

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ YẾU TỐ ĐẾN CHUYỂN HÓA As(III) và As(V) TỪ QUẶNG THẢI PYRITE SAU PHONG HOÁ

Đến tòa soạn 11-9-2018

Lê Thu Thủy, Nguyễn Thị Thục Anh
Trường ĐH Tài nguyên và Môi trường Hà Nội
Trần Hồng Côn, Nguyễn Thị Cẩm Hà
Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, Hà Nội

SUMMARY

STUDY THE FACTORS EFFECTING TO TRANSFER OF As(III) AND As(V) AFTER RELEASE FROM PYRITE TAIL

This work researches the factors effected to behaviour of arsenic releasing from pyrite tail after exploitatin in laboratory model scale. That were pH, metallic ions, bacteria effected to mobility of As(III) and As(V) under anoxic and oxygen present condition.

The atates of arsenic and heavy metals are important factors influencing to their moving, transportation and deposition in environment and cause environmental pollution.

In the oxygen condition and high pH values, As(V)) is more dominant than As(III) and in the anoxic condition As(III) is more dominant.

In more reductive conditions, arsenic concentration is decreased together with reducing of iron(II) concentration, this prove that, the As(III) transfered to arsenide and precipitated with sulfide and another ions.

The sulfate-reducing bacteria are very important to arsenic metabolism, but they are only well metabolized in neutral pH. In the real pyrite taling site, the pH commonly is quite low during the intensive weathering period so these bacteria mostly develop in the post-weasthering period, where pH values increased near neutral.

The study improved knowledge about environmental protection in ore mining tail with purpose of environmental pollution reduction.

Keywords: Arsenic mobilization, behaviour of arsenic, arsenic releasing from pyrite.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hầu hết các loại khoáng sản ở Việt Nam đều có nguồn gốc sunfua [2] và pyrite là một trong các khoáng vật phổ biến nhất trong các khoáng vật sunfua hiện nay. Trong quá trình khai thác và chế biến kim loại đã làm tăng tỉ lệ kim loại nặng thoát ra khỏi khoáng vật và đi vào môi trường [7, 9]. Ô nhiễm kim loại nặng tại các vùng khai thác mỏ đang là vấn đề lớn ở nhiều quốc gia trên thế giới do những tác động nguy hiểm đến hệ sinh thái nói chung và con người

nói riêng. Sau khai thác, quặng thải pyrite sẽ được tiếp xúc với khí quyển và bị oxi hóa một cách chậm chạp, chuyển asenua thành các dạng dễ tan trong nước hơn. Sự chuyển hóa tự nhiên đã làm cho lưu huỳnh, asen và đặc biệt một số kim loại nặng phát sinh từ các nguồn thải khác nhau đã cho thấy nồng độ của chúng trong môi trường đất, nước và cả không khí có chiều hướng tăng theo thời gian. Sự chuyển hóa tự nhiên cũng làm thay đổi tính chất cũng như độc tính của các kim loại nặng [7] đặc biệt là

asen. Do tính chất hóa học của asen (As) tương đối giống với lưu huỳnh (S) nên asen xuất hiện với nồng độ lớn trong các quặng dịch giàu kim loại. Hiện nay sự chuyển hóa của asen và các kim loại nặng từ dòng thải axit mỏ trong bãi thải cũng ít được chú ý. Tại các mỏ thiếc quặng thải thường chứa arsenopyrite (1-2%), chalcopyrite (1%) và pyrite (10- 15%). Các khoáng vật sunfua này bị oxy hoá tạo ra dòng thải axit mỏ và dung dịch giàu kim loại [15]. Quá trình này xảy ra khi các khoáng sunfua phản ứng với nước và oxy và cũng có sự tham gia của các vi khuẩn sinh ra axit sunfuric và ion sunfat [12, 13], vi khuẩn khử kim loại được giả thiết là giữ vai trò “chìa khóa” trong quá trình giải phóng asen [8].

