

NGU Rapport 92.307

Elektrokjemi, selvpotensialer og  
forvitring av sulfidforekomster

Rapport nr. 92.307		ISSN 0800-3416	Gradering: ÅPEN	
Tittel: Elektrokjemi, selvpotensialer og forvitring av sulfidforekomster.				
Forfatter: Bjørn Bølviken		Oppdragsgiver: Bergvesenet		
Fylke:		Kommune:		
Kartbladnavn (M=1:250.000)		Kartbladnr. og -navn (M=1:50.000)		
Forekomstens navn og koordinater:		Sidetall: 10	Pris:	
		Kartbilag:		
Feltarbeid utført:	Rapportdato: 9. desember 1992	Prosjektnr.: 63.2593.00	Ansvarlig: <i>Tor Erik Finne</i>	
Sammendrag: Det er gitt en oversikt over det teoretiske grunnlag for elektro-geokjemi og selvpotensialer (SP), og fremmet et forslag til hvordan elektrokjemiske prosesser kan utnyttes i studium av forvitringen av norske sulfidforekomster i den hensikt å planlegge forebyggende tiltak mot miljøskader. En fylldig litteraturliste inneholder viktige internasjonale arbeider om temaet og mesteparten av det som er publisert på norsk. I tillegg finnes en rekke NGU-rapporter (Geofysisk Malmleting, Geofysisk avdeling, Faggruppe for geofysikk) om SP-målinger i forbindelse med malmleting.				
Emneord:	Geokjemi	Geofysikk		
Elektrisk måling	SP-måling	Elektrolytt		
Utredningsrapport		Fagrapport		

## INNHold

LITT OM DET TEORETISKE GRUNNLAG . . . . .	4
UTNYTTELSE AV ELEKTROKJEMISKE PROSESSER I STUDIUM AV FORVITRING AV NORSKE SULFIDFOREKOMSTER . . . . .	8
NORSK OG UTVALGT INTERNASJONAL LITTERATUR . . . . .	9

## LITT OM DET TEORETISKE GRUNNLAG

Det finnes en god del litteratur om grunnlaget for elektro-geokjemi og årsaken til selvpotensialer, men det er ikke full enighet om prinsippene. Nedenfor redegjøres kort for den norske oppfatningen som baseres på arbeider av Nordberg (1972), Logn og Bølviken (1974), Bølviken og Logn (1975) og Hovdan og Bølviken (1985).

- 1) Tungmetall-sulfider og andre elektrisk ledende mineraler danner en spenningsrekke, på samme måte som metallene, se Fig. 1. Imidlertid er de kjemiske reaksjoner på standardsellenes elektroder ikke klarlagt for mineralene slik som for metallene. Likevel er det likhetstrekk som kan brukes for å få en oppfatning av hva som kan forventes når polymetalliske sulfider forvitrer. For eksempel er svovelkis ( $\text{FeS}_2$ ) mer edel enn blyglans ( $\text{PbS}$ ) (se Fig. 1 og Tabell 1), på samme måte som metallisk kobber er edlere enn sink. Dersom svovelkis og blyglans opptrer sammen i en malmforekomst og sidebergarten har vann i porer og sprekker (Analogi: Kobber og sink i en elektrolytt), vil under ellers like betingelser blyglansen forvitte hurtigere enn svovelkisen, og *hurtigere enn om svovelkis ikke var tilstede*. (Analogi: Sink løses forttere enn kobber).

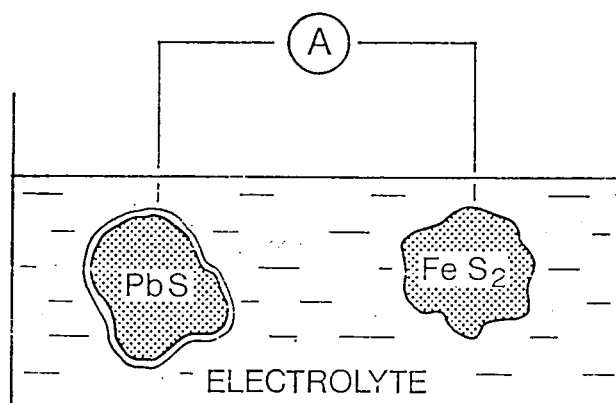


Fig. 1 Eksperiment for å vise at blyglans og pyritt danner en galvanisk selle, når de senkes ned i en elektrolytt og forbindes gjennom et elektrisk måleinstrument. Ved strømgjennomgangen vil blyglansen (som er mindre edel enn pyritt), etterhvert bli dekket av blyulfat og strømstyrken avtar. (Etter Gottschalk og Buehler 1912).

