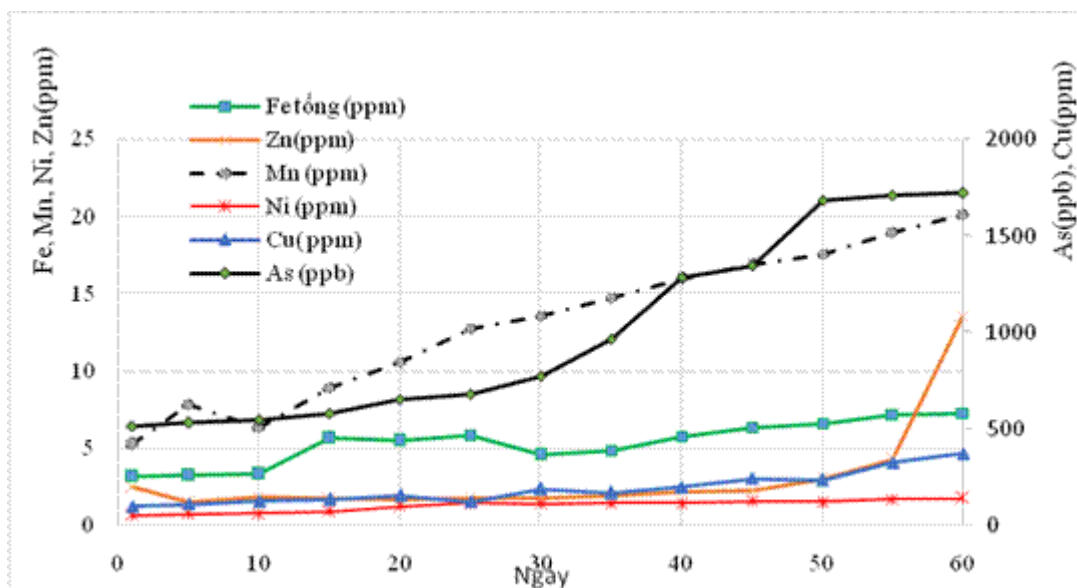
Theo thời gian, bề mặt hạt quặng bị giảm do các lớp hydroxyt sắt bám vào, cản trở quá trình phong hóa oxi hóa; mà theo điều kiện thử nghiệm thì tổng lượng oxi không khí đi vào cột quặng thải trong các lần lấy mẫu gần như là như nhau. Cho nên nồng độ oxi hòa tan tăng lên làm cho thể oxi hóa khử của dung dịch qua cột tăng lên. Trong cả quá trình thử nghiệm, pH của pha nước luôn nằm trong khoảng từ 5 đến 6; cho nên có thể coi như nồng độ Fe^{3+} chỉ nằm trong giới hạn tích số tan của $Fe(OH)_3$ ở giá trị pH tương ứng. Vì thế Fe^{3+} tác động không đáng kể đến thể oxi hóa khử của pha nước.

3.1.2. Tốc độ giải phóng arsen và các kim loại nặng trong pha nước

Đồ thị trên hình 4 mô tả biến thiên nồng độ arsen và một số kim loại nặng chủ yếu trong quặng arsenopyrit tích lũy trong pha nước trong thời gian 60 ngày thử nghiệm.

Trong 30 ngày đầu nghiên cứu khi quặng thải tiếp xúc với oxi không khí và nước, sự giải phóng sắt và arsen từ quặng có xu thế tăng dần, pH của pha nước đều nằm xung quanh giá trị 6,0. Ở giá trị pH này Fe(II) bị oxi hóa lên Fe(III) nhờ oxi không khí hòa tan trong nước, đồng thời khi Fe(III) bị thủy phân tạo kết tủa ít tan $Fe(OH)_3$ và lưu lại trên cột quặng thải. Lượng arsen giải phóng ra cũng bị hấp phụ trên $Fe(OH)_3$ cho nên nồng độ của arsen trong pha nước tăng chậm.