Bên cạnh đó hàm lượng asen cao được tìm thấy trong khu vực khai thác mỏ; điều này có thể do quặng pyrite (FeS_2) hay arsenopyrite (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 asen 5000 $\mu\text{g/l}$. Tại khu vực khai thác mỏ ở huyện Fairbanks thuộc Alaska có hàm lượng asen là 104 $\mu\text{g/l}$ [16]. Hàm lượng asen trong nước ngầm Huyện Coeur d'Alene Idaho lên đến 1400 $\mu\text{g/l}$ [6]. Bãi thải quặng ở Mexico (quặng có nguồn gốc sunfua) đã đo được giá trị pH rất thấp (từ 2,5 đến 4,5) [14], hàm lượng các kim loại nặng trong bãi thải quặng pyrite cao lần lượt là: As 3530 mg/kg; Pb > 2750 mg/kg, Zn > 690 mg/kg.

Trong nghiên cứu của Camm và cộng sự [17] cho thấy: Asen ở dạng hợp chất methyl hóa-có sự chuyển hóa ít hơn asen vô cơ (As^{3+} và As^{5+}). Quá trình chuyển hóa asen 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 nhiều hơn như As^{3+} nhưng khi pH tăng lên, thì cả hai dạng đều có sự chuyển hóa. Bên cạnh đó Armienta và cộng sự [11] sau khi nghiên cứu về hành vi địa hóa của asen trong môi trường tại mỏ Zimapán và mỏ Taxo (Mexico) cũng đã cho thấy sự giải phóng hay

chuyển hóa của asen tại các bãi thải quặng phụ thuộc rất nhiều vào giá trị pH, thế oxy hóa khử và kim loại nặng trong môi trường [7].

Vì vậy nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến chuyển hóa As(III) và As(V) từ quặng thải pyrit sau phong hoá có ý nghĩa quan trọng đối với môi trường ở Việt Nam.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Dung dịch chuẩn gốc As(III) vô cơ 0,1M (7500ppm): Cân chính xác 0,9902g oxit As_2O_3 , 2,5 g NaOH tinh khiết phân tích, chuyển vào bình định mức 100ml, thêm nước deoxy đến khoảng 70ml, lắc đều. Thêm tiếp 10ml 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+} , KH_2PO_4 ; NH_4Cl ; CaSO_4 ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; LactatNatri; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; đều được pha chế từ dung dịch chuẩn Merck.

2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion kim loại thường có mặt sau phong hoá tới sự chuyển hoá asen sau phong hoá quặng pyrite
Những ion như Fe, Mn, Cu, Pb, Ni, Zn, Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W và Mo là những ion thường có mặt sau quá trình phong hoá quặng [5]. pH, vi khuẩn khử sunfat và một số ion thường có mặt sau phong hóa là những yếu tố quan trọng trong chuyển hóa asen [7, 11, 14].

Tại nghiên cứu này chúng tôi tiến hành thực nghiệm nghiên cứu những ảnh hưởng của các ion Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, Fe đến sự chuyển hóa asen trong điều kiện pH khác nhau. Trong điều kiện thiếu khí (sục nitơ trong suốt quá trình, DO < 1 mg/l) và thoáng khí (khuấy trong suốt quá trình, DO > 6,5 mg/l)

Nồng độ, tỷ lệ các ion As: Fe: S trong nghiên cứu tương tự như thành phần của chúng trong bãi thải quặng pyrite (bảng 1), nhiệt độ phòng luôn duy trì ở 25°C bằng điều hoà không khí, dùng NaOH và HCl để thay đổi giá trị pH đầu vào từ 2; 4; 6; 8 và 10.

Điều kiện thiếu khí sử dụng cho nghiên cứu As(III), Fe(II), và S^{2-} còn trong điều kiện thoáng khí với DO > 6,5 sử dụng cho nghiên

cứ As(V); Fe(III), S(SO₄²⁻).

