

KHOÁNG SẢN ĐI KÈM TRONG CÁC KIỂU QUẶNG CHÌ KẼM VÀ ĐỒNG MIỀN BẮC VIỆT NAM

TRẦN TRỌNG HÒA, TRẦN TUẤN ANH, PHẠM THỊ DUNG,
TRẦN QUỐC HÙNG, BÙI ẮN NIÊN, TRẦN VĂN HIẾU, PHẠM NGỌC CẦN

I. MỞ ĐẦU

Nghiên cứu khoáng sản đi kèm trong các tụ khoáng kim loại có ý nghĩa thực tiễn quan trọng, bởi lẽ nó cho phép phát hiện và xác lập nguồn cung cấp nhiều nguyên tố có giá trị cần được thu hồi như là sản phẩm phụ trong quá trình khai thác và chế biến quặng. Có nhiều nguyên tố là khoáng sản đi kèm trong các tụ khoáng kim loại nhưng lại là nguồn cung cấp duy nhất nguyên liệu khoáng đó cho các ngành công nghiệp khác nhau.

Kết quả nghiên cứu của các công trình điều tra khoáng sản và nghiên cứu chuyên đề trong nhiều năm qua cũng như các nghiên cứu có tính hệ thống trong đề tài KC 08-24/06-10 cho thấy : trong các tụ khoáng chì - kẽm và đồng ở miền bắc Việt Nam (MBVN) đã phát hiện được các tổ hợp nguyên tố có ích đi kèm và cần được đánh giá giá trị tài nguyên của chúng cũng như khả năng thu hồi.

Trong các nghiên cứu trước đây, đối với quặng chì - kẽm vùng Đông Bắc Việt Nam, các nguyên tố đi kèm được quan tâm chủ yếu bao gồm : Ag, Cd. Các nguyên tố khác chưa được chú ý đánh giá đúng mức. Đối với quặng đồng kiểu Sin Quyền trên đới Phan Si Pang, người ta đã xác lập được các kim loại đi kèm có giá trị là Au, Fe, REE. Theo kết quả nghiên cứu của đề tài KC 08-24/06-10, trong quặng chì - kẽm, ngoài Ag, Cd, còn hàng loạt nguyên tố khác có thể đưa vào danh mục các nguyên tố đi kèm cần tính đến trong đánh giá giá trị tài nguyên của tụ khoáng : In, Cu, Sn, Bi, As, Sb, REE, tùy thuộc vào kiểu quặng hóa. Trong quặng đồng kiểu Sin Quyền, ngoài Au, Fe và REE, các nguyên tố có giá trị cần quan tâm thu hồi trong quá trình chế biến quặng là Ag, Te, Se và có thể một số nguyên tố khác.

Trong bài báo này, các tác giả trình bày một cách tổng hợp về khoáng sản đi kèm trong quặng

chì - kẽm và đồng ở MBVN với mục đích : 1) Cung cấp các hiểu biết tổng hợp về thành phần đi kèm trong các kiểu quặng hóa khác nhau ; 2) Đánh giá ý nghĩa thực tiễn về khả năng thu hồi các nguyên tố có ích, góp phần làm tăng giá trị tài nguyên của các tụ khoáng chì - kẽm và đồng ở MBVN.

II. SƠ LƯỢC VỀ KHOÁNG SẢN ĐI KÈM

Khoáng sản, về bản chất địa hóa, thường là phức hợp (complex) của một hoặc vài khoáng vật chính (hoặc nguyên tố) và các khoáng vật (hoặc nguyên tố) được gọi là đi kèm. Hầu hết các tụ khoáng chì - kẽm và đồng là các tụ khoáng tổng hợp (complex deposits). Trong các văn liệu của Liên Xô trước đây và hiện nay ở nước ta vẫn sử dụng, có hai khái niệm tách biệt : khoáng sản đi kèm có ích và thành phần đi kèm có ích. Khoáng sản đi kèm có ích là tổ hợp khoáng vật (đá, quặng) mà việc khai thác và sử dụng là hợp lý và kinh tế khi khai thác khoáng sản chính ở thời điểm nhất định. Sản phẩm thu được từ khoáng sản đi kèm trong trường hợp đó được gọi là sản phẩm phụ (by-product). Thành phần đi kèm có ích là khoáng vật có ích, kim loại và các nguyên tố hóa học khác và các hợp chất của chúng không có giá trị quyết định đối với đánh giá công nghiệp mỏ nhưng trong chế biến khoáng sản có thể thu hồi và sử dụng có lợi trong nền kinh tế quốc dân [2].

Trong văn liệu của Nga hiện nay cũng như các văn liệu thế giới khác, người ta không phân biệt hai khái niệm này. Trên thực tế, ranh giới giữa chúng nhiều khi khó phân biệt và thường thay đổi phụ thuộc vào trình độ công nghệ và kinh tế của việc thu hồi thành phần đi kèm ở những thời điểm nhất định. Vì thế, trong những năm gần đây người ta thường dùng khái niệm chung là thành phần đi kèm (TPĐK) hoặc hợp phần đi kèm. Khái niệm này có nội hàm rộng hơn.

Khoáng sản đi kèm và các nguyên tố đi kèm có ích trong các tụ khoáng kim loại, dựa theo dạng tồn tại của chúng trong các tụ khoáng, được phân thành ba nhóm [6] :

- *Nhóm I* : các phức hệ khoáng mà việc khai thác sử dụng trong khai thác khoáng sản chính là có lợi ích kinh tế. Các hợp phần đi kèm kiểu này thường là phần thân khoáng có ý nghĩa khác (đi kèm) với khoáng sản chính. Thí dụ : quặng Cu-Pb trong các mỏ Cu, các phần thân khoáng pyrite trong các mỏ Cu-conchedan. Chúng hình thành các thân quặng, các vỉa quặng riêng biệt trong đá vây quanh các thân quặng của khoáng sản chính. Ở một số nước, thậm chí người ta còn xếp cả đất đá bóc (trong khai thác lộ thiên) có ý nghĩa làm nguyên liệu, chẳng hạn để sản xuất vật liệu xây dựng,... vào nhóm I.