Tabell 1. Eksempel på spenningsrekke for sulfider. (Etter Sveshnikov 1967)

		V
Chalcocite	$\text{Cu}_2\text{S}$	0.64
Argentite	$\text{Ag}_2\text{S}$	0.49
Pyrite	$\text{FeS}_2$	0.49
Cinnabar	$\text{HgS}$	0.46
Covellite	$\text{CuS}$	0.45
Galena	$\text{PbS}$	0.22
Pyrrhotite	$\text{FeS}$	0.2
Millerite	$\text{NiS}$	0.11
Sphalerite	$\text{ZnS}$	0.16

- 2) I øvre del av jordskorpen vil det normalt være oksyderende miljø ved jordoverflaten og økende grad av reduserende betingelser mot dypet. En ledende kropp (f. eks. en steiltstående massiv sulfidforekomst) i et slikt kjemisk gradientfelt, danner en galvanisk selle. Laboratorieanalogien er en galvanisk selle som består av en inert elektrisk leder plassert mellom to ulike elektrolytter adskilt med en membran (men i elektrisk kontakt med hverandre). I en slik kunstig selle vil den del av lederen som har kontakt med den mest

oksyderende elektrolytten oppføre seg som katode og den del av lederen som har kontakt med den mest reduserende elektrolytten oppføre seg som anode, se Fig. 2 og Nordberg (1972). Tilsvarende vil malmforekomsten i den naturlige galvaniske sellen oppføre seg som katode ved overflaten og som anode på dypet (Figurene 3 og 4). I slike galvaniske systemer vil det gå naturlige elektriske like-strømmer i malm og sidebergart. I malmen ledes strømmen ved hjelp av elektroner og i sidebergarten ved hjelp av ioner. Sellen forårsaker at det skjer *oksydasjonsreaksjoner på dypet og reduksjonsreaksjoner nær overflaten*. Den galvaniske sellen vil med andre ord motvirke vanlige forvittringsreaksjoner, som er mest markante nær jordoverflaten p.g.a. fri tilgang på oksygen i luft og vann.

