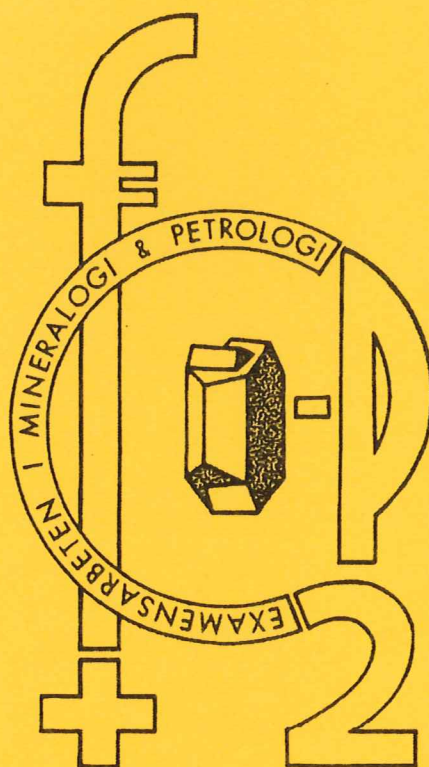


EXAMENSARBETE I GEOLOGI VID LUNDS UNIVERSITET

LUNDS UNIVERSITET
GEOBIBLIOTEKET
PERIODICA

2003-03-25

Berggrundsgeologi



Påverkan av sterilisering på gruvсанд – en mineralogisk och textuell undersökning

Mathias Fuchs

Lunds univ. Geobiblioteket



15000

600956320

Examensarbete, 20 p
Institutionen, Lunds Universitet

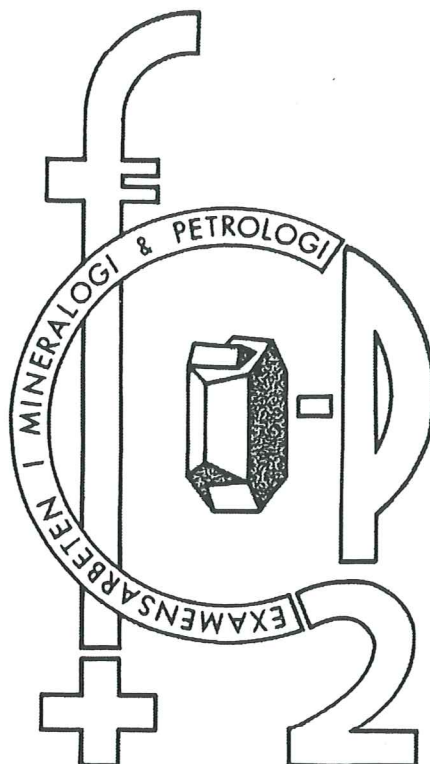
Nr 160

EXAMENSARBETE I GEOLOGI VID LUNDS UNIVERSITET

LUNDS UNIVERSITET
GEOBIBLIOTEKET
PERIODICA

2003-03-25

Berggrundsgeologi



**Påverkan av sterilisering på gruvсанд – en mineralogisk
och textuell undersökning**

Mathias Fuchs

Innehållsförteckning

Svensk sammanfattning	3
English abstract	5
1. Introduktion	7
1.1 Förhindrande av surt läckage från gruvavfall	7
1.2 Bakteriers roll	7
1.3 Syfte	9
2. Sterilisering	9
2.1 Autoklivering	10
2.2 Upprepad upphettning	10
2.3 γ -strålning	10
2.4 Behandling med antibiotika	10
3. Analysmetodik	10
3.1 Röntgendiffraktion (XRD)	10
3.2 Mössbauerspektroskopi	11
3.2.1 Isomer shift	11
3.2.2 Quadropole splitting	12
3.2.3 Magnetic splitting	12
3.3 Magnetisk susceptibilitet	13
3.4 Provpreparering	14
4. Resultat	14
4.1 XRD resultat	14
4.2 Resultat från optisk mikroskopering	15
4.3 Resultat Mössbauerspektroskopi	15
4.3.1 Anpassningsmetoder (fitting methods)	18
4.3 Resultat magnetiska mätningar	20
4.4 Resultat från elektronmikroskopi	21
4.4.1 Pyrittexturer	22
5. Diskussion och slutsats	23
Referenser	25

Påverkan av sterilisering på gruvсанд – en mineralogisk och textuell undersökning

Mathias Fuchs

Fuchs, Mathias, 2003: Påverkan av sterilisering på gruvсанд – en mineralogisk och textuell undersökning. *Examensarbete i Geologi vid Lunds Universitet – Berggrundsgeologi, nr 160.*

Svensk sammanfattning

Gruvavfall är världens största miljöproblem om man räknar i ton. Detta orsakar bland annat metallförorenat lakvatten samt försurning av mark och vatten.

Gruvbrytning har förekommit i större skala sedan 1800-talet vilket har medfört stora mängder av avfall som tidigare deponerades i naturen utan hänsyn till miljön. Från deponier med gruvavfall transporteras vittringsprodukter (sulfat, syror och tungmetaller) från vittringen/oxidationen av sulfidmineralet pyrit med grundvattnet ut till sjöar och andra vattendrag. Den syraproducerande potentialen i dessa grundvattenflöden är mycket stor och leder till försurning av stora markområden.

Gångse metoder som används för att förhindra syretillförsel samt inläckage av regnvatten är att täcka över deponierna med vattenmättade jordlager. Detta begränsar, men förhindrar inte helt oxidation av pyrit.

Det har framkommit ökande bevis för att järnoxiderande bakterier har stor inverkan på oxidation av pyrit i gruvavfallsdeponier. Det vore på grund av detta intressant att försöka plocka bort dessa bakterier ur gruvavfallet och därefter kartlägga det nya, förhoppningsvis begränsade, oxidationsförloppet av sulfidmineralen. För att avlägsna de järnoxiderande bakterierna krävs starka steriliseringsmetoder såsom autoklivering, värmebehandling eller bestrålning med högenergi-gammastrålning, etc. I och med att kraftiga steriliseringsmetoder används så föreligger en risk för att gruvsandens kemiska, fysiska och mineralogiska egenskaper förändras.

I detta arbete beskrivs de olika steriliseringsmetoderna och därefter undersöks huruvida dessa leder till några förändringar hos de mineralogiska egenskaperna hos gruvavfallet. Arbetet innehåller även en mineralogisk karaktärisering av gruvсандen.

De metoder som i detta arbete används för ovanstående undersökningar är Mössbauerspektroskopi, röntgendiffraktion (XRD), optisk mikroskopi, elektronmikroskopi samt mätningar av den magnetiska susceptibiliteten. För Mössbauerspektroskopi, XRD och magnetiska mätningar ges även en metodikbeskrivning.

Impact of sterilization on mine tailings – a mineralogical and textural study

Mathias Fuchs

Fuchs, Mathias, 2003: Impact of sterilization on mine tailings – a mineralogical and textural study. *Examensarbete i Geologi vid Lunds Universitet – Berggrundsgeologi, nr 160.*

English abstract

Mine waste is the world's largest environmental hazard, measured in tons. It causes acidification of soils and groundwater. Another hazard from mine waste deposits is the leakage of metals, which are transported to surrounding areas.

Large-scale mining has occurred since the 19th century and it has produced enormous amounts of mine waste, often deposited without any concern of the environment. From mine-waste deposits weathering products of pyrite (acid, sulphate and heavy metals) are transported with the groundwater to lakes and streams. The acid producing potential in these groundwater flows is high and causes acidification of large areas.

Prevalent methods used for the minimization of sulphide oxidation commonly require inundation of mine waste or installation of water-saturated covers. However, the complete inhibition of pyrite oxidation by flooding or covering is not possible due to the difficulty in totally excluding the supply of O₂.

There is increasing evidence that iron-oxidation bacteria such as *Thiobacillus ferrooxidans*, under anaerobic conditions fix CO₂ and use a variety of metabolic pathways for the acquisition of energy, including oxidation of ferrous iron, elemental sulphur and sulphide minerals.

