

NGU Rapport 92.302

Forvitring av malm og
sidebergart i norske gruver

Metodestudium, løsningsforsøk i
fortynnet svovelsyre

Rapport nr. 92.302		ISSN 0800-3416	Gradering: Fortrolig til 31.12.1995	
Tittel: Forvitring av malm og sidebergart i norske gruver Metodestudium, løsningsforsøk i fortynnet svovelsyre				
Forfatter: Per Reidar Graff Johs. Rye Røste		Oppdragsgiver: Bergvesenet i Norge		
Fylke: Nord-Trøndelag		Kommune:		
Kartbladnavn (M=1:250.000)		Kartbladnr. og -navn (M=1:50.000)		
Forekomstens navn og koordinater:		Sidetall: 51	Pris:	
Feltarbeid utført:		Rapportdato: 30. november 1992	Prosjektnr.: 63.2593.00	Ansvarlig: <i>Kristian Bjørli</i>
Sammendrag: <p>Til NGUs laboratorium ble det sendt et utvalg på ialt 120 prøver fra 6 gruver i Norge. Prøvene skal testes med forskjellige syreangrep. Bakgrunnen for undersøkelsene er å få kunnskap om framtidig oppløsning (forvitring) av mineraler og sidebergarter fra gruvene. I dette forprosjektet er det gjort endel forsøk med prøvene merket JA 05 og JA 10 for å komme fram til en prosedyre som kan gi maksimale opplysninger.</p> <p>Vår konklusjon er som følger: Måling av pH i vannuttrekket. Innvekt 1g substans. Koking 1 time med 1 N H₂SO₄ tilsatt 1 ml kons. HNO₃. Løsningen blir analysert på ICAP og resultatet samholdt med totalinnholdet i prøvene (XRF). Det er videre nødvendig med XRD-analyser.</p>				
Emneord: Forurensning		Forvitring i gruver		Løselighet
				Fagrapport

INNHOOLD

	Side
INNLEDNING	2
FORVITRING	4
TIDLIGERE UNDERSØKELSER OM LØSELIGHET AV BERGARTER	5
PRØVEMATERIALET	5
KJEMISKE ANALYSER	6
PRØVEPREPARERING	8
pH I VANNUTTREKK	8
UTLUTING	9
BEREGNING AV LØSELIGHETEN	9
RESULTATER	9
KONKLUSJON	11

KURVER OG FIGURER

Fig. A1-A4 Løselighet i H_2SO_4

Fig. B1-B4 Løselighet i $H_2SO_4 + HNO_3$

Fig. C1-C4 Løselighet i HNO_3

Fig. D1-D8 Løselighet i H_2SO_4

Fig. E1-E9 Løselighet i forskjellige syrer med forskjellige konsentrasjoner

Fig. F1-F3 Løselighet i H_2SO_4 i forhold til totalinnhold

Fig. G1-G3 Løselighet i H_2SO_4 og $H_2SO_4 + HNO_3$ i forhold til totalinnhold

Fig. H1 Løst svovel i forhold til totalinnhold i JA 10

Fig. I1 Løst svovel i forhold til totalinnhold i JA 05

Fig. J1 Løst prøve i 1 N H_2SO_4 med varierende tid. (Hovedelementer)

Fig. K1 Løst prøve i 1 N H_2SO_4 med varierende tid. (Sporelementer)

INNLEDNING

Dette arbeid er å betrakte som et forprosjekt i det oppdrag NGU har påtatt seg for Bergvesenet i Norge. NGU skal her gi en oversikt over den forvitring og forventet avrenning som finner sted i kisgruver i landet. Den tidsramme som imidlertid er inngått mellom partene for framdriften av prosjektet, synes å være meget kort, særlig gjelder det forprosjektet som omfatter den mer forskningsmessige side.

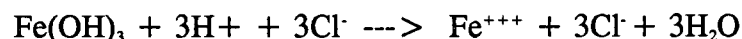
FORVITRING

I mineral- og bergartssammenheng har man som kjent to forvitringstyper, nemlig mekanisk og kjemisk forvitring. Den mekaniske forvitring kan man stort sett se bort fra i denne betraktning og bare konsentrere seg om den kjemiske forvitring. Begrepet kjemisk forvitring av mineraler og bergarter omfatter en rekke mer og mindre kompliserte kjemiske reaksjoner som betinges av mineralsammensetning, red/oks-miljø, fuktighet, temperatur, syrekonsentrasjoner, osv.

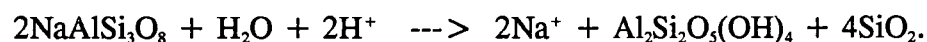
De fleste av disse forvitringsprosesser er protonforbrukere som f.eks. for karbonater:



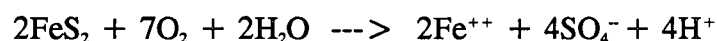
For hydroksyder:



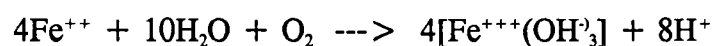
For silikater (albitt):



Som eks. på protoddannere kan nevnes:



eller:



Betraktes forbindelsene ZnS, FeS, CuS, osv. kan det dannes større mengder H₂S som er gass og delvis forsvinner.

Som det framgår av disse få reaksjonsligninger vil det i en gruve foregå forvitningsprosesser som både danner og forbruker syre.

I et laboratorium er det selvsagt umulig å etterligne de prosesser som finner sted i naturen, dette gjelder ikke minst de kjemiske forvitningsprosesser av mineraler og bergarter. I senere år er det imidlertid arbeidet endel med forvitring av bergarter, og da særlig på grunn av forurensnings- og forgiftningsspørsmål. Ved NGU er det også rapportert løselighet av silikatmineraler og bergarter i 6N kokende HCL og HNO₃.

Resultatet av tidligere og foreliggende undersøkelser, vil ligge til grunn for valg av prosedyre.

TIDLIGERE UNDERSØKELSER OM LØSELIGHET AV BERGARTER

Tidligere undersøkelser bekrefter at sure mineraler og bergarter har liten løselighet i mineralsyrer i forhold til basiske mineraler og bergarter (Graff og Røste 1985) Denne regel kan kort uttrykkes slik:

$$\frac{\text{Mol ikke silikatoksyder}}{\text{Mol SiO}_2} = R$$

For R: < 1 Liten løselighet
 1 - 2.4 Diskontinuitetsområde
 > 2.4 Stor løselighet

Regelen er empirisk, og de oppgitte tall må oppfattes som tilnærmet.

PRØVEMATERIALET

Til NGUs laboratorium ble det sendt prøvemateriale fra ialt 6 gruver (Skorvass, Skiftesmyr, Gjersvik, Joma, Løkken og Tverrfjellet.) Med unntak av Tverrfjellet, besto prøvene av diamantborkjerner. Hver prøve representerte 1 meter splittet borkjerne, og det var 20 prøver fra hver gruve. Fra Tverrfjellet kom det 20 knakkprøver.

Av denne totale prøvesamlingen ble det valgt ut en prøve, JA 05, som ble analysert (med XRF, hoved og sporelemeter, mineralogisk med både XRD og mikroskopering, mens elementene S og C ble analysert med LECO-SC som er forbrenningsanalyse).

Ved en senere anledning ble også 2 andre prøver (JA 10 og SS 20) testet, dog ikke så inngående som JA 05.

KJEMISKE ANALYSER

Hovedelementer (%)	JA 05	JA10	SS20
SiO ₂	44.38	18.00	42.45
Al ₂ O ₃	12.94	0.47	11.00
Fe ₂ O ₃	11.91	46.33	13.82
TiO ₂	1.70	0.01	1.15
MgO	7.43	10.38	9.03
CaO	8.50	6.37	3.84
Na ₂ O	3.60	1.08	1.80
K ₂ O	0.11	0.03	0.01
MnO	0.29	0.08	0.46
P ₂ O ₅	0.24	0.03	0.08
S	2.83	26.43	0.89
C	0.95	0.35	0.86

De oppgitte analyseverdier må betraktes som tilnærmet. Det er ikke foretatt korreksjon for S og carbon er oppgitt som C_x.

Sporelementer (%)	JA 05	JA 10	SS 20
Ba	0.0022	< 0.0010	0.0027
Sb	< 0.0010	0.0018	< 0.0010
Sn	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Cd	< 0.0010	0.0105	< 0.0010
As	< 0.0010	0.0018	< 0.0010
Ga	0.0023	0.0029	0.0027
Zn	0.0685	2.1330	0.0848
Cu	0.0454	1.3739	0.0052
Ni	0.0046	< 0.0005	0.0017
Yb	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Co	0.0031	0.0115	0.0012
Ce	0.0023	0.0030	0.0012
La	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Nd	< 0.0010	0.0010	< 0.0010
W	< 0.0030	0.0040	< 0.0030
Mo	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005
Nb	0.0005	0.0010	< 0.0005
Zr	0.0210	0.0010	0.0069
Y	0.0046	< 0.0005	0.0021
Sr	0.0146	0.0006	0.0050
Rb	0.0005	0.0007	0.0008
U	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Th	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010
Pb	< 0.0010	0.1054	< 0.0010
Cr	0.0193	0.0023	0.0011
V	0.0246	0.0025	0.0392
As	< 0.0010	0.0299	0.0016
Sc	0.0029	< 0.0010	0.0055
S	1.2200	26.3300	0.2500
Cl	< 0.1000	< 0.1000	< 0.1000
F	0.5600	< 0.1000	< 0.1000

	JA 05	JA 10	SS 20
Mineral-	Plagioklas	Kis	Kvarts
sammensetning	Kloritt	Karbonat	Karbonat
	Kalkspat	Kloritt	Kloritt
	Glimmer	Hornblende	Plagioklas

Foruten nevnte mineraler inneholder prøvene en rekke aksessoriske mineraler som ikke er tatt med her.

PRØVEPREPARERING

Som innledning ble prøvematerialet behandlet slik:

Prøven ble knust med kjefstygger, splittet ned til ca. 35 g og viderebehandlet i svingmølle med agatinnlegg i ca. 3 min.

pH I VANNUTTREKK

pH i vannuttrekket ble bestemt ved at 1 g prøve ble slemmet opp i 100 ml ionebyttet vann (pH 5.60) under omrøring (koking) i 1 time.

Prøve:	JA 05	JA 10	SS 20
pH:	8.60	6.22	8.09

UTLUTING

Innveid 1 g prøve som ble overført til 250 ml Erlenmeyerkolbe som var utstyrt med teflonbelagt magnetstav og tilbakeløpskjøler. Kolben ble videre utstyrt med termometer og plassert på magnetrører med varmeelement. Til hver utluting ble det benyttet 100 ml syre som etter tur hadde forskjellig konsentrasjon og utlutet i for-skjellig tid. Etter avkjøling ble løsningen filtrert og bunnfallet vasket gjentatte ganger med destillert vann. Løsningen ble for-tynnet til bestemt volum og analysert med ICAP.

BEREGNING AV LØSELIGHETEN

Analyse av løst stoff i syreekstraktet (ICAP) i forhold til totalanalyse (XRF), gir i hvert tilfelle et bilde av forvittringsgraden under de gitte betingelser.

RESULTATER

I vurdering av resultater må en igjen understrekes at det er umulig å etterligne prosesser som finner sted i naturen med laboratorieforsøk og at dette ikke minst gjelder kjemiske reaksjoner eller forvitring. Forskjellen i reaksjonsbetingelser for natur og laboratorium ligger blant annet i at naturen opererer med lave- syre eller basekonsentrasjoner, lave temperaturer, grove analysefragmenter i et meget langt tidsperspektiv, mens man på laboratoriet må øke syrestyrken, temperatur, pulveriseringsgrad samt minske reaksjonstiden til et minimum (I denne undersøkelse er det benyttet utlutingstider fra 0.5 til 2.0 timer).

Aktuelle syrer som før har vært benyttet i slike undersøkelser har vært sterke mineralsyrer som HCl, HNO₃ og H₂SO₄. Av de nevnte syrer har HCl og H₂SO₄ hatt den største løseeffekt på silikatmineraler, mens HNO₃ ofte er å foretrekke for ikke silikatmineraler. På grunn av dannelse av H₂SO₄ i kisgruver, har vi valgt å benytte denne syren i disse undersøkelsene.

Fig. A 1 til 4. Viser at vi med økende syrekonsentrasjon har hatt økende utluting av elementer som tradisjonelt er knyttet til silikatgitteret. Dette gjelder også, med unntakelse av Cu, for elementer som vanligvis er bundet som sulfider.

Fig. B 1 til 4. Ved tilsetting av 1 ml cons. HNO₃ til ovennevnte syrekonsentrasjoner, øker konsentrasjonen av Cu formidabelt mens konsentrasjonen av de andre elementene holder seg så noenlunde konstant. Forklaringen til dette ligger i det forhold at de en-

verdige Cu-forbindelser ofte har liten løselighet. Med tilsetning av HNO_3 blir Cu oksydert opp til toverdige forbindelser, og disse forbindelser er i alt vesentlig lettløslige.

Fig. C 1 til 4. Utluting med varierende konsentrasjoner av HNO_3 bekrefter at utlutingsgraden stiger med økende syrekonsentrasjon, men at elementene som er knyttet til silikatgitteret har mindre utlutingsgrad enn for tilsvarende konsentrasjon av de to andre sterke mineralsyrene.

Fig. D 1 til 8. Søylediagram av utluting for de viktigste hovedelementer ved stigende syrekonsentrasjon ved 1 times utluting.

Fig. E 1 til 9. Søylediagram for ekstraksjon av de viktigste hoved- og sporelementer ved forskjellige konsentrasjoner og syresammensetninger.

Fig. F 1 til 3. Ekstraherte hoved- og sporelementer i forskjellige konsentrasjoner av H_2SO_4 i forhold til totalanalyse (XRF).

Fig. G 1 til 3. Ekstraherte hoved- og sporelementer i forskjellige konsentrasjoner av H_2SO_4 med tilsetning av 1 ml cons. HNO_3 . I forhold til utluting med bare H_2SO_4 har vi her en større konsentrasjon av Cu.

Fig. H 1. Oksydasjon av sulfid til sulfat med vekslende konsentrasjon av HNO_3 for prøve JA 10.

Fig. I 1. Oksydasjon av sulfid til sulfat med vekslende konsentrasjon av HNO_3 for prøve JA 05.

Fig. J 1. Ekstraksjon av endel hovedelementer i 1 N H_2SO_4 ved varierende tid. Resultatet viser at prosessen går raskt den første halvtimen og meget langsomt etter 1 time.

Fig. K 1. Ekstraksjon i 1 N H_2SO_4 ved varierende tid av endel elementer som i hovedsak er knyttet til svovel.

Cu er her lite ekstrahert på grunn av liten oksydasjonseffekt i H_2SO_4 .

KONKLUSJON

I forprosjektet er det benyttet opplutningsagenser som H_2SO_4 , HNO_3 og Lunges væske. Disse er brukt med forskjellige konsentrasjoner og i varierende reaksjonstid. Da kisgruver selv produserer mer og mindre H_2SO_4 under forvitningsprosesser, har en imidlertid konsentrert seg spesielt om denne syren.

Faktorer som har betydning for løselighet (forvitring) av den totale mineralsammensetning som finnes i gruvesammenheng er blant annet disse:

Den kjemiske sammensetning av mineraler og bergarter, dannelselse av syrer og baser, oksydasjonseffekter, reasjonstid, temperatur, osv.

For å oppnå maksimale resultater, og idet en tar hensyn til de ovennevnte faktorer, vil en foreslå at prosedyren i de følgende opplutninger og våtkjemiske behandlinger blir som følger:

Måling av pH i vannuttrekket.

Innvekt 1 g substans.

Koking 1 time med 1 N H_2SO_4 tilsatt 1 ml cons. HNO_3 .

Løsningen blir analysert på ICAP.

Analyseresultatene blir så samholdt med totalinnholdet av prøvene (XRF-analyser av hoved- og sporelementer). Det er videre nødvendig å ha kunnskap om mineral- og bergartsammensetningene i prøveområdene (XRD og bergartsmikroskoperinger), da dette også gir opplysninger om den generelle løselighet som kan forventes.

Fig. A.1.

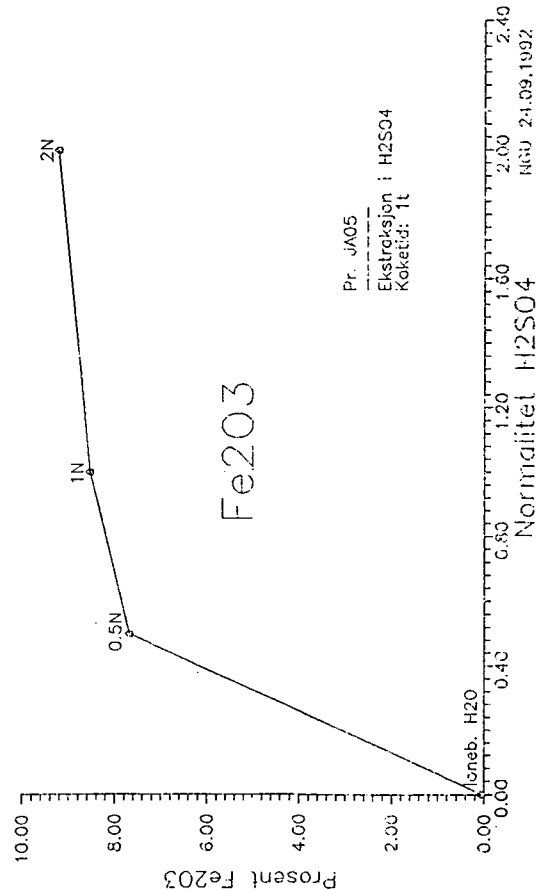
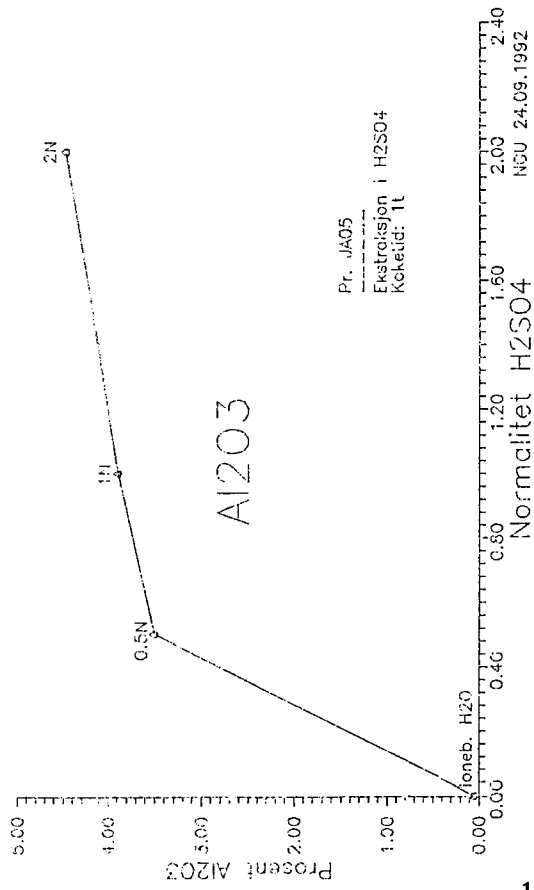
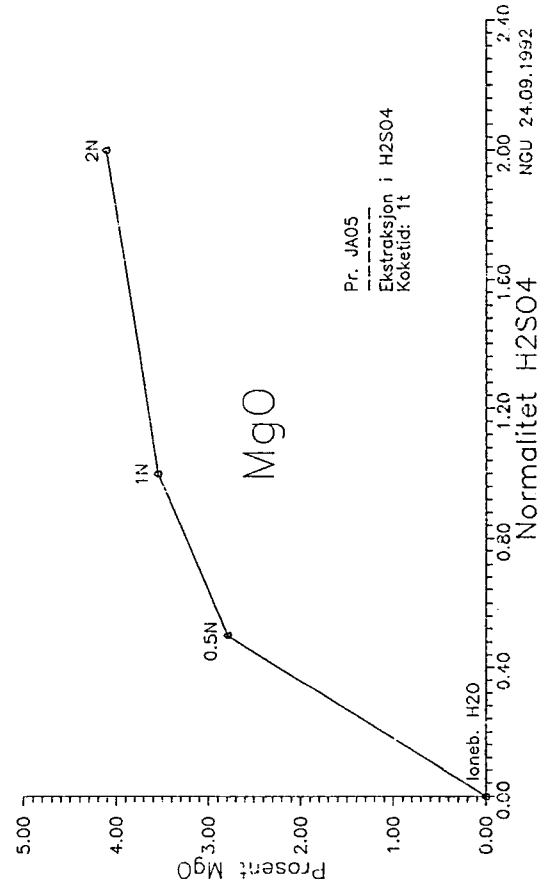
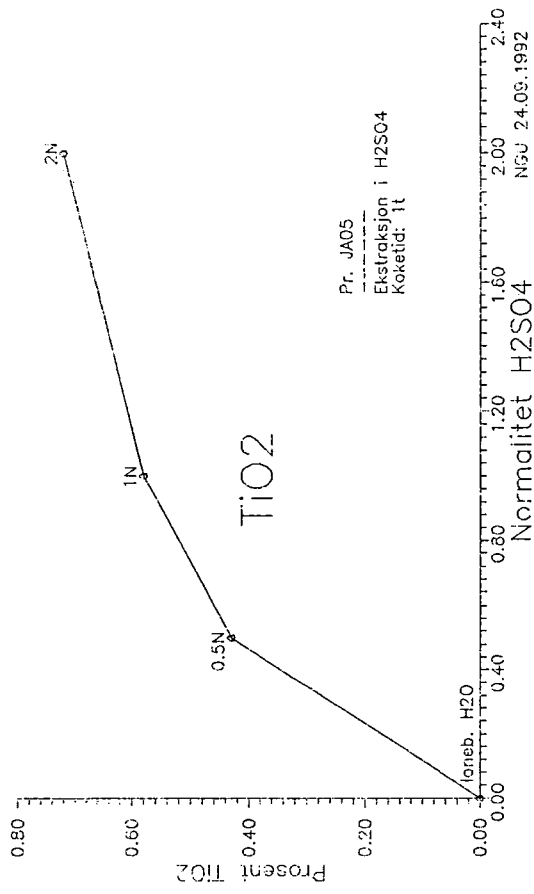


Fig. A.2.