Ở khoảng thời gian 30 ngày sau, khi pH pha nước đã giảm xuống dưới 6 và tiếp tục xuống dưới 5, nồng độ sắt tổng trong pha nước tăng lên rõ rệt do khả năng oxi hóa của oxi không khí giảm xuống, kết tủa $Fe(OH)_3$ giảm. Song song với quá trình này là nồng độ arsen tổng tăng nhanh do tỷ lệ arsen bị hấp phụ trên $Fe(OH)_3$ giảm. Hàm lượng sắt và arsen trong pha nước ở giai đoạn này còn được góp phần bởi tốc độ phong hóa của quặng tăng lên cùng với sự tăng của nồng độ H^+ trong pha nước. Hàm lượng các kim loại khác chỉ tăng rõ rệt ở tuần đầu phong hóa; sau đó gần như không thay đổi ở giá trị thấp; đồng thời còn bị hấp phụ trên $Fe(OH)_3$ mới sinh cho đến khi pH pha nước giảm xuống đến xấp xỉ giá trị 5,0. Các kim loại nặng như Mn, Ni, Cu và Zn trong quặng được giải phóng theo cơ chế tương tự như đối với arsenopyrit và nồng độ của chúng tăng lên rõ rệt khi giá trị pH giảm xuống dưới 5,0; Mn từ 5,21 lên 20,11 ppm, Ni từ 0,67 lên 1,74 ppm, Cu từ 99,64 lên 370,42 ppm và Zn từ 2,51 lên 13,56 ppm. Các kết quả trên đã chứng tỏ một điều là pH là điều kiện “thứ sinh”, nhưng lại là nhân tố ảnh hưởng quyết định đến khả năng giải phóng arsen và các kim loại nặng khác từ những đồng quặng thải arsenopyrit lộ thiên.



Hình 4. Sự giải phóng arsen và một số kim loại trong điều kiện xung nước

Các kết quả nghiên cứu cũng cho thấy theo thời gian arsen và các kim loại nặng trong quặng thải giải phóng ra nhiều hơn và nồng độ của chúng trong dòng nước rỉ ra từ bãi quặng thải sẽ tăng lên tạo rủi ro cao hơn đối với môi trường lân cận

3.1.3. Sự chuyển hóa trong quá trình phong hóa của arsen

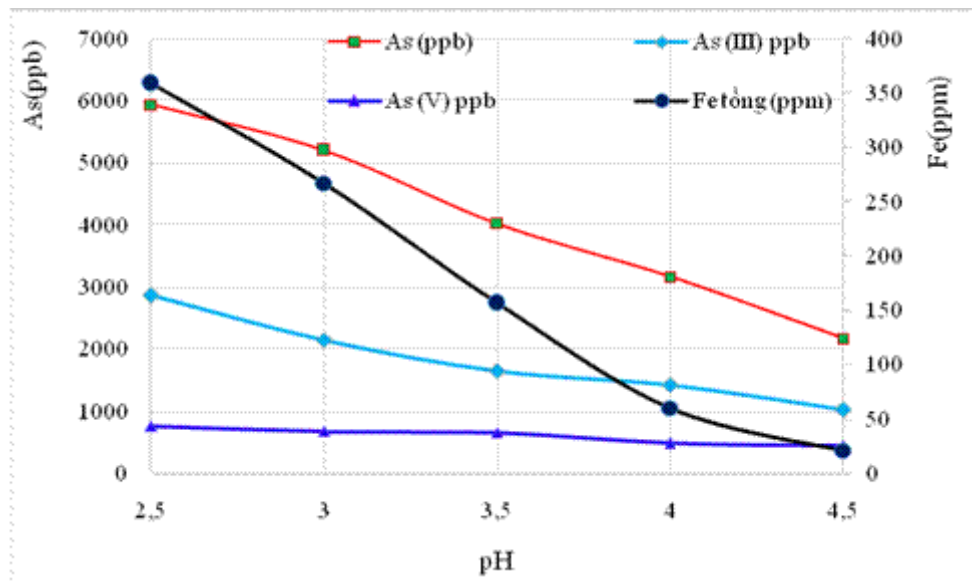
Quá trình nghiên cứu trong các điều kiện như ở phần trên cho thấy, song song với quá trình phong hóa oxi hóa arsenopyrit, arsenua [As(-III)] đã được oxi hóa giải phóng ra khỏi quặng tương tự như đối với sulphur. Các kết quả nghiên cứu trình bày trên hình 5 cho thấy, thế oxi hóa khử của pha nước trong cột quặng chỉ dao động từ 5 đến 50 mV. Khi nồng độ As(III) tăng theo thời gian khảo sát thì nồng độ As(V) cũng tăng gần như tuyến tính. Điều này cho thấy khả năng oxi hóa As(III) lên As(V) trong cột quặng thải gần như là không đổi và ở các giá trị pH trong cột từ 5 đến 6 thì đã có sự cân bằng giữa hấp phụ và nhả hấp phụ của As(V) đối với các dạng kết tủa của Fe(OH)₃ và giữa các dạng tồn tại ở hóa trị +3 và +5 của pha nước và dạng tồn tại của As(III) chiếm ưu thế hơn, kết quả này cũng tương tự như nghiên cứu của Burnol và cộng sự (Burnol và nnk, 2008).