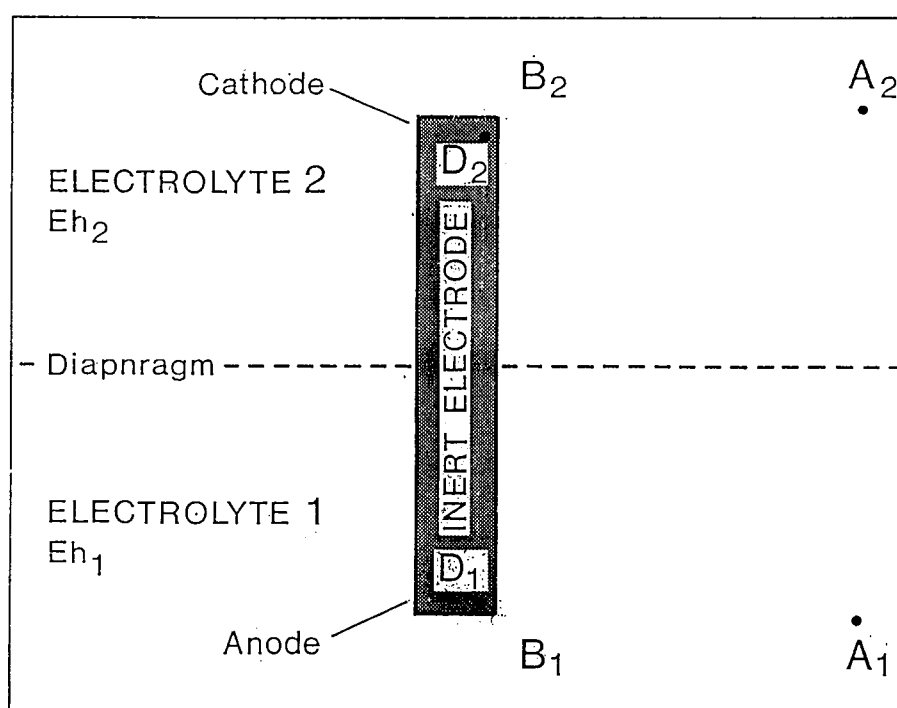


Fig. 2. Galvanisk selle med en inert leder plassert mellom to elektrolytter  $A_1$  og  $A_2$  med redokspotensial henholdsvis  $Eh_1$  (lavt) og  $Eh_2$  (høyt). Det vil gå en elektrisk strøm gjennom systemet med strømretning (positiv) fra  $D_2$  (katode) til  $D_1$  (anode) i elektroden og fra  $B_2$  til  $B_1$  i elektrolytten.

Hypotesen om naturlige galvaniske seller bekrefte av empiriske data: Ved avdekking av Joma og Stekenjokk-forekomstene ble det i begge tilfelle funnet gedigent kobber i morenen like over malmenes utgående (Juve, 1977). Dette kan tolkes som elektolyttisk utfelt kobber, noe som også stemmer med at straks det gedigne kobberet ble prøvetatt (d.v.s. tatt ut av sine naturlige omgivelser), oksyderte det.

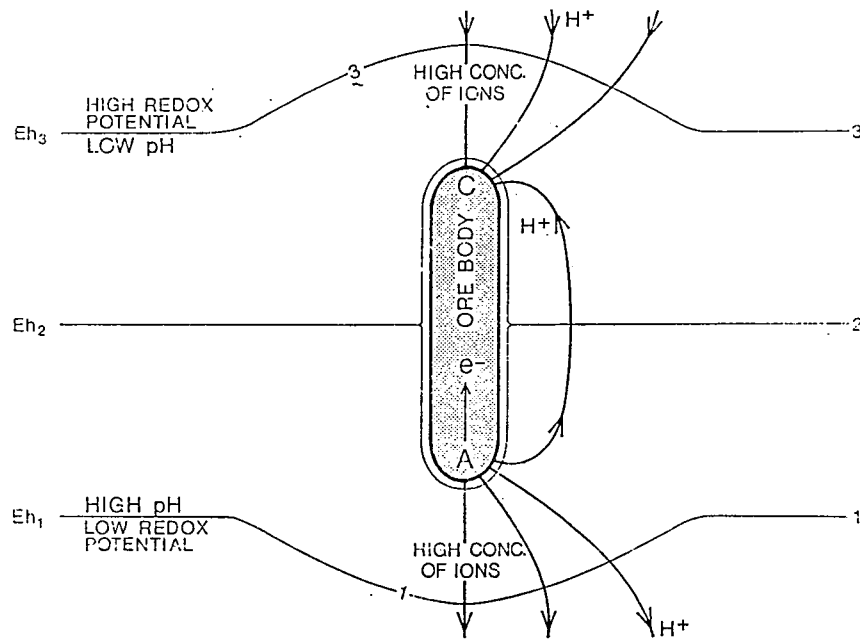


Fig. 3. Skjematisk modell av en ledende vertikal malforekomst (elektrode) i sidebergart (elektrolytt). Nedre del av malmen oppfører seg som en anode og øvre del som en katode. Positiv strømretning er nedover i malmen og oppover i sidebergarten. Se også Fig 4.