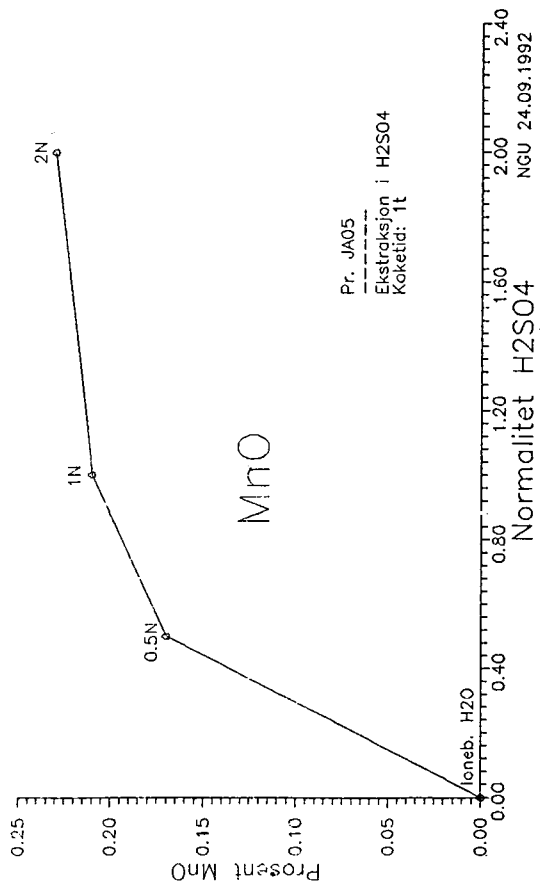
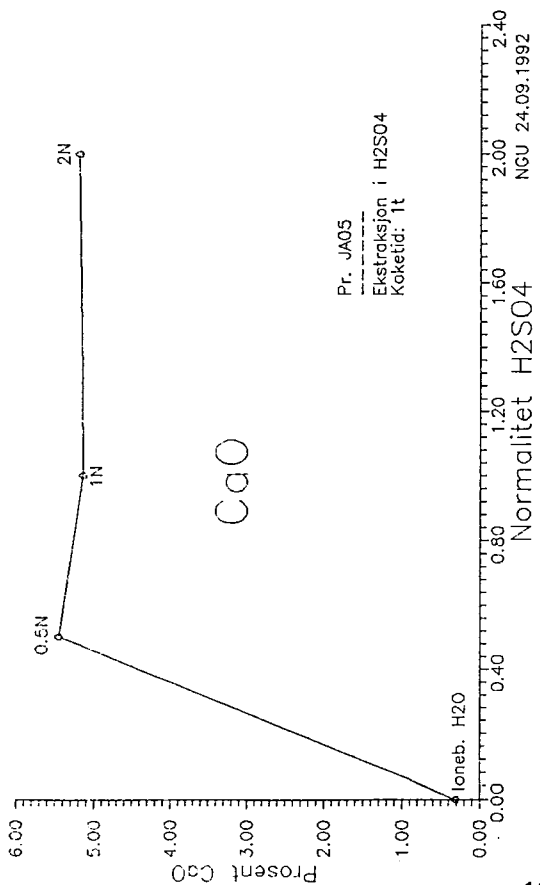
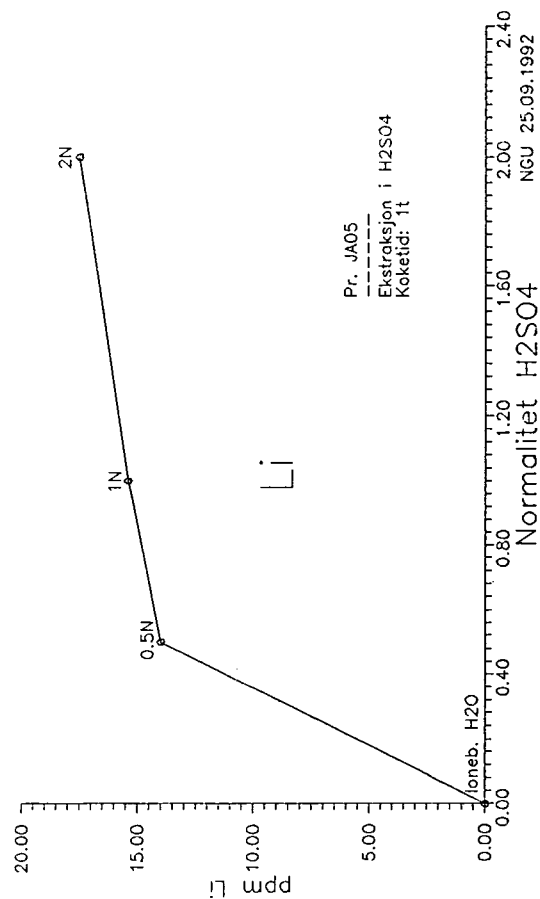
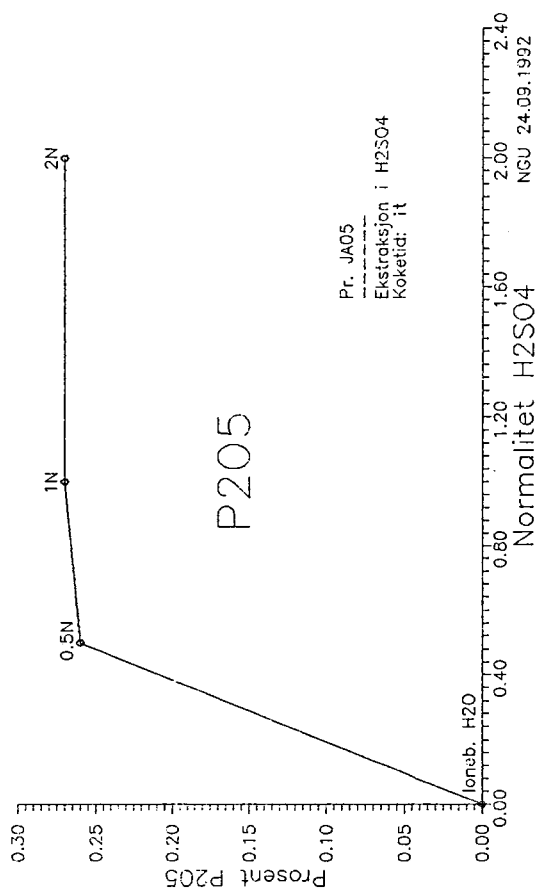


Fig. A.3.

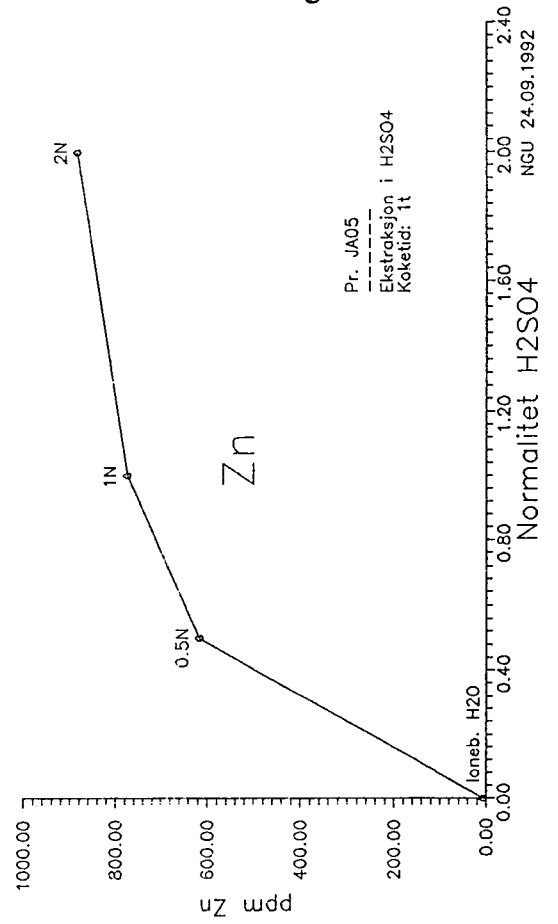
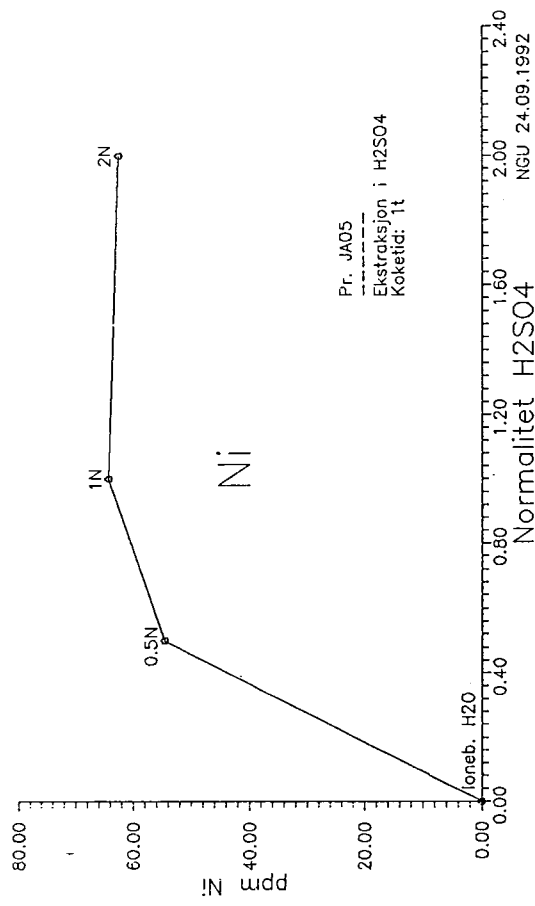
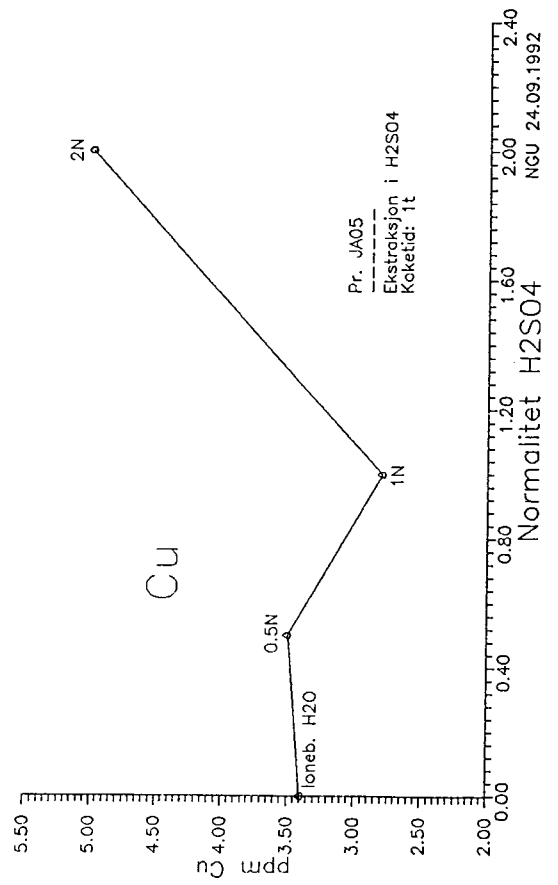
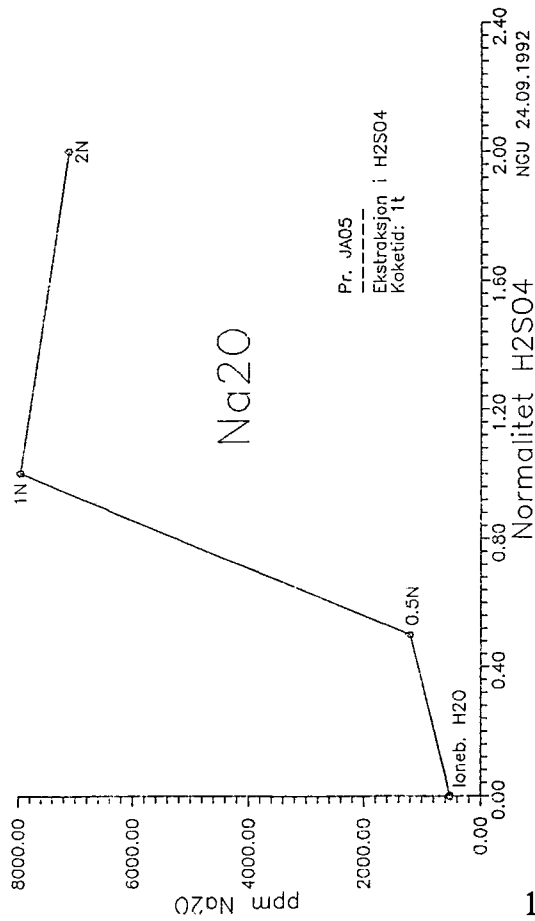


Fig. A.4.

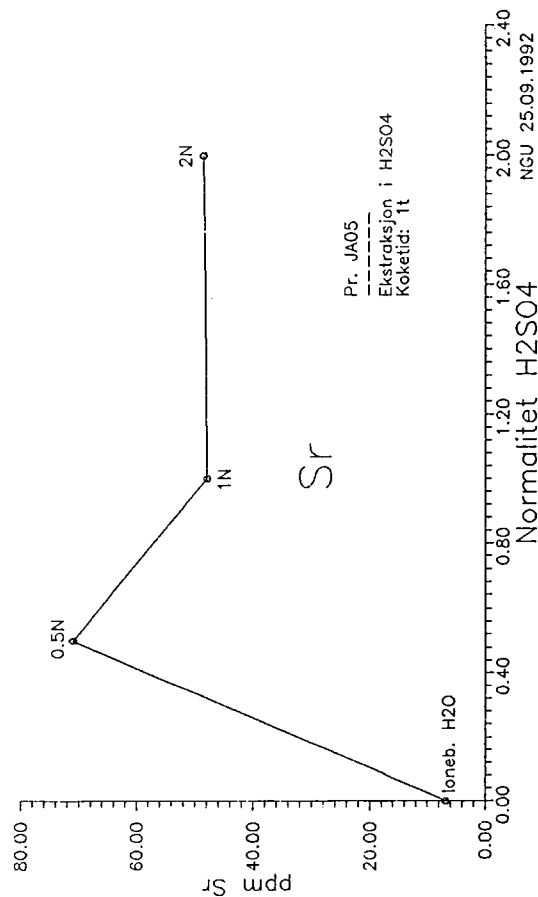
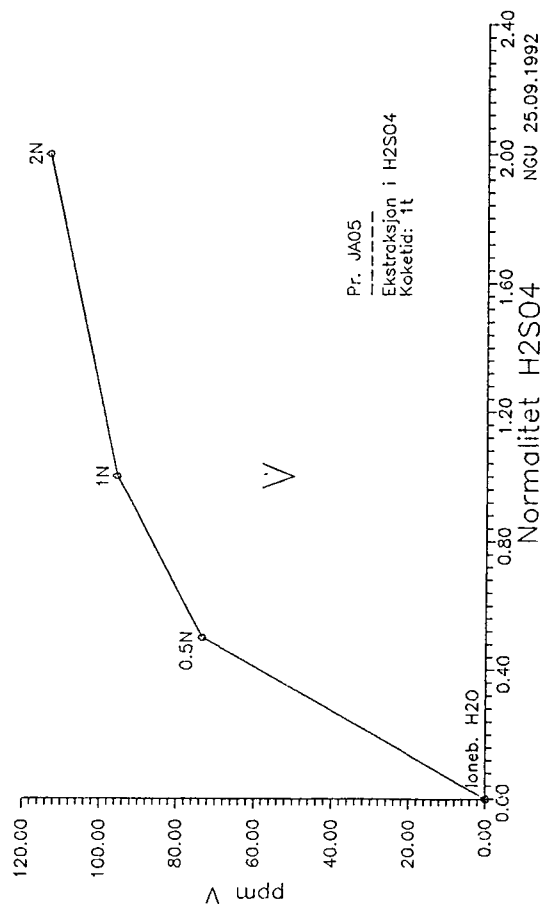
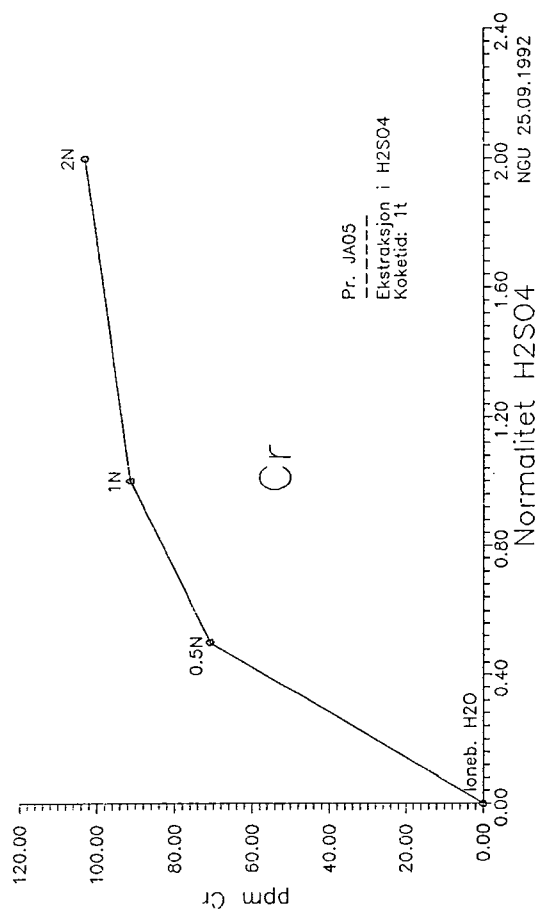
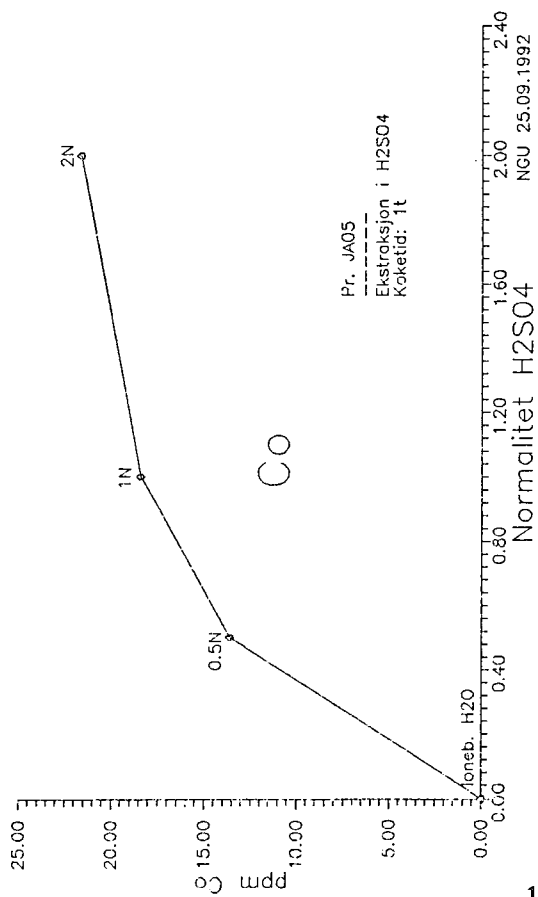


Fig. B.1.

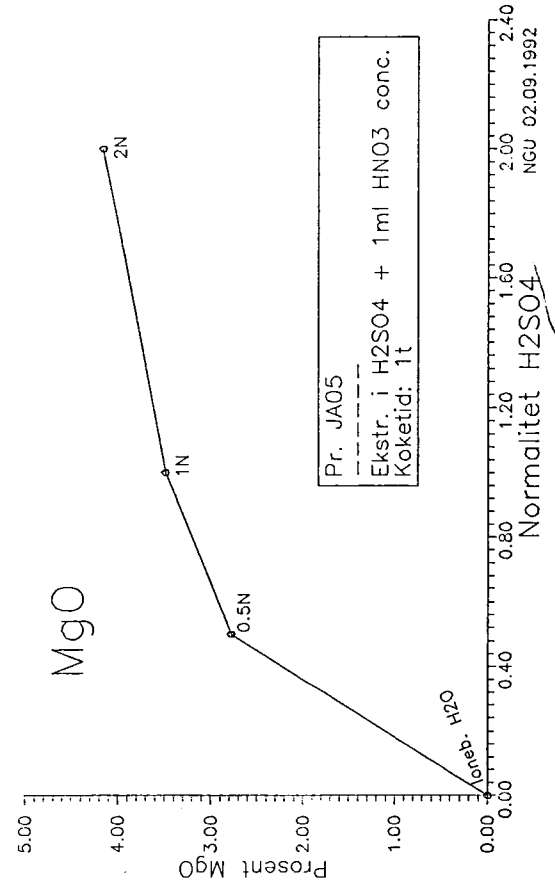
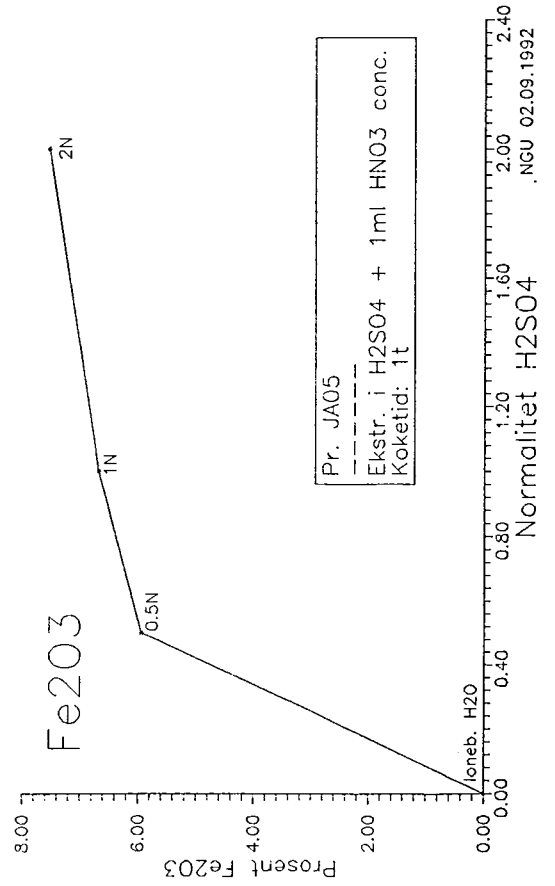
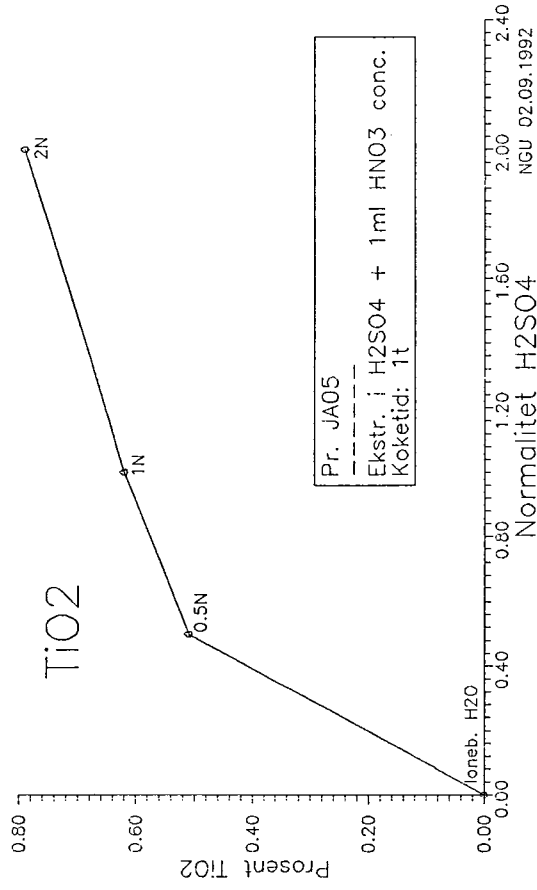
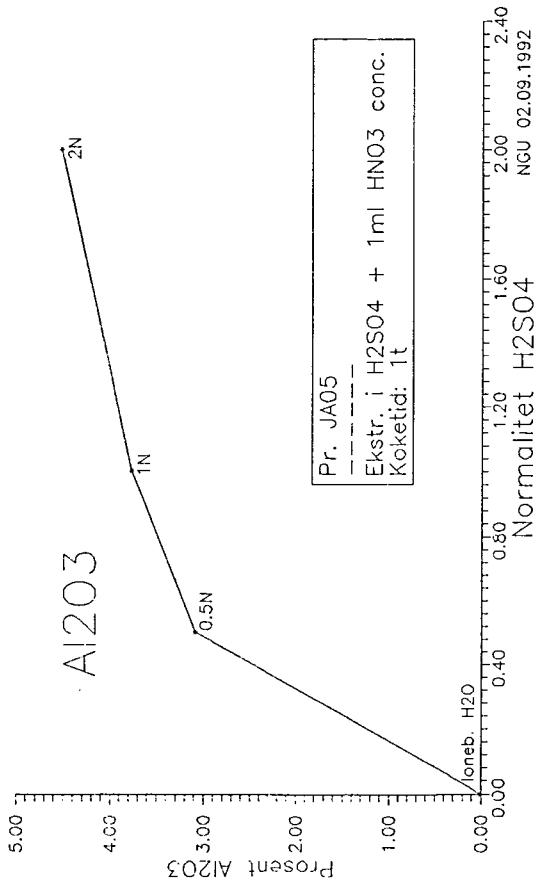


Fig. B.2.