Ở những bãi quặng thải arsenopyrit hay các khoáng sản có nguồn gốc sulphur, trên thực tế nước rỉ ra có pH thường đo được ở các giá trị rất thấp (từ 2,5 đến 4,5) (Silva et al, 2008; Giao và nnk, 2010). Khi pH thấp sẽ đẩy mạnh sự hòa tan của các khoáng, tạo ra các kim loại ở dạng tan là các phân tử độc hại đi vào các nguồn nước. Kết quả khảo sát trình bày ở trên chỉ được triển khai trong vòng 60 ngày, với khoảng thời gian như vậy, có thể dung dịch thấm qua cột quặng thải chưa đạt đến các giá trị pH của pha nước như trong thực tế. Kết quả được thể hiện trên Hình 5.

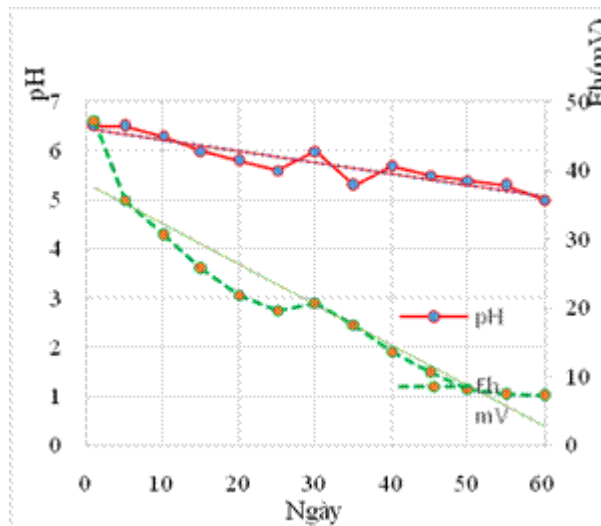
Qua kết quả trên Hình 5 có thể thấy, pH giảm từ 4,5 xuống 3,5, nồng độ sắt tổng trong pha nước tăng lên 7 lần, điều này được giải thích do sắt - chủ yếu là Fe(III) - tan ra từ kết tủa hydroxyt cộng với quá trình phong hóa xảy ra mạnh hơn trong môi trường acid. Và ở pH từ 3,5 đến 2,5, nồng độ sắt tổng tăng chậm hơn (khoảng 2,2 lần) do các dạng hydroxyt của sắt đã tan gần như hoàn toàn vào dung dịch dưới dạng các cation hydroxyt như Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₂²⁺ và Fe³⁺. Vì vậy, như có thể thấy trên Hình 6, As(V) là ion có khả năng hấp phụ mạnh trên Fe(III) hydroxyt, thì trong vùng pH thấp nồng độ của As(V) tăng ít hơn so với As(III), chứng tỏ As(V) không bị hấp phụ, vì Fe(OH)₃ hầu như không còn. Khi pH giảm từ 3,5 xuống 2,5, nồng độ của Fe và As(III) tăng lên có thể là do trong môi trường acid, tốc độ phong hóa đã tăng làm các nguyên tố này giải phóng mạnh hơn ra dung dịch.