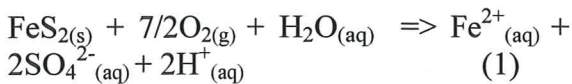
Therefore, it would be interesting to sterilize the mine tailings to investigate the new oxidation course of the sulphide minerals. This requires harsh sterilization methods such as repeated heating, autoclaving or γ -radiation. In this case a good sterilization method would be one that exterminates all iron-oxidation bacteria without altering the chemical, physical and mineralogical properties of the sulphide minerals. The different sterilization methods are described in this study, which also contains a mineralogical characterization of the mine waste used in this study.

Whether the sterilization methods alter the mineralogical properties of pyrite is investigated with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy. Short introductions to these methods are presented.

No alteration, due to the sterilization methods, could be detected with SEM or by measuring the magnetic susceptibility. However, obtained Mössbauer parameters indicate that γ -rays in some way change the mineralogical properties of pyrite. We know that by bombarding pyrite with high energy radioactive radiation, we induce defects in the surface structure. These defects lead to a change in coordination, from octahedral coordination to square pyramidal coordination. This change derives from the configuration change from low spin to intermediate spin. We will also have an increase of Fe³⁺. The configuration change and the increase of Fe³⁺ can be seen in the Mössbauer spectra as an increase of line width.

1. Introduktion

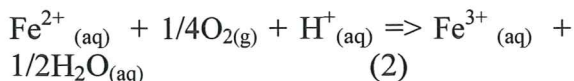
På de ställen där gruvaktivitet lett till deposition av avfall från sulfidmalmsbrytning, och där man extraherar bas- och ädelmetaller från sulfidrika malmer, är den atmosfäriska oxidationen av sulfidmineral en potentiell källa för läckage av surt lakvatten. Pyrit (FeS_2) är det vanligaste förekommande sulfidmineralet i sulfidmalmer och är därmed också den största källan till surt läckage från gruvbrytning och gruvavfallsdeponier. I närvaro av atmosfäriskt syre kan pyritoxidationen skrivas som:



Denna reaktion är den allmänt vedertagna reaktionen för pyritoxidation i närvaro av atmosfäriskt syre, även om reaktionen egentligen består av serier med underreaktioner vars reaktionsmekanismer i vissa fall inte är helt klarlagda.

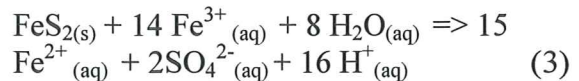
Pyritoxidation är en naturlig process som även förekommer i miljöer opåverkade av gruvverksamhet. Pyritoxidationen är emellertid mer intensiv i gruvavfallsdeponier än i obrutna mineraliseringar. Detta beror på en högre permeabilitet och på större tillgång på syre.

Förutom atmosfäriska syre bidrar även andra oxidanter till upplösningen av sulfidmineral. Den viktigaste oxidanten är Fe^{3+} (Nordström och Southam, 1997). Under vissa förhållanden kan även nitrater fungera som elektronmottagare (Postma et al., 1991). Vid fortsatt exponering för syre kommer det vattenlösta Fe^{2+} som bildats vid pyritoxidationen (ekvation 1) att oxideras till Fe^{3+} enligt följande reaktion:



Fe^{3+} är en mycket stark oxidant av pyrit. Vid låga pH (< 4.5) och sterila förhållanden oxiderar Fe^{3+} pyrit snabbare än O_2 .

Fe^{3+} oxiderar pyrit enligt följande reaktion:



Deponier med gruvavfall är långt ifrån sterila utan innehåller alltid en rik bakterieflora med bland annat sulfidoxiderande bakterier såsom *Thiobacillus ferrooxidans*.

T. ferrooxidans kan kraftigt accelerera oxidationen av sulfidmineral. För både abiotiska och mikrobiologiska processer begränsas sulfidoxidationen av mängden tillgängligt syre. Syre är antingen den direkta oxidanten av sulfiden (ekvation 1) eller nödvändig för oxidationen av Fe^{2+} till Fe^{3+} (ekvation 2).

1.1 Förhindrande av surt läckage från gruvavfall

Eftersom oxidationen av pyrit är beroende, antingen direkt eller indirekt (oxidation till Fe^{3+}) av syre, har traditionella metoder för att förhindra surt läckage, gått ut på att minimera transporten av syre till sulfidmineralen. Då syretransporten till gruvavfall oftast sker med diffusion har det varit brukligt att täcka över avfallet med vatten eller med vattenmättade jordlager. Detta medför en minskning av syretillförseln till gruvavfallet och begränsar därmed sulfidoxidationen (Nicholson et al., 1989). Sulfidoxidationen begränsas eftersom diffusionskoefficienten för syre i atmosfären är 10^4 gånger så stor som diffusionskoefficienten för syre i vatten. Därmed begränsas tillgängligt syre från att nå fram till sulfidmineralen (Evangelou et al., 1998).

1.2 Bakteriers roll

Deponier av gruvavfall innehåller en mycket komplex ekologi med heterotrofa och autotrofa mikroorganismer samt

svampar och prokaryoter. Heterotrofa organismer tillgodogör sig energi genom oxidation av organiskt material; autotrofa organismer upptar kol för celluppbyggnad genom spjälkning av koldioxid.

T. ferrooxidans frodas oftast i de översta lagren i en deponi av gruvavfall, eftersom syretillgången där är tillräcklig. Den är en autotrof bakterie, som oxiderar reducerat oorganiskt material däribland Fe^{2+} och sulfider. Aktiviteten hos dessa bakterier kan ses som en funktion av pH med ett maximum vid pH 3.2 (Jaynes et al., 1984), där även pyriten har sitt oxidationsmaximum.

Pyritoxidationen är en exoterm reaktion och temperaturen i en deponi med gruvavfall överstiger oftast den atmosfäriska temperaturen. Den förhöjda

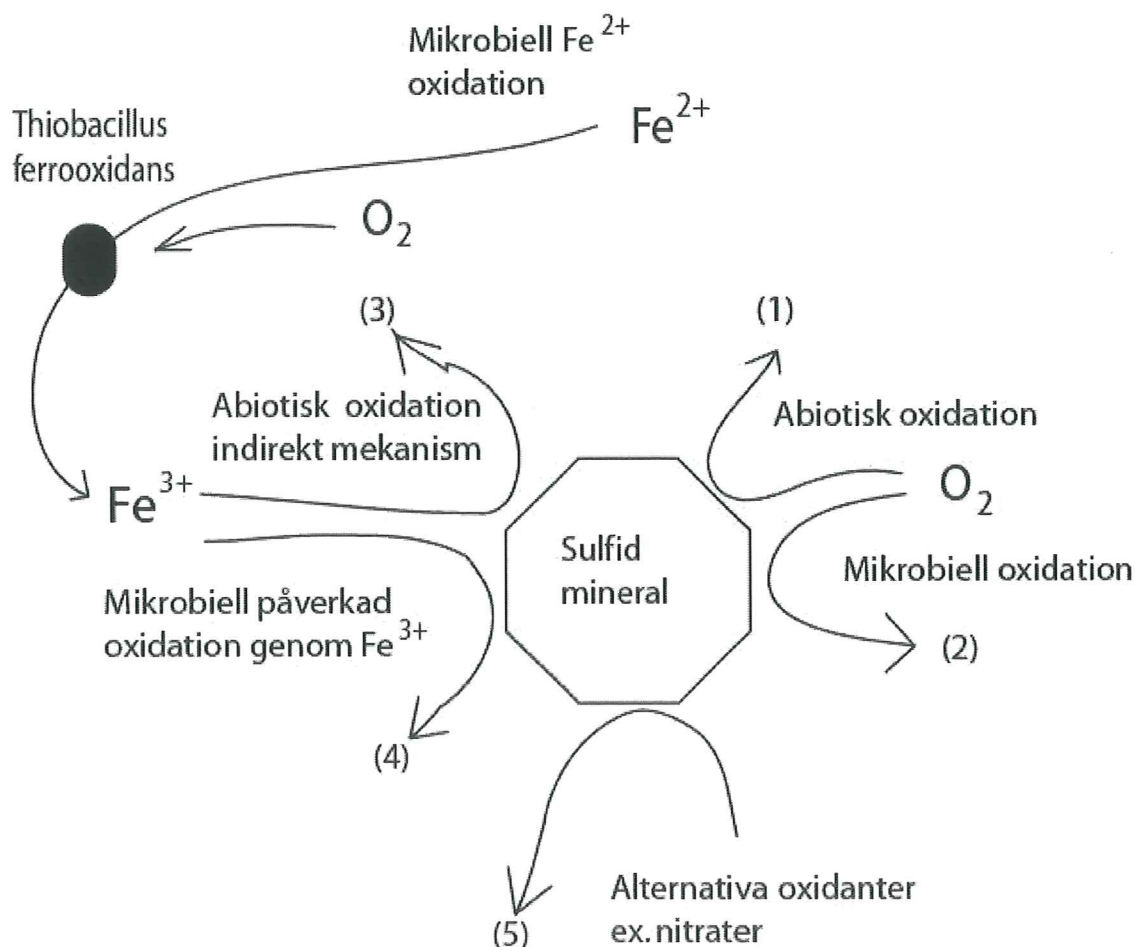
temperaturen bidrar till en mycket lämplig miljö för *T. ferrooxidans* som trivs bäst i temperaturintervallet 20-40°C.