Quan sát thí nghiệm, theo dõi sự thay đổi của pH, E_h và lấy mẫu phân tích định kỳ sau mỗi lần 2 giờ.

Bảng 1. Tỷ lệ các chất được chọn trong nghiên cứu sau phong hoá

TT	Thông số	Đơn vị	Hàm lượng
1	As	ppb	100
2	Fe	ppm	7
3	S	ppm	6
4	Cu(II)	ppm	2
5	Zn(II)	ppm	2
6	Pb(II)	ppm	2
7	Mn(II)	ppm	2
8	Ni(II)	ppm	2

2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của vi khuẩn khử sunfua tới sự chuyển hoá arsen

Để nghiên cứu ảnh hưởng của vi khuẩn khử sunfua tới khả năng chuyển hóa kim loại nặng của vi khuẩn khử sunfat, nghiên cứu đã sử dụng vi khuẩn *Desulfovibrio* (Dv) là loại vi khuẩn khử sunfua khí không nghiêm ngặt [18]. Thí nghiệm được tiến hành như sau.

Chuẩn bị môi trường nuôi cấy:

0,5g KH₂PO₄; 1gNH₄Cl; 1gCaSO₄; 2gMgSO₄.7H₂O; 3,5g LactatNatri; 0,5g FeSO₄.7H₂O; 1g caomen; 0,1g vitamin; 0,1g vi lượng được pha trong 1000ml nước.

Tiến hành thí nghiệm

Trong mỗi bình định mức 100ml gồm có:

+ 1ml dung dịch nuôi cấy (tạo môi trường)

+ As(III): 2ppm; Fe²⁺: 1,6ppm; S: 1ppm và kim loại Cu, Pb, Zn, Ni, Mn (2ppm mỗi loại)

+ 5 ml dung dịch *Desulfovibrio* có hàm lượng 3x10⁵ CFU/ml

Chỉnh pH 2,4,6,8,10 lần lượt từng bình

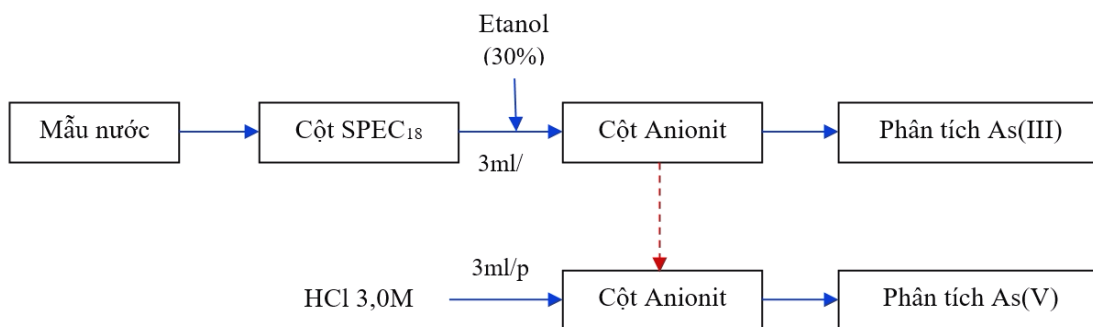
Chuyển sang các ống nghiệm. Nút bông, bọc kín bằng nilong tối màu, để yên ở nhiệt độ phòng 25⁰C (duy trì bằng điều hoà) sau 14 ngày [1, 18] phân tích hàm lượng arsen và các kim loại nặng khác.

Tất cả quy trình thao tác được duy trì trong hộp kín thổi khí Nitơ sạch, tốc độ 2bar và toàn bộ dụng cụ, thiết bị được khử trùng bằng tia cực tím.

Làm mẫu trắng song song để đối chứng.

2.4. 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 500 làm cột trao đổi ion, hỗn hợp dung môi etanol và nước tỷ lệ 30:70 [10]. 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 tại hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tách As(III) và As(V)[10]

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.