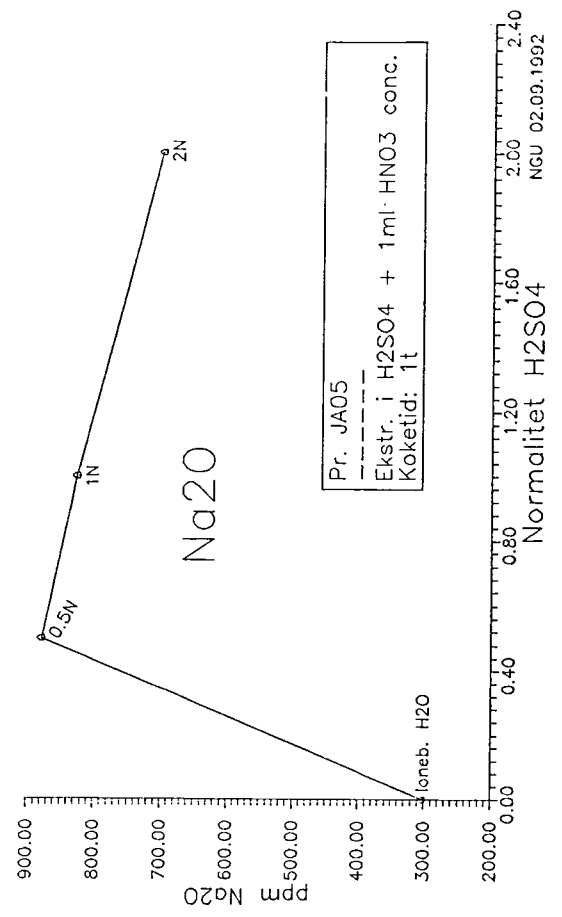
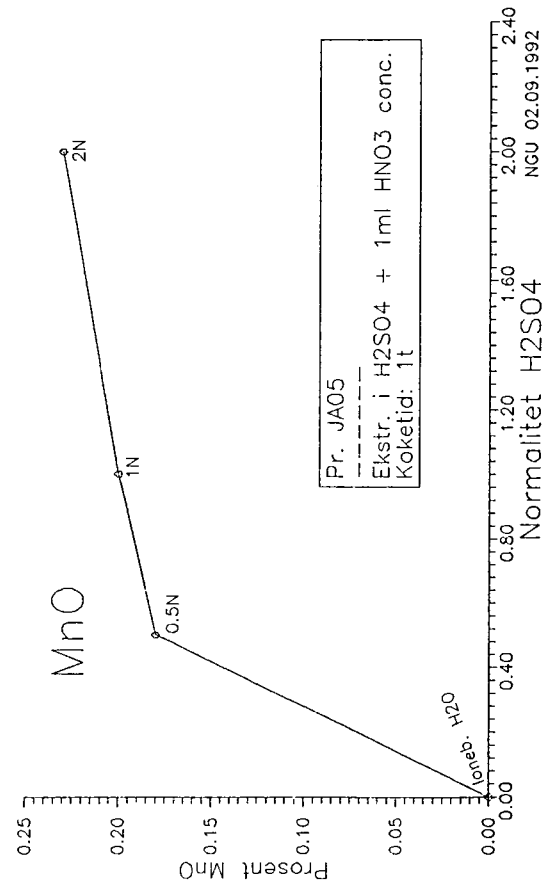
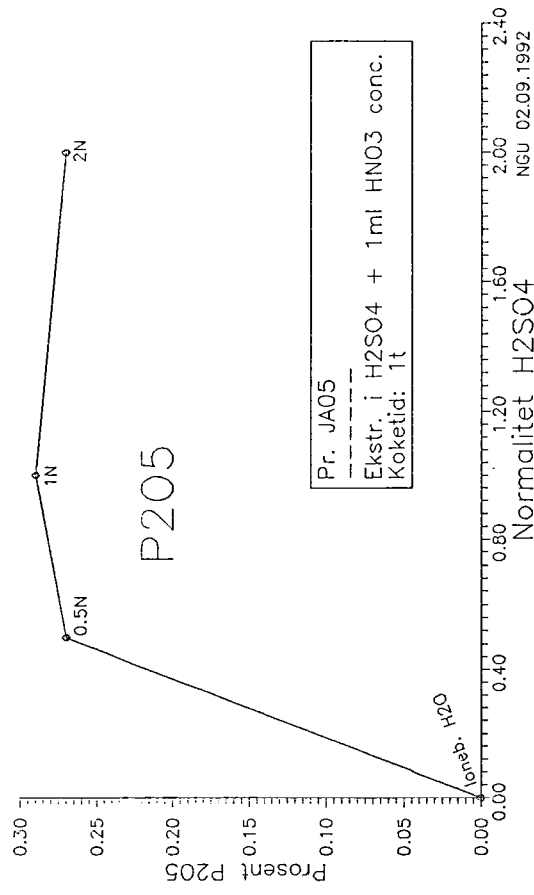
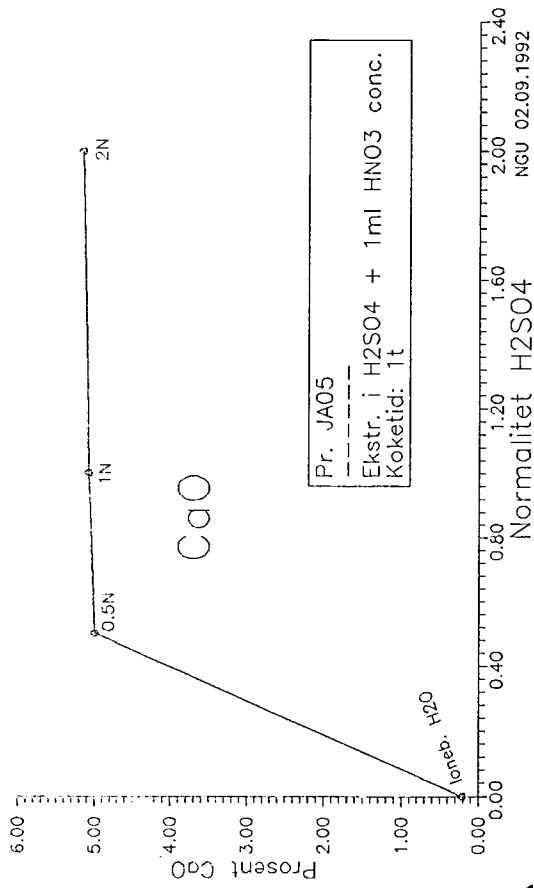


Fig. B.3.

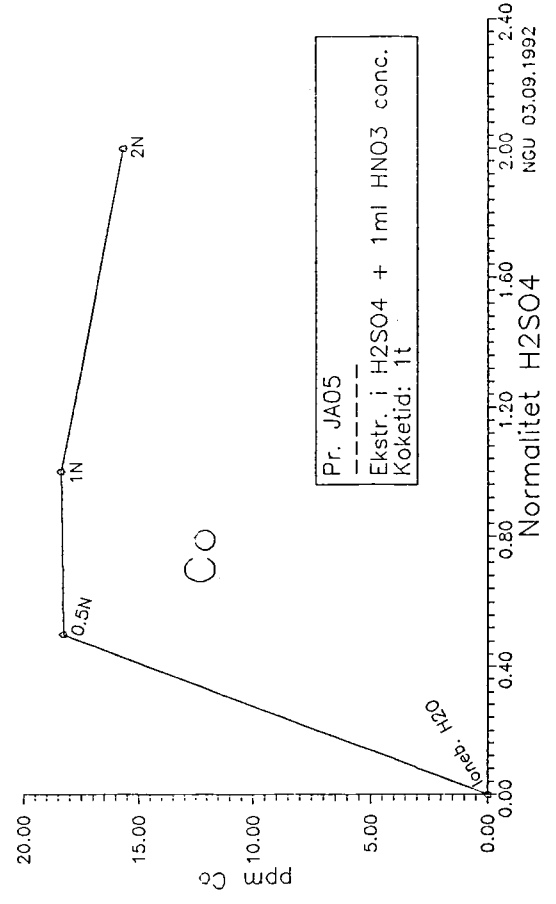
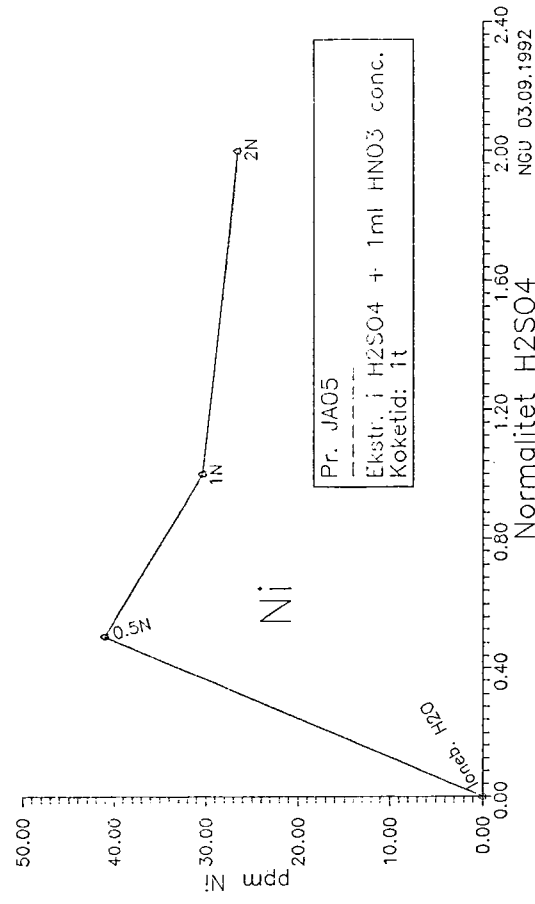
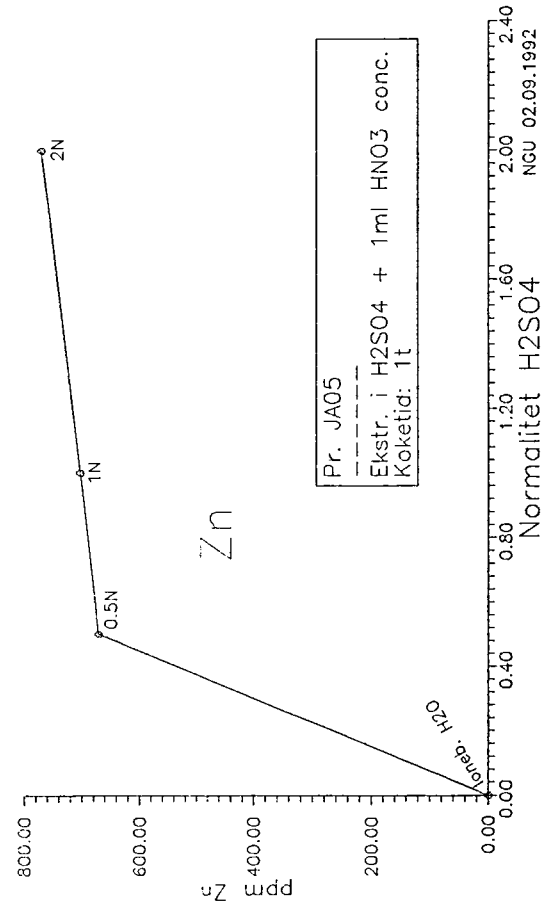
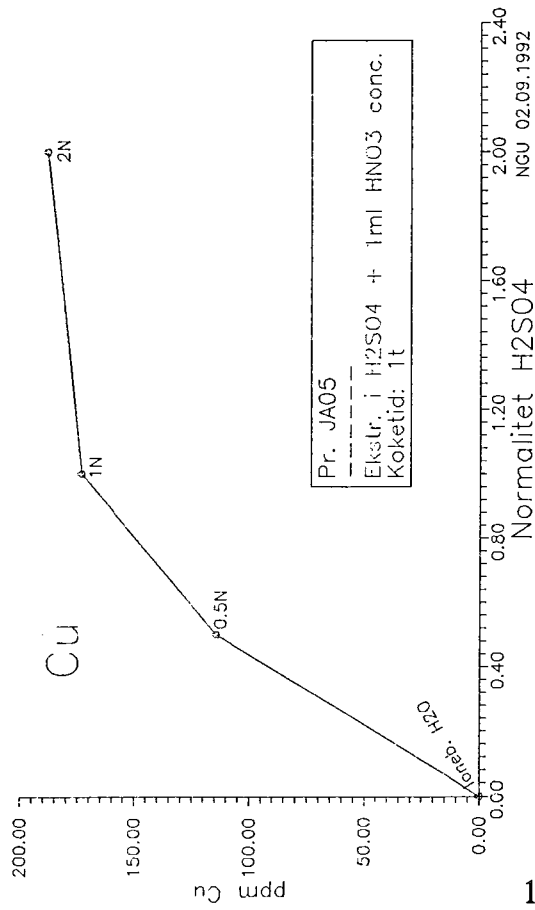


Fig. B.4.

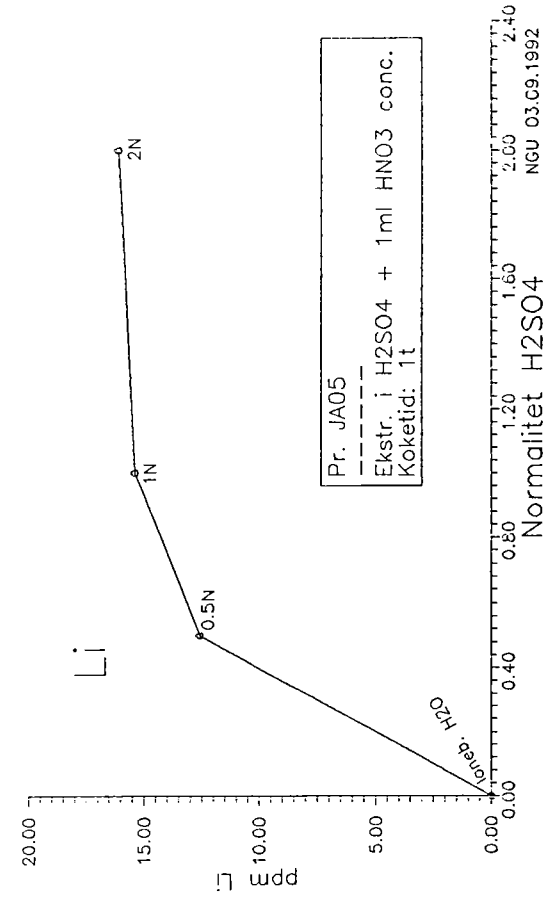
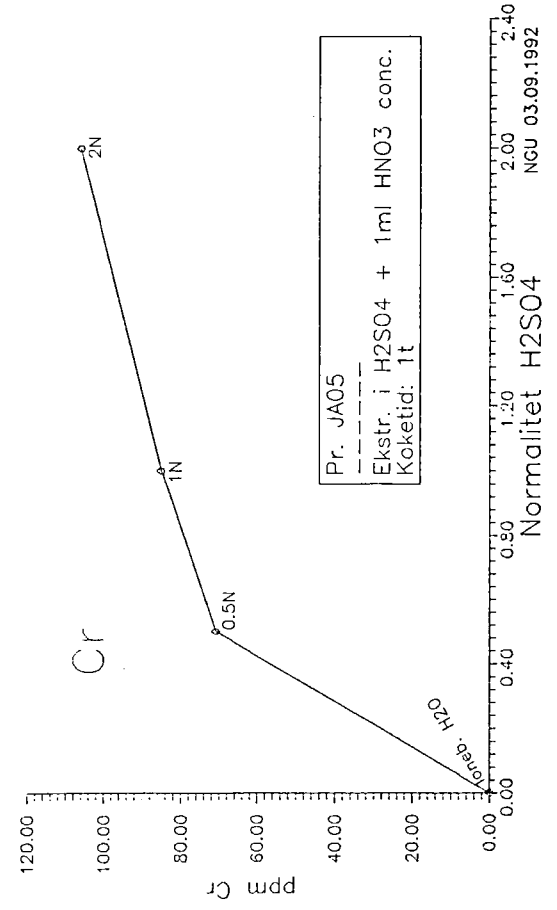
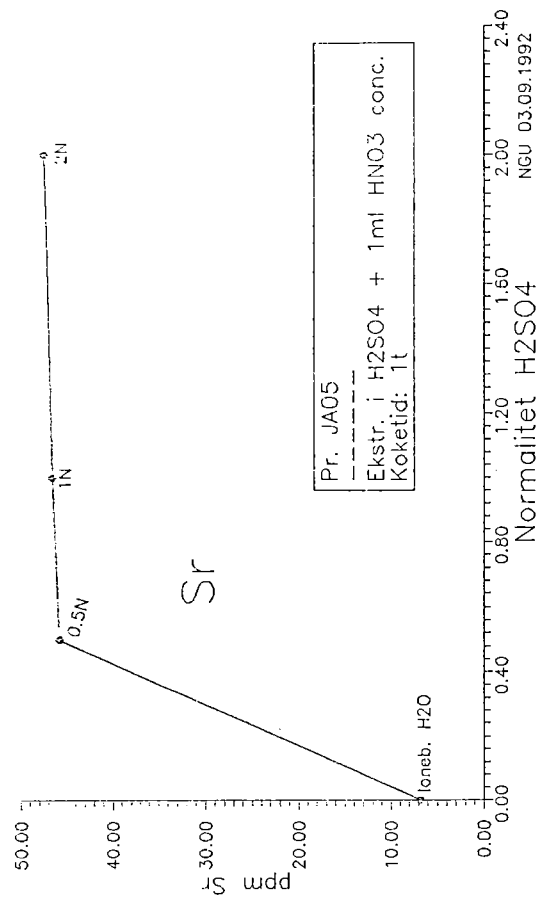
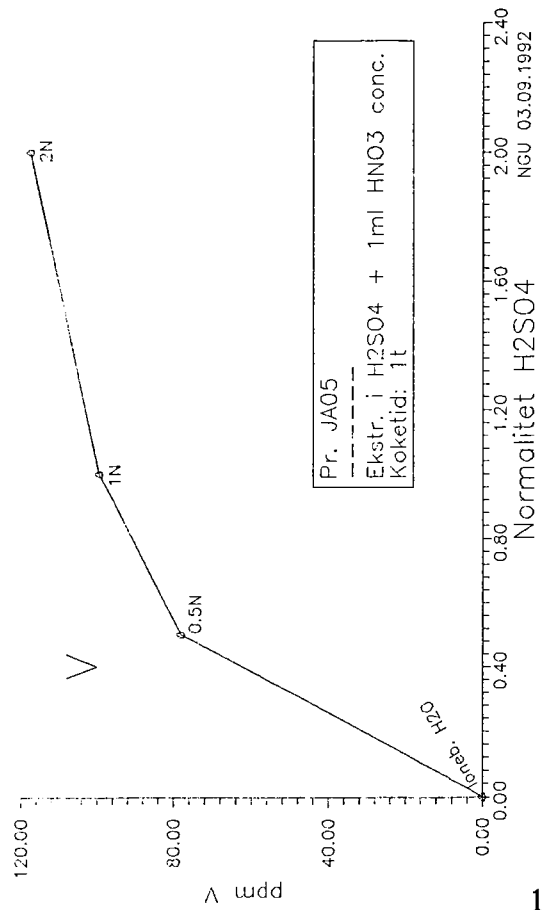


Fig. C.1.

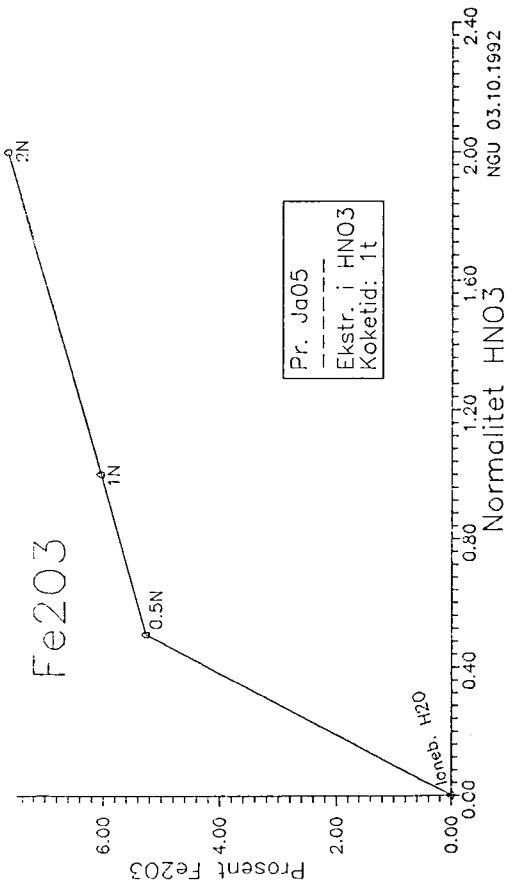
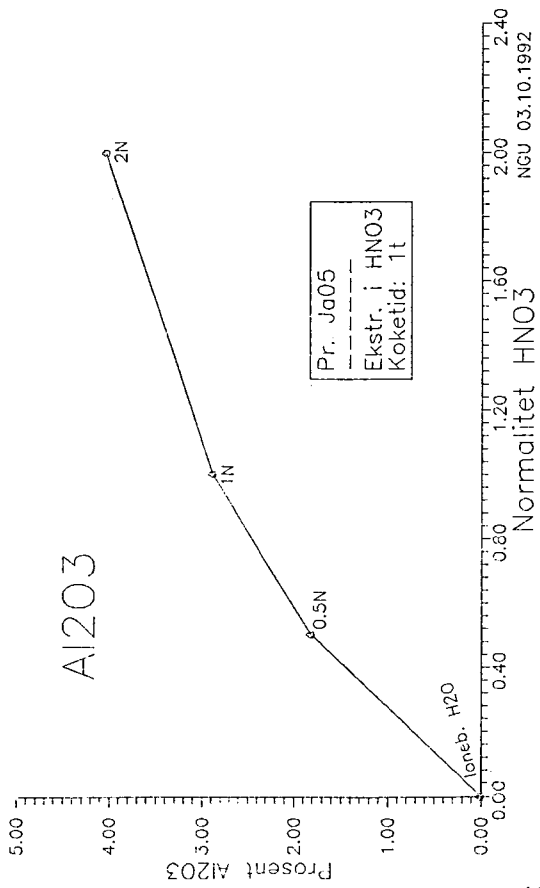
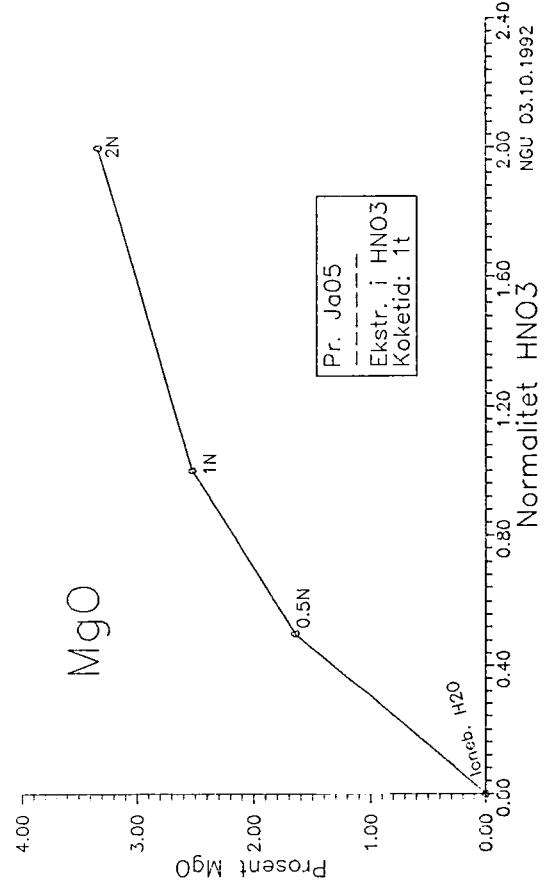
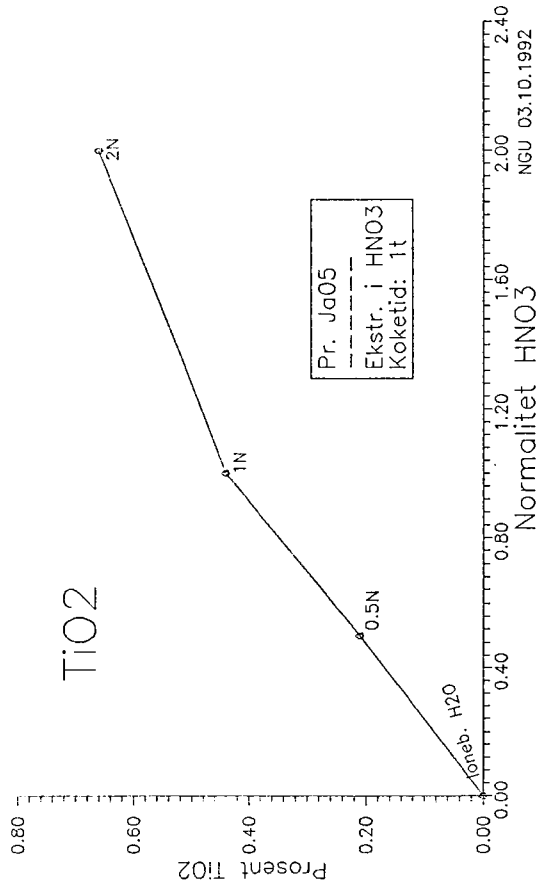


Fig. C.2.