- *Nhóm II* : bao gồm các hợp phần đi kèm tồn tại dưới dạng các khoáng vật độc lập, trong quá trình tuyển (làm giàu) có thể thu được dưới dạng tinh quặng hoặc sản phẩm công nghiệp và trong một số trường hợp - chuyển thành sản phẩm tuyển của hợp phần chính với số lượng sau đó có thể thu hồi một cách hợp lý. Thành phần của các hợp phần đi kèm thuộc nhóm này rất phức tạp và phụ thuộc vào từng kiểu quặng của khoáng sản chính. Thí dụ : trong quặng Pb-Zn ở tụ khoáng Nà Bóp (Chợ Đồn), ngoài galena, sphalerite và các khoáng vật chứa Pb-Zn, còn khá phổ biến các khoáng vật sulfide Fe (pyrhotite), Cu (chalcopyrite), Bi (bismutite),... có thể thu hồi trong quá trình tuyển nổi quặng chì - kẽm.

- *Nhóm III* : bao gồm các tạp chất trong các khoáng vật của hợp phần chính hoặc hợp phần đi kèm (dưới dạng đồng hình hoặc khảm cơ học). Hầu hết đó là các nguyên tố phân tán cũng như tạp chất kim loại quý, hiếm trong khoáng vật quặng. Trong quá trình xử lý tinh quặng của hợp phần chính, chúng được tích tụ trong các sản phẩm hoặc đuôi thải của dây chuyền luyện kim hoặc hóa luyện và có thể thu hồi được với chi phí trực tiếp tương đối thấp. Thí dụ : trong galena thường chứa Ag (có khi Cd, Ge) với hàm lượng cao và có thể thu hồi trong quá trình luyện kim, hoặc Cd và In có thể thu hồi khi luyện tinh quặng Zn ; bởi lẽ chúng thường có mặt trong sphalerite.

Đối với mỗi nhóm khoáng sản đi kèm có những yêu cầu nhất định về mức độ nghiên cứu, tính toán trữ lượng, xác định cấp trữ lượng và đánh giá kinh tế - địa chất. Nhưng về đại thể cho cả ba nhóm - xác định hiệu quả kinh tế của việc sử dụng công nghiệp của từng hợp phần đi kèm trong điều kiện sử dụng

tổng hợp tài nguyên. Nói một cách khác, đơn giản hơn : một nguyên tố nào đó trong quặng (chính) được coi là khoáng sản đi kèm khi nó có khả năng tích tụ trong các sản phẩm tuyển và luyện khoáng sản chính và có thể thu hồi có lợi ích về kinh tế.

III. KHOÁNG SẢN ĐI KÈM TRONG QUẶNG CHÌ - KẼM KHU VỰC ĐBVN

Thành phần đi kèm trong các mỏ chì - kẽm khu vực ĐBVN khá phức tạp và đa dạng. Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố đi kèm trong quặng từ thân quặng và quặng nguyên khai đưa vào tuyển, tinh quặng (chì và kẽm) và quặng đuôi thải bằng phương pháp ICP-MS và trong các khoáng vật quặng chính (galenit, sphalerit) bằng phương pháp microzond từ các mỏ chì - kẽm trong các khu vực Chợ Đồn, Chợ Điện, Lang Hích và Na Sơn cho thấy các nguyên tố có thể được coi là khoáng sản đi kèm gồm : Cd, In, Ag, As, Sb, Cu, Sn, Ga. Tuy nhiên, đối với các khu mỏ khác nhau có sự tổ hợp khác nhau của các nguyên tố đi kèm và triển vọng của chúng cũng khác nhau. Đánh giá chi tiết về các nguyên tố đi kèm cho từng khu vực (Chợ Đồn, Chợ Điện, Lang Hích, Na Sơn) dựa trên số liệu tổng hợp đặc điểm phân bố của các nguyên tố trong : quặng tại thân quặng, trong quặng nguyên khai đã được nghiền để đưa vào quy trình tuyển, tinh quặng kẽm, tinh quặng chì và phần đuôi thải của xưởng tuyển, có thể nêu một số nhận định chung theo từng nguyên tố như sau :

1. Cadmi (Cd)

Về cơ bản, Cd là kim loại đi kèm có mặt trong tất cả các mỏ chì - kẽm đang khai thác với hàm lượng rất đáng quan tâm. Hàm lượng Cd trong quặng từ các thân quặng dao động khá lớn, phụ thuộc vào hàm lượng của Zn trong quặng. Theo các kết quả phân tích thu được thì giàu Cd nhất là quặng chì kẽm khu vực Lang Hích (Thái Nguyên) do ở đây quặng kẽm chiếm ưu thế, sau đó là quặng khu vực Chợ Điện và Na Sơn. Quặng chì - kẽm khu vực Chợ Đồn có hàm lượng Cd thấp hơn cả (*bảng 1*). Điều này còn phản ánh ở hàm lượng của Cd trong bùn quặng đã nghiền để đưa vào tuyển. Có ngoại lệ là bùn quặng đã nghiền của mỏ Na Sơn nghèo Cd hơn cả mỏ Nà Bóp. Hàm lượng Cd trong tinh quặng sphalerit cũng thể hiện xu hướng này : giàu nhất ở khu mỏ Lang Hích, sau đó là khu mỏ Chợ Điện ; hàm lượng Cd trong tinh quặng sphalerit của khu mỏ Chợ Đồn và Na Sơn tương đương nhau. Lượng Cd trong quặng chủ yếu liên quan đến sphalerit, bởi lẽ trong các

*Bảng 1. Hàm lượng (trung bình, g/T) nguyên tố đi kèm trong các loại mẫu chi - kẽm ĐBVN.
Phân tích bằng phương pháp ICP - MS tại Canada*