3.2. Tốc độ phong hóa giải phóng và một số kim loại nặng trong điều kiện ngập nước

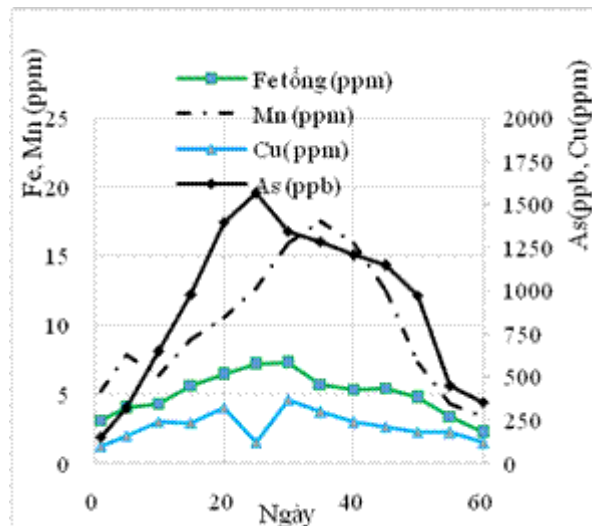
Quá trình thực nghiệm được tiến hành như mô tả ở mục 2.2. Biến thiên giá trị pH, Eh, nồng độ và một số kim loại nặng đặc trưng theo thời gian khảo sát được thể hiện trên Hình 7 và Hình 8.



Hình 5. Sự giải phóng sắt và trong điều kiện pH thấp



Hình 6. Biến thiên pH và Eh trong điều kiện ngập nước



Hình 7. Biến thiên nồng độ và một số kim loại trong điều kiện ngập nước

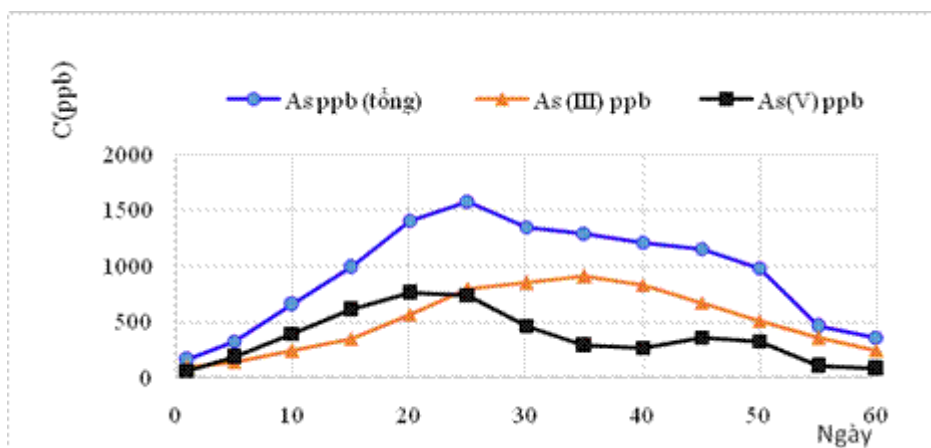
Nhìn vào kết quả trên Hình 8 có thể thấy khi nạp quặng vào cột, pH giảm tương đối rõ rệt (từ 6,5 xuống 5,0). Giảm pH ở đây là do oxy hòa tan trong pha nước ban đầu đã giúp cho quá trình phong hóa oxy hóa quặng giải phóng một lượng ion H^+ nhất định làm pH giảm. Trong điều kiện ngập nước này, Eh giảm mạnh, có thể do các quá trình oxy hóa quặng tạo ra các dạng hợp chất có tính khử đồng hành và xen kẽ nhau. Nhưng về cuối quá trình khảo sát, Eh giảm mạnh do các dạng khử chiếm ưu thế và oxy hòa tan không được tiếp tục đưa vào trong cột.