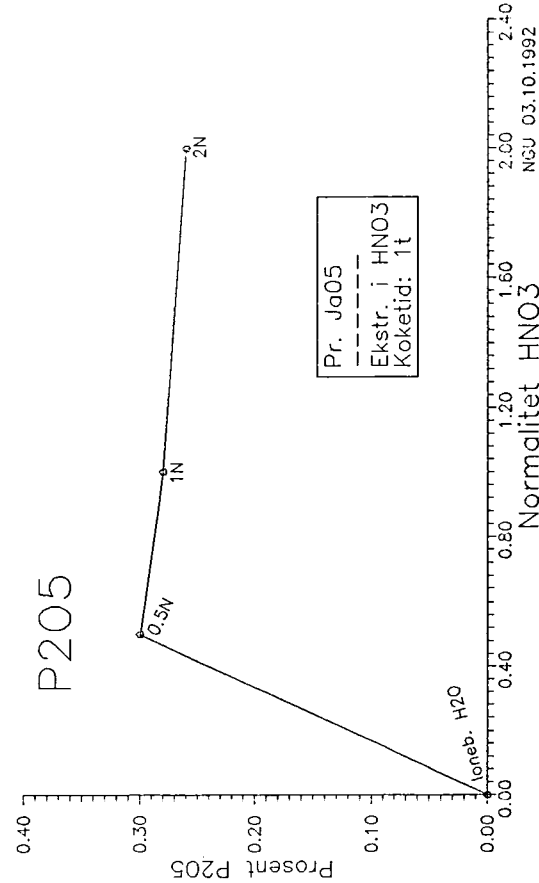
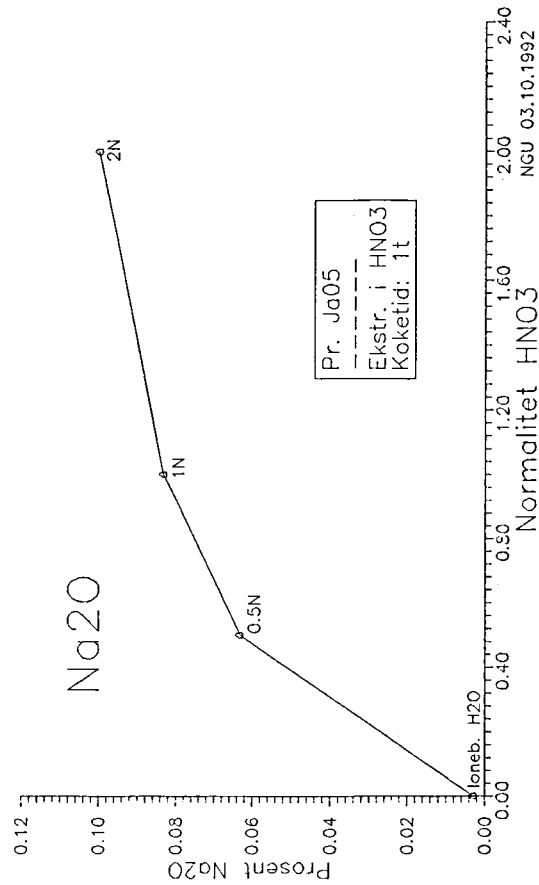
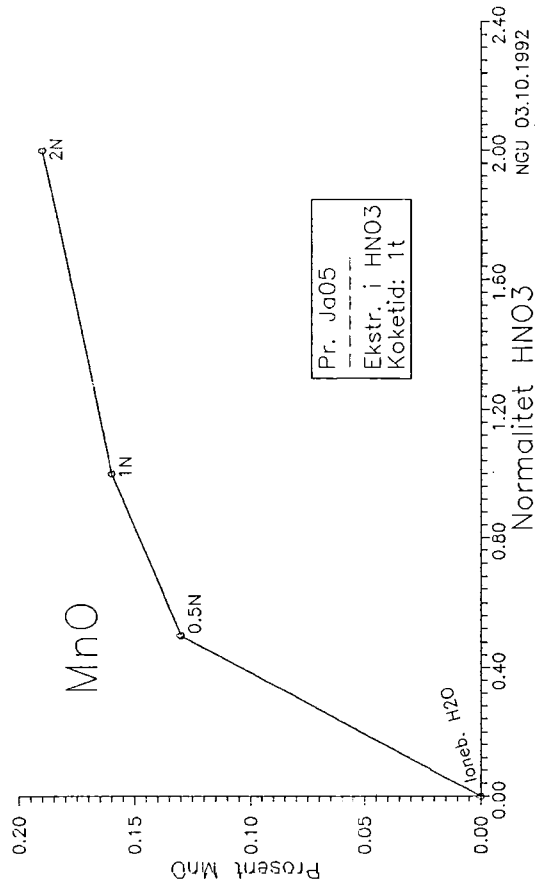
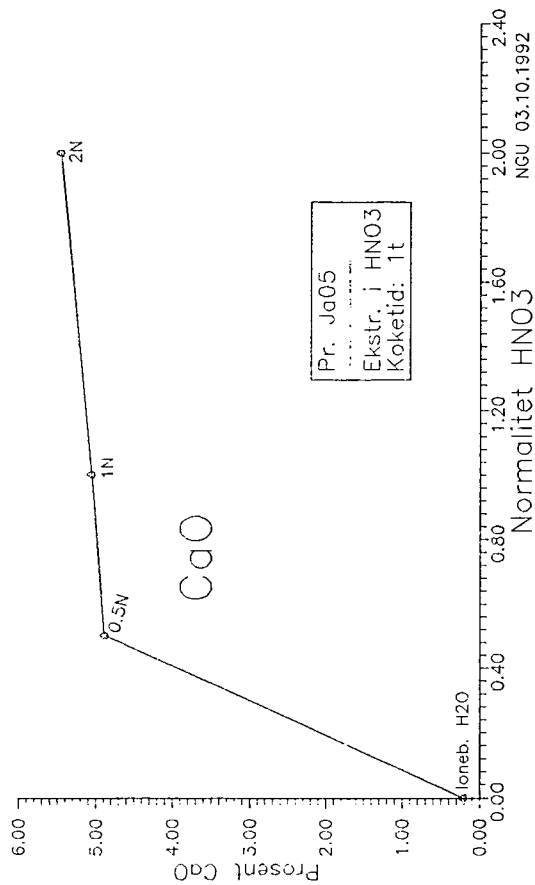


Fig. C.3.

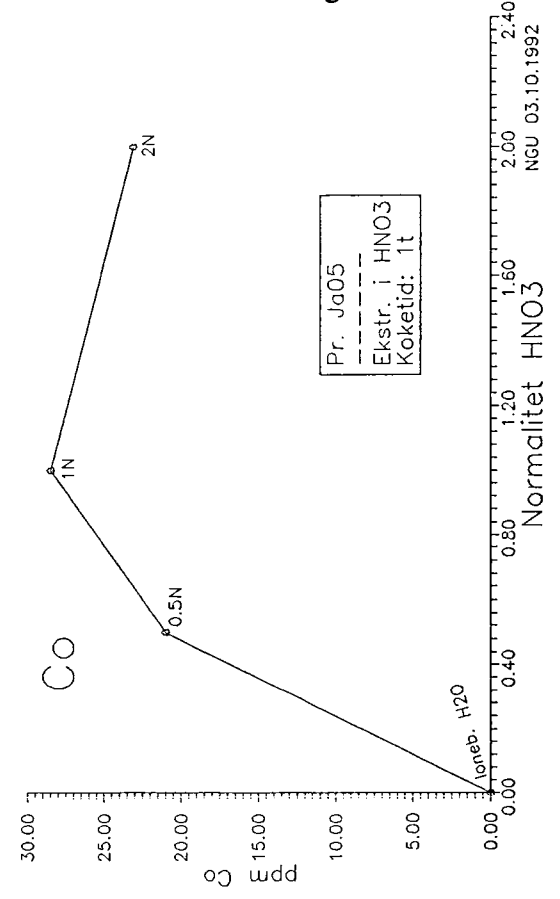
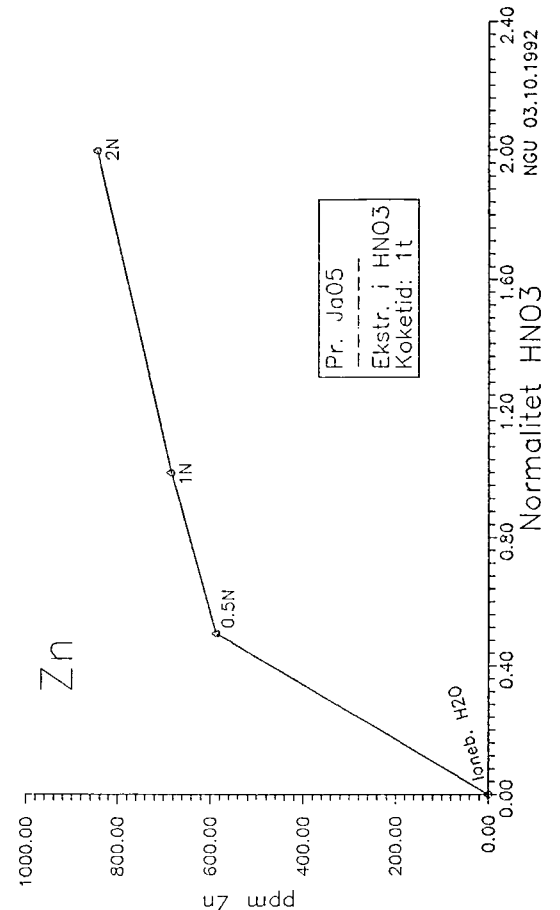
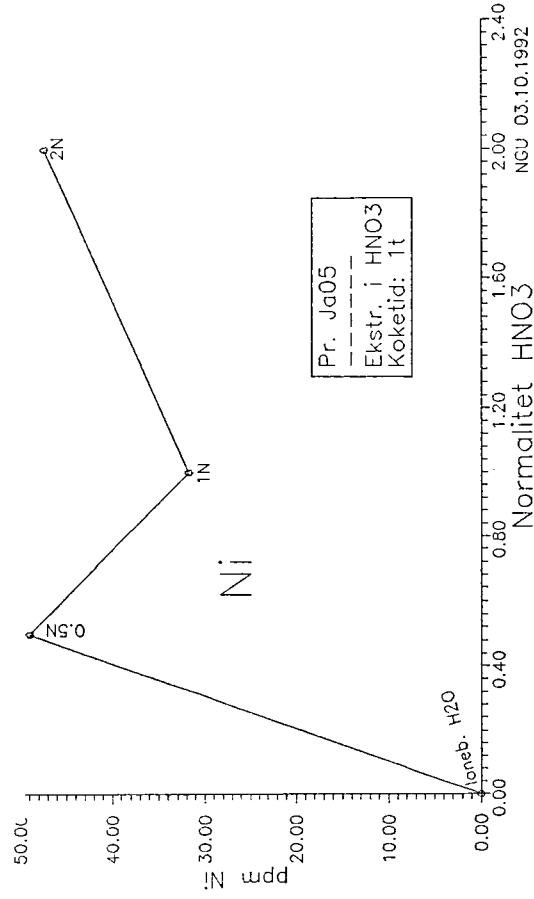
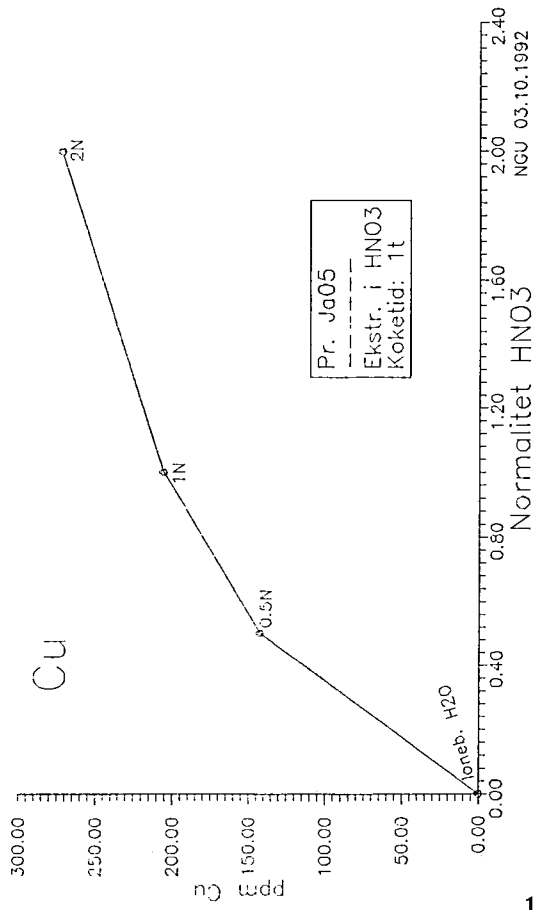
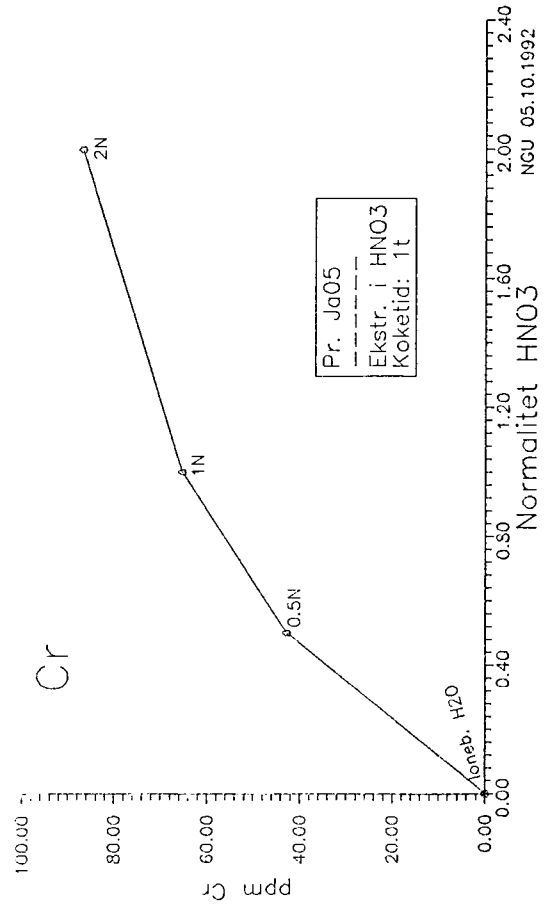
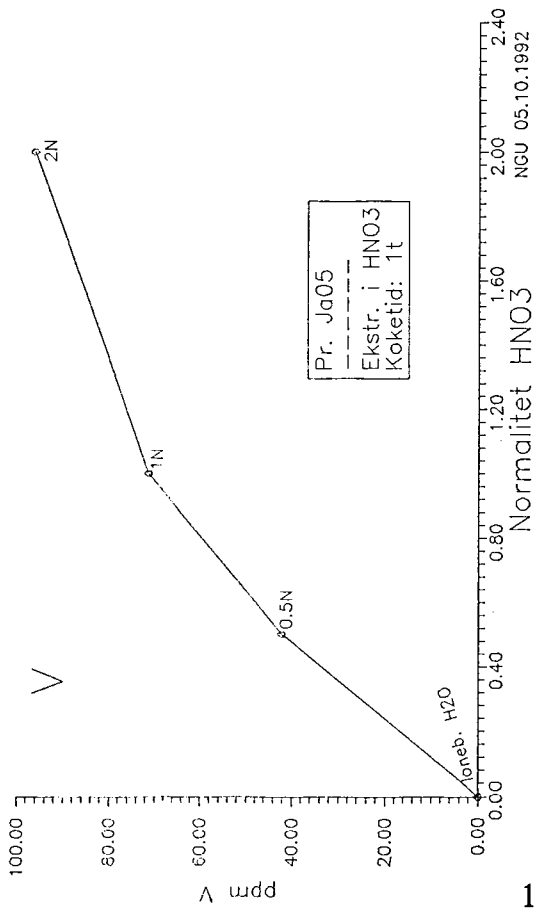
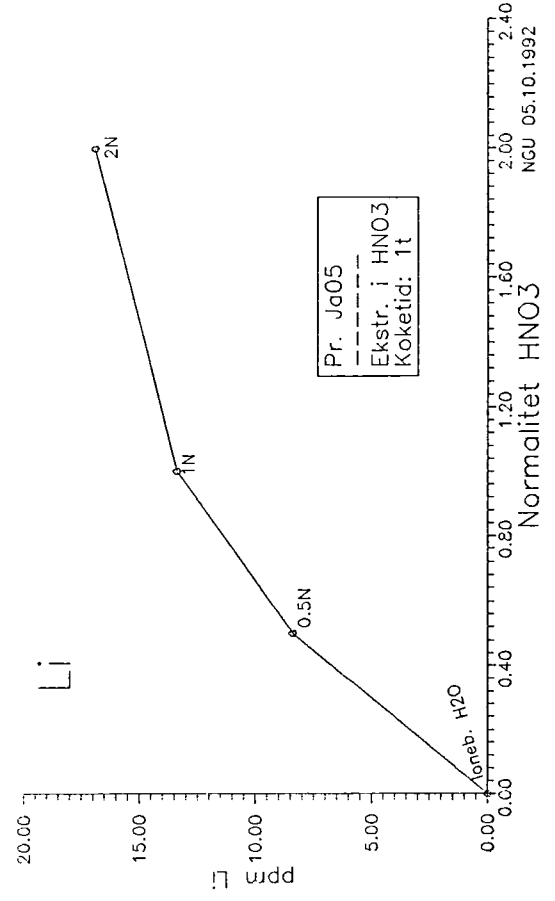
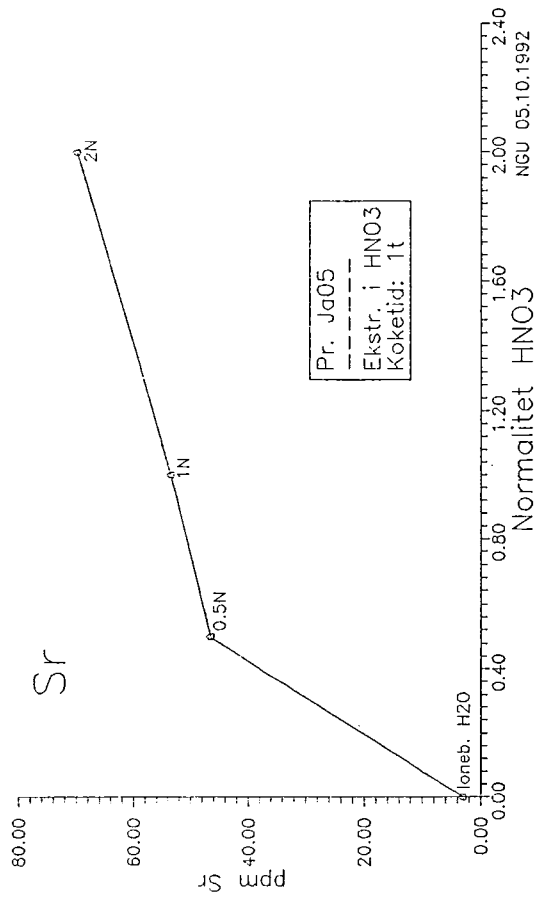
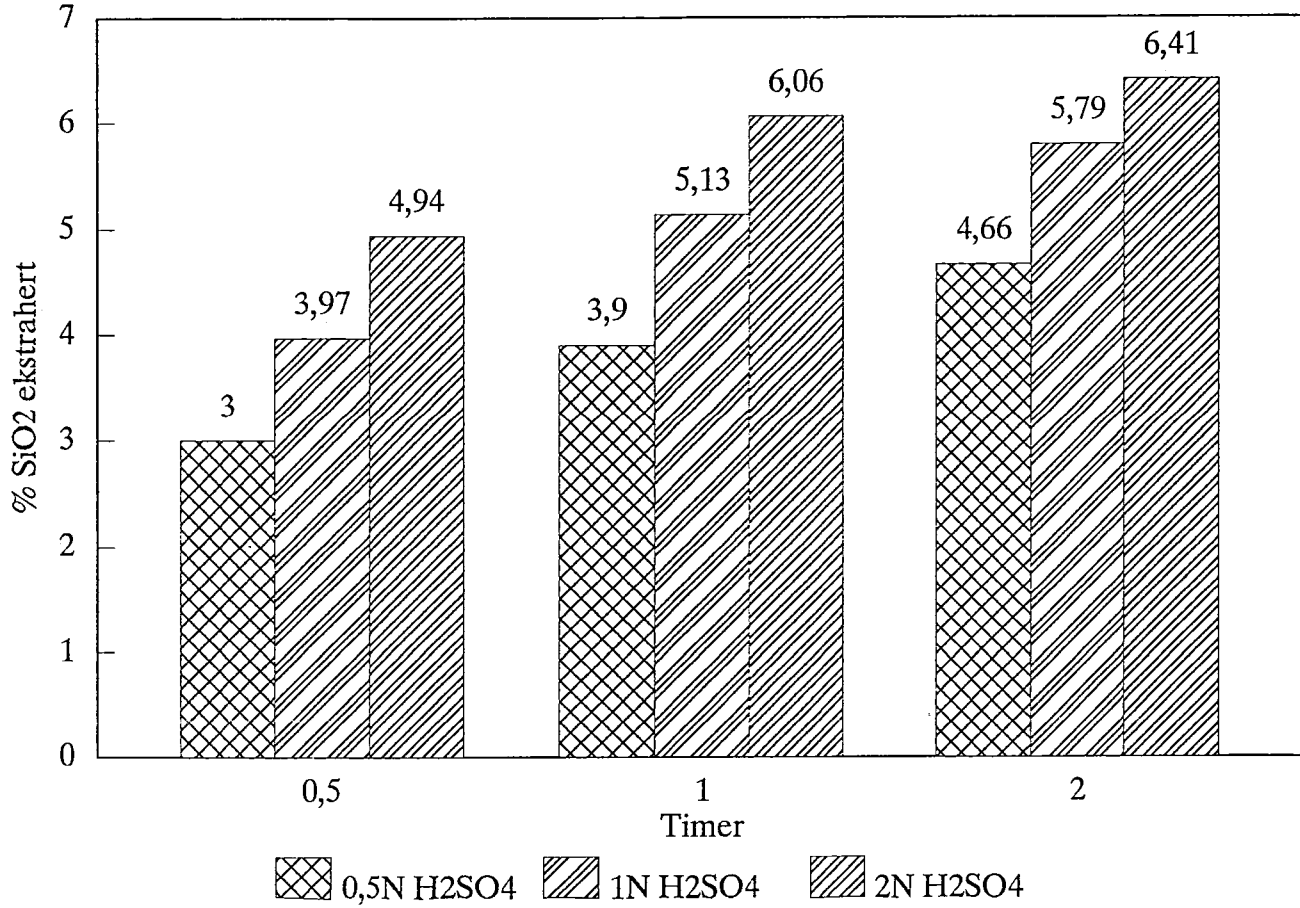
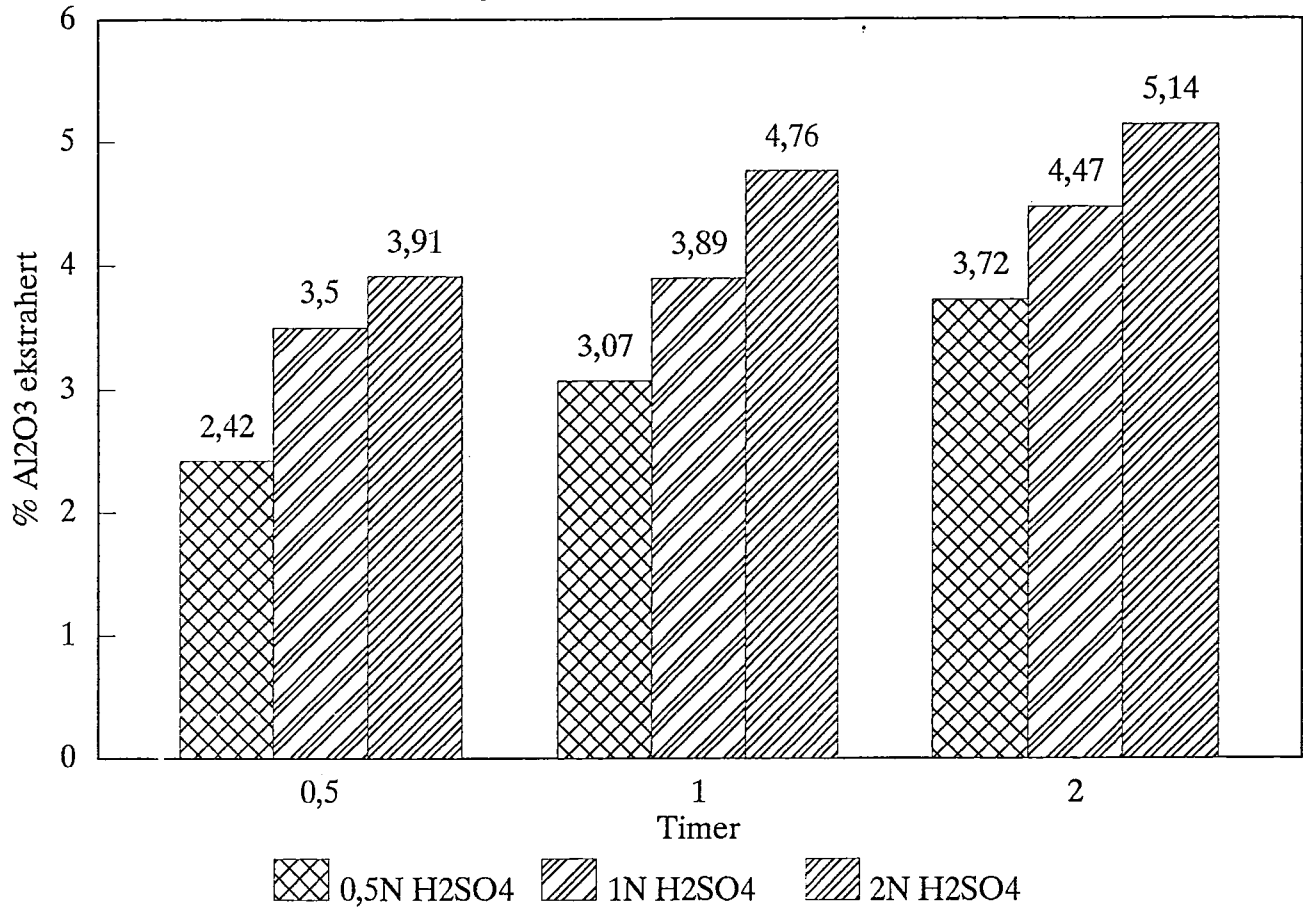


Fig. C.4.