2.5. Xác định định độ không đảm bảo đo

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 [3], 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) [4].

Độ lặp lại được tính theo công thức sau:

$$S_r = SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$RSD\% = \frac{S_r}{\bar{X}} \times 100$$

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 x SD

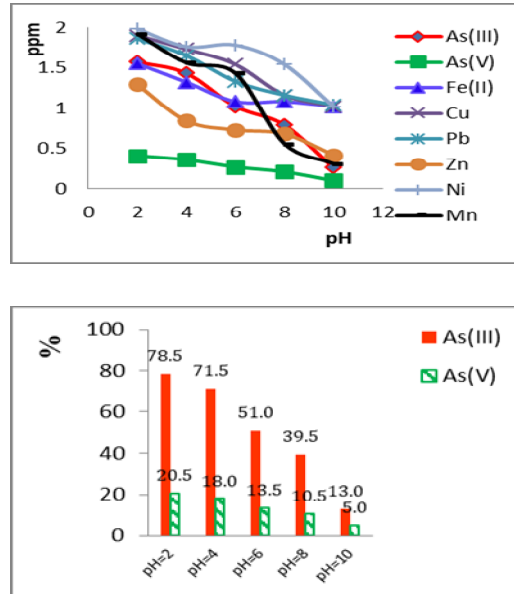
Giới hạn định lượng: LOQ = 10 x SD

Kết quả thực nghiệm cho thấy giá trị LOD, LOQ của As(III) tương ứng là 0,06 ppb và 0,21 ppb, của As(V) tương ứng là 0,05 ppb và 0,16 ppb, 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. Tất cả các kết quả phân tích độ lặp đều cho kết quả nhỏ hơn giới hạn cho phép theo bảng AOAC. Như vậy tất cả các kết quả phân tích các thông số đều đảm bảo độ tin cậy của AOAC [4].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion kim loại trong điều kiện thiếu khí

Sau khi nghiên cứu ảnh hưởng tổng hợp của một số ion thường có mặt sau phong hóa (Cu, Pb, Zn, Ni, Mn) tới sự chuyển hóa arsen trong điều kiện thiếu khí. Cứ sau 2 giờ thu mẫu một lần để tách As(III) và As(V) bằng phương pháp lọc một lần sử dụng nhựa Lewatit 500 làm cột trao đổi ion, hỗn hợp dung môi etanol và nước tỷ lệ 30:70 phân tích bằng AAS như trình bày trên mục 2.4 và hình 1 sau đó phân tích arsen và kim loại nặng khác bằng phương pháp AAS. Kết quả được thể hiện trên hình 2 như sau.



Hình 2. Tốc độ chuyển hóa arsen trong điều kiện thiếu khí

Trong điều kiện thiếu khí thì pH tăng, hàm lượng As đầu ra ở các thí nghiệm giảm do hiện tượng cộng kết với ion kim loại. Trong môi trường trung tính pH 6-8 ban đầu sắt (II) sẽ bị oxi hoá lên sắt(III) và tiếp theo sắt(III) sẽ bị thủy phân tạo thành sắt(III) hydroxit kết tủa, khi đó arsen sẽ cộng kết với sắt(III) hydroxit. Đồng thời ở pH ban đầu hàm lượng Fe(OH)₃ tạo ra còn ít nên As(V) chưa cộng kết với Fe(OH)₃ nhiều, vì vậy As(V) trong dung dịch còn cao, nhưng sau đó hàm lượng As(V) giảm dần do lượng Fe(OH)₃ tạo ra càng nhiều khi pH tăng nên As(V) sẽ cộng kết với Fe(OH)₃.