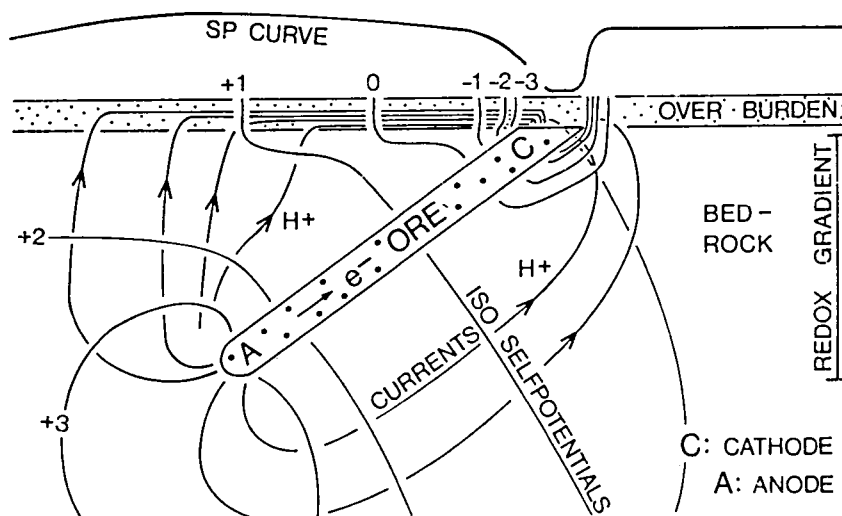


Fig. 4. Som Fig. 3, men med mindre steiltstående malforekomst og strømlinjer i sidebergart (lite ledende) og overdekke (bedre leder enn sidebergart).

- 3) De naturlige galvaniske seller omtalt under 2) ovenfor ligger til grunn for *selvpotentialene (SP)*, som er velkjente i forbindelse med malmleting. SP måles ved at to upolariserbare elektroder forbindes med en elektrisk kabel gjennom et seriekoblet millivoltmeter. Elektrodene plasseres i en varierende avstand på jordoverflaten eller i borhull. SP er det potensial som kan avleses mellom elektrodene med referanse til et tilfeldig

valgt nullpunkt i et nøytralområde i god avstand fra målepunktene (Fig.5). SP varierer på karakteristisk måte på jordoverflaten over sulfidmalmer og andre ledende strukturer og i borhull gjennom slike. På jordoverflaten er SP lave (ned til  $\div 1,2$  volt) over utgående av ledende soner i berggrunnen. I borhull fylt med oksyderende vann fåes tilsvarende verdier der borhullet skjærer de ledende soner. Over/i ikke ledende sidebergart nær slike naturlige elektriske ledere varierer SP fra ca.  $\div 100$  mV til  $+100$  mV alt etter måle-punktets posisjon i forhold til lederne. Selvpotensialene er et uttrykk for ohmsk spenningsfall på grunn av de likestrømmer som forårsakes av de galvaniske seler nevnt under punkt 2 ovenfor.

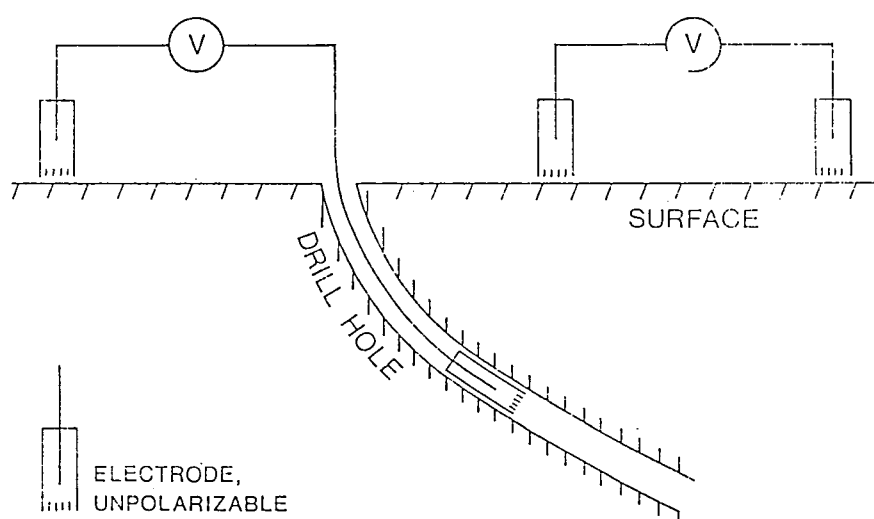


Fig. 5. Prinsipp for målinger av selvpotensialer (SP) på jordoverflaten og i borhull.