Nguyên tố (1)	Mẫu quặng nguyên sinh (2)	Mẫu công nghiệp (3)	Tinh quặng chì (4)	Tinh quặng kẽm (5)	Mẫu thải (6)
Khu vực Chợ Điện					
In	29,70	75,83	44,78	588,40	11,76
Sn	258,00	307,50	321,50	1.457,20	62,24
Cd	127,73	169,50	90,43	1.270,00	28,49
Zn	35.887,25	45.300,00	20.660,00	395.200,00	7.193,20
Pb	291.500,00	70.375,00	207.250,00	7.340,00	5.722,27
Cu	466,00	1.080,00	4.302,50	5.658,00	336,75
Fe, %	19,00	19,23	7,46	13,14	20,66
Ag	145,25	157,75	140,00	178,80	30,57
Mo	0,63	2,18	2,10	1,00	1,54
Ga	13,95	18,15	5,23	83,08	9,06
Ge	0,15	0,25	0,10	0,14	0,24
Sb	173,10	94,08	388,48	38,78	54,74
Bi	110,29	99,08	831,75	55,30	34,30
Se	2,30	3,30	2,93	19,44	1,25
Te	< 0,10	< 0,10	0,10	< 0,10	0,34
As	16.053,00	13.650,00	8.342,50	2.020,00	13.206,81
Mn	7.360,00	20.550,00	609,50	1.730,00	15.947,50
Re	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Tl	0,87	0,40	2,28	0,20	0,46
Khu vực Chợ Đôn					
In	9,87	15,38	7,30	82,88	2,83
Sn	14,00	21,75	57,00	64,40	13,13
Cd	842,56	527,00	340,40	2.204,00	36,67
Zn	163.377,14	85.800,00	54.500,00	427.400,00	6.883,75
Pb	10.689,43	12.675,00	143.000,00	6.664,00	3.451,25
Cu	531,29	461,00	6.192,00	1.594,00	131,03
Fe, %	23,40	11,33	11,40	8,73	11,63
Ag	38,41	52,13	148,20	108,16	11,68
Mo	2,19	2,05	8,66	1,54	1,94
Ga	2,61	4,48	1,54	5,24	5,14
Ge	0,10	0,18	0,14	0,10	0,17
Sb	136,69	43,88	185,48	25,02	26,99
Bi	9,99	10,48	196,40	20,77	5,90
Se	4,30	5,30	6,56	21,02	1,09
Te	0,10	< 0,10	0,10	0,10	< 0,10
As	37.756,86	7.012,50	3.542,00	895,00	7.881,25
Mn	8.922,86	9.892,50	1.301,40	1.650,00	12.662,50
Re	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
Tl	0,13	1,20	1,04	0,28	1,31
Khu vực Làng Hích					
In	0,1	1,35	0,1	0,32	0,1
Sn	1,00	2,67	4,00	4,25	2,34
Cd	794,25	2.404,44	543,80	3.250,00	134,65
Zn	111.425,00	389.778,00	74.160,00	490.200,00	18.845,00

Bảng 1 (tiếp theo)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Pb	26.785,00	223.086,00	330.000,00	53.740,00	9.811,50
Cu	183,25	381,44	2.977,60	672,80	75,78
Fe, %	1,15	1,45	4,96	1,59	1,07
Ag	51,60	101,81	100,60	109,40	9,16
Mo	1,13	0,79	3,20	2,32	1,39
Ga	3,90	3,36	1,74	7,58	3,14
Ge	0,85	4,49	1,12	7,34	0,49
Sb	33,13	481,51	2551,40	209,80	30,88
Bi	0,15	1,62	3,23	1,50	0,48
Se	5,23	8,06	6,48	16,74	2,01
Tc	0,10	0,10	0,10	0,10	0,12
As	184,75	330,44	3092,00	377,20	164,09
Mn	740,50	1.104,78	62,80	150,20	989,50
Re	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00
Tl	0,75	0,85	17,35	1,84	0,87
<i>Mỏ Na Sơn</i>					
In	7,66	0,33	1,40	5,40	0,17
Sn	17,80	12,67	3,75	6,67	12,67
Cd	264,34	76,03	474,75	1633,33	19,80
Zn	64.788,30	11.943,33	66.875,00	281.000,00	3.550,00
Pb	61.809,60	49.300,00	226.500,00	65.336,93	4.490,00
Cu	3.038,90	1.876,33	14.250,00	11.346,67	363,00
Fe, %	5,74	2,48	2,61	4,68	2,31
Ag	43,62	65,30	106,70	169,33	8,43
Mo	449,42	152,13	507,75	901,00	76,90
Ga	32,14	33,40	3,58	16,53	37,57
Ge	2,49	0,73	0,17	0,40	0,87
Sb	87,72	51,37	572,25	165,43	32,87
Bi	1,73	0,79	8,21	3,31	0,20
Se	3,82	2,53	3,45	12,27	2,10
Te	0,10	0,35	0,10	0,20	0,50
As	106,58	45,03	150,58	77,90	21,17
Mn	2.376,60	1.326,67	163,00	738,00	1.416,67
Re	1,50	0,18	0,75	0,75	0,07
Tl	0,55	0,69	0,37	0,47	0,72

ngiên cứu khoáng vật học đều chưa phát hiện các khoáng vật độc lập của Cd, nếu phát hiện được thì chúng quá hiếm nên hầu như không có giá trị công nghiệp. Các giá trị hàm lượng Cd trong tinh quặng Zn (55-57 % Zn) ở các mỏ chì - kẽm ĐBVN đều tương đương với hàm lượng Cd trong tinh quặng kẽm có chất lượng tương đương ở các mỏ có hàm lượng Cd thuộc loại giàu - trung bình. Hàm lượng Cd trong sphalerit trong các mỏ Pb-Zn khu vực Chợ Đồn dao động trong khoảng 0,11-0,26 % (trung

bình là 0,17 %) ; khu mỏ Chợ Điền 0,17 - 0,39 % ; khu mỏ Lang Hích 0,27-0,45 % và mỏ Na Sơn 0,13-0,49 %. Hàm lượng Cd trong sphalerit mỏ Phú Đô (Phú Lương, Thái Nguyên) đến 0,343 % (bảng 2).