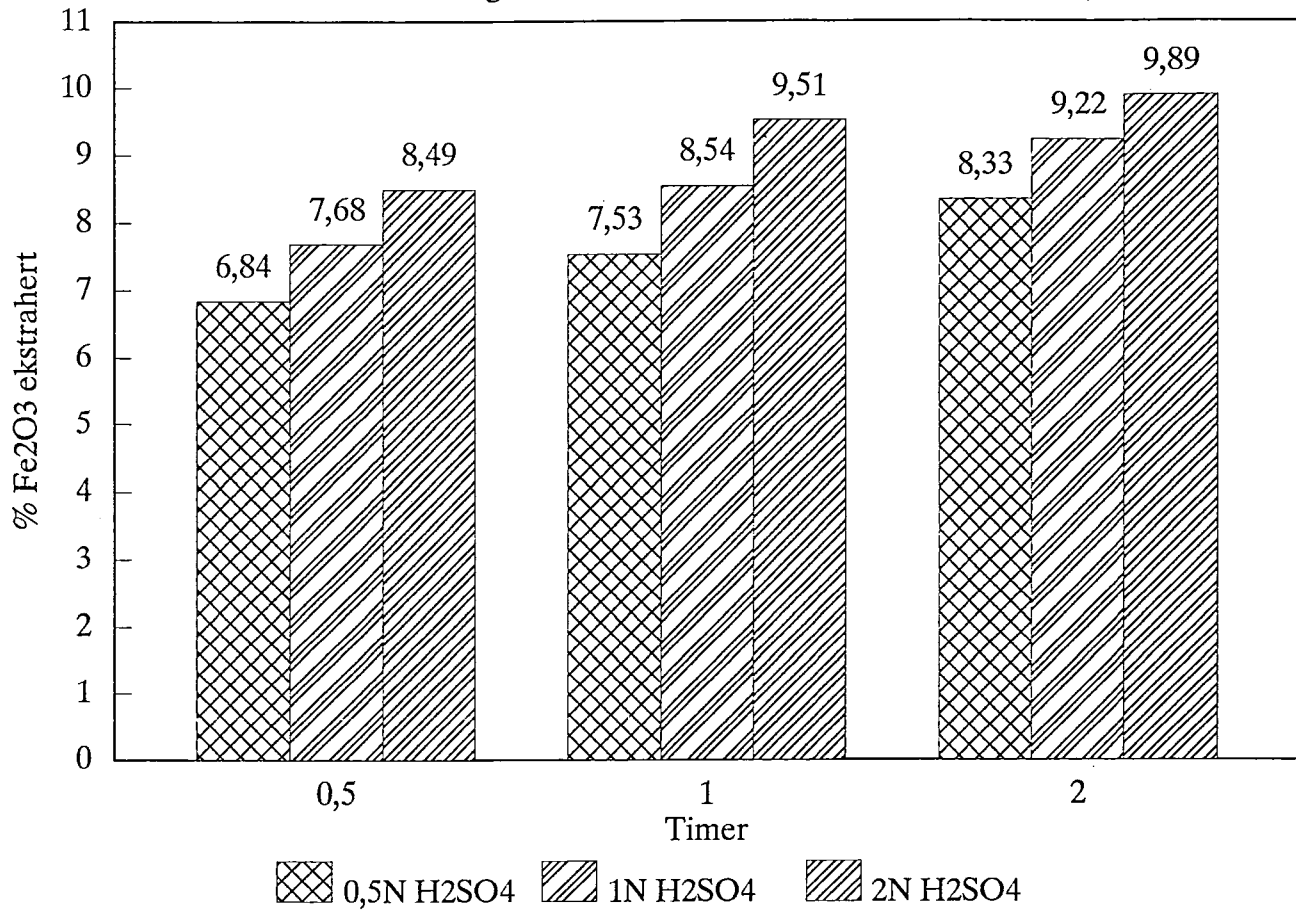
1

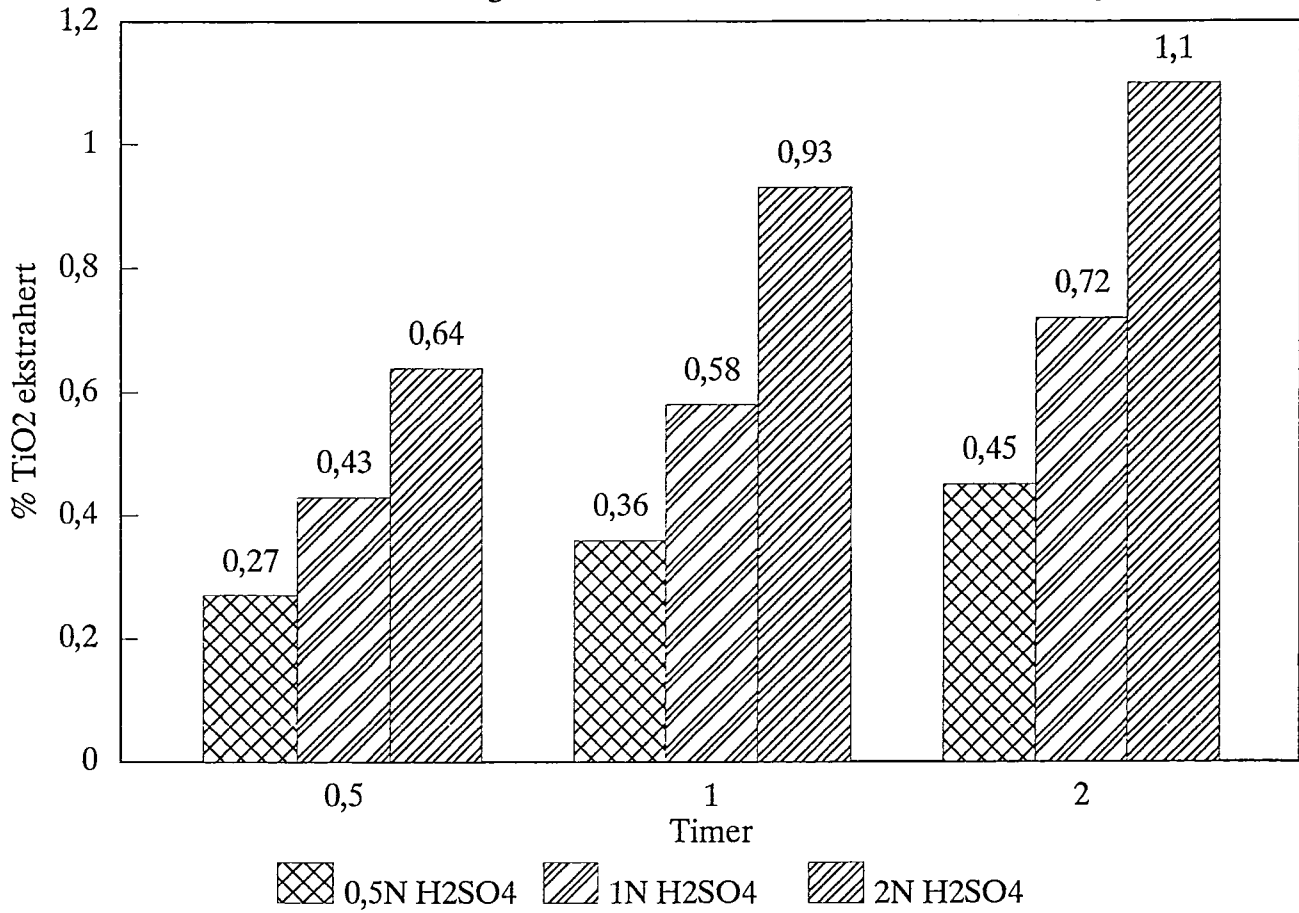
SiO₂Prøve nr. JA05. Agens: Kokende H₂SO₄, varierende ekstraksjonstid.

Al₂O₃Prøve nr. JA05. Agens: H₂SO₄, varierende ekstraksjonstid (koking).

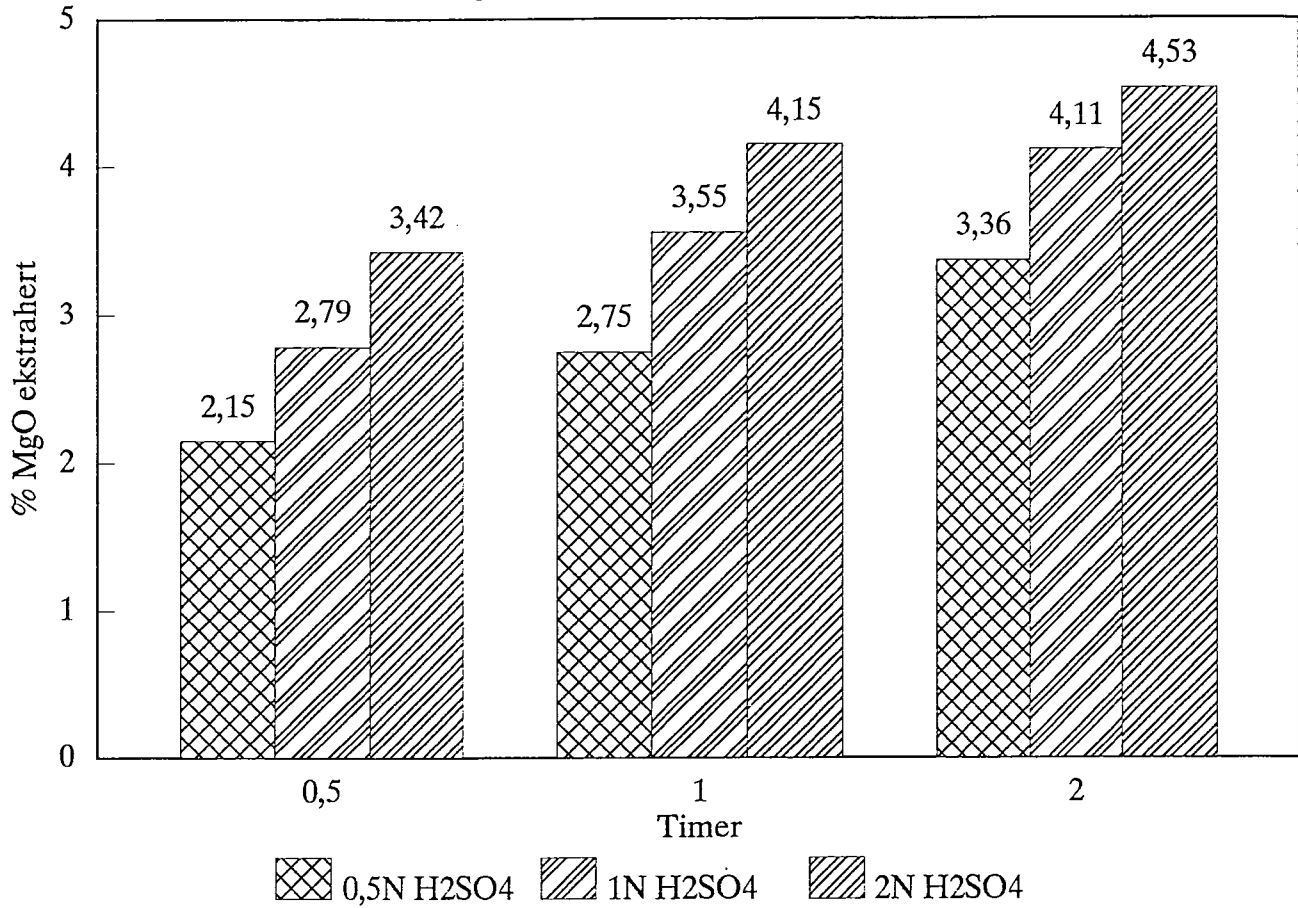
1

Fe₂O₃

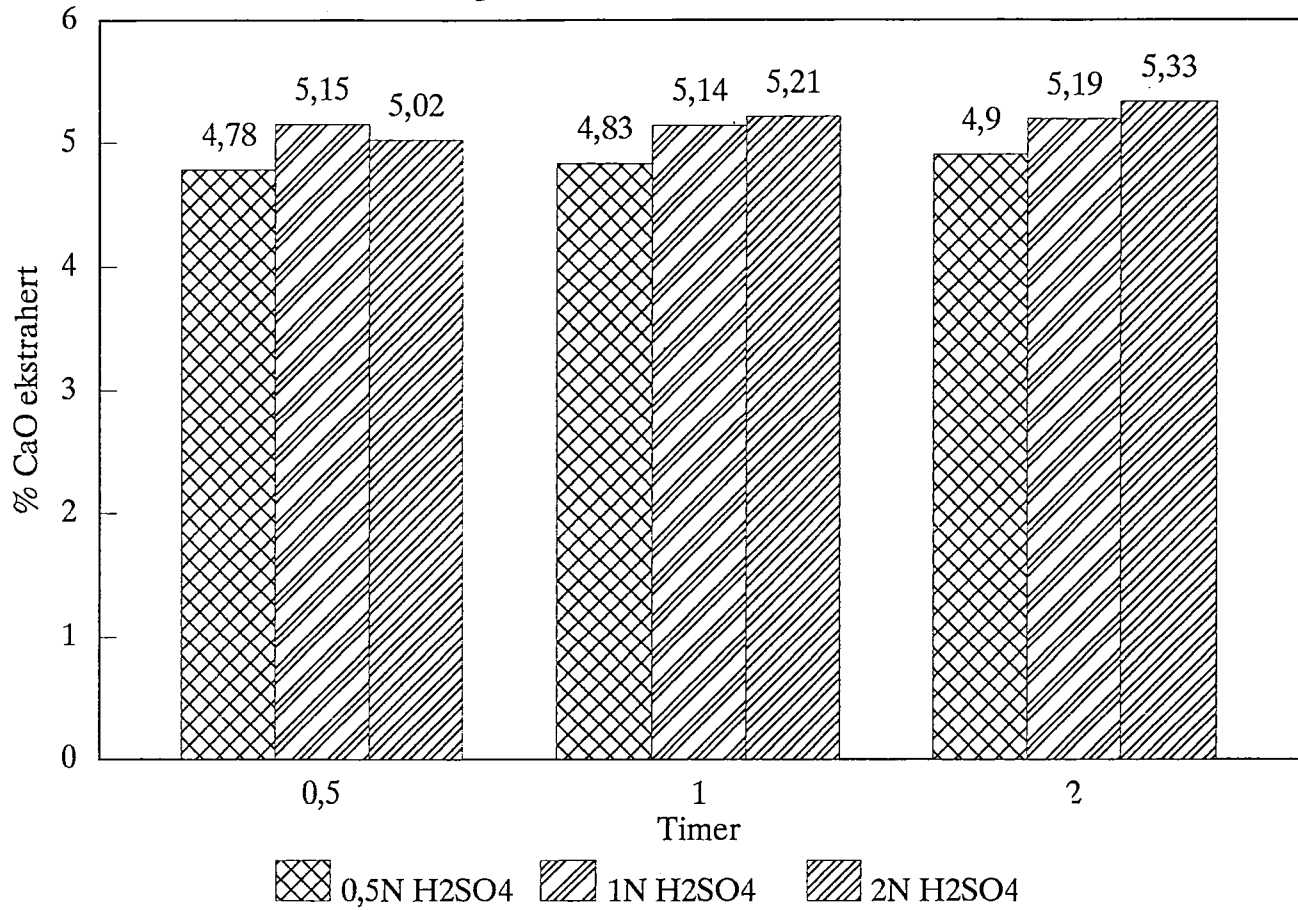
Prøve nr. JA05. Agens: Kokende H₂SO₄, varierende ekstraksjonstid.

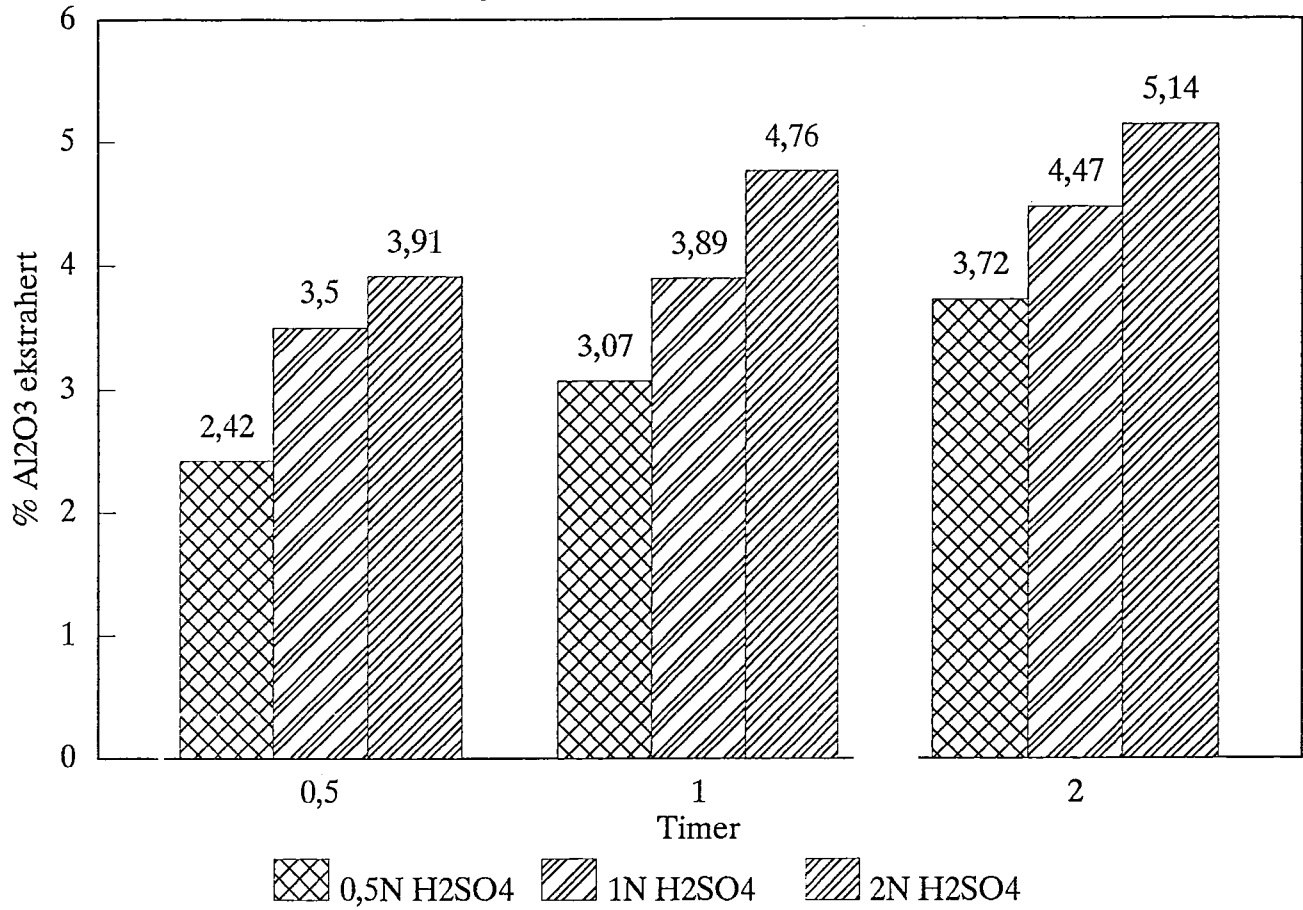
TiO₂Prøve nr. JA05. Agens: Kokende H₂SO₄, varierende ekstraksjonstid.

MgO

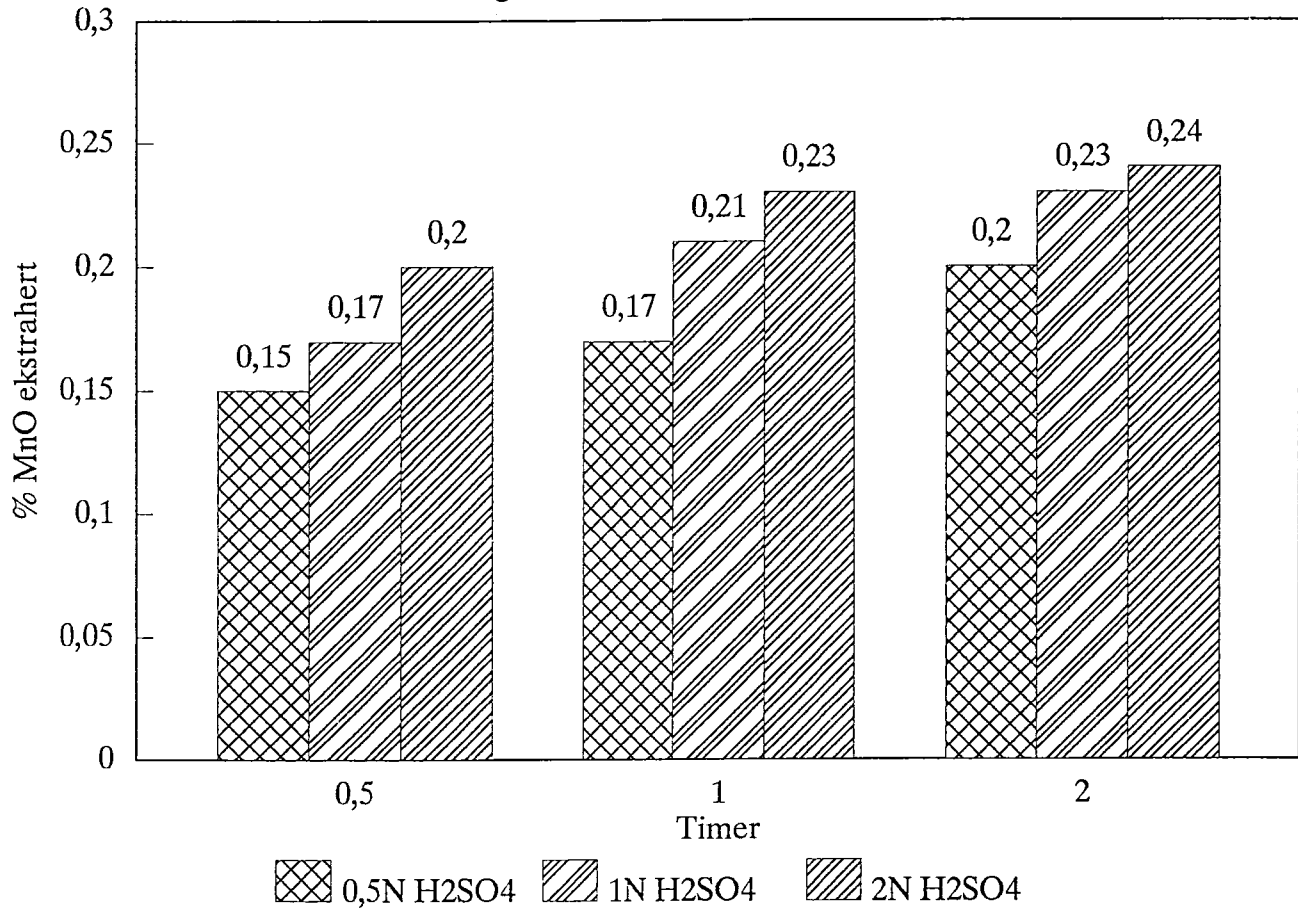
Prøve nr. JA05. Agens: Kokende H₂SO₄, varierende ekstraksjonstid.