Det finns flera möjliga mekanismer för oxidation i gruvavfall (figur 1).

Sulfider i fast fas kan oxideras abiotiskt med O_2 (pil 1, ekvation 1).

Järn- och sulfidoxidationen på grund av bakterier är mångfacetterad. I system som innehåller järn, oxiderar *T. ferrooxidans* Fe^{2+} till Fe^{3+} för att tillgodogöra sig energi (pil 2). Fe^{3+} kan oxidera pyrit (ekvation 4) med eller utan inverkan av bakterier (pil 3 och/eller 4).

Slutligen kan andra oxidanter vara närvarande i deponier med gruvavfall såsom nitrater (pil 5). Nitratreducerande bakterier kan därför bidra till pyritoxidation.



Figur 1. Olika vägar för oxidationsvittring hos sulfidmineral. (Efter Herbert, 1999)

Järn och sulfidoxiderande bakterier kan klart kopplas till sulfidoxiderationsprocesser i deponier med gruvavfall.

Det finns bevis för att *T. ferrooxidans* kan leva och växa på reducerat svavel under dys- och anoxiska förhållanden. Studier har visat att under anaeroba förhållanden fortgår oxidation av pyrit i en högre hastighet i närvaro av *T. ferrooxidans* än i miljöer där dessa saknas (Brock and Gustafson, 1976).

T. ferrooxidans har alltså stor inverkan på oxidationen hos sulfidmineral i gruvavfall. För att effektivt kunna begränsa oxidationen och därmed surt läckage måste man även ta dessa i beaktning.

1.3 Syfte

Det har framkommit ökande bevis på att järnoxiderande bakterier har stor inverkan på pyritoxidationen i gruvavfallsdeponier (t.ex. Goddman et al., 1983; Pronk and Johnson, 1992). Det är därför intressant att försöka avlägsna de järnoxiderande bakterierna från systemet för att därefter kartlägga det förändrade oxidationsförloppet hos sulfidmineralen. Bakterierna kommer att avlägsnas med hjälp av ett antal steriliseringsmetoder som beskrivs senare i detta arbete. Steriliseringsmetoderna är dock mycket kraftiga och det finns risk för att de mineralogiska egenskaperna hos gruvavfallet förändras.

Syftet med detta arbete är att karaktärisera gruvavfallet, det vill säga att identifiera de ingående mineralen samt att undersöka huruvida det sker några mineralogiska förändringar under steriliseringsförsöken.

Uppgiften är ett examensarbete i geologi och en del av ett MiMi projekt (Mitigation of the Environmental Impact from Mining Waste).

Huruvida sterilisering av gruvavfall är praktiskt tillämpligt i full skala är en vidare och obesvarad fråga. Detta projekts mål är att kartlägga pyritens oxidationsförlopp och vittringsegenskaper efter

sterilisering, samt att undersöka steriliseringsmetodernas inverkan på ursprungsmaterialet. Resultatet från undersökningen belyser även bakteriernas roll i oxidationen av sulfidmineral i gruvavfallsdeponier.

2. Sterilisering

Idealiskt vore om steriliseringen dödade alla mikrobiologiska organismer utan att förändra de kemiska och fysiska egenskaperna hos gruvsand. Med avseende på sulfidoxidation innebär detta att graden av den abiotiska vittringen i det behandlade provet skall vara lika stor som i det icke behandlade (kontrollprovet) eller mindre. Men sterilisering av gruvsand kräver ganska hårda metoder (såsom upphettning eller användande av aggressiva kemikalier) vilket kan leda till att de kemiska, fysiska och mineralogiska vittringsegenskaperna hos ursprungsmaterialet förändras.

Tre olika steriliseringsmetoder kommer att användas i detta projekt:

1. Autoklivering
2. Upprepad upphettning till 80°C
3. γ - strålning

Även behandling av antibiotika är aktuell för att sterilisera jord, men denna behandling leder med största säkerhet inte till några mineralogiska förändringar och tas därför inte upp i detta arbete.

I tabell 1 anges provnummer och steriliseringsmetod.

2.1 Autoklivering

Autoklivering används i relativt stor omfattning för att sterilisera jord i laboratorieverksamhet, eftersom tekniken är enkel och finns tillgänglig på de flesta laboratorier (Trevors, 1996). Ett helt vattenmättat prov med gruvsand placeras i en sluten behållare med argon. Behållaren

autoklaveras i 121°C vid 110 kPa. Upphettningstiden beror på provmängden, men hela provet måste hålla 121°C i minst 15 minuter. Prov på 0.5 liter autoklaveras i 30 minuter och prov på 1.0 liter i 45 minuter (Gerhardt, 1994).

2.2 Upprepad upphettning

Slutna behållare, liknande de som används vid autoklivering, med gruvsand, placeras i ett vattenbad (80°C) i 45 minuter till en timme beroende på volymen prov. Det är värt att notera att bakterier är mer resistenta mot torr uppvärmning än autoklivering. Därför låter man provet inkuberas i rumstemperatur i 24 timmar efter uppvärmningen, för att eventuella sporer skall kunna växa. Därefter upprepas proceduren ytterligare två gånger.

2.3 γ - strålning

Denna behandling utfördes av Johan Lind, vid institutionen för Nuclear Chemistry, KTH. Två olika strålningsdoser testas; 10 kGy och 25 kGy. Proverna bestrålas med en strålning av 0.3 kGy/h. Detta innebär bestrålning i 33 timmar för att uppnå en total strålningsdos på 10 kGy och 83 timmar för 25 kGy. Försöken utförs vid rumstemperatur, kanske något högre på grund av värmeutveckling från strålningen.

Provbenämning	Steriliseringsmetod
MF475	Kontrollprov
MF474	Värmebehandling
MF476	Autoklivering
MF479	Bestrålning 10 kGy
MF480	Bestrålning 25 kGy

Tabell 1. Benämningarna i detta arbete för proverna från de olika steriliseringsförsöken.

3 Analysmetodik

3.1 Röntgendiffraktion XRD (= X-ray diffraction)

Gruvsandens kvalitativa mineralsammansättning har bestämts med hjälp av röntgendiffraktion, eftersom denna teknik är mycket lämplig när man vill bestämma kristallina faser.

Princip: Kristaller består av atomer och atomgrupper som är anordnade i ett tredimensionellt symmetriskt mönster, ett gitter. Atomerna ligger i så kallade atomplan eller gitterplan. Avstånden mellan de kristallografiska planen beror på vilken planskara man studerar. Avståndet kallas planets d-värde. En kristall har således en bestämd uppsättning av d-värden, och dessa kan betraktas som kristallens fingeravtryck. Det är dessa d-värden, som man bestämmer med hjälp av röntgendiffraktometri.

Diffraction av röntgenstrålning från en bestämd gitterplanskara kan beskrivas med Bragg's lag:

$$n\lambda = d \cdot \sin\theta$$

Där n = heltal (=1,2,3...)