Có một điều đáng chú ý là hàm lượng Cd trong tinh quặng galenit ở tất cả các khu vực đều khá cao và gần như thể hiện xu hướng giàu nghèo như hàm lượng Cd trong quặng nguyên khai và tinh quặng sphalerit. Kết quả phân tích hàm lượng Cd trong

Bảng 2. Hàm lượng (trung bình, g/T) nguyên tố đi kèm và Cu, Fe trong các loại mẫu mỏ Sin Quyền. Phân tích bằng phương pháp ICP-MS tại Canada

Nguyên tố, g/T	Quặng nguyên khai	Tinh quặng Fe	Tinh quặng Cu	Đuôi thải	Hồ thải
In	0,87	0,10	3,80	0,70	0,22
Sn	60,57	10,00	61,00	29,00	31,72
Cd	12,21	0,22	5,13	17,8	0,20
Zn	115,44	40,03	593,00	995,00	52,83
Pb	76,81	34,17	74,00	169,50	15,94
Cu	9.016,25	1.095,00	209.000,00	1.329,00	224,50
Fe, %	22,57	67,70	28,90	13,10	11,79
Ag	2,10	< 0,1	9,07	2,23	0,16
Au	0,53	0,18	3,05	< 0,10	
Mo	29,62	5,67	9,83	19,475	0,25
Ga	29,22	26,90	3,37	31,15	22,49
Ge	32,14	22,20	12,53	21,35	2,05
Bi	2,97	1,13	6,79	1,38	0,72
Se	2,60	1,10	10,30	2,00	1,95
Te	0,91	0,10	10,30	0,50	0,42
As	28,80	2,70	< 0,1	68,00	5,04
V	119,48	273,00	12,93	118,5	72,06
Cr	59,87	87,27	25,20	55,75	45,38
Ni	37,21	21,67	104,33	25,20	19,18
Rb	76,36	18,83	13,77	101,5	91,63
Sr	134,79	32,27	18,70	233,00	176,17
Y	70,21	12,90	10,33	68,45	52,21
Th	23,77	6,10	4,43	25,05	16,41
U	41,99	42,90	16,90	69,50	58,76

galenit từ khu mỏ Chợ Đồn : 300-800 g/T (hàm lượng Cd trong galenit của các khu vực khác không phân tích) và có lẽ đây là nguyên nhân chính hàm lượng cao của Cd trong tinh quặng Pb ở các khu mỏ MBVN. Lượng Cd này có lẽ liên quan đến các vi khảm sphalerit trong galenit mà đôi khi quan sát được khi phân tích khoáng tương.

Như vậy, các mỏ chì - kẽm ở ĐBVN đều là nguồn cung cấp Cd công nghiệp và rõ ràng, kim loại này cần được tính đến trong khi tính toán tiềm năng tài nguyên (trữ lượng và tài nguyên dự báo) đối với các mỏ và việc thu hồi Cd phải được coi là nhiệm vụ công nghệ tuyển luyện quặng chì - kẽm ở nước ta.

Có một điều đáng chú ý là hàm lượng Cd trong đuôi thải tuyển ở các khu vực cũng còn khá cao : 8-52 g/T (bảng 1), thậm chí tương đương với hàm lượng Cd trong quặng ở một số mỏ chì - kẽm hoặc đa kim. Vì thế, lượng Cd nằm trong các hồ thải cần được coi là nguồn tài nguyên thứ cấp có thể sử dụng

khi tiến hành khai thác lại các bãi thải khi điều kiện công nghệ và kinh tế cho phép.

2. Indi (In)

Hàm lượng In trong các mỏ chì - kẽm rất khác nhau (bảng 1). Hàm lượng In cao và đáng quan tâm nhất là trong quặng chì - kẽm khu vực Chợ Đồn và Chợ Điện, trong đó In trong khu mỏ Chợ Đồn là có triển vọng nhất. Theo kết quả phân tích ở bảng 1, hàm lượng của In trong quặng từ thân quặng và quặng đầu vào (Zn = 4-5 %) của xưởng tuyển khu vực Chợ Đồn đều tương đương với hàm lượng In trong các mỏ chì - kẽm đa kim khu vực Mengentaolegai Trung Quốc. Hàm lượng In trong tinh quặng kẽm khu vực Chợ Đồn (522-689 g/T) cũng thuộc loại khá giàu. In cũng có mặt trong tinh quặng chì với hàm lượng 23-56 g/T.

Điều đáng chú ý là In không chỉ liên quan đến khoáng vật kẽm (sphalerit) với hàm lượng In trung

binh trong sphalerit 1.108 g/T mà còn liên quan đến khoáng vật chì (galenit) với hàm lượng trung bình In - 88,19 g/T [1]. Hàm lượng cao của In trong tinh quặng chì có lẽ liên quan đến các vi tinh mọc xen hoặc khảm của sphalerit trong galenit. Hàm lượng Sn khá cao trong quặng chì - kẽm khu vực Chợ Đồn với sự có mặt của cassiterit và stanin là dấu hiệu về triển vọng In của khu vực này và có thể giải thích cho sự giàu In của galenit. Ngoài ra, một trong những đặc điểm tiêu hình của sphalerit giàu In của khu mỏ Chợ Đồn là mối tương quan hàm lượng In-Sn và In-Fe trong sphalerit [1]. Đáng chú ý là sphalerit từ mỏ kẽm - chì Phú Đô (Phú Lương, Thái Nguyên) thuộc loại tương đối giàu In, hàm lượng In trung bình 460 g/T.

Đối tượng thứ hai có triển vọng về In là các mỏ chì - kẽm khu vực Chợ Điền nhưng với mức độ thấp hơn rõ rệt so với khu vực Chợ Đồn. Hàm lượng In trong quặng nguyên khai thường thấp hơn 30 g/T, hàm lượng In trung bình trong tinh quặng kẽm chỉ đạt 82,88 g/T, còn trong tinh quặng chì thường < 10 g/T. Hàm lượng In trong sphalerit (khoáng vật chứa In chủ yếu) khu vực Chợ Điền cũng thấp hơn so với sphalerit khu vực Chợ Đồn : In 0-540 g/T. Nguyên nhân thấp In của sphalerit khu vực Chợ Điền so với Chợ Đồn chưa rõ. Về thành phần hóa học, sphalerit khu vực Chợ Điền tương tự như sphalerit khu vực Chợ Đồn, thuộc loại khá cao Fe, Cd và Sn. Điều này cần được nghiên cứu chi tiết hơn.