Prinsippene under 1), 2) og 3) tilsier at forvittringshastigheten av en malmforekomst avhenger av både A) malmparagenesen og B) malmkroppens ledningsevne og geometri.

- A) Av 1) følger at polymetalliske sulfider sannsynligvis vil forvitte hurtigere enn monometalliske.
- B) Av 2) følger at en steiltstående, elektrisk godt ledende malmkropp med utstrekning mot dypet under ellers like betingelser vil forvitte langsommere enn en flattliggende mindre ledende malmkropp.

Begge disse konklusjoner kan bare trekkes når de elektrokjemiske prosesser sees isolert og betingelsene ellers er like. I virkeligheten vil en rekke andre kjemiske og fysiske forhold spille inn. Av disse er malmmineralenes enkeltvise plass i spenningsrekken, pH i sidebergarten og grunnvannsstrømmer spesielt viktige. For eksempel vil en jernmalm forvitte langsomt (den står høyt i spenningsrekken), mens en magnetkis forvitrer fort (den står lavt i spenningsrekken). En kalkrik sidebergart motvirker pH-senkning og vil dermed senke forvittringshastigheten for

sulfider. En stor bevegelse av vann rundt eller gjennom en forekomst vil påskynde forvittringshastigheten, mens stagnante forhold motvirker den.

## **UTNYTTELSE AV ELEKTROKJEMISKE PROSESSER I STUDIUM AV FORVITRING AV NORSKE SULFIDFOREKOMSTER**

Følgende forslag fremmes:

- 1) Det samles inn prøver av ulike malmtyper og sidebergarter fra de aktuelle forekomster. A) For håndstykker av malmprøvene foretas potensialmålinger mot standard referansemateriale for å fastslå mineralparagenesens plass i en spenningsrekke. B) Malmprøvene og prøvene av sidebergart knuses. Det knuste materiale oppslemmes i vann a) like etter knusing og b) etter en tids lagring i luft. Målinger av pH utføres i alle oppslemminger like etter oppslemming og etter en viss tid. Resultatene under A) og B) vurderes mot kjente variasjoner i forvittringshastighet innenfor og mellom forekomstene.
- 2) Dersom resultatene under 1) er entydige, velges en forekomst med gode SP-data fra tidligere målinger (Logn og Grammeltvedt, 1977). Hvis nødvendig, utføres kompletterende SP målinger. På denne forekomsten gjennomføres feltforsøk med å sette på elektriske motspenninger for å motvirke forvitring. Konfigurasjonen av påsatt spenning tar hensyn til a) de ulike malmtypers plass i spenningsrekken og b) SP-mønsteret rundt forekomsten. De oppnådde resultater beskrives og tolkes. Dersom de er positive, utføres tilsvarende forsøk på flere forekomster.

Hvis det er interesse for en slik plan, kan NGU etter nærmere opplysninger beregne omkostningene ved undersøkelsene.



## NORSK OG UTVALGT INTERNASJONAL LITTERATUR

Listen nedenfor gir en oversikt over viktige internasjonale arbeider, publikasjoner referert i teksten og de fleste norske arbeider om dette tema. Det gjøres spesielt oppmerksom på Logn og Grammeltvedt (1977), som inneholder SP-data i borhull for en rekke norske forekomster. I tillegg finnes NGU rapporter (Geofysisk Malmleting, Geofysisk avdeling, Faggruppe for geofysikk) om bruk av SP i malmleting.