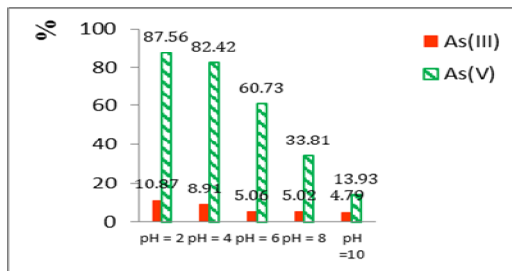
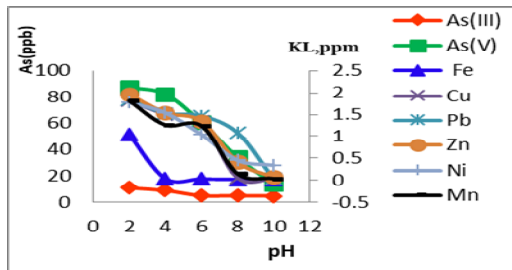
Mặt khác trong dung dịch có Fe²⁺ ta nhận thấy As(V) giảm, As(III) tăng do một phần As(V) bị khử về hóa trị ba:

$AsO_4^{3-} + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + 2Fe^{3+} + H_2O$
 Fe(III) bị thủy phân tạo kết tủa nên sắt giảm và một phần hấp phụ arsen. Đồng thời Zn (II), Cu (II), Pb (II) cũng bắt đầu kết tủa. Đây là lý do dung dịch có màu vàng cặn lơ lửng hoặc xuất hiện kết tủa có thể là các khoáng thứ cấp cho hấp phụ arsen và các kim loại khác [16].

Như vậy có thể thấy trong điều kiện thiếu khí, môi trường mang tính khử, hàm lượng As(III) chiếm ưu thế, tuy nhiên khi tăng pH thì As(V) tăng dần, As(III) vẫn có xu hướng giảm dần do thế oxi hóa khử của cặp As(V)/As(III) tăng

theo pH nên As(III) bị oxi hóa lên As(V); đồng thời các ion kim loại thủy phân trong nước và kết tủa dưới dạng hydroxyt và chúng đóng vai trò như khoáng thứ cấp hấp thụ asen và cho kết quả như trên.

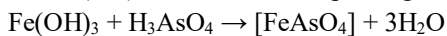
3.2. Ảnh hưởng của tổng hợp một số ion kim loại thường có mặt sau phong hóa tới sự chuyển hóa asen trong điều kiện thoáng khí



Hình 3. Tốc độ chuyển hóa asen trong điều kiện thoáng khí

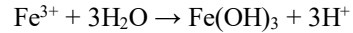
Trong điều kiện thoáng khí đồng thời khi pH tăng thì hàm lượng asen và kim loại giảm do hiện tượng cộng kết với ion kim loại trong mẫu. Quá trình cộng kết - hấp phụ asen cùng sắt (III) hydroxit có thể giải thích dựa vào cơ chế:

+ Cơ chế thứ nhất xảy ra do As(V) có khả năng tạo với $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mới sinh ra theo phương trình:



+ Cơ chế thứ 2 là do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có khả năng hấp phụ ion Fe^{3+} tạo thành các hạt keo dương có công thức: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_n^{m+}$ (trong đó n và m là từ 1 đến 2). Do đó các anion hydroasenat có khả năng bị giữ lại trên bề mặt các hạt keo đó theo cơ chế của phản ứng trung hòa hoặc lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu.

Mặt khác khi so sánh pH sau 2 giờ nghiên cứu với pH ban đầu thấy pH đầu ra giảm đi so với pH đầu vào do Fe^{2+} oxi hóa lên Fe^{3+} , Fe^{3+} bị thủy phân thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$ làm pH giảm,



mặc dù As (III) oxi hóa thành As (V) lấy đi ion H^+ nhưng do nồng độ của sắt gấp nhiều lần nồng độ của asen, nên pH vẫn bị giảm.