Trong điều kiện ngập nước nghèo oxy hòa tan, biến thiên của pH và Eh hoàn toàn khác với điều kiện thấm nước và quá trình phong hóa giải phóng các ion vào pha nước cũng đi theo sự khác biệt này. Nồng độ, và các kim loại nặng tăng rõ rệt trong ba tuần đầu; sau tăng chậm trên Hình 7. Điều này hoàn toàn phù hợp với diễn biến của giá trị pH trong pha nước. Như đã trình bày ở trên, ở giai đoạn này phong hóa oxy hóa diễn ra nhờ oxy hòa tan có từ ban đầu; song khi oxy cạn kiệt dần thì pH tăng lên, Eh giảm xuống và nồng độ cũng như các

kim loại khác gần như không đổi sau đó giảm dần. Quá trình giảm này xảy ra là do lượng ion kim loại tạo ra không còn đáng kể và đồng thời khi pH tăng thúc đẩy các ion kim loại hấp phụ, cộng kết mạnh hơn trên $Fe(OH)_3$ mới sinh. Điều này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu trên các đối tượng tương tự của Aurova, Armienta và cộng sự (Aurova Silva et al, 2008; Armienta et al, 2008).

Đối với, trong điều kiện ngập nước thiếu oxi, nồng độ As(V) trong pha nước luôn có chiều hướng giảm dần theo sự cạn kiệt dần của oxi hòa tan và nồng độ As(III) tăng dần (Hình 8). Trong trường hợp này cũng thấy rất rõ ràng là nồng độ tổng chỉ tăng trong những ngày đầu khi quá trình phong hóa oxi hóa xảy ra rõ rệt làm nồng độ các kim loại đều tăng trong pha nước. Sau đó khi oxi cạn kiệt thì nồng độ tổng gần như không thay đổi, chỉ còn sự chuyển hóa của As(V) xuống As(III) do pha nước lúc này các ion mang tính khử chiếm ưu thế như sulphit, it...

Qua các kết quả nghiên cứu ở trên có thể thấy rằng, quặng thải arsenopyrit trong môi trường lộ thiên thì khả năng phong hóa oxi hóa giải phóng sắt, và các kim loại nặng khác có trong quặng là rất lớn; song nếu pH ở ngưỡng >5 thì cũng như các kim loại nặng dễ bị hấp phụ, cộng kết cùng Fe(III) hydroxyt và khả năng đi vào môi trường bị hạn chế. Khi $pH < 5$ đến 2,5 thì có sự giải phóng ô-át, sắt cũng như các kim loại nặng khác từ kết quả $Fe(OH)_3$ và từ quá trình phong hóa được đẩy nhanh khi nồng độ H^+ tăng.



Hình 8. Chuyển hóa trong điều kiện ngập nước

Trong điều kiện ngập nước, do thiếu oxi, cho nên quá trình phong hóa chỉ xảy ra lúc đầu khi oxi trong pha nước cũng như trong khối quặng thải còn giàu. Sau đó quá trình phong hóa gần như ngừng lại, thay thế vào đó là các phản ứng xảy ra giữa các sản phẩm được hình thành trước đó và nồng độ các nguyên tố trong pha nước hầu như không thay đổi nhiều.

Từ các kết quả trên cho thấy, nếu quặng thải và quặng đuôi arsenopyrit hay các khoáng sunphur khác được để trong điều kiện ngập nước thì khả năng gây ô nhiễm môi trường do phong hóa sẽ giảm đi nhiều.

4. Kết luận

Quá trình phong hóa quặng thải arsenopyrit trên mô hình thấm nước phòng thí nghiệm cho thấy giá trị pH giảm dần theo thời gian thử nghiệm; đồng thời hàm lượng và các kim loại giải phóng ra tăng dần. Ở giá trị pH giảm xuống thấp hơn (4,5-2,5), nồng độ các nguyên tố trong pha nước tăng rõ rệt. Lý do được cho là tác động hấp phụ, nhả hấp phụ và hòa tan của Fe(III) hydroxyt tạo ra sau phong hóa quặng và quá trình sinh acid trong quá trình phong hóa oxi hóa quặng arsenopyrit và thủy phân ion Fe^{3+} .

Trong điều kiện ngập nước, các nguyên tố trong arsenopyrit chỉ được giải phóng trong thời gian đầu, sau đó hầu như không xảy ra quá trình phong hóa và nồng độ các nguyên tố trong pha nước hầu như không tăng thêm.