Hàm lượng In trong quặng chì - kẽm khu vực Lang Hích khá thấp (bảng 1), mặc dù trong cả hai khu vực này đều rất phổ biến các khoáng vật chứa In (sphalerit). Hàm lượng In trong sphalerit nằm trong khoảng vài trăm g/T, cao nhất khoảng 700 g/T (trong khi sphalerit khu vực Chợ Đồn và Chợ Điền có thể chứa đến hơn 1.000 g/T). Điều khác biệt ở đây là thành phần hóa học của sphalerit. Sphalerit khu vực Lang Hích và Na Sơn thường thuộc loại nghèo Fe và Sn. Mối tương quan In-Fe, In-Sn trong quặng và trong sphalerit bị phá vỡ.

Từ những điều trình bày trên có thể cho rằng, triển vọng của In liên quan tới quặng chì - kẽm ở ĐBVN trước hết thuộc về các mỏ khu vực Chợ Đồn và Chợ Điền, trong đó vai trò của sphalerit là quan trọng ; thêm vào đó, In cũng có mặt trong galenit trong tổ hợp với sphalerit. Đồng thời có thể coi hàm lượng cao của Fe và Sn trong sphalerit là các dấu hiệu về triển vọng của In liên quan tới các mỏ chì - kẽm ở ĐBVN và điều này hoàn toàn phù hợp với các đặc điểm của các mỏ chì - kẽm chứa In trong khu vực của thế giới [3].

Xét về góc độ tài nguyên, hàm lượng In trong các mỏ chì - kẽm khu vực Na Sơn và Lang Hích không cao, song với các giá trị hàm lượng In trong sphalerit tới vài trăm g/T cũng cần coi đó là các giá trị hàm lượng đáng quan tâm trong quá trình luyện kẽm, bởi lẽ In sẽ được tích tụ trong các sản phẩm của quá trình này.

3. Bạc (Ag)

Bạc là nguyên tố được quan tâm đặc biệt trong quá trình khai thác các mỏ chì - kẽm. Hàm lượng Ag trong các mỏ chì kẽm ĐBVN khá gần gũi nhau và ở mức từ vài chục đến 1-2 trăm g/T, trong đó cao nhất có lẽ thuộc về mỏ Na Sơn (bảng 1). Với các giá trị này, hàm lượng Ag trong quặng và tinh quặng khu vực nghiên cứu thuộc loại khá giàu đối với các mỏ chì - kẽm kiểu MVT. Sự có mặt của Ag thường liên quan đến galenit, mặc dù đây đó có phát hiện được các khoáng vật độc lập chứa Ag cao (tetraedrit) nhưng vai trò của chúng không đáng kể. Xét về độ chứa Ag, galenit của các khu vực Chợ Đồn và Chợ Điền không khác nhau. Hàm lượng Ag trong galenit từ hai khu vực này thường dao động trong khoảng từ 400-2.500 g/T, cá biệt trong galenit khu vực Chợ Điền có thể đạt tới 1,2 % (12.000 g/T). Hàm lượng Ag trong galenit từ các mỏ chì - kẽm ĐBVN như vậy là thuộc loại giàu. Điều đáng chú ý là hàm lượng Ag trong tinh quặng kẽm cao không kém hàm lượng Ag trong tinh quặng chì và điều này có lẽ liên quan đến các vi khảm galenit trong sphalerit. Đáng tiếc là hàm lượng Ag trong sphalerit của các mỏ nghiên cứu không được phân tích. Với sự có mặt của Ag trong tinh quặng kẽm, cần chú ý thu hồi chúng trong quá trình luyện kẽm và thực tế, để tài KC 08.24/06-10 đã tiến hành thử nghiệm thu hồi Ag từ bùn dương cực của quá trình điện phân tinh luyện kẽm.

Như vậy, với các tài liệu hiện có, Ag là thành phần đi kèm có giá trị của các mỏ chì - kẽm ĐBVN. Cần nói thêm, hàm lượng Ag trong đuôi thải tuyển còn khá cao : 3-40 g/T (bảng 1), tương đương với hàm lượng Ag trong quặng nguyên khai của nhiều mỏ Pb-Zn-Ag đã biết. Vì thế, đây là nguồn tài nguyên cần được thu hồi trong tương lai.

4. Arsen (As)

Arsen có mặt trong mỏ chì - kẽm ĐBVN chủ yếu dưới dạng khoáng vật độc lập (arsenopyrit). Hàm lượng As trung bình trong quặng nguyên khai khu vực Chợ Đồn đạt tới 1,3 %, trong tinh quặng kẽm 0,2 % và tinh quặng chì 0,8 %. Hàm lượng As trung bình

trong đuôi thải tuyển đến hơn 1 %. Như vậy, có thể cho rằng As là một nguyên tố cần được thu hồi nhưng trong các quy trình tuyển hiện nay chưa tính đến điều này. Hàm lượng As trong quặng chì - kẽm khu vực Chợ Điền về cơ bản thấp hơn hàm lượng As trong quặng khu vực Chợ Đồn, và thấp nhất trong quặng chì - kẽm khu vực Lang Hích và Na Sơn. Trong quặng mỏ Na Sơn và các mỏ khu vực Lang Hích, hàm lượng As chỉ dao động trong khoảng 0,00n-0,0n % nên có thể coi là thấp và không kinh tế trong việc thu hồi. Trong cả hai trường hợp đều phải tính đến tác động tiêu cực của As đến môi trường từ các bãi thải công nghệ.

5. Đồng (Cu)

Hàm lượng Cu trong các kiểu quặng hóa chì - kẽm ở các khu vực đều khá cao (bảng 1), cao nhất ở mỏ Na Sơn. Hàm lượng Cu trung bình trong quặng nguyên khai ở khu vực Chợ Đồn khoảng 0,1 %, khu vực Chợ Điền 0,05 %, Lang Hích 0,01 %, cao nhất trong quặng chì - kẽm mỏ Na Sơn 1,8 %. Khoáng vật chứa Cu chủ yếu là chalcopirit, thường xuyên có mặt trong quặng ở các mỏ.