- Bitterlich, W. and Wøbking, H. 1972. Geoelektronik. Springer-Verlag, Wien. 349pp
- Bølviken, B. 1979. The redox potential field of the earth. In: Ahrens, L. H. (Ed.) Origin and distribution of the elements. Pergamon Press Oxford and New York, 649-665.
- Bølviken, B. and Logn, Ø., 1975. An electrochemical model for element distribution around sulfide bodies. In: Elliot, I.L. and Fletcher, W.K. (Eds.) Geochemical Exploration 1974. Elsevier, Amsterdam, 631-650.
- Gottschalk, V.H. and Buehler, H.A., 1912. Oxidation of sulphides. *Economic Geology*, 7, 15-34.
- Govett, G.J.S., Dunlop, A.C. and Atherden, P.R., 1984. Electrogeochemical techniques in deeply weathered terrain in Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 21, 311-331. Denne publikasjonen har nøkkel-referanser til mange tidligere arbeider innenfor elektrokeokjemi av seniorforfatteren.
- Grønlie, G. and Logn, Ø. 1978., The Vigsnes copper mine at Karmøy, Western Norway. Presentation of geophysical data. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 58, 81-91.
- Hovdan, H. and Bølviken, B. 1985. Sulphide self potentials in relation to oxygen content in drill-hole water. *Geoexploration*, 23, 387-394.
- Juve, G., 1977. Formation of native copper in glacial overburden above the Stekenjokk deposit. I: Bjørlykke, A., Lindahl, I. og Vokes, F. M. (Red.) *Kaledonske Malmforekomster. Referat fra Malmgeologisk Symposium, BVLI's Tekniske Virksomhet. Bergavdelingen, NTH*, 17-23.
- Levinson, A.A. 1980. Introduction to Exploration Geochemistry. The 1980 Supplement. Applied Publishing Ltd., Wilmette, p 658.
- Logn, Ø and Bølviken, B. 1974. Self potentials at the Joma pyrite deposit, Norway. *Geoexploration*, 12, 11-28.
- Logn, Ø og Grammeltvedt, G. 1977. Logging av borhull-selvpotensial. Teknisk Rapport nr. 38, Bergverkenes Landssammenslutnings Industrigruppe. 137 pp.
- Nilsen, R. 1971. Kan katodisk beskyttelse av kisforekomster hindre eller forsinke primærdannelsen av surt gruvevann? *Tidsskrift for Kjemi, Bergvesen og Metallurgi*, Bnd. 31, nr. 11, 16-17.
- Nordberg, H. E. 1972. Modellstudier over selvpotensialer i forbindelse med malmforekomster. Hovedoppgave ved avdeling for Teknisk fysikk, NTH, 106pp.
- Sato, M. and Mooney, H.M. 1960. The electrochemical mechanism of sulfide self potentials. *Geophysics*, 25, 226-249.

- Shvartsev, S.L. 1976. Electrochemical dissolution of sulphide ores. *Journal of Geochemical Exploration*, 5, 71-72.
- Sivenas, P. and Beales, F. W. 1982a. Natural geobatteries associated with sulphide ore deposits, I. Theoretical studies. *Journal of Geochemical Exploration*, 17, 123-143.
- Sivenas, P. and Beales, F. W. 1982b. Natural geobatteries associated with sulphide ore deposits. II. Field studies at the Viburnum Trend, southeast Missouri, U.S.A. *Journal of Geochemical Exploration*. 17, 145-160.
- Smee, B.W. 1983. Laboratory and field evidence in support of the electrochemically enhanced migration of ions through glaciolacustrine sediment. *Journal of Geochemical Exploration*, 19, 277-304.
- Sveshnikov, G.B. 1967. Elektrokemiska processer i sulfid- förekomster. Oversatt til svensk fra russisk av M. Masuda og G. Juve 1977 til internt bruk ved Sveriges Geologiska Undersökning. Originalmanuskriptet ble opprinnelig publisert ved Universitetet i Leningrad i 1967, 160 pp.
- Sveshnikov, G.B. and Ryss, Ju. 1963. Electrochemical processes in sulphide deposits and their geochemical significance. *Geochemistry*, 8, 198-204.
- Talapatra, A.K., Talukdar, R.C. and De, P.K. 1986. Electrochemical technique for exploration of base metal sulphides. *Journal of Geochemical Exploration*, 25, 389-96.
- Thornber, M.R. 1975a. Supergene alteration of sulphides. I. A chemical model based on massive nickel sulphide deposits in Kambalda, Western Australia. *Chemical Geology*, 15, 1-14
- Thornber, M. R. 1975b. Supergene alteration of sulphides II. A chemical study of the Kambalda nickel deposit. *Chemical Geology*. 15, 117 - 144.