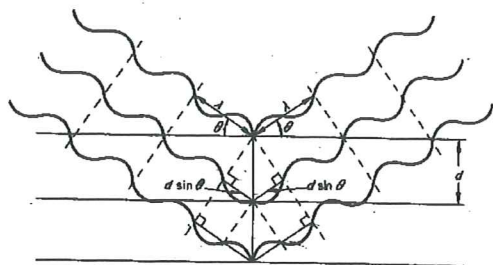
λ = strålningens våglängd i Å

d = gitteravstånd i Å

θ = glansvinkel i grader

Bragg's ekvation säger att vid en bestämd vinkel θ , diffrakteras (reflekteras) våglängden λ endast av gitterplansskaran som har avståndet d . Detta visas i figur 2, där de 3 infallande vågorna diffrakteras från atomplan A, B och C och de utgående vågorna interfererar, förstärker varandra. Således, atomplanskaror med olika d ger reflexer vid olika vinklar. För att få reflexer från så många gitterplan som möjligt måste provet finmalas. Detta innebär i praktiken att man "öppnar" alla möjliga snitt hos de kristaller som utgör provet. Under analysen vrids preparatet och detektorn för att bringa de olika planskarorna i reflexionsläge.

På detta sätt av söker man ett relativt stort vinkelområde samtidigt som detektorn registrerar reflexerna. Scanningen resulterar i ett diffraktogram som innehåller de registrerade reflexerna.



Figur 2. Diffractionsschema för infallande vågor med våglängden λ , mot tre atomplan A, B och C

Goniometern styrs med hjälp av en dator där scanningsparametrarna ställs in. Vid tolkning av diffraktogrammet jämförs mönstret av toppar, motsvarande d-värden, med tabellerade data för kända mineral.

Preparatet kan tillverkas på olika sätt. Man kan packa det finmalda pulvret i en speciell provhållare. Alternativt, mal man en liten mängd material i alkohol och pipetterar sedan suspensionen på en kiselpatta där det torkas in. Det senare förfarandet har använts vid analysen.

Instrumentet som användes består av följande enheter:

1. Röntgengenerator, PW 1730
2. Röntgenrör med finfokus Cu-anod
3. Diffraktometer, PW 1080, som är försett med:
 - a. Automatspalt för infallande strålning
 - b. Spinner för att rotera provet under analysen
 - c. Grafitmonokromator för att framställa $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ med $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
 - d. Xe gasdetektor för registrering av diffrakterade röntgenfotoner

3.2 Mössbauerspektroskopi

I Mössbauerspektroskopi använder man sig av den så kallade Mössbauereffekten

som Gustav Mössbauer upptäckte 1957 och som sedan har blivit ett intressant och viktigt redskap i mineralogiska undersökningar. Denna upptäckt förärade honom nobelpriset i fysik 1967.

Mössbauereffekten beror på att en atomkärna avger och absorberar γ -strålning utan att förlora någon energi, vid så kallad rekylfri resonans (recoil free resonance).

I Mössbauerspektroskopi placeras ett prov mellan en strålkälla och en mottagare (se uppställning i figur 3).

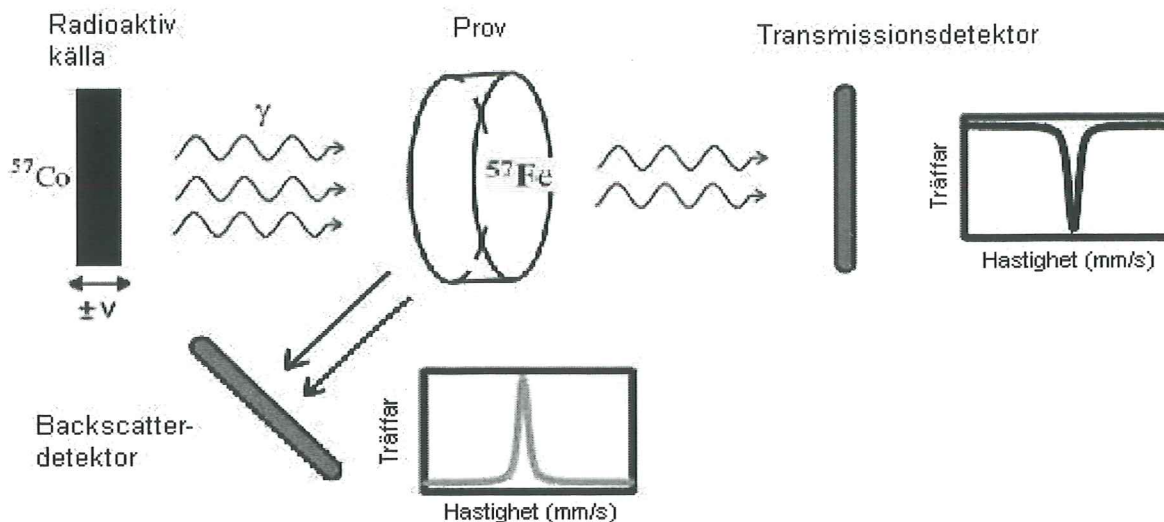
Källan emitterar γ -strålning med en bestämd energinivå för att kunna excitera motsvarande atomer i provet. I det här fallet är det ^{57}Fe som används i både källan och provet. För att få källan att emittera fotoner av den rätta energin använder man sig av ^{57}Co , som sönderfaller till ett exciterat och instabilt tillstånd av ^{57}Fe . Denna reaktion kan skrivas: $^{57}\text{Co}_{27} + {}^0\beta_{-1} \rightarrow ^{57}\text{Fe}_{26}$. När det instabila ^{57}Fe övergår till stabilt tillstånd emitteras γ -strålning av tre olika energinivåer; 14.4, 123 och 127 keV. I Mössbauerspektroskopi använder man 14.4 keV eftersom låg energi har större sannolikhet att ge rekylfri absorption / utstrålning.

För att erhålla någon information måste man dock ändra lite på energin hos γ -strålningen. Detta görs enklast genom att placera källan i en hållare, som vibrerar med en hastighet av några millimeter per sekund. Härmed kommer energin hos γ -strålningen att ändras på grund av dopplereffekten.

Beroende på hur man mäter, kan man få fram information antingen om ytkemin (de yttersta 200-300 nm hos provet) eller om "bulkkemin". För att kunna identifiera olika järnförande mineral och studera skillnaden mellan olika prover mäter man följande parametrar: *isomershift*, *quadropole splittning*, och *magnetic splittning*.

3.2.1 Isomer shift

Isomer shift är en parameter som används i Mössbauerspektroskopi för att beskriva



Figur 3. Schematisk uppställning över en Mössbauerspektrometer.

den elektrostatiske växelverkan mellan elektronerna och kärnan.

När denna interaktion ändras kommer även den energi som åtgår för att excitera kärnan att ändras, vilket i sin tur leder till en förskjutning (shift) i spektrat (figur 4). Ett exempel är skillnaden mellan Fe^{2+} och Fe^{3+} . Dessa två joner har samma antal protoner men olika antal elektroner. De uppvisar därför stor skillnad i samspelet mellan kärnan och de omgivande elektronerna. Ju större antalet elektroner runt kärnan är desto större blir isomer shift. Detta innebär att Fe^{2+} har ett större isomer shift än Fe^{3+} .