Hàm lượng Cu trong tinh quặng kẽm và chì khu vực Chợ Đồn : 0,56 và 0,43%, khu vực Chợ Điền 0,16 và 0,62 %, khu vực Lang Hích 0,06 và 0,29 %, khu vực Na Sơn 1,1 và 1,6 %. Ngay trong đuôi thải tuyển, hàm lượng Cu cũng còn khá cao, khu vực Chợ Đồn 0,03 %, khu vực Chợ Điền 0,01 %, khu vực Lang Hích 0,01 % và khu vực Na Sơn 0,03 %. Nếu chú ý, hàm lượng Cu trung bình trong quặng nguyên khai hiện tại ở mỏ Sin Quyền khoảng 0,9-1 % và hàm lượng công nghiệp đối với Cu để khoan nổi trữ lượng là 0,3 %, thì lượng Cu trong tinh quặng ở các mỏ chì kẽm cần được tận thu ngay từ khâu tuyển quặng. Chắc chắn, trong khâu luyện chì và kẽm, Cu được tích lũy trong xỉ lò luyện và bã điện phân. Trong quy trình công nghệ tách chiết thu hồi Cd và In đề tài KC 08.24/06-10 đã thu hồi được phần Cu nằm trong bã điện phân với hàm lượng Cu 0,01%.

Như vậy, Cu trong các mỏ chì - kẽm ở Việt Nam, cá biệt là ĐBVN, cũng là thành phần cần tính đến trong tài nguyên đi kèm và cần được thu hồi như là sản phẩm phụ.

6. Thiếc (Sn)

Thiếc là kim loại đi kèm có giá trị trong quặng chì kẽm khu vực Chợ Đồn. Hàm lượng Sn trung bình trong quặng nguyên khai 307 g/T (trong quặng từ thân quặng có thể đến 743 g/T), trong tinh quặng

kẽm 1.457 g/T, trong tinh quặng chì 321 g/T. Đáng chú ý trong đuôi thải tuyển và mẫu từ hồ thải, hàm lượng Sn cũng còn đến 50 - 60 g/T (bảng 1). Hàm lượng Sn trong quặng chì - kẽm ở các khu vực khác đều rất thấp. Sự có mặt của các khoáng vật chứa thiếc - cassiterit, stannite trong các khoáng vật quặng chính là nguyên nhân của sự giàu Sn, đặc biệt là tinh quặng kẽm. Mối tương quan Sn-Zn khá chặt chẽ đối với quặng khu vực Chợ Đồn. Với giá trị hàm lượng Sn trong quặng nguyên khai và tinh quặng nêu trên, cần coi thiếc là một trong những kim loại đi kèm có ích cần thu hồi ở khu vực Chợ Đồn.

7. Gali (Ga)

Nguồn cung cấp Ga trên thế giới chủ yếu từ các mỏ nhôm và quặng kẽm. Theo [8], hàm lượng Ga trung bình trong các mỏ bauxit khác nhau trên thế giới dao động trong khoảng 20-60 g/T. Trong các mỏ chì - kẽm, Ga chủ yếu liên quan tới sphalerit. Hàm lượng Ga trung bình trong sphalerit từ mỏ đa kim conchedan 43-140 g/T, mỏ giả tầng trong đá carbonat 10-65 g/T. Trong một số mỏ nhiệt độ thấp trong đá silicat ở Trung Á, Anh, Nigeria hàm lượng (TB) Ga trong sphalerit có thể tới 140-170 g/T [8].

Đối với các mỏ chì - kẽm ĐBVN, xét theo độ chứa Ga, các mỏ khu vực Chợ Đồn là có triển vọng nhất. Hàm lượng Ga trong quặng nguyên khai 18,15 g/T, trong tinh quặng kẽm 83 g/T, tinh quặng chì 5,23 g/T và trong đuôi thải tuyển 10 g/T. Như vậy, hàm lượng Ga trong quặng chì - kẽm khu vực Chợ Đồn chủ yếu nằm trong tinh quặng kẽm. Phân tích hàm lượng Ga trong sphalerit từ các khu vực khác nhau cho thấy hàm lượng Ga trung bình trong sphalerit khu vực Chợ Đồn 120 g/T, khu vực Chợ Điền 100 g/T, trong mỏ Phú Đô 140 g/T. Từ các số liệu hàm lượng Ga trong sphalerit có thể coi các giá trị này tương đương với hàm lượng Ga trong sphalerit của các mỏ là nguồn cung cấp Ga công nghiệp ; cần kiểm tra các giá trị hàm lượng Ga trong các phân tích mẫu quặng nguyên khai và tinh quặng kẽm của khu vực Chợ Điền. Ngoài ra, hàm lượng Ga trong quặng nguyên khai và tinh quặng kẽm ở mỏ Na Sơn cũng đáng quan tâm (33 và 16 g/T).

IV. KHOÁNG SẢN ĐI KÈM TRONG QUẶNG ĐỒNG SIN QUYỀN

Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố vết được coi là đi kèm quặng Cu-(Fe-REE) mỏ Sin Quyền cho thấy, các nguyên tố được coi là khoáng sản đi

kèm có giá trị ở đây bao gồm Au, Fe, REE. Ngoài ra, tuy hàm lượng Se, Te, Ag trong quặng nguyên khai không cao, song chúng được tích lũy trong các sản phẩm của quy trình tuyển luyện đồng và có thể tận thu nên cũng được coi là các thành phần đi kèm. Về Au, Fe và REE đã được nghiên cứu và xác lập từ trước [4], nên trong bài báo này chúng tôi chỉ trình bày sơ lược, tập trung phân tích đối với các nguyên tố chưa được quan tâm khi thấy hàm lượng của chúng không cao trong quặng nguyên khai.

Theo số liệu của nhà máy tuyển đồng Sin Quyền, hàm lượng Cu trong quặng nguyên khai đưa vào tuyển dao động trong khoảng 0,8-0,9 %, trong tinh quặng 20-22 %, còn theo số liệu phân tích của đề tài KC 08.24/06-10, trong tinh quặng đồng 20 %, trong tinh quặng sắt 476g/T (0,0476 %), trong hồ thải 270 g/T (theo số liệu của xí nghiệp tuyển, hàm lượng Cu trung bình/năm trong đuôi thải dao động trong khoảng 0,05 - 0,1 %).