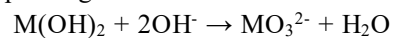
Khi pH tăng từ 2 đến 4 nồng độ của Fe giảm rõ rệt do bị thủy phân ở pH thấp hơn các kim loại khác và nồng độ các ion kim loại giảm nhưng không đáng kể. Điều này có thể giải thích là do tại giá trị pH này các ion kim loại (trừ Fe) đã bắt đầu thủy phân (đặc biệt là Pb) tạo các phức hydroxo và có thể đã có một lượng nhỏ kết tủa. Dạng tan của các kim loại ở pH này chủ yếu vẫn là M^{n+} , một phần là các phức $\text{M}(\text{OH})^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$ và $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$



Khi pH > 4, nồng độ các ion kim loại giảm mạnh hơn và không giống nhau do các kim loại khác nhau có pH thủy phân khác nhau và tích số tan các hydroxit tương ứng cũng khác nhau, nên khả năng thủy phân tạo kết tủa cũng khác nhau.



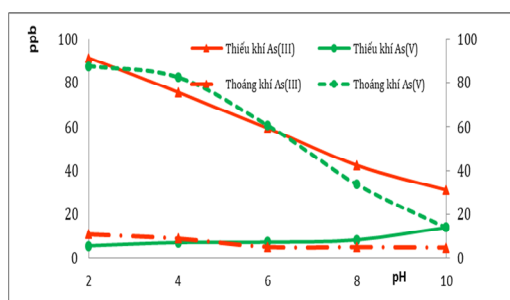
Khi môi trường có tính bazơ (pH > 8), đa số các kim loại đã tạo kết tủa $\text{M}(\text{OH})_n$ ít tan, song đối với Pb và Zn bắt đầu có sự tan ra theo phương trình:



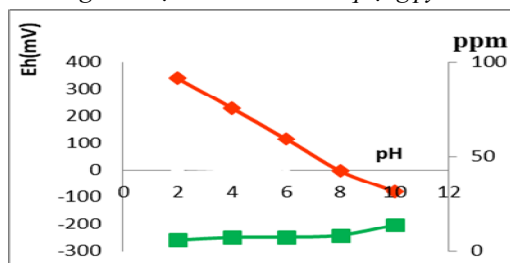
Khi pH ≥ 10, các kim loại như Cu, Ni, Mn đều nằm trong kết tủa dạng hydroxit, nồng độ ion kim loại này trong dung dịch giảm, các ion kim loại bị lắng đọng tại chỗ, ít có khả năng phát tán ra môi trường. Đặc biệt Mn(II) hydroxit sẽ từ từ chuyển sang dạng MnO_2 ổn định.

Như vậy, pH ảnh hưởng khá là khác nhau đến sự thủy phân và các dạng tồn tại của các ion kim loại nặng.

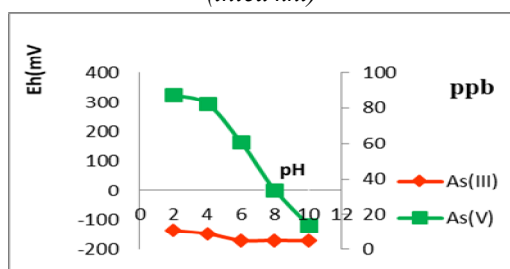
Trong điều kiện pH tự nhiên, khi có mặt sắt, đồng, kẽm, niken và magan thì khả năng các ion kim loại nặng tồn lưu tại chỗ là rất lớn, làm ô nhiễm môi trường tại chỗ, giảm khả năng phát tán của kim loại nặng vào môi trường.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH tới chuyển hoá arsen trong nước tại mô hình bãi thải quặng pyrite



(thiếu khí)



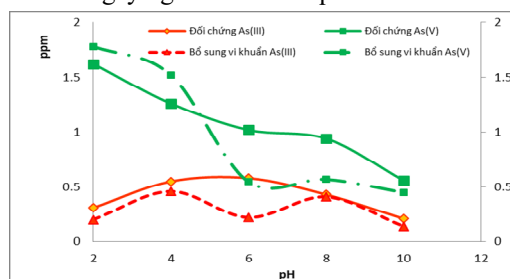
(thoáng khí)