3.2.2 Quadropole splitting

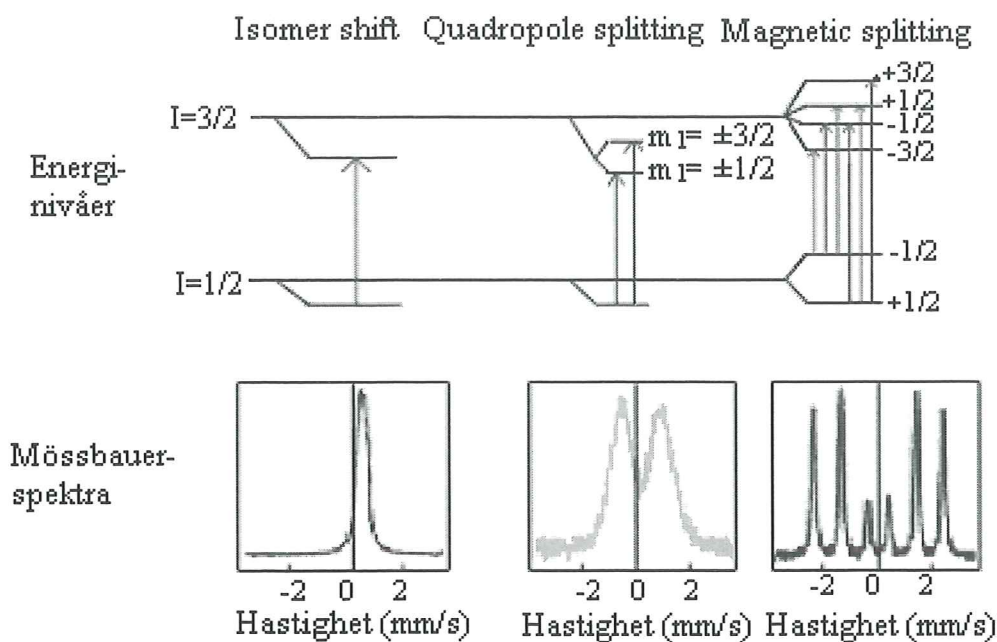
När kärnan övergår från sitt grundtillstånd till sitt exciterade tillstånd, på grund av strålningen på 14,4 keV, kommer kvanttalet I att ändras från $I = 1/2$ till $I = 3/2$. Detta betyder att kvanttalet m_I kan ha fyra olika värde; $m_I = I, I-1, \dots$ och $-I$. Grundtillståndet kommer, så länge inget magnetiskt fält är närvarande, att ha en energinivå. Det exciterade energitillståndet kommer däremot att ha två olika energinivåer ($m_I = \pm 1/2$ och $\pm 3/2$) vilket

leder till två separata absorptionsnivåer. Denna separation av energinivåer kallas quadropole splitting (figur 4).

Quadropole splitting kan bland annat användas till att fastställa koordinations-talet hos Fe-positionen, samt att se i vilken spinnkonfiguration d -elektronerna sitter i.

3.2.3 Magnetic splitting

Om de analyserade proverna är magnetiska eller befinner sig i ett magnetiskt fält kommer Mössbauerspektrat att få ett annorlunda utseende mot det som tidigare beskrivits. Skillnaden ligger i att det nu uppkommer sex olika linjer i spektrat jämfört med de två som uppkommer vid quadropole splitting (figur 4). Orsaken till detta är att energinivåerna förändras på grund av det magnetiska fältet. Grundtillståndet hos kärnan har här två olika energinivåer och det exciterade har fyra olika energinivåer. Detta skulle i och för sig kunna producera åtta olika linjer i spektrat, men på grund av otillåtna kvantumhopp är endast sex linjer möjliga.



Figur 4. De olika Mössbauerspektrerna som beskrivs i texten. Det första spekrat visar isomer shift som beror på elektrostatiskväxelverkan mellan elektronerna och kärnan. Det andra spekrat visar Quadrupole split som uppkommer på grund av att det exciterade energitillståndet kan ha olika energinivåer. Det tredje spekrat visar Magnetic splitting vilket uppkommer om provet innehåller magnetiska ämnen eller om det befinner sig i ett magnetiskt fält.

3.3 Magnetisk susceptibilitet

Magnetisk susceptibilitet är ett mått på ett materials magnetiska egenskaper när det befinner sig i ett pålagt magnetiskt fält. Denna metod kan ge värdefull information om det magnetiska innehållet i ett prov. Den totala magnetiska kraften (magnetismen) i materialet medan det befinner sig i det pålagda magnetfältet kallas det magnetiska momentet eller magnetiseringen. Förhållandet mellan det magnetiska momentet och det pålagda magnetiska fältet är den magnetiska susceptibiliteten och kan uttryckas:

$$\kappa = M / H$$

Där κ är den volymbaserade susceptibiliteten, M det magnetiska momentet och H det pålagda magnetfältet. För att lättare kunna tolka resultatet räknar man om den volymbaserade susceptibiliteten till mass-

baserad susceptibilitet, χ , enligt följande:

$$\chi = \kappa / m,$$

där m är massan i gram.

Magnetism delas in i olika klasser. Alla järnförande mineral är i grund och botten paramagnetiska, men vissa mineral har kristallegenskaper vilka leder till att mineralen blir ferro- eller ferrimagnetiska. Ferromagnetiska kristaller har en mycket hög magnetisk susceptibilitet (ex rent järn), ferrimagnetiska ämnen uppvisar också en hög magnetisk susceptibilitet; hit hör till exempel magnetit och magnetkis. Paramagnetiska mineral uppvisar en positiv magnetisk susceptibilitet som dock är mycket lägre än för ferro- och ferrimagnetiska mineral. Slutligen finns det även diamagnetiska ämnen vilka uppvisar en svag negativ magnetisk susceptibilitet.

Magnetisk susceptibilitet hos ett prov är sålunda ett mått på summan av de ingående

ferro-, ferri- para- och diamagnetiska mineralen i ett prov.

Vid mätning av magnetisk susceptibilitet placeras provet i ett magnetfält och blir då magnetiserat. Paramagnetiska kommer att bli svagt magnetiserade med magnetiska kraftlinjer i samma riktning som det pålagda fältet. Ferro- och ferri-magnetiska material blir mycket starkt magnetiserade och riktar även de in sig i det pålagda magnetfältets riktning. Diamagnetiska blir mycket svagt magnetiserade med magnetiska kraftlinjer i motsatt riktning som det pålagda fältet. Dessa är dock så pass svaga att man helt kan bortse från dem under analysen.

3.4 Provtagning och provpreparering

Ett stort prov är på enklast möjliga vis taget i magasin 1 i Kristineberg. Det har inte gjorts några försök att homogenisera provet innan det delades upp för att användas vid de olika steriliseringsförsöken. Detta förfarande medför att det finns vissa skillnader i sammansättning mellan proverna och dessa kommer därför att synas i analysresultaten.

Kontrollprovet och de steriliserade proverna anlände till institutionen i vattenmättad form. För att reducera oxidationsrisken torkades gruvnsanden i argongas vid rumstemperatur. Den vidare preparationen beskrivs under respektive analysmetod

4. Resultat

4.1 XRD resultat

Samtliga prov analyserades med XRD, både för att karaktärisera de ingående mineralen och för att kontrollera huruvida alla prov hade samma mineralogiska sammansättning. Proverna röntgades stegvis (step scan) med steg om $0,05^\circ$ (2 theta) och en integrationstid på 1,0 sekunder. Scanningsintervallet var $4,0^\circ$ till 80° (2 theta). De diffraktogram som

erhölls jämfördes med d-värden på kända ämnen via PDF-kort. De identifierade kristallina faserna i gruvnsanden återfinns i tabell 2.