1. Vàng (Au)

Vàng trong quặng đồng khu mỏ Sin Quyền đã được đánh giá là khoáng sản đi kèm với tiềm năng lớn. Theo [4], hàm lượng Au trung bình trong quặng đồng mỏ Sin Quyền 0,5 g/T và tài nguyên dự báo đối với Au là khoảng 30 tấn. Các kết quả phân tích mới của đề tài KC 08.24/06-10 cho thấy hàm lượng Au trong quặng chalcopyrit - pyrotin - magnetit là 0,62 g/T, trong quặng magnetit - chalcopyrit 0,22 g/T, trong tinh quặng chalcopyrit 4,55 g/T, trong tinh quặng magnetit 0,16 g/T, trong bùn dương cực của xưởng điện phân đồng 1.2096 g/T.

Như vậy, Au có xu hướng tích lũy chủ yếu trong tinh quặng chalcopyrit và sau đó - trong sản phẩm tinh luyện đồng, đồng thời cũng còn có mặt với hàm lượng khá cao trong tinh quặng magnetit mà không được thu hồi do tinh quặng này bán cho các hộ sử dụng khác nhau. Dạng tồn tại chủ yếu của vàng trong quặng ở đây là vàng tự sinh với độ tinh khiết $Au = 85,2-95,3 \%$.

2. Sắt (Fe)

Sắt là kim loại đi kèm rất phổ biến và có giá trị cao trong khu mỏ Sin Quyền. Hàm lượng Fe trong quặng nguyên khai, theo số liệu của phòng kỹ thuật thuộc công ty Mỏ - Tuyển đồng Sin Quyền, dao động trong khoảng 6,5-8 %. Cũng theo các số liệu của Công ty, hàm lượng Fe trong tinh quặng 60-61 %, còn theo kết quả phân tích tinh quặng do đề tài thực hiện 67 %. Hàm lượng sắt trong đuôi thải tuyển dao

động trong khoảng từ 4,6 đến 6,1 %. Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố đi kèm trong tinh quặng sắt cho thấy Cu còn tới 0,04 %, các nguyên tố đất hiếm (REE) đều có hàm lượng cao ($La = 1.310 \text{ g/T}$, $Ce = 1.980 \text{ g/T}$).

3. Đất hiếm (REE)

Các nguyên tố đất hiếm (REE), chủ yếu là đất hiếm nhẹ (LREE) thường xuyên có hàm lượng cao trong quặng đồng khu vực Sin Quyền. Hàm lượng trung bình của La và Ce : trong quặng nguyên khai 3.815 g/T và 5.897 g/T, trong tinh quặng sắt 1.310 g/T và 1.980 g/T, trong tinh quặng đồng 521 g/T và 808 g/T, trong hồ thải 1.919 g/T và 3.727 g/T. Không thấy có mối tương quan nào giữa REE với các sản phẩm tuyển - luyện (kể cả với Fe và Cu). Như vậy, có thể thấy lượng đất hiếm trong quặng mỏ Sin Quyền hiện đang trôi nổi và có mặt trong tất cả các sản phẩm của quá trình tuyển. Kết quả phân tích sơ bộ xỉ thải luyện đồng, bụi lò luyện cho thấy hàm lượng đất hiếm khá thấp. Sự thất thoát REE liên quan chủ yếu đến dạng tồn tại của chúng - trong thành phần của orthit - khoáng vật có mối liên quan chặt chẽ với các khoáng vật tạo đá và bị trôi vào các sản phẩm khác nhau, kể cả quặng thải.

4. Bạc (Ag)

Hàm lượng Ag trong quặng nguyên khai mỏ Sin Quyền khá thấp 1,2 g/T, trong tinh quặng sắt 0,5 g/T, trong tinh quặng đồng 10,1 g/T. Trong các văn liệu địa chất về mỏ đồng Sin Quyền người ta ít nhắc đến Ag như kim loại đi kèm đáng quan tâm. Tuy nhiên, trong quá trình luyện đồng, Ag được tích lũy đáng kể trong sten đồng (Cu 40-45 %) - 153 g/T. Ngay trong bụi lò luyện, hàm lượng Ag cũng đạt tới 6,3 và 8,7 g/T. Ag đặc biệt tập trung cao trong bùn dương cực của xưởng điện phân tinh chế đồng. Kết quả phân tích mẫu bùn dương cực của xưởng điện phân thu đồng tinh chất, hàm lượng Ag đạt tới 7.957 g/T và trên thực tế đã được đề tài KC 08.24/06-10 thu hồi trong quá trình nghiên cứu quy trình công nghệ thu hồi kim loại có ích. Như vậy, mặc dù hàm lượng Ag trong quặng nguyên khai không cao như trong quặng nguyên khai của các mỏ chì - kẽm, Ag trong mỏ đồng Sin Quyền được tập trung trong các sản phẩm của quá trình luyện đồng nên đã trở thành nguồn thu hồi bạc có giá trị và cần được tính đến như là thành phần đi kèm có giá trị thu hồi của mỏ.

5. Telur (Te) và Selen (Se)

Trong các nghiên cứu trước đây, Te và Se trong quặng đồng mỏ Sin Quyền chưa được quan tâm nghiên cứu. Theo kết quả phân tích mà đề tài KC 08.24/06-10 thực hiện, hàm lượng Te trong quặng đồng nguyên khai không cao, trung bình 0,91 g/T, trong tinh quặng sắt 0,1 g/T, còn trong tinh quặng đồng 10 g/t. Như vậy Te có xu hướng tập trung trong tinh quặng đồng và sẽ tích lũy trong các sản phẩm của quá trình luyện đồng. Kết quả phân tích bụi lò luyện đồng và bùn dương cực của xưởng điện phân tinh chế đồng cho thấy, hàm lượng Te tương ứng khá cao 296-788 g/T và 8.730 g/T. Đối với Se cũng có tình trạng tương tự. Hàm lượng Se trong quặng nguyên khai 2,6 g/T, trong tinh quặng sắt 1,1 g/T, trong tinh quặng đồng 10,3 g/T. Tuy nhiên, hàm lượng Se trong bùn dương cực đạt tới 6.270 g/T. Như vậy, Se cũng là nguyên tố đáng quan tâm trong việc tận thu tài nguyên đối với việc khai thác và chế biến quặng đồng ở mỏ Sin Quyền.