Hình 5. So sánh mối quan hệ giữa pH, Eh, As(III), As(V) trong nước trong điều kiện thiếu khí và thoáng khí

Trong điều kiện thoáng khí, môi trường mang tính ô xy hoá, As(V) chiếm ưu thế

3.9. Ảnh hưởng của vi sinh vật khử sunfua tới chuyển hóa arsen

Đề nghiên cứu ảnh hưởng của vi khuẩn khử sunfua tới khả năng chuyển hóa kim loại nặng của vi khuẩn khử sunfat *Desulfovibrio* (Dv). Sau 14 ngày nghiên cứu kết quả như sau:

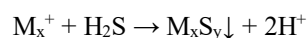
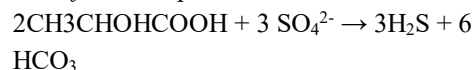


Hình 6. Ảnh hưởng của sinh vật khử sunfat tới chuyển hoá arsen

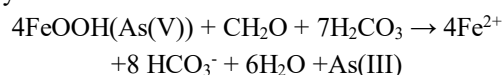
Khả năng khử ion sulfate (SO_4^{2-}) đồng thời oxi hóa các hợp chất hữu cơ tạo ion sulfide (H_2S , HS^- , S_2^{2-}) của vi khuẩn *Desulfovibrio* sp. Ion sulfide kết hợp với ion kim loại hòa tan trong nước tạo kết tủa dưới dạng sulfide bền vững. Còn tại pH từ 6 đến 8 sự chuyển hoá rõ ràng nhất và cả As(III) và As(V) đều giảm vì lúc này arsen đã kết tủa dạng sunfua.

Phản ứng loại bỏ kim loại của vi khuẩn

Desulfovibrio sp được mô tả như sau:



Từ phương trình trên cho thấy vi khuẩn khử sunphat thải ra một lượng lớn khí H_2S ảnh hưởng đến cảnh quan, sinh thái, môi trường và con người. Vi khuẩn khử sunphat phổ biến nhất trong môi trường kỵ khí nó hỗ trợ trong việc phân hủy chất hữu cơ; trong môi trường yếm khí.



4. KẾT LUẬN

Dạng tồn tại của arsen và sự thủy phân của các ion kim loại nặng là những yếu tố ảnh hưởng tới sự vận chuyển và tồn lưu arsen và các kim loại nặng trong môi trường. Ở những điều kiện cụ thể, những dạng tan của các kim loại và dạng không phân ly của axit asenơ là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến sự giải phóng kim loại vào môi trường nước và là nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường.

- Ở các bãi thải quặng pyrite, trong điều kiện oxi hóa và pH thấp thì hàm lượng arsen và các kim loại nặng thường rất cao. Trong môi trường này As (V) vô cơ chiếm ưu thế. Trong điều kiện thiếu oxi As(III) chiếm ưu thế và vẫn có sự chuyển hóa dù là rất chậm của As(III) thành As(V).

- Quá trình giảm nồng độ arsen xảy ra song song và trùng hợp với quá trình giảm nồng độ của Fe(II) và Fe(III). Điều này chứng tỏ Fe(II) được oxi hóa thành Fe(III) và arsen đã bị hấp phụ trên Fe(III) hydroxit mới sinh.

- Trong điều kiện khử sunphat về sunphua, nồng độ Fe(II) giảm và một phần arsen(III) đã chuyển về asenua và kết tủa dưới dạng sắt asenua cùng với sắt sunphua và các kim

kim loại khác.