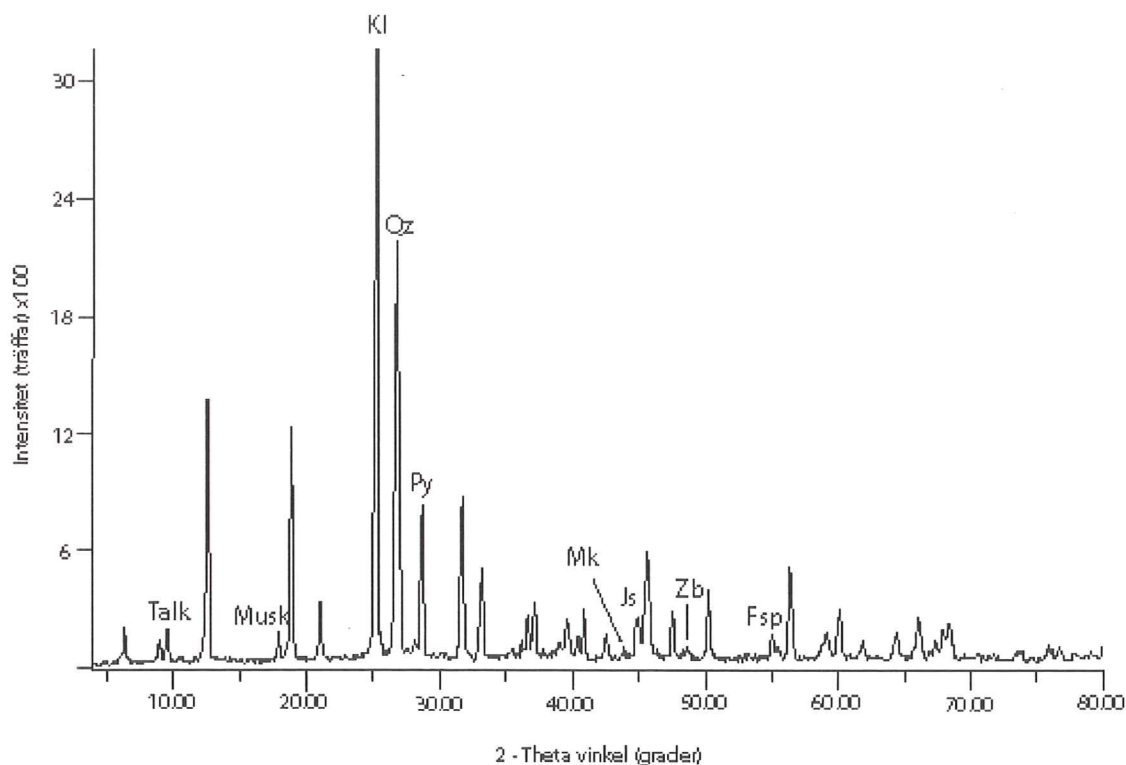
Kvarts	SiO_2
Pyrit	FeS_2
Klorit	$(\text{Mg,Fe,Al,Mn})_4(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Fältspat	$\text{Na}_y\text{K}_{(1-x-y)}\text{Ca}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$
Muskovit	$\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Talk	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Magnetkis	Fe_{1-x}S
Järnsulfat (?)	Fe_2SO_4
Zinkblände	ZnS

Tabell 2. De ingående kristallina faserna i gruvnsanden från magasin 1 i Kristineberg, listade utan någon speciell rangordning. Det finns små indikationer på att proverna innehåller järnsulfat, men detta bekräftas ej av optiska data eller magnetiska mätningar, därav frågetecknet i tabellen.

I figur 5 återfinns diffraktogrammet från MF475. Övriga diffraktogram är näst intill identiska med detta, vissa skillnader i intensitet förekommer, men det får tillskrivas variationer i provernas sammansättning. Dessa variationer uppkommer vid provtagningen och är omöjliga att undvika på grund av tidigare nämnd provtagning.

Ytan under topparna i diffraktogrammet indikerar den relativa mängden av mineralen. Dominerande mineral är således klorit, kvarts och pyrit. Gruvnsandens sammansättning varierar något mellan proven men mineralinnehållet är det samma. Att exakt försöka kvantifiera de ingående mineralen ansågs vara näst intill omöjlig för att kunna ge ett statistiskt tillförlitligt resultat. Detta på grund av de felkällor från som tidigare nämnts

I diffraktogrammet finns en antydning om att gruvnsanden innehåller järnsulfat. Detta kan ej bekräftas med optisk mikroskopering (se nästa avsnitt). En annan skillnad mellan de optiska undersökningarna och röntgenundersökningen är att röntgendiffraktogrammen inte ger någon antydning om att proven innehåller



Figur 5. Diffraktogram från MF475 med de starkaste topparna för de olika mineralen markerade. Kl – klorit, Qz – kvarts, Talk – talk, Py - pyrit, Mk – magnetkis, Js - järnsulfat, Fsp - fältspat, Zb -zinkblände och Musk – muskovit.

kopparkis. Detta beror troligtvis på att kopparkisen förekommer i mycket ringa mängd (endast ett korn identifierat vid den optiska analysen) och skulle därför ligga under detektionsgränsen vid XRD-analysen. Riktvärdet är att en fas måste utgöra minst fem procent av den totala sammansättningen för att kunna identifieras i ett diffraktogram. Övriga faser från röntgendiffraktogrammen har verifierats med optisk mikroskopering.

4.2 Resultat från optisk mikroskopering

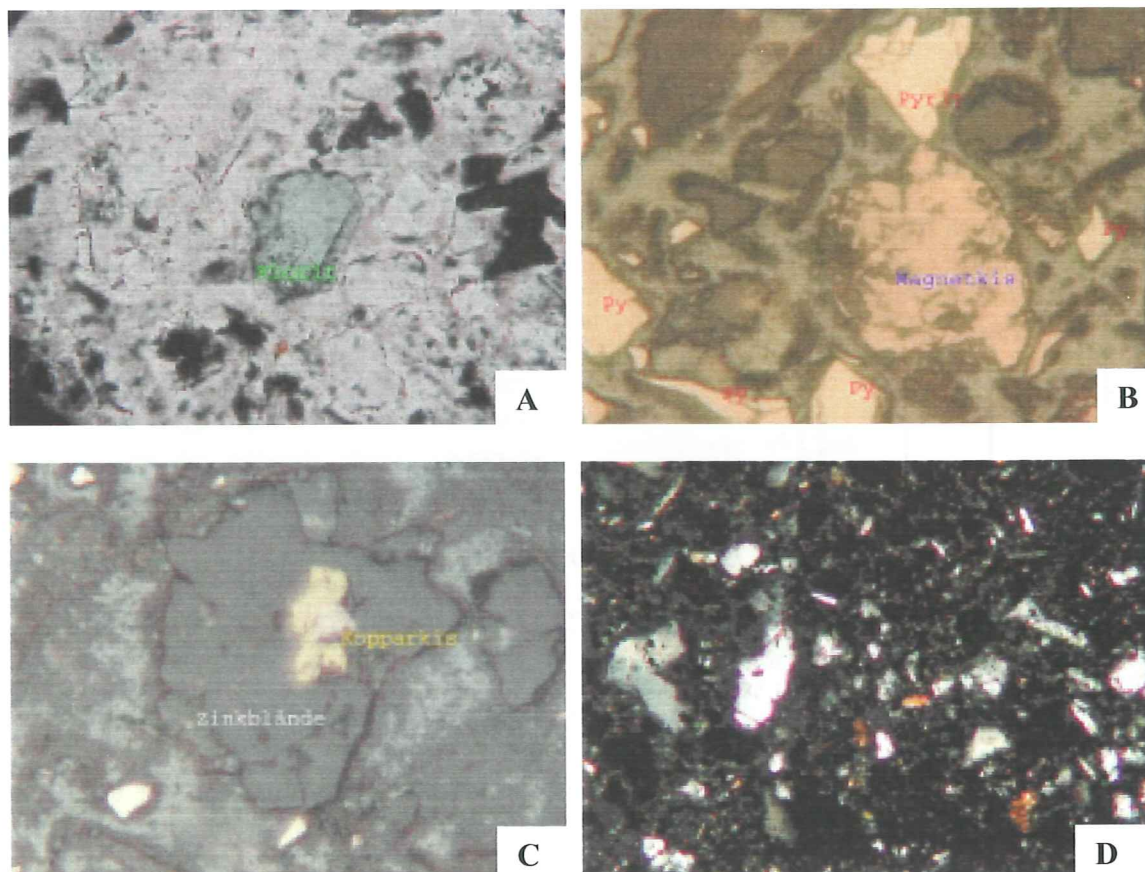
Optisk mikroskopering används i denna studie endast för att identifiera de ingående mineralen i gruvсандen. Att kvantifiering (punkträkning) inte utfördes beror på att det finns alldeles för stora felkällor vid provtagning och sliptillverkning för att ett statistiskt godtagbart resultat skulle kunna erhållas.

Då gruvavfallet anlände till institutionen i krossform kunde inte ett "vanligt"

tunnslip tillverkas. Gruvsanden fick istället gutas in i epoxy och därefter slipas och poleras. I figur 6 återfinns bilder tagna av dessa tunnslip i optiskt mikroskop. Att gruvavfallet var i krossform får till följd att det är mycket svårt att skilja på om omvandlingen av kornen är primär eller härstammar från steriliseringsförsöken.