6. Các nguyên tố khác

Ngoài các nguyên tố kể trên, Ga và Ge cũng là các nguyên tố đáng quan tâm trong quặng đồng mỏ Sin Quyền. Gali có mặt trong quặng nguyên khai và tinh quặng sắt với hàm lượng 31-32 g/T là các giá trị đáng quan tâm theo các nghiên cứu về Ga trong các tụ khoáng tự nhiên [8]. Tuy nhiên, hàm lượng Ga trong tinh quặng đồng rất thấp (4 g/T) và chưa rõ nó có tập trung trong các sản phẩm luyện kim đồng hay không. Vì thế, chỉ nên coi hàm lượng Ga tương đối cao như là một đặc điểm của quặng đồng ở Sin Quyền. Hành vi của Ge cũng tương tự như Ga.

KẾT LUẬN

- Khoáng sản đi kèm trong quặng chì - kẽm khá đa dạng, bao gồm các tập hợp khác nhau cho từng kiểu mỏ: Kiểu Chợ Đồn - Cd, In, Ag, As, Cu, Sn, Ga; kiểu Chợ Điện - Cd, In, Ag, Cu, Ga; kiểu Lang Hích - Cd, Ag; kiểu Na Sơn: Cd, Ag, Cu, Ga, REE.

- Các nguyên tố đi kèm có giá trị công nghiệp chủ yếu liên quan đến dạng vi khảm và đồng hình trong các khoáng vật quặng chính galenit và sphalerit, ngoại trừ Cu và As tồn tại dưới dạng các khoáng vật độc lập. Như vậy, việc thu hồi phần lớn các nguyên tố có giá trị (Cd, In, Ag, Sn, Ga) trong

quặng chì kẽm ở các tụ khoáng nghiên cứu chủ yếu phụ thuộc vào khâu luyện chì và kẽm. Nói một cách khác, các quy trình tách chiết thu hồi chúng đều phải dựa trên quá trình xử lý kim loại chính Pb, Zn.

- Thành phần đi kèm có giá trị trong quặng đồng mỏ Sin Quyền bao gồm Au, Fe, REE, Ag, Te-Se và có thể tính đến Ga. Điều đáng chú ý là việc thu hồi Ag, Te-Se, Ga đều có thể thực hiện trong quá trình luyện đồng, còn đối với các nguyên tố đất hiếm cần được thu hồi từ khâu tuyển.

TÀI LIỆU DẪN

[1] PHẠM THỊ DUNG, TRẦN TUẤN ANH, TRẦN TRỌNG HÒA, NGÔ THỊ PHƯỢNG, NGUYỄN VIỆT Ý, S.I. ISHIHARA, PHẠM NGỌC CÁN, TRẦN VĂN HIẾU, 2010: Indi - khoáng sản đi kèm có triển vọng trong mỏ chì - kẽm khu vực Chợ Đồn. Tc Các KH về TĐ, T. 32, 4, 299-307. Hà Nội.

[2] ĐẶNG VĂN LÃM (chủ biên), 2006: Báo cáo tổng kết đề án "Khảo sát, đánh giá tình hình sử dụng tổng hợp tài nguyên khoáng sản làm cơ sở xây dựng quy định về thăm dò và tính trữ lượng khoáng sản và các thành phần có ích đi kèm trong các mỏ khoáng sản". Lưu trữ TITL Địa chất. Cục ĐCKSVN. Hà Nội, 112 tr.

[3] ISHIHARA SHUNSO and ENDO YUJI, 2007: Indium and other trace elements in volcanogenic massive sulfide ores from the Kuroko, Besshi and other types in Japan. Bulletin of the Geological Survey of Japan, Vol. 58, 1/2, 7-22.

[4] TRẦN VĂN TRỊ (chủ biên), 2000: Tài nguyên khoáng sản Việt Nam. Cục Địa chất Việt Nam xuất bản.

[5] V.N. VINOGRADOV, 1987: Sử dụng tổng hợp nguyên liệu luyện kim màu. Nxb "Nhedra", Moskva. 77 tr. (Nga văn).

[6] Indium. Mineral Commodity Profile. Open-File Report 2004-1300. By John D. Jorgenson and Micheal W. George.

[7] Rare metals, 2008: The world market. Metals, produced as by-products. Russian Academy of Sciences, Moscow.

[8] ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ СПРОВОЧНИК ПО СИДЕРОФИЛЬНЫМ И ХАЛКОФИЛЬНЫМ РЕДКИМ МЕТАЛЛАМ. Под ред. Академика АН СССР Н.П. Лаверова. Москва, 1989. 458 стр.

SUMMARY

By-products in lead-zinc and copper ores of Northeast Vietnam

By-products in lead-zinc ores are diversified, depending on ore types: Cho Don type - Cd, In, Ag, As, Cu, Sn, Ga ; Cho Dien type - Cd, In, Ag, Cu, Ga ; Lang Hich type - Cd, Ag ; Na Son type : Cd, Ag, Cu, Ga, REE.

Detailed mineralogical investigation reveals that by-product elements are mainly associated with inclusions and isomorphous substitution in major ore minerals - galenite and sphalerite, except

Cu and As are in distinct minerals. Thus, the extraction of major valued elements (Cd, In, Ag, Sn, and Ga) in lead-zinc ores is strongly relying on lead-zinc metallurgic techniques.

By-products of the Sin Quyen copper ores consist of : Au, Fe, REE, Ag, Te-Se and Ga. Noteworthy that the extraction of Ag, Te-Se, Ga can be done during the copper metallurgy, whilst REE must be extracted from sifting processes.

Ngày nhận bài: 02-9-2010

*Viện Địa chất
(Viện KHVCNVN)*