Phong hóa quặng arsenopyrit là một trong những con đường giải phóng kim loại vào môi trường nước và là nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy hạn chế quá trình phong hóa giải phóng As bằng cách để quặng thải và quặng đuôi trong điều kiện ngập nước sẽ giảm thiểu đáng kể ô nhiễm môi trường khai thác các mỏ arsenopyrit và quặng sulfur nói chung.

Trường hợp As(III) chiếm ưu thế trong quá trình phong hóa, gây độc hại cho môi trường sinh thái thì cần phải có giải pháp chuyển hóa thành As(V).

Văn liệu

Armienta M.A, Villa sēnor G, Cruz O, Agoayo A, Toledo O, Romero F.M, 2008. Arsenic mobilization within tailings of two historical Mexican mining zone. *Arsenic in the environment, Arsenic from natural to human. 2nd, International Congress, 19, p.45.*

Aurova Silva A.F, Paula Freire Asvila, Cristina Delertue-Matos, António Fiúra, 2008. Arsenic leaching in the tailing material of Vale das Gatas abandoned mine (North Portugal) - A case study. *Arsenic in environment, 2nd International Congress.*

Babara Sherwood Lollar, 2004. Environmental Geochemistry. *Elsevier.*

Bobos I.D.N, Noronha F, 2006. Mineralogy and geochemistry of mill tailing impoundments from Algaes (Aljustrel), Portugal: Implication for acid sulfate mine water formation. *Journal of Geochemical Exploration, pp.88:1-5.*

Bùi X. Dũng, 2016. Đặc điểm thấm nước của đất dưới một số loại hình sử dụng đất tại núi Luót, Xuân Mai, Hà Nội. *TC Khoa học và Công nghệ.*

Burnol A, Garrido F, Charlet L, 2008. Release of As(III) in the groundwater: An energy driven model tested synthetic ferrihydrite and on Bengan delta sediments. *Arsenic in the environment, Arsenic from natural to human 2nd, International Congress, p19.*

Ceniceros N, Armienta M.A, Cruz O, Agoayo A, Talavera O, Espinosa E, Miriam Mensdez, 2008. Impact of tailings on arsenic and heavy metal contamination of a Mexican river. *2nd International Congress. Arsenic in the environment.*

Đặng V. Can, Đào N. Phong, 2000. Đánh giá tác động của arsen tới môi sinh và sức khỏe con người ở các vùng mỏ nhiệt dịch có hàm lượng arsen cao. *Địa chất và Khoáng sản, Viện NC ĐC&KS, Hà Nội, pp.199-204.*

Hồ S. Giao, Mai T. Toàn, 2010. Những điểm nóng trong khai thác mỏ tại Việt Nam. *Hội nghị khoa học và công nghệ mỏ Việt Nam.*

Hu G.P, Balasubramanian R, Wu C.D, 2003. Chemical characterization of rainwater at Singapore. *Chemosphere 51:747-755.*

Lê T. Hải, 2016. Nghiên cứu phương pháp tách và xác định dạng (III) và (V) vô cơ trong các mẫu nước tự nhiên. *Luận án tiến sĩ hóa học, Đại học Quốc gia Hà Nội.*

Lê T. Hải, Trần H. Côn, Phạm H. Chuyên, 2014. Khảo sát khả năng lưu giữ và tách As(III) ra khỏi As(V) trong cùng dung dịch nước bằng nhựa trao đổi anion. *TC Khoa học ĐHQGHN 30/5S:190-195.*

Q.H Hu X.S, Gao X.B, Zhu Y.G, 2012. Conversion, sorption, and transport of arsenic species in geological media. *Applied Geochemistry 27:2197-2203.*

Simon Camm G.S, Glass H.J, Bryce D.W, Butcher A.R, et al, 2004. Characterisation of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK. *Journal of Geochemical Exploration. 88/1-3:1-5.*

Trần C. Sơn, Phạm X. Đà, Lê T.H. Hảo, Nguyễn T. Trung, 2010. Thảm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật. *Nxb Khoa học và kỹ thuật Hà Nội, pp.32-48.*

Từ khóa: Arsenopyrit, xung nước, ngập nước, As(III), As(V)