Det vanligast förekommande sulfidmineralet i gruvсандen är pyrit som framträder med sin karaktäristiskt ljusgula färg i reflektionsmikroskopet (figur 6A).

Övriga sulfidmineral som identifierades optiskt är magnetkis, zinkblände och kopparkis (figur 6B). Kopparkisen och zinkbländet förekommer dock i mycket ringa mängd. Bland övriga mineral förekommer klorit (figur 6C) och kvarts (figur 6D) i stor utsträckning samt fältspater. Det var ej möjligt att avgöra vilken/vilka fältspat(-er) som förekommer på grund av den starka omvandlingen. Mindre mängder talk och muskovit finns också.



Figur 6. Fotografier av tunnslip under mikroskop. A: Klorit i planpolariserat ljus utan korsade nicoler. B: Pyrit och magnetkis i reflektionsljus. C: Kopparkis och zinkblände i reflektionsljus, dessa förekommer i mycket ringa utsträckning,. D: Kvarts (de vita kornen) i planpolariserat ljus med korsade nicoler.

4.3 Resultat från Mössbauerspektroskopi

Mössbauerspektra registrerades vid rumstemperatur av en Mössbauerspektrometer med en radioaktiv källa bestående av $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. En enkel spektrometer kopplad till en PC användes för att samla in data (Mashlan et. al, 1994). PC:n styr form och amplitud hos hastighetssignalen, den enkanaliga analysatorns energifönster och högspänningen hos kristalldetektorns scintillator ($\text{YAlO}_3: \text{Ce}$ (YAP)). Mössbauerspektra med 1024 kanaler samlades in vid konstant acceleration. Hastigheter kalibrerades med hjälp av en Fe-folie med en tjocklek på $25 \mu\text{m}$ tillhandahållen av Dupont Pharma.

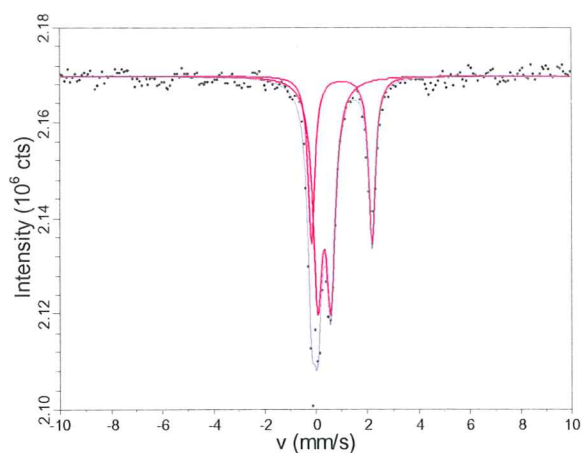
Gruvsanden preparerades med en amorf gelé enligt det förfarande som beskrivits av

Rancourt (1994) och placerades därefter i spektrometern. På detta sätt kommer kornen att bli slumpmässigt orienterade, varför så symmetriska absorptionsdubletter som möjligt erhålles.

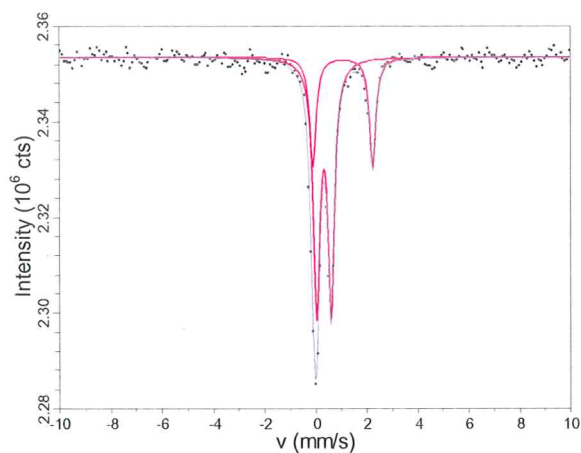
De erhållna spektrerna anpassades med hjälp av PC-programmet Recoil, vilket är ett kommersiellt tillgänglig program för detta ändamål.

Tiden för att samla in tillräckligt med data från spektrometern varierade mellan 2 och 7 dygn beroende på hur hög järnhalt proven innehöll; ju lägre järninnehåll desto längre tid.

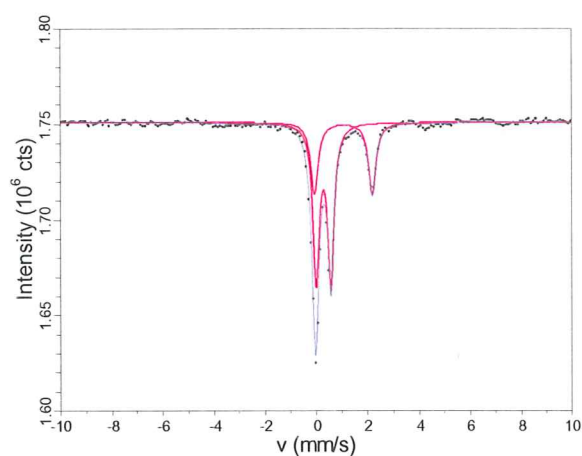
Ett spektra från varje prov (ett per steriliseringsförsök) anpassades och analyserades med hjälp av Lorentzian-dubletter. De erhållna spektrerna med anpassningskurvor återfinns i figur 7.



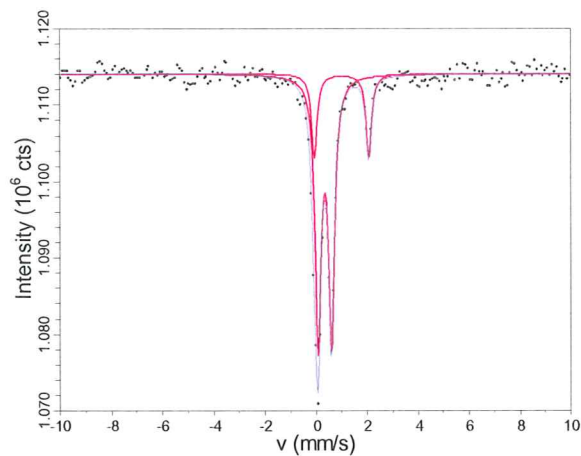
MF475



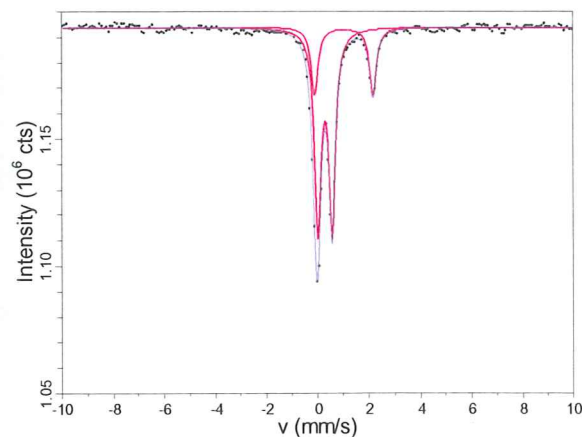
MF474



MF476



MF479



MF480

Figur 7. Visar de olika spektrerna från kontrollprovet och från de steriliserade proverna. Det finns två tydliga dubletter i samtliga spektra, en dublett med stor QS (klorit) och en med mindre QS (pyrit). Spektrerna har anpassats till Lorentzian-dubletter. Skillnader i skala på y-axeln beror på att järnhalten varierar mellan proverna. Ju mer järn desto mindre skala.

Resultaten från anpassningarna till Lorentzian-dubletter från kontrollprovet och de steriliserade proverna återfinns i tabell 3.

De olika spektrerna förefaller att vara i det närmaste identiska med en dublett med stor quadropole splitting (QS) och en

dublett med liten QS. Det Fe^{2+} som ger upphov till den dublett med liten QS sitter i mineralet pyrit. Den dublett med stor QS är lite mer svårtolkad. Detta på grund av att Mössbauerparametrarna överensstämmer både med klorit och järnsulfat (dessa två faser är näst intill omöjliga att skilja med

Mössbauerspektroskopi). Men med resultatet från övriga karaktäriseringsmetoder t.ex. optiska mikroskoperingen kan man sluta sig till att det trots allt är Fe^{2+} i klorit som ger upphov till den andra dubbletten.