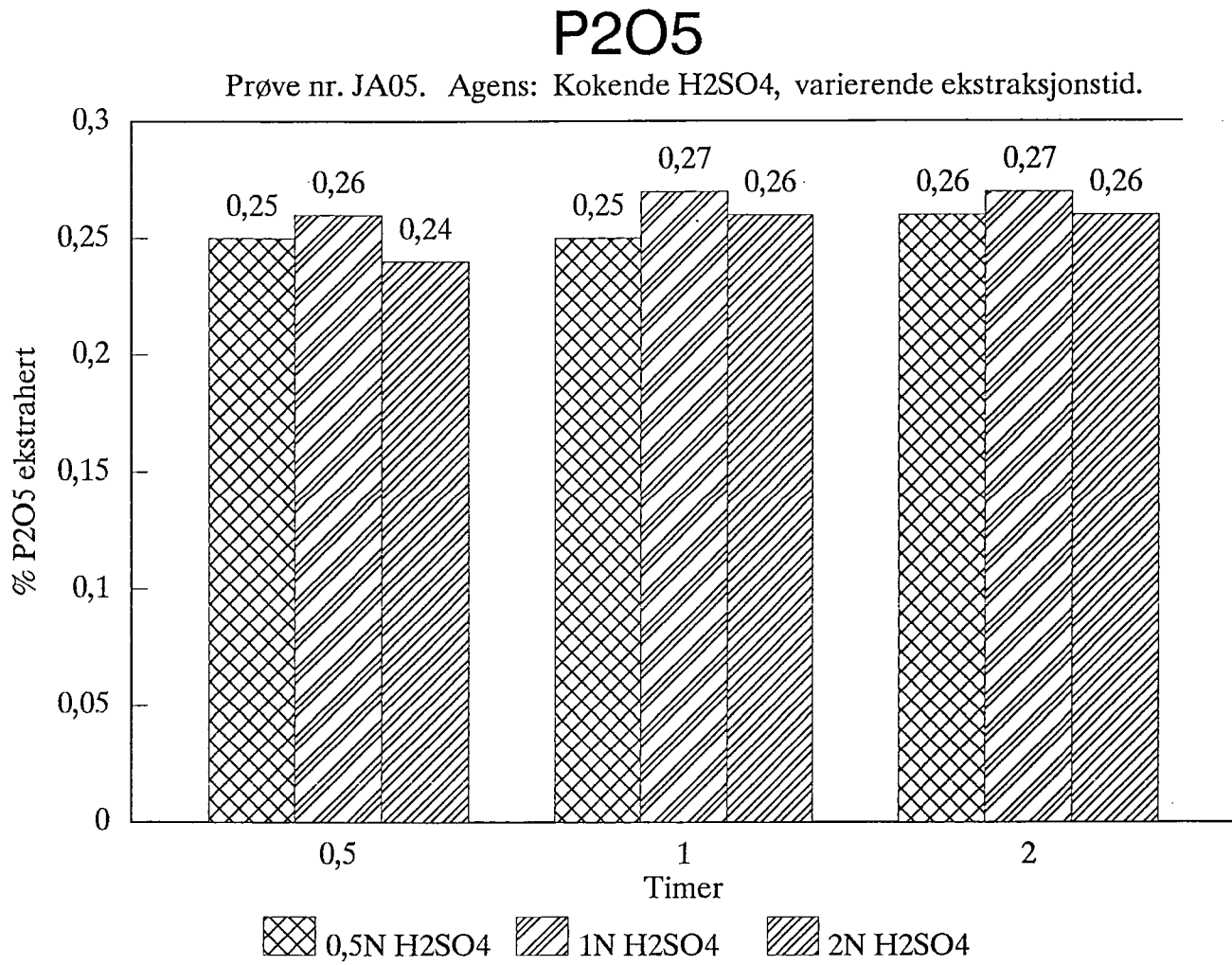
CaO

Prøve nr. JA05. Agens: Kokende H₂SO₄, varierende ekstraksjonstid.

Al₂O₃Prøve nr. JA05. Agens: H₂SO₄, varierende ekstraksjonstid (koking).

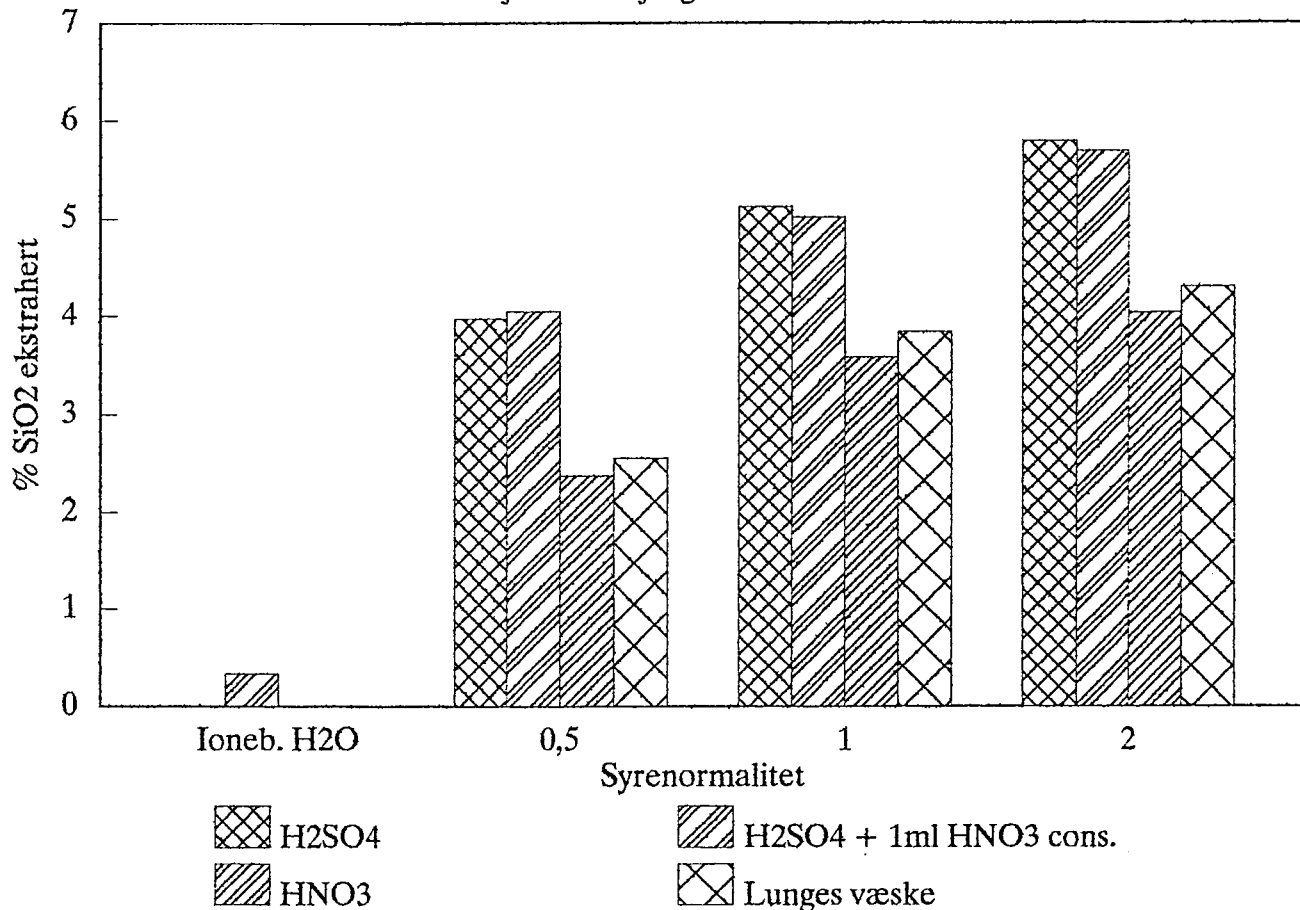
MnO

Prøve nr. JA05. Agens: Kokende H₂SO₄, varierende ekstraksjonstid.



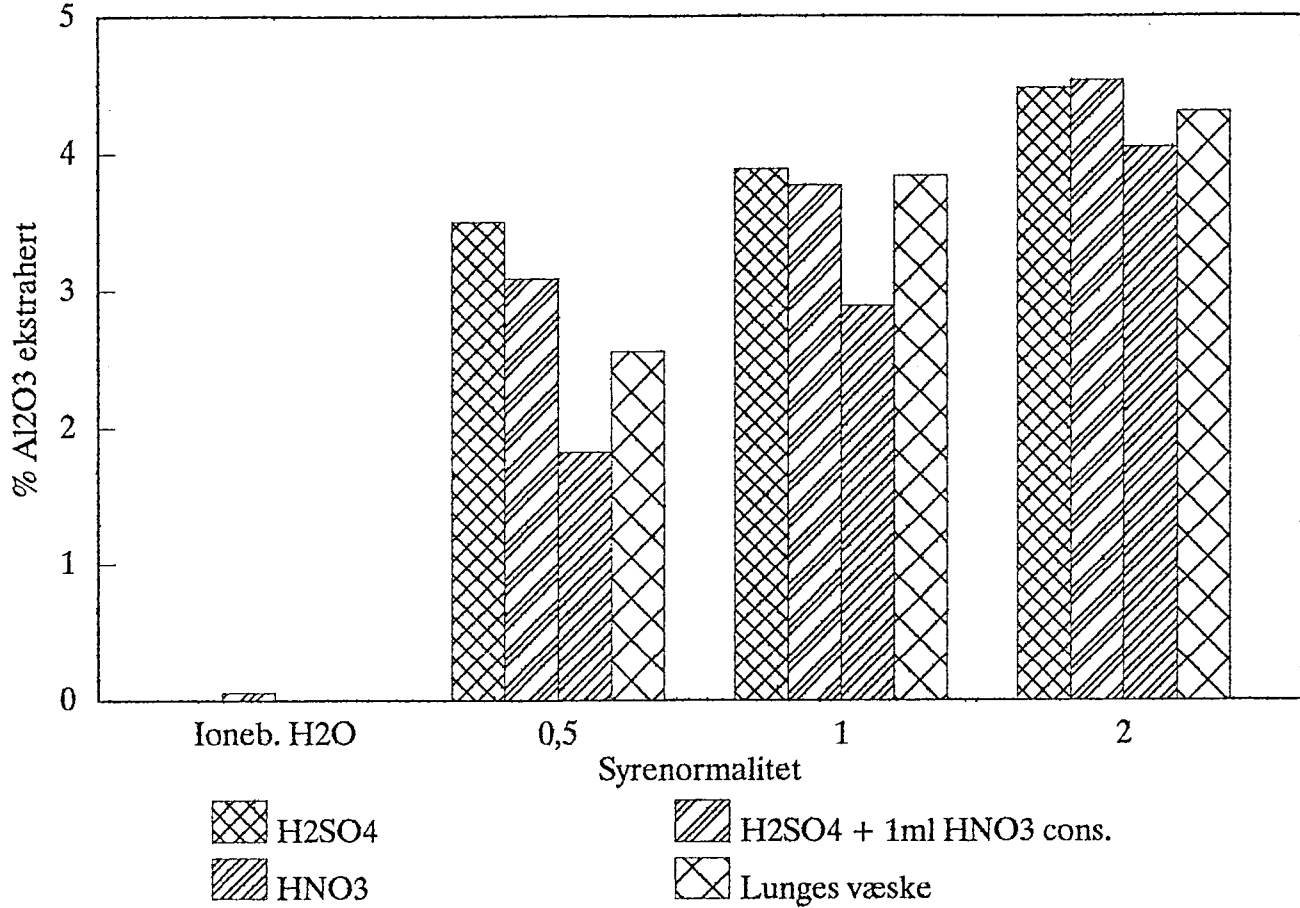
JA05. SiO₂

Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.



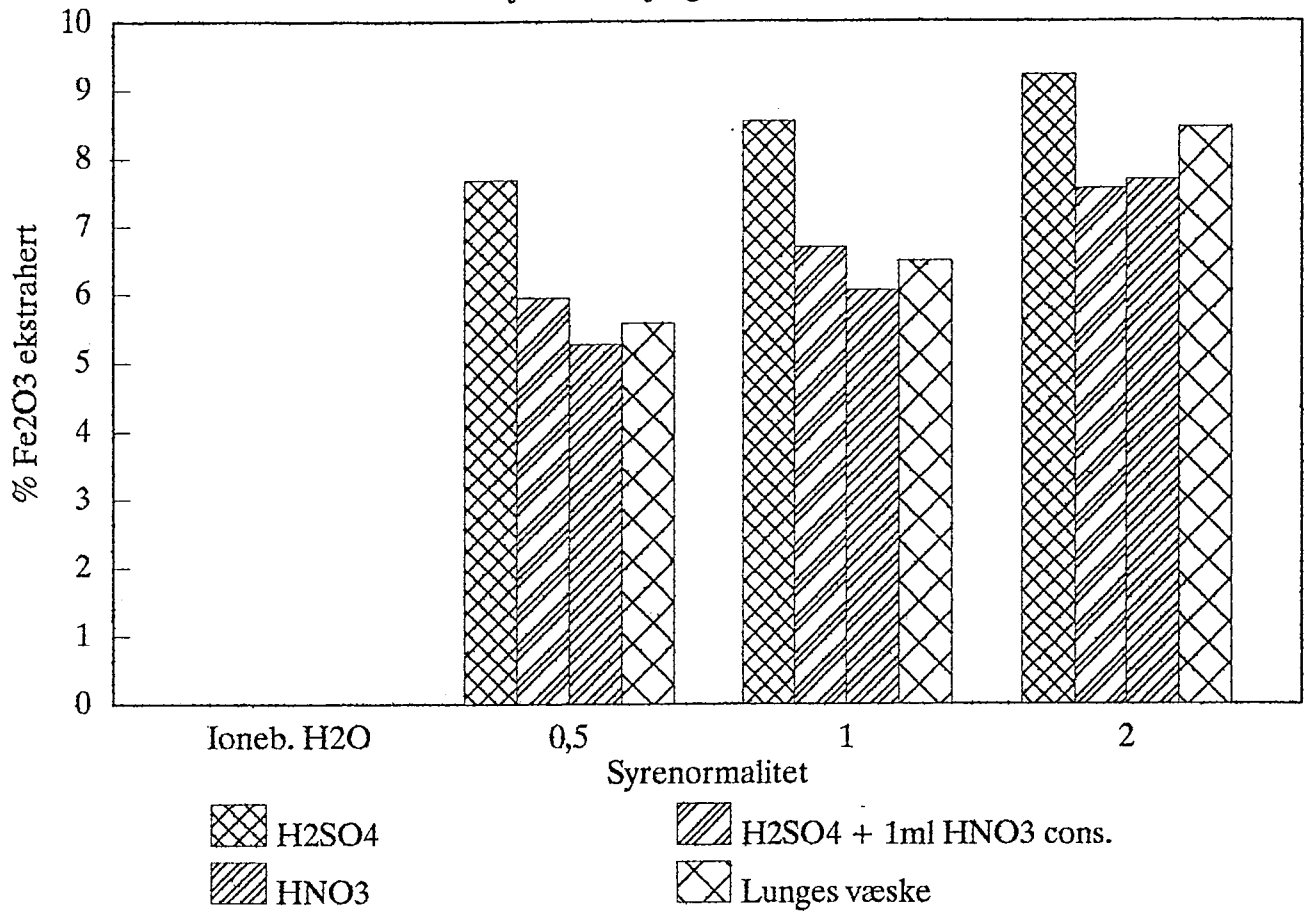
JA05. Al₂O₃

Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.



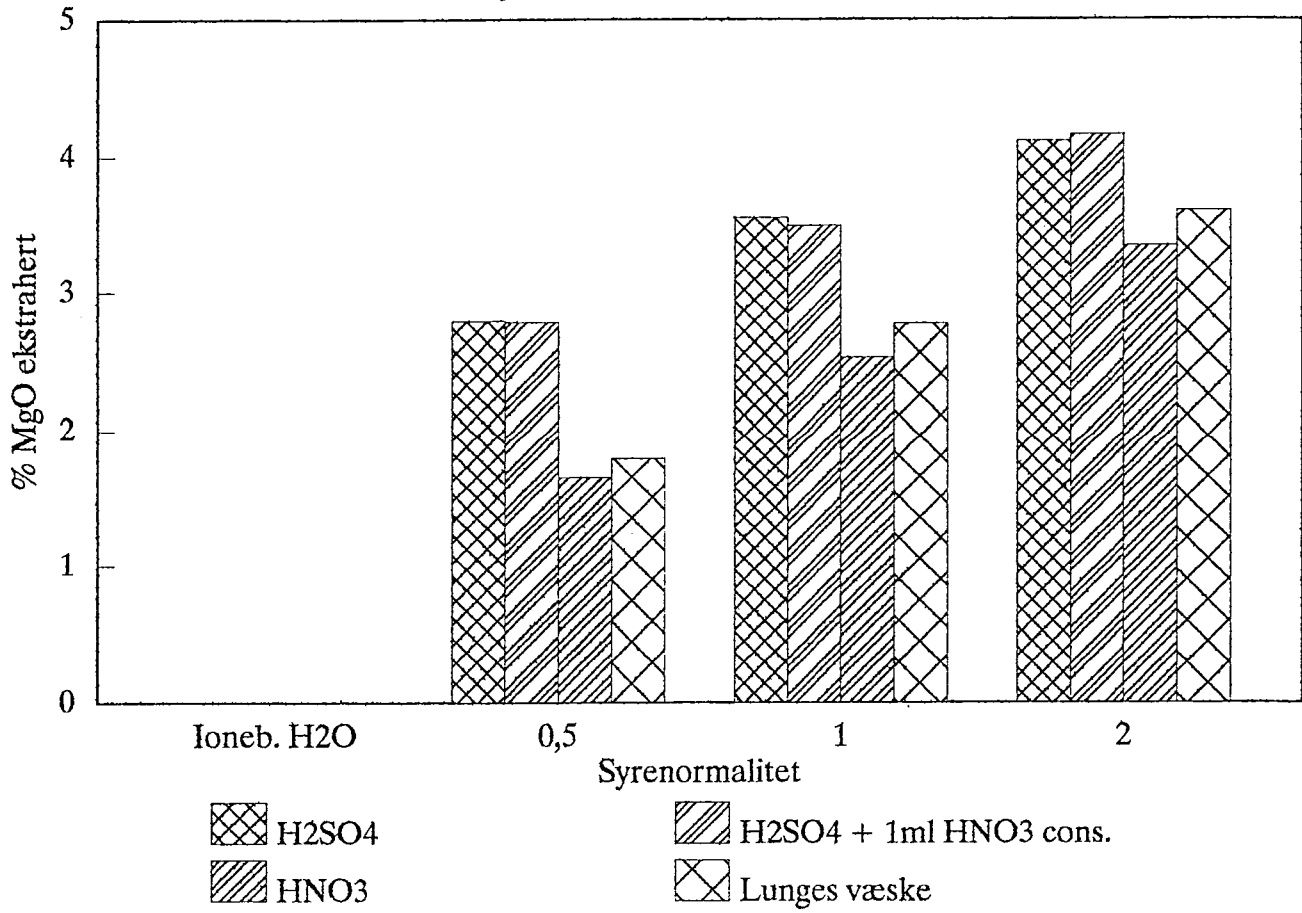
JA05. Fe₂O₃

Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.



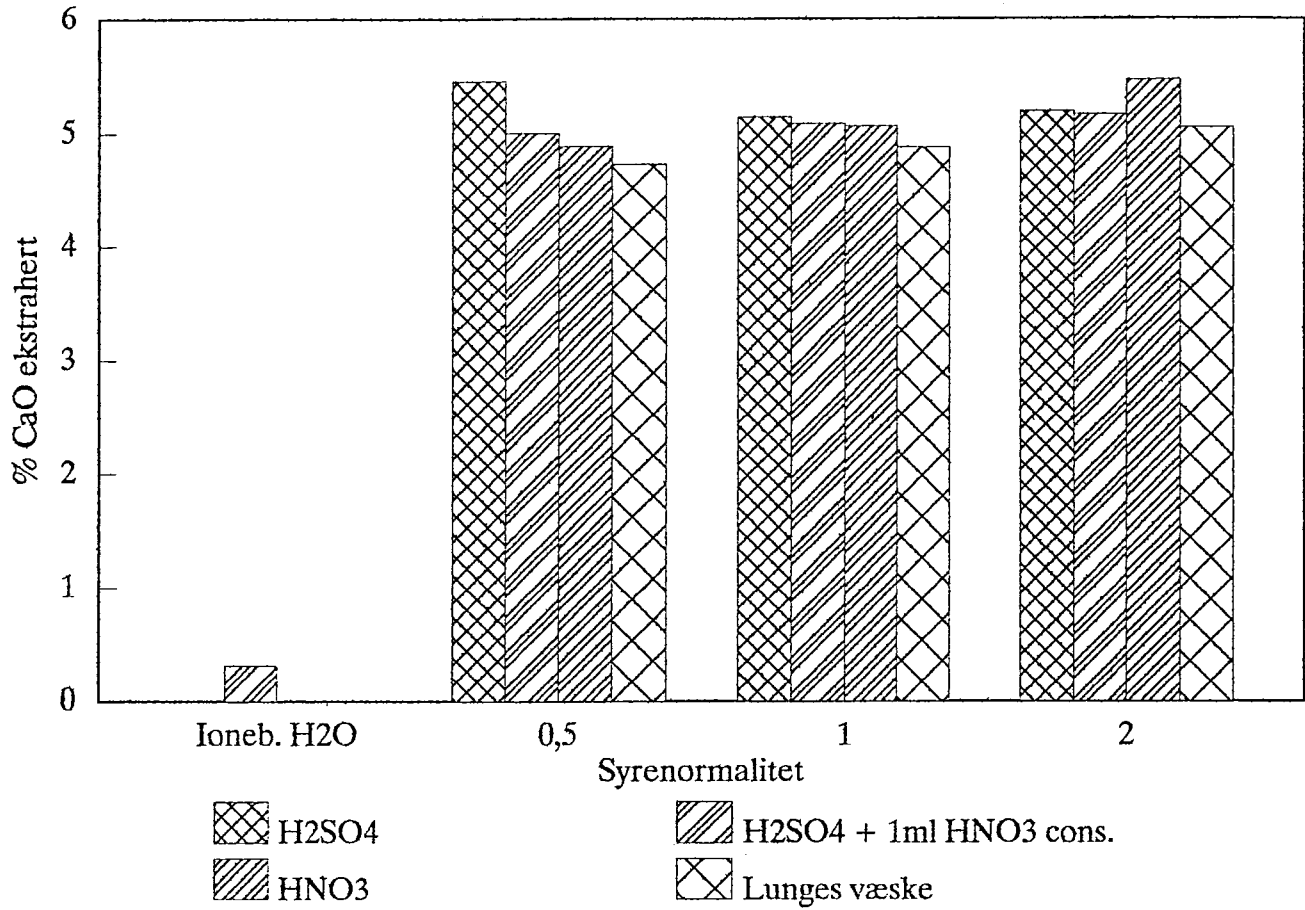
JAU5. MgO

Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.