- Vi khuẩn khử sunfat đóng một vai trò khá quan trọng trong việc chuyển hoá arsen nhưng chúng chỉ chuyển hoá tốt trong môi trường pH trung tính, trên thực tế môi trường pH của bãi thải quặng lại mang tính axit nên vi khuẩn này có vai trò tốt khi bãi thải vừa mới được khai thác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Hương Sơn Đ. X. N., Nguyễn Thị Thanh Mai, (2003), "Nghiên cứu tác dụng của vi khuẩn khử sunfat trong quá trình xử lý nước thải ô nhiễm Cu và As", *Hội nghị Công nghệ sinh học toàn quốc*.
2. Đặng Trung Thuận (2015), "Địa hóa và sức khỏe", *Hội địa hóa Việt Nam, Nhà xuất bản Nông nghiệp*.
3. Lê Tứ Hải (2016), "Nghiên cứu phương pháp tách và xác định dạng arsen(III) và arsen(V) vô cơ trong các mẫu nước tự nhiên", *Luận án tiến sĩ hóa học, Đại học Quốc gia Hà Nội*.
4. Trần Cao Sơn P. X. Đ., Lê Thị Hồng Hào, Nguyễn Thành Trung, (2010), "Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật. Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia", *Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà nội*, pp.32-48.
5. A. Burnol F. G., L. Charlet, (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.
6. Babara Sherwood Lollar (2004), "Environmental Geochemistry", *Elsevier*, pp.26-45.
7. Bobos I D. N., Noronha F, (2006), "Mineralogy and geochemistry of mill tailing impoundments from Algaes (Aljustrel), Portugal: Implication for acid sulfat mine water formation", *Journal of Geochemical Exploration*, pp.88 (1-5).
8. Brierley CL (1990), "Bioremediation of metal contaminated sunfat and Ground water", *Geomicrobiol Joural* 8, pp. 201-223.
9. Fabiana F. Dias H. E. A., Marcos Roberto L. Nascimento, José Robetor Guimarães, Maria Helena T. Taddei, (2008), "Environmental behavior of arsenic (III) and

(V) in soils", *Arsen in environmet* , 2nd *International Congress*, p167.

10. Lê Tứ Hải, Trần Hồng Côn, Phạm Hồng 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", *Tạp chí khoa học ĐHQGHN* 30(5S), pp.190-195.

11. M.A Armienta G. V. s., O.Cruz, A. Agoayo, O.Toledo, F.M. Romero, (2008), "Arsenic mobilization within tailings of two historical Mexican mining zone", *Arsenic in the environment, Arsenic from natural to human*. 2nd, International Congress, , p45.

12. María Vicenta Esteller S. S. G., Elena Grimenez, (2008), "Arsenic in groundwater in a mining area. A case study in Mexico", *2nd International Congres. Arsenic in the environment*, pp.153-154.

13. María. P. Astra J. C. (2008), "Natural attenuation of arsenic in acid mine drainages (Iberian Pyritic Belt, SW Spain)", *Arsen in environmet, 2nd International Congress*, p43.

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

15. P. Kijianapanich K. P., P. N. L. Lens, A.P. Annachatre, (2012), "Organic substrates as electron donors in permeable reactive barrier for removal of heavy metals from acid mine drainage", *Environmental Technology* 33:23, pp.2635-2644.

16. Paula Freire Asvila E. F. d. S. (2008), "The role of second mineral controlling the migration of arsenic at Panasqueira mine - Portugal", *Arsen in environmet, 2nd International Congress*, p47.

17. Simon Camm G.S H. J. G., D.W. Bryce, A.R. Butche (2004), "Characterisation of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK ", *Journal of Geochemical Exploration* 88(1-3), pp.1-5.

18. Xiangkai Li L. R. K. (2007), "Regulation of Arsenate Resistance in *Desulfovibrio desulfuricans* G20 by an *arsRBCC* Operon and an *arsC* Gene", *JOURNAL OF BACTERIOLOGY* 189. No10, pp.3705-3711.