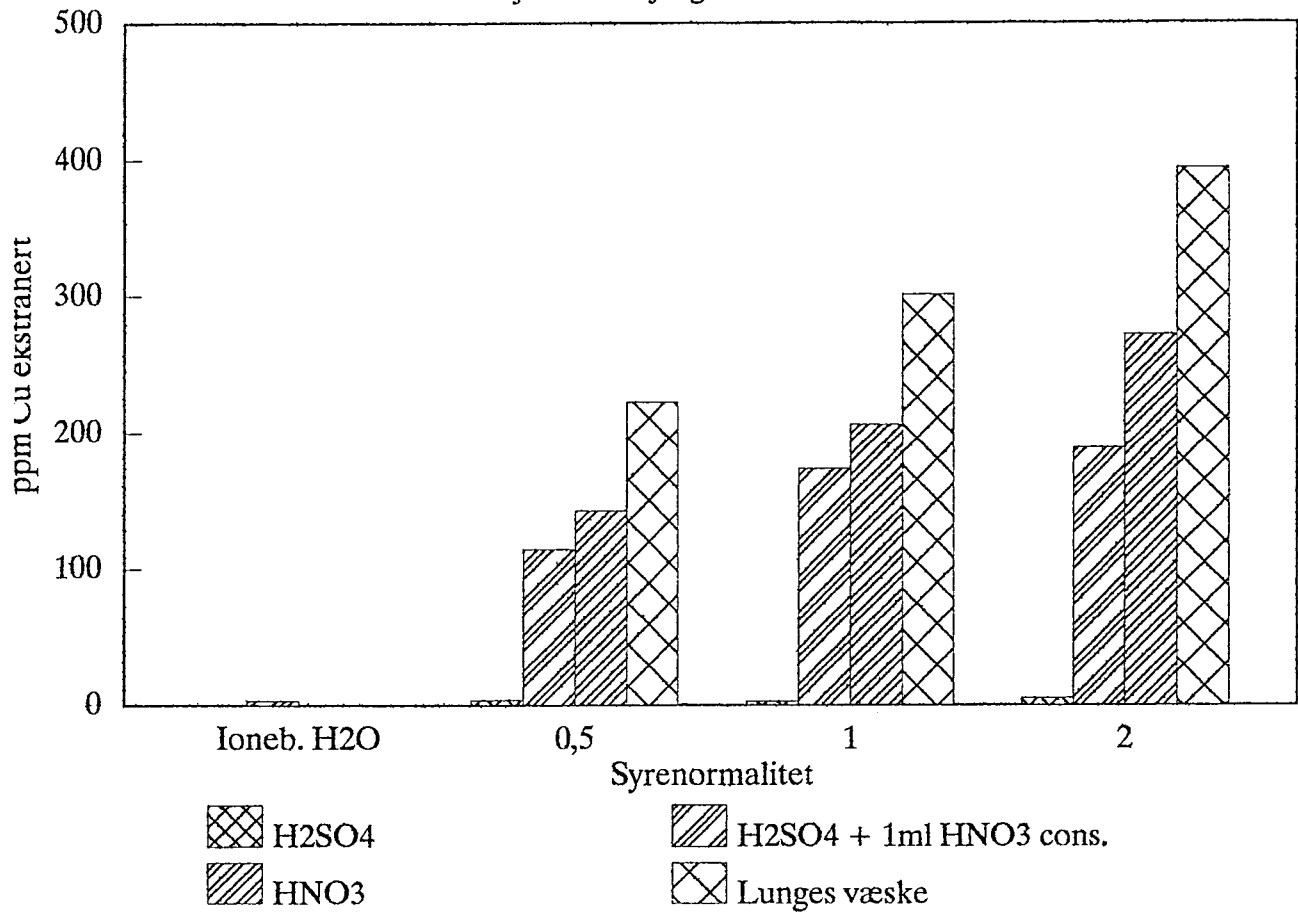
JA05. CaO

Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.



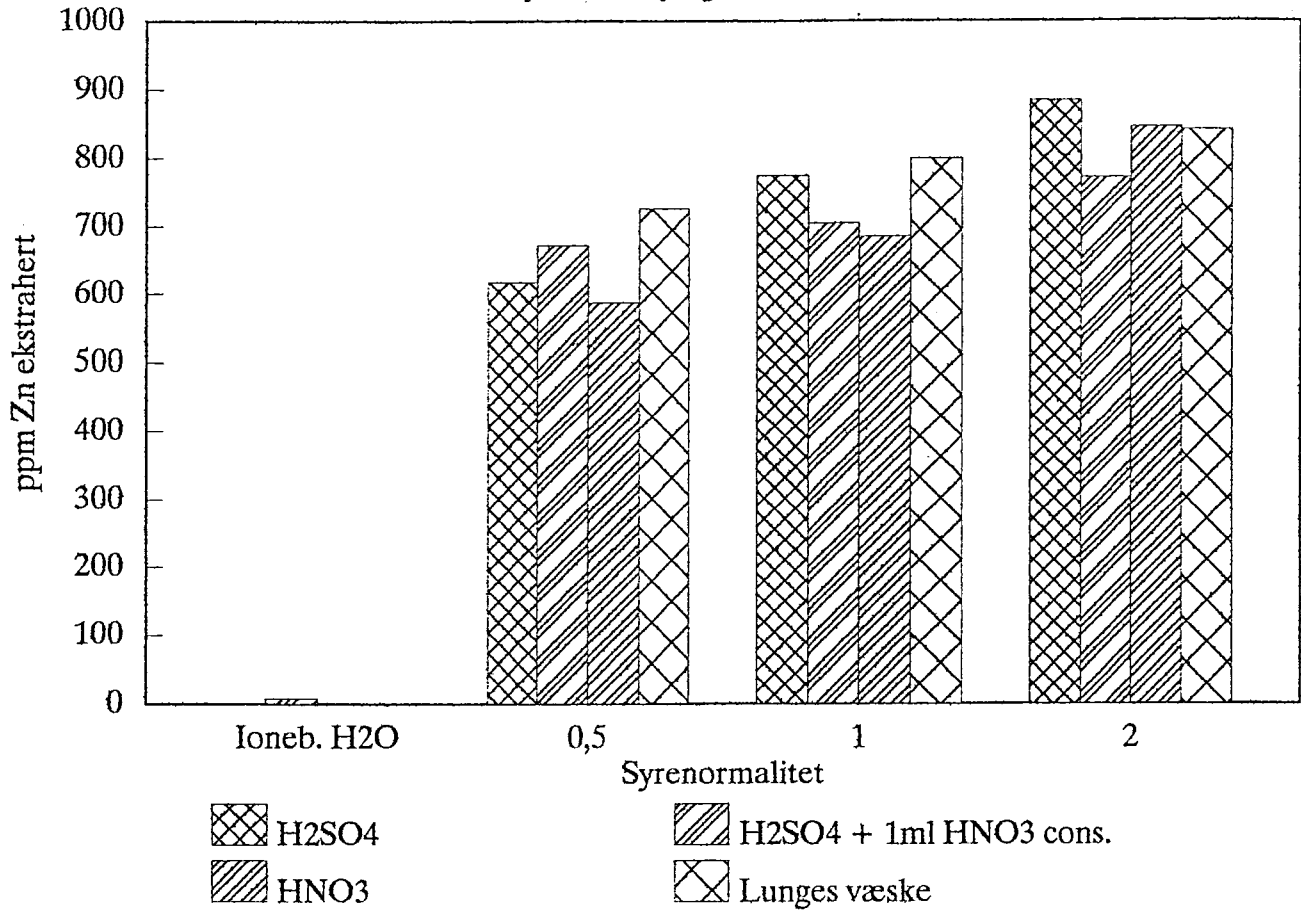
JA05. Cu

Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.



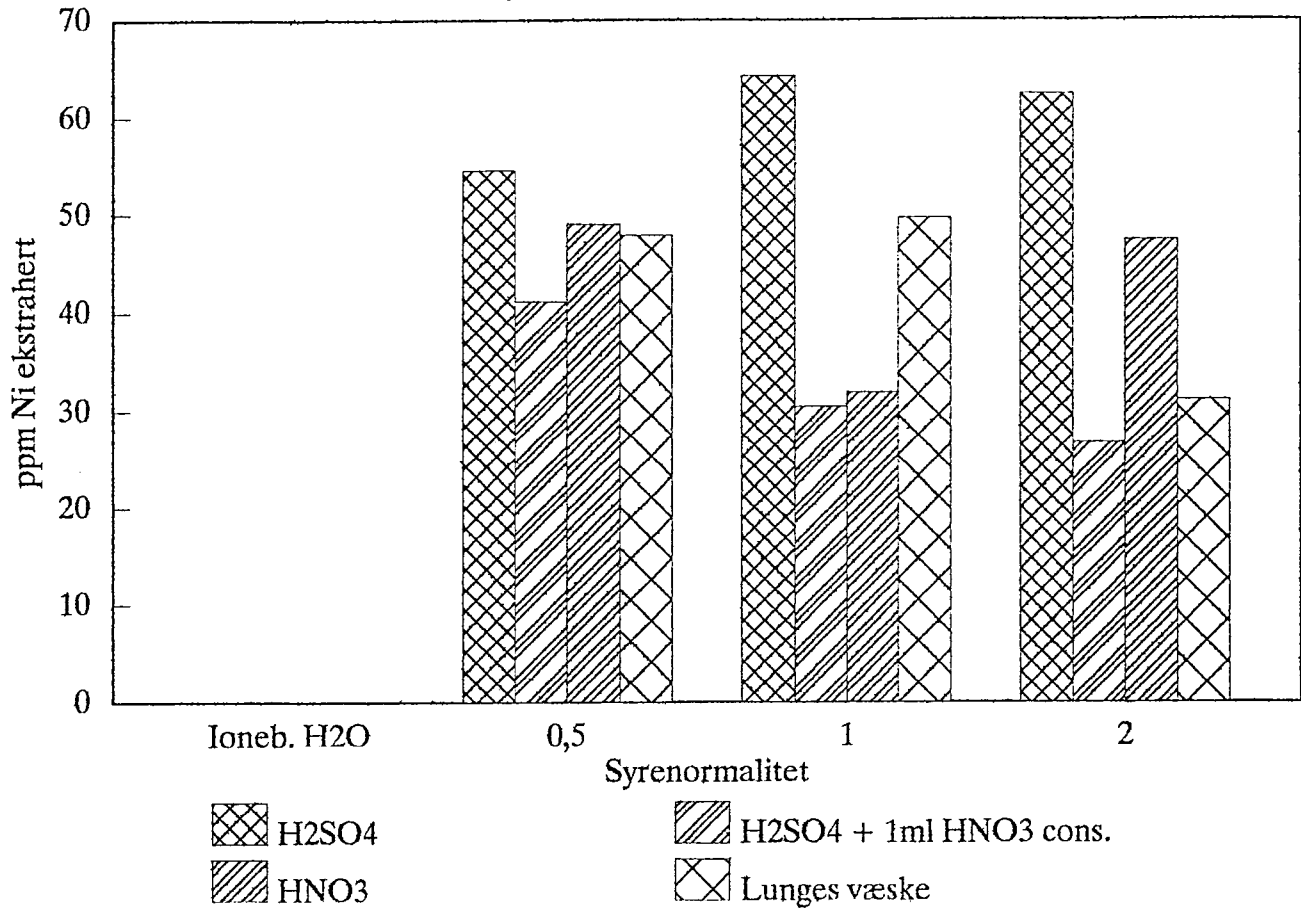
JA05. Zn

Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.



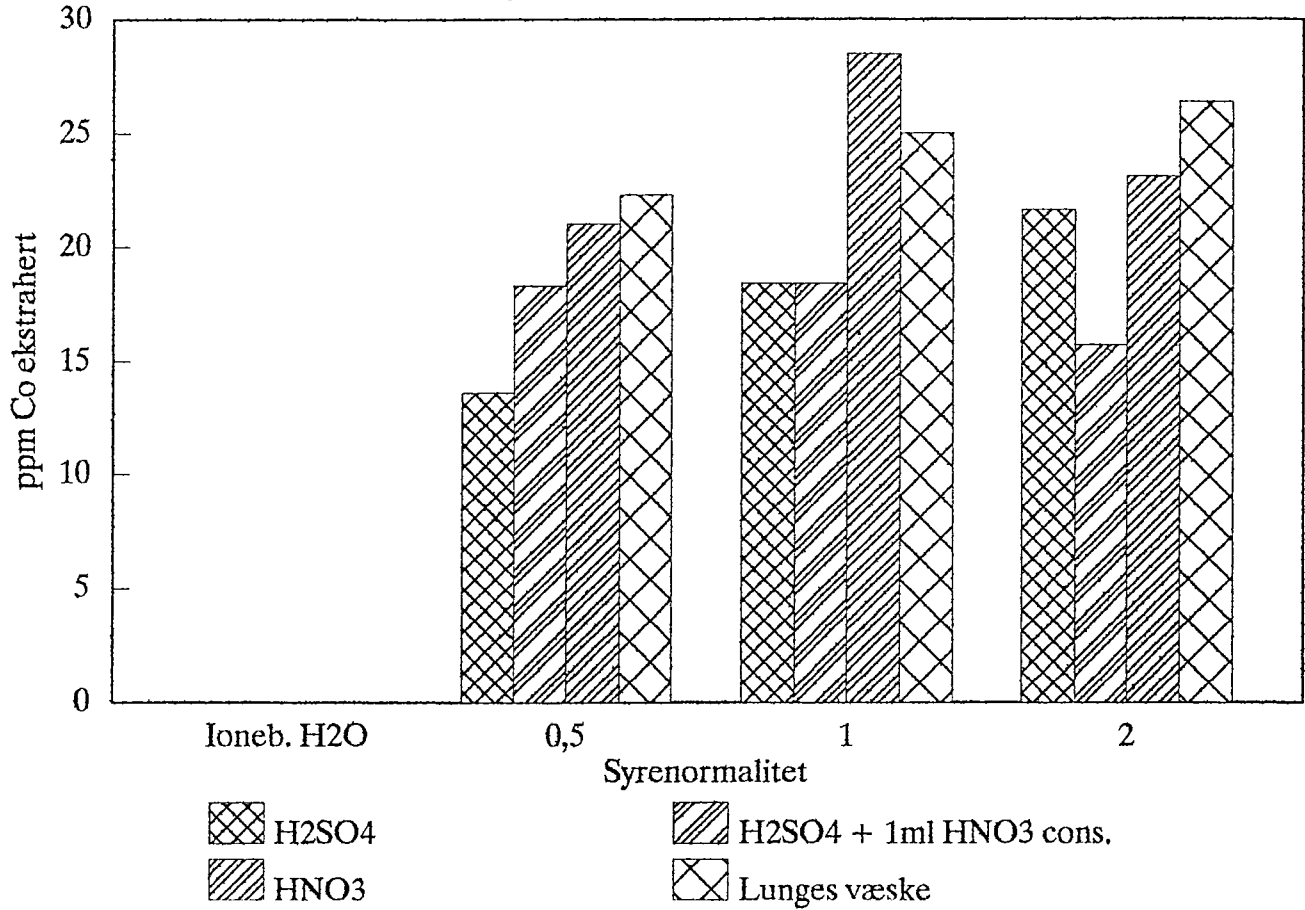
JA05. Ni

Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.

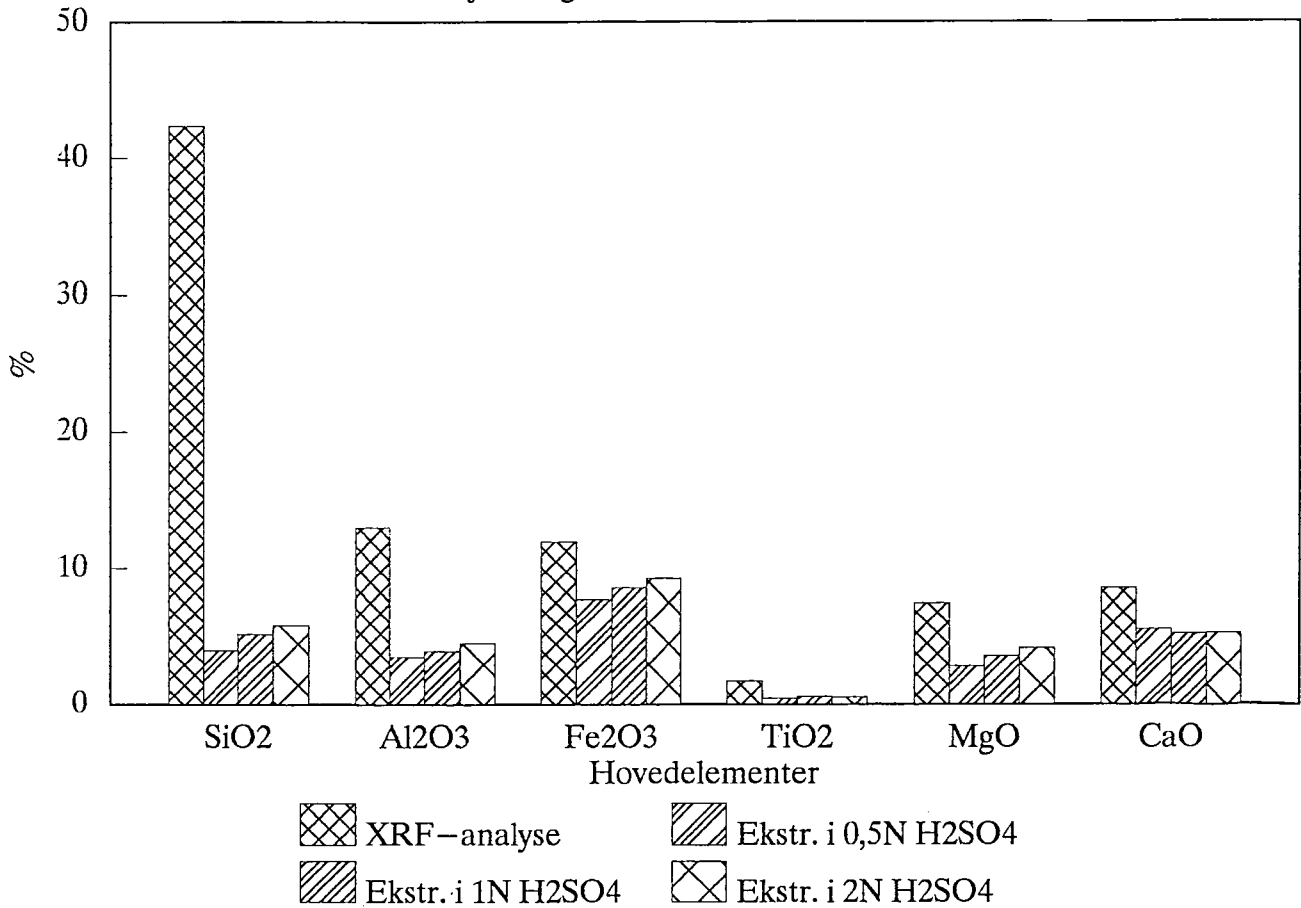


JA05. Co

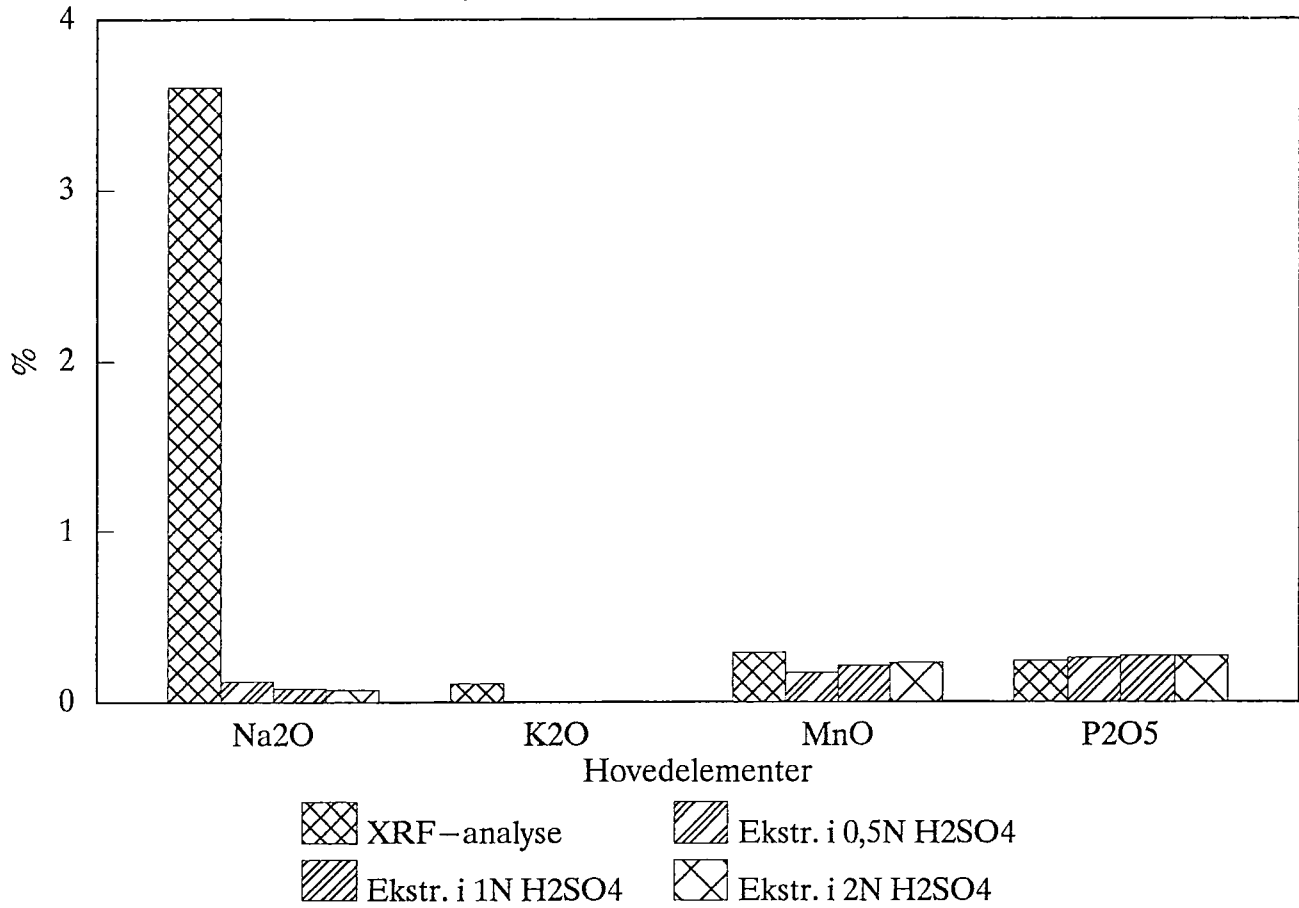
Ekstraksjon i forskj. agenser. Koketid: 1 time.



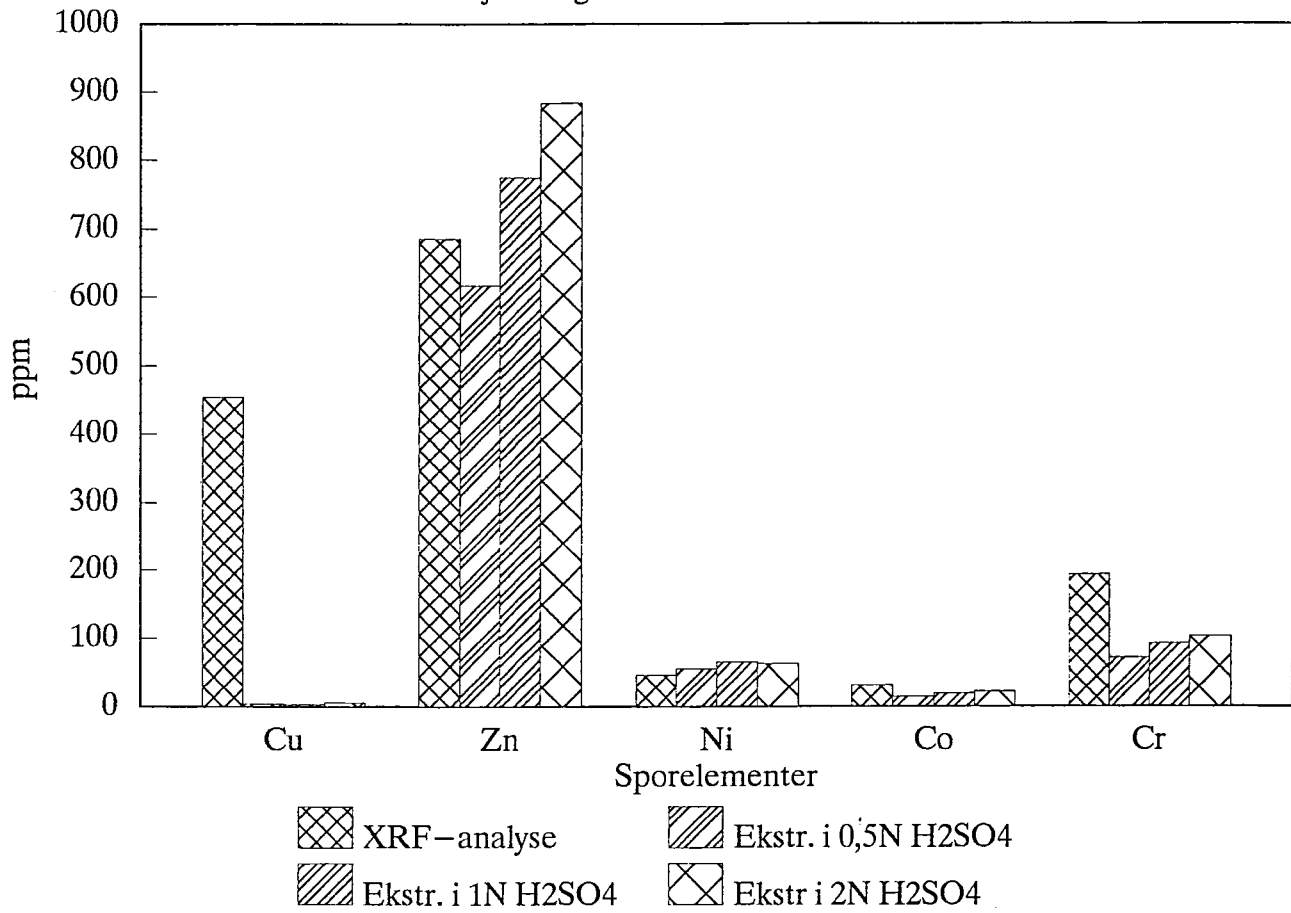
Prøve nr. JA05

Ekstraksjon. Agens: Kokende H₂SO₄ Tid: 60 min.

Prøve nr. JA05

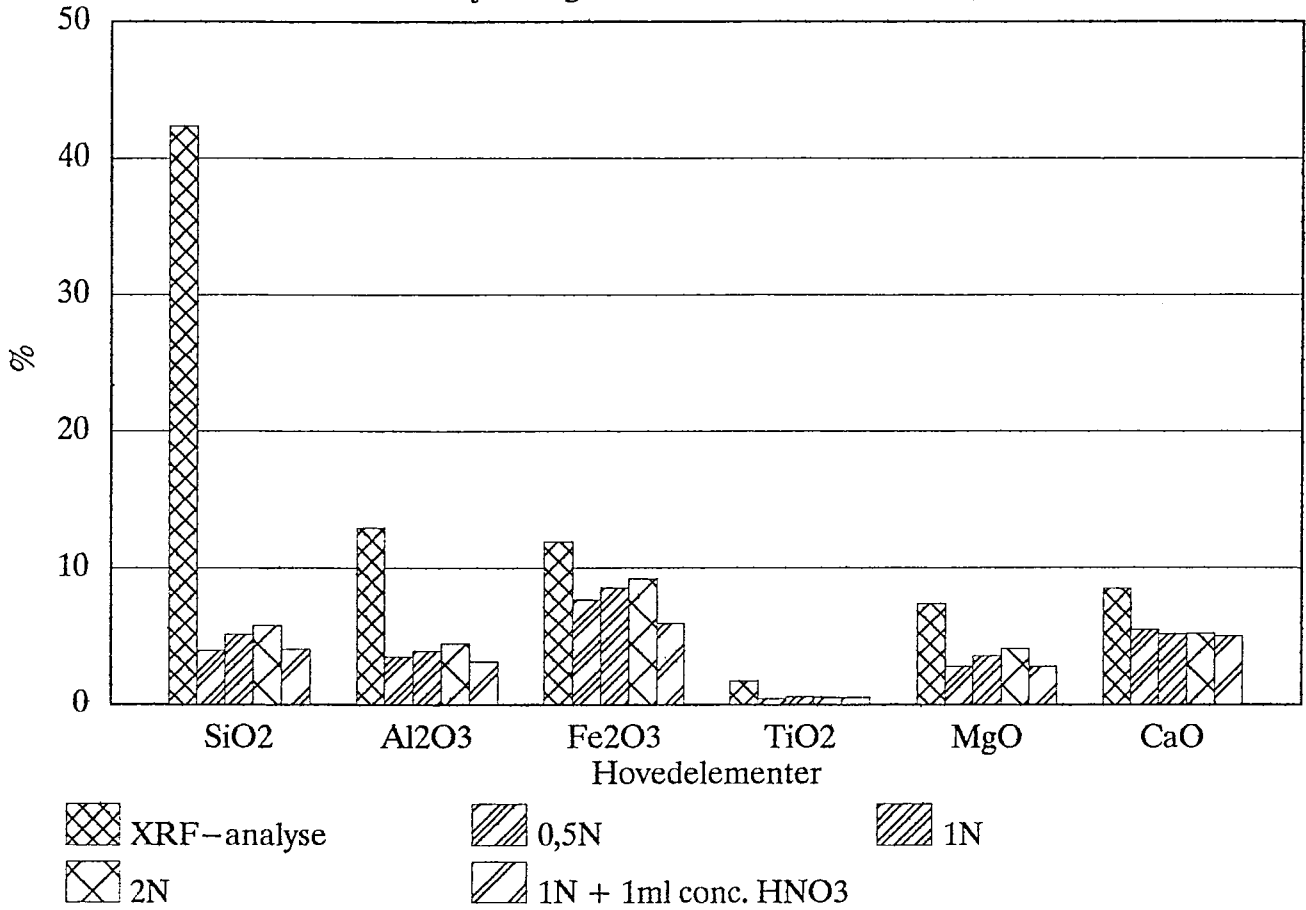
Ekstraksjon. Agens: Kokende H₂SO₄ Tid: 60 min.

Prøve nr. JA05

Ekstraksjon. Agens: Kokende H₂SO₄ Tid: 60 min.

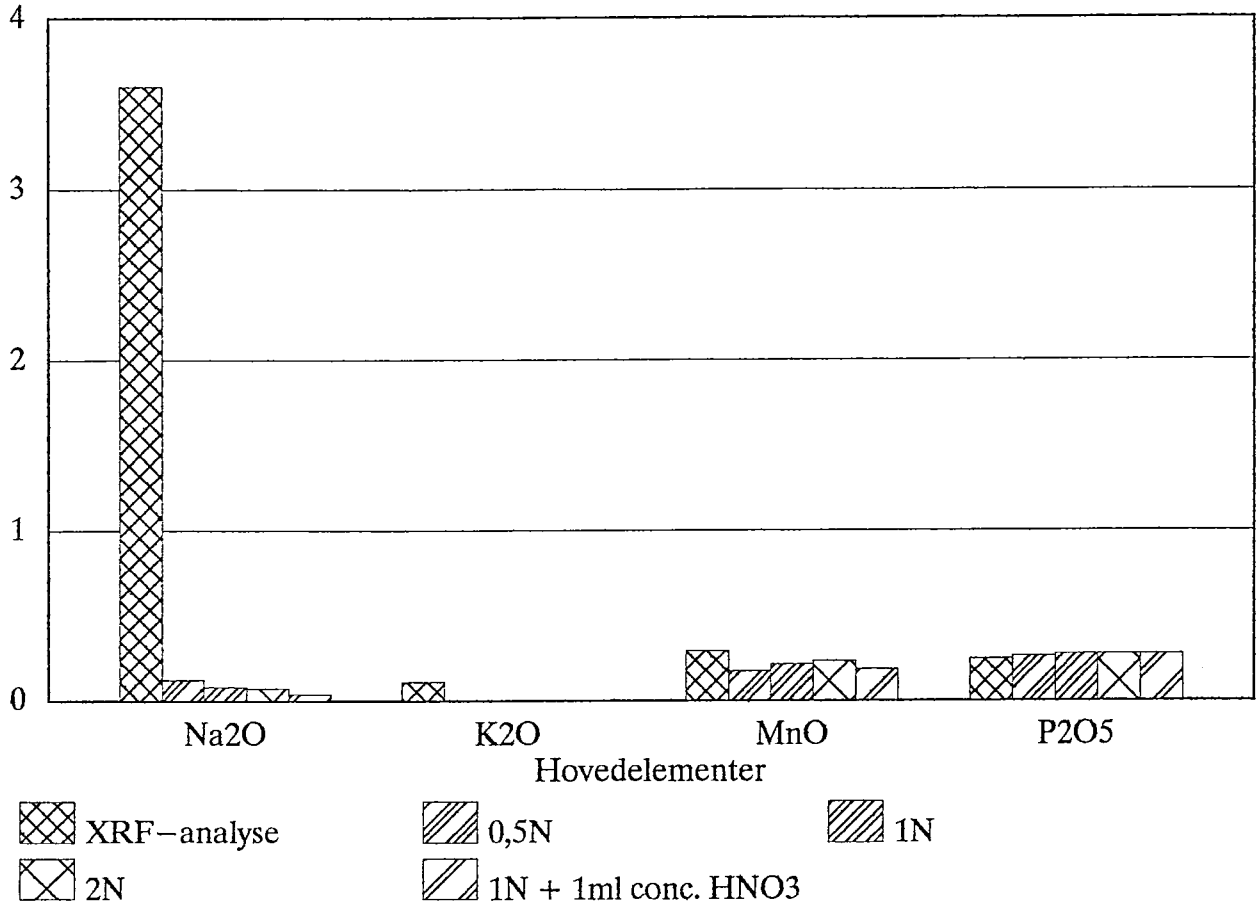
Prøve nr. JA05

Ekstraksjon. Agens: Kokende H₂SO₄ Tid: 60 min.



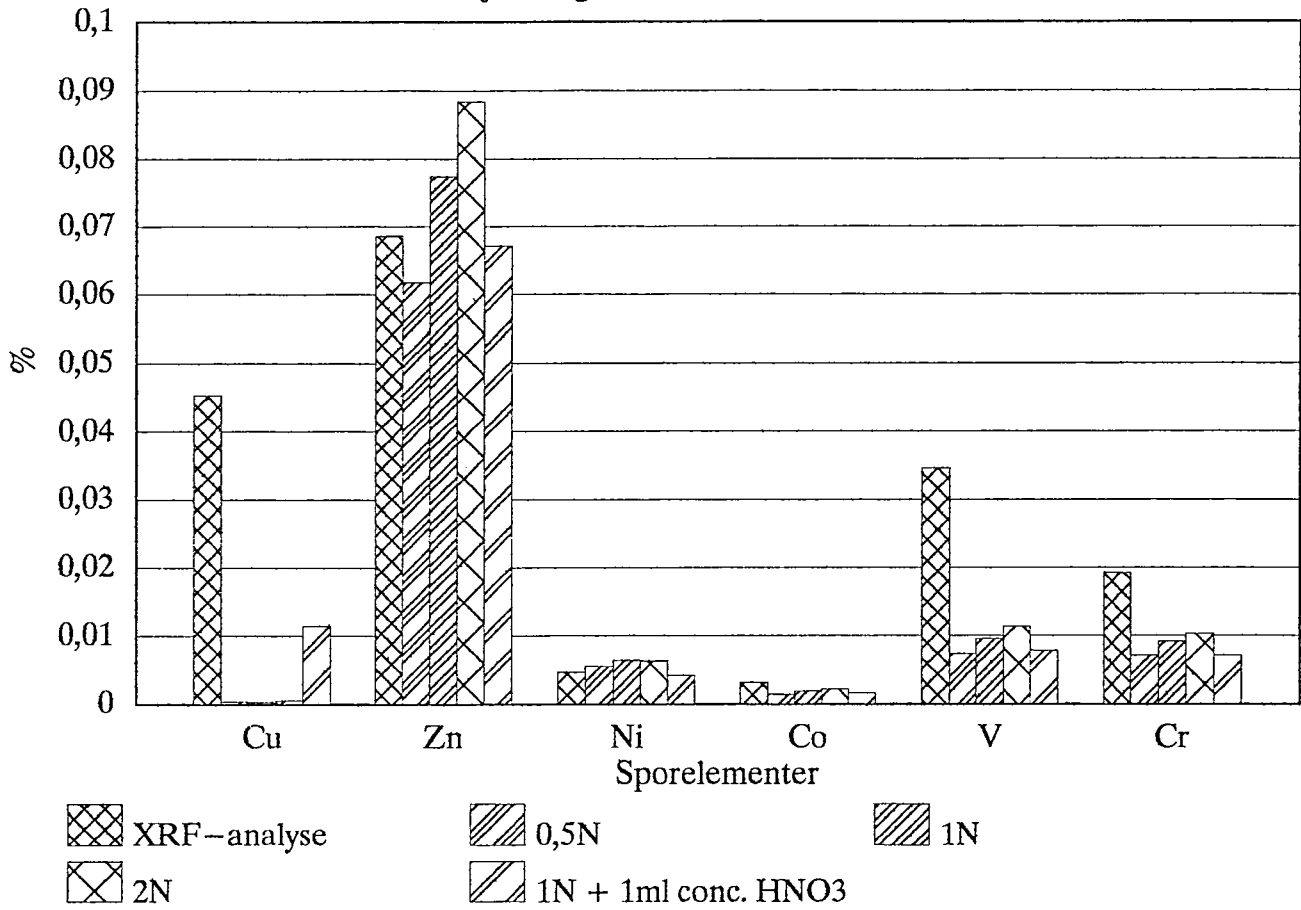
Prøve nr. JA05

Ekstraksjon. Agens: Kokende H₂SO₄ Tid: 60 min.



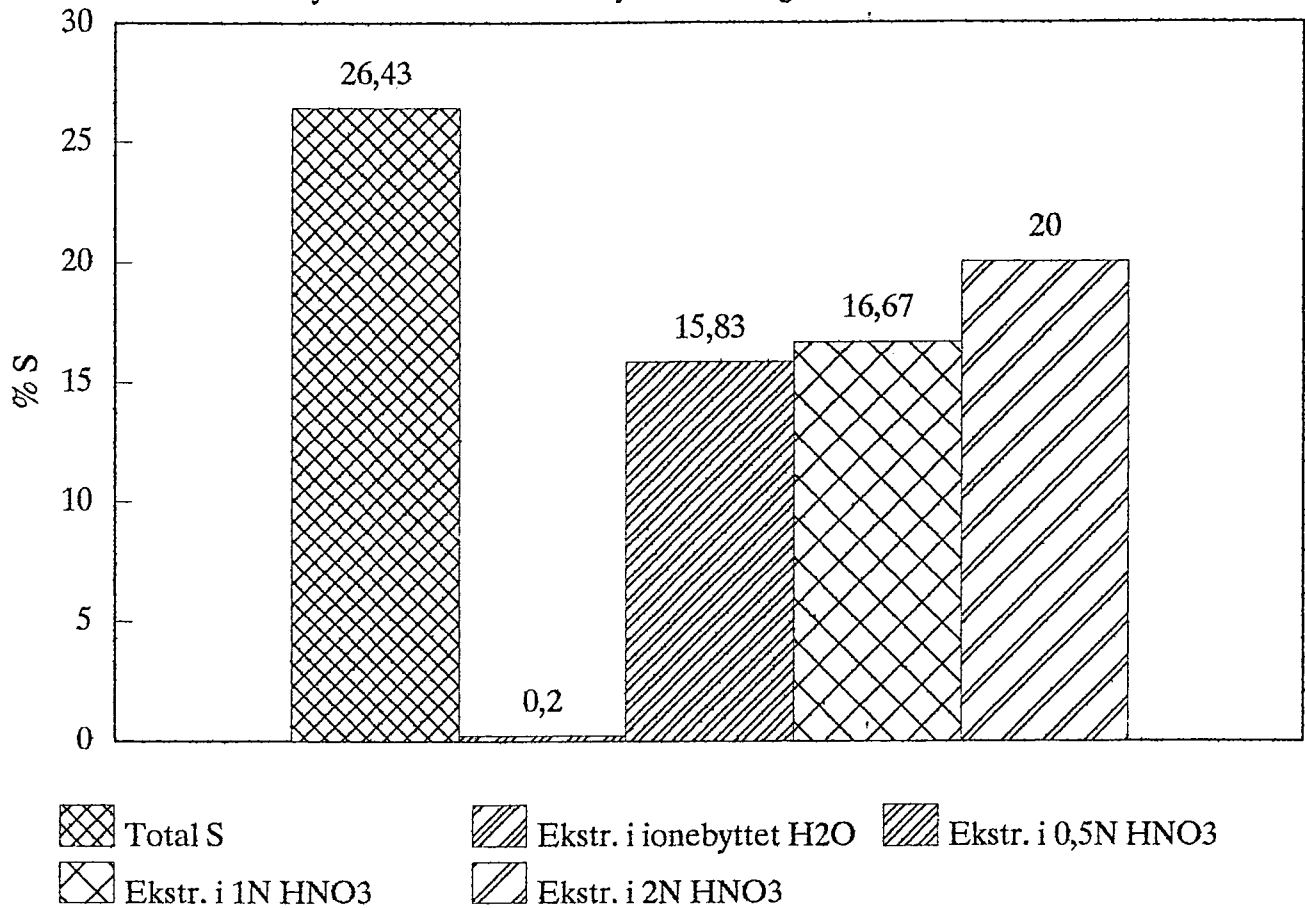
Prøve nr. JA05

Ekstraksjon. Agens: Kokende H₂SO₄ Tid: 60 min.



Prøve nr. JA10.

S

Søyle 2-5: Ekstr. i ionebyttet H₂O og HNO₃. Koketid: 60 min.

Prøve nr. JA05.

S

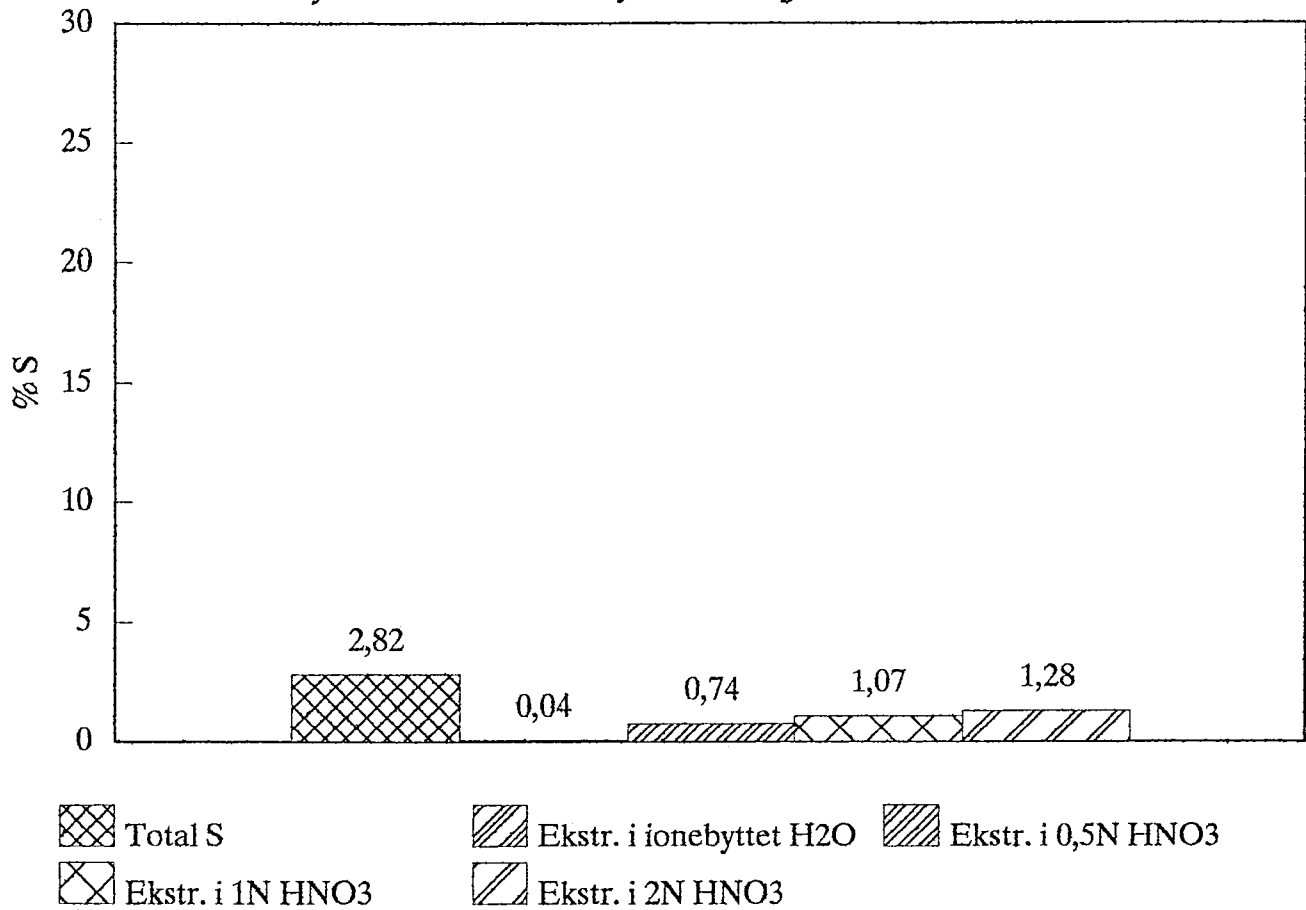
Søyle 2-5: Ekstr. i ionebyttet H₂O og HNO₃. Koketid: 60 min.

Fig. J.1.

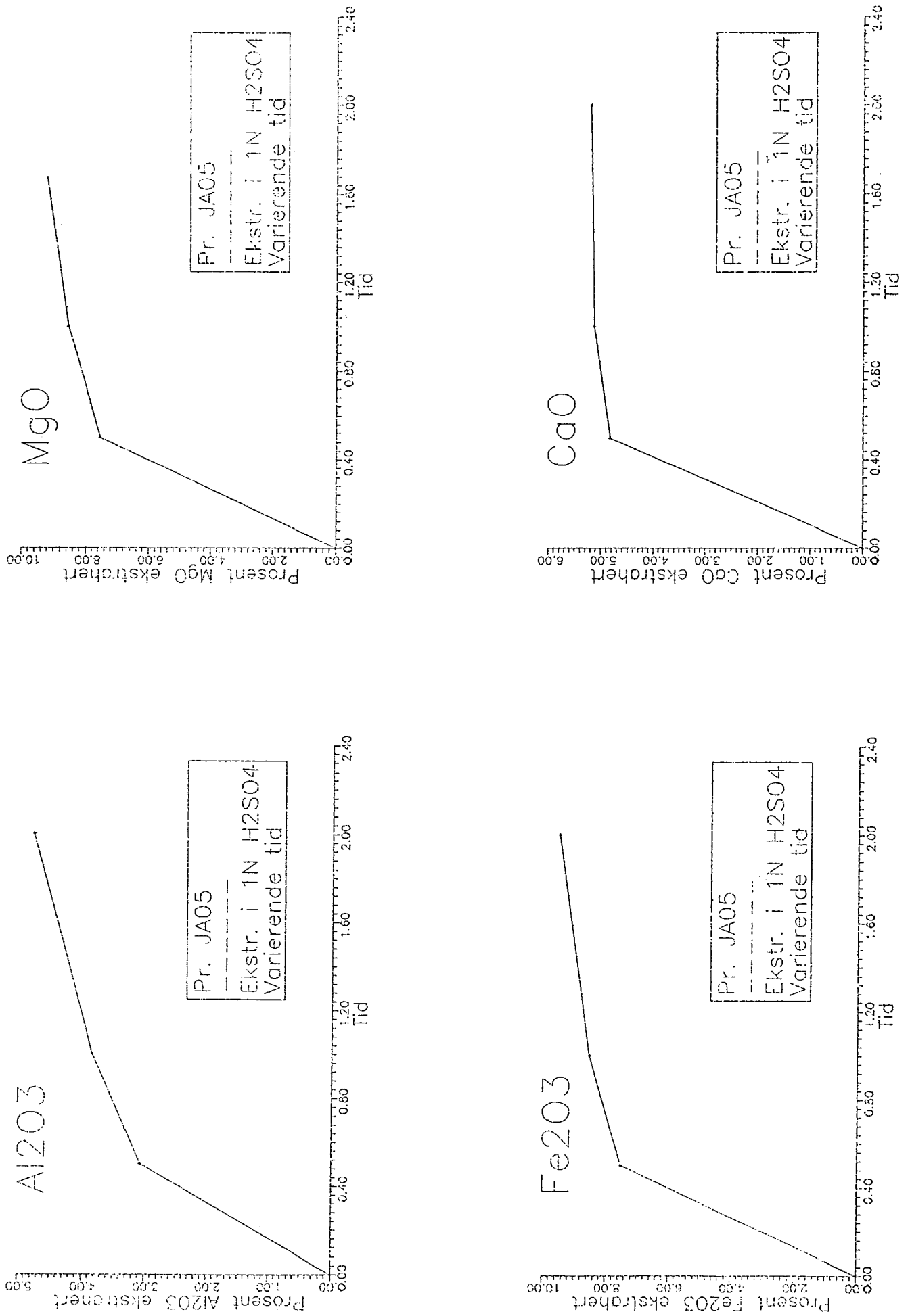


Fig. K.1.