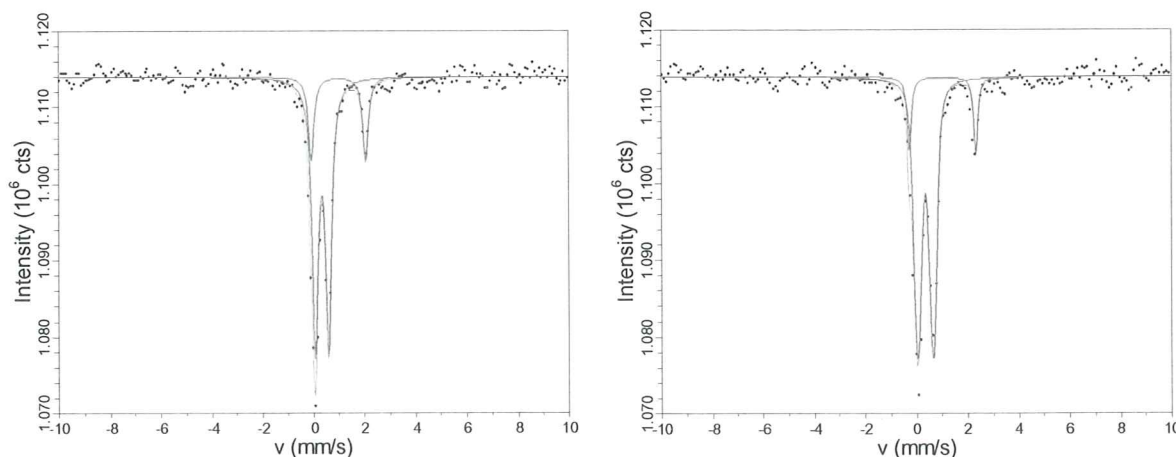
Även när man går in i tabell 3 och tittar på de olika Mössbauerparametrarna, ser man att dessa också är mycket lika för de olika proverna. χ^2 är ett mått på anpassningens exakthet. Alla anpassningar har acceptabla värde på χ^2 (1 ± 0.124) utom de prov som namngivits MF479 och MF480, d.v.s. de två prov som behandlats med hög-energi γ -strålning. Dessa två spektrerna anpassades därför med en metod som tar hänsyn till fördelningen av quadropole splitting (VBF). Anpassningsmetoderna till Lorentzian-dubletter och VBF beskrivs nedan.

4.3.1 Anpassningsmetoder (fitting methods)

I och med att höga värdena på χ^2 erhöles för de två bestrålade proverna vid anpassning till Lorentzian-dubletter jämfördes denna metod med en som kallas VBF (Voight Based Fitting). Dessa två metoder testades på prov MF479. Resultatet från VBF jämfördes med resultatet från Lorentziananpassningen för att se vilken metod som gav lägst χ^2 . Lorentzianmetoden är standardmetoden för att anpassa Mössbauerspektra. Homogenitet hos det ämne/mineral vars Mössbauer-spektra skall anpassas är av kritisk betydelse vid en Lorentziananpassning. Samtliga Fe-atomer skall sitta i identiska positioner i mineralstrukturen.

Prov	Mineral	IS (mm/s)	QS(mm/s)	w+ (mm/s)	Fördelning (%)	χ^2	Behandling
MF475	Pyrit	0.36±0.07	0.60±0.02	0.48±0.02	73.5±1.5	1.115	Kontrollprov
	Klorit	1.10±0.02	2.67±0.03	0.44±0.03	26.5±1.5		
MF474	Pyrit	0.35±0.07	0.61±0.01	0.47±0.01	80.6±1.5	1.104	Värmebehandlat
	Klorit	1.10±0.03	2.74±0.05	0.42±0.04	19.4±1.6		
MF476	Pyrit	0.30±0.02	0.71±0.04	0.48±0.02	77.4±2.1	0.896	Autoklaverat
	Klorit	1.29±0.04	2.34±0.08	0.43±0.05	22.6±2.2		
MF479	Pyrit	0.30±0.08	0.72±0.02	0.52±0.01	81.9±1.5	1.199	Bestrålat 10kGy
	Klorit	1.35±0.02	2.31±0.05	0.39±0.04	18.1±1.6		
MF480	Pyrit	0.31±0.08	0.70±0.02	0.51±0.01	82.7±1.3	1.367	Bestrålat 25kGy
	Klorit	1.34±0.03	2.34±0.06	0.45±0.04	17.3±1.4		

Tabell 3. Mössbauerparametrar från anpassningen till Lorentzian-dubletter. IS-Isomer shift, QS-Quadropole splitting, w+ - spektrallinjens bredd och χ^2 -anpassningsbedömning. Felmarginaler inom 1σ .



Figur 8. Spektret från MF479 med Lorentziananpassning till vänster och VBF-anpassning till höger. Båda med två dubletter.

VBF har inte den begränsningen utan här kan man få fram distributionen av "hyperfina" parametrar för ett antal generaliserade positioner i ett spektrum. Vid VBF-metoden beaktas två typer av

Det förhöjda χ^2 - värdet orsakas av pyriten. Pyriten är alltså icke-stökiometrisk och har en icke perfekt mineralstruktur. Det krävs minst två fördelningsfunktioner för att kunna beskriva fördelningen av quadropole

Anpassningsmetod	Mineral	IS (mm/s)	Komp.	p	QS (mm/s)	Fördelning (%)	χ^2
Lorentzian	Klorit	1.35±0.02			2.31±0.05	18.1±1.4	1.199
	Pyrit	0.30±0.08			0.72±0.02	81.9±1.5	
VBF	Klorit	1.00±0.05	komp 1	100	2.67±0.08	32.2±1.7	1.102
	Pyrit	0.37±0.01	komp 1	52.0±0.08	0.45±0.02	67.8±1.8	
			komp 2	48.0±0.8	1.23±0.09		

Tabell 4. Jämförelse mellan anpassningsparametrar (MF479) med två Lorentzian-dubletter och två VBF positioner där pyriten är uppdelad i två komponenter. *p* står för fördelningen mellan komponenter i en position då summan av alla komponenter är 100.

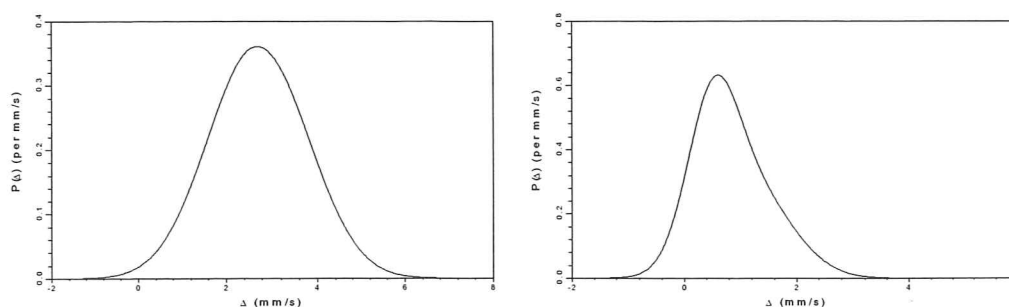
generaliserade positioner: Paramagnetiska positioner som kan ha en fördelningsvariation av quadropole splitting, samt magnetiska positioner som kan ha en fördelningsvariation av magnetiska "hyperfina" fält. Båda anpassningsmetoderna tillämpades med samma antal obundna parametrar och därefter jämfördes de erhållna värdena på χ^2 . Spektren med de resulterande anpassningskurvorna visas i figur 8 och de erhållna värdena för de olika Mössbauerparametrarna återfinns i tabell 4.

Som tabellen nedan visar ger VBF anpassningen ett bättre resultat än Lorentzian ($\chi^2 = 1.100$ jämfört med 1.199).

splitting (därav två komponenter) hos pyriten medan det endast krävs en för att beskriva kloriten. Detta illustreras med fördelningskurvorna i figur 9.

På grund av ovanstående resultat anpassades MF479 och MF480 ytterligare en gång och då med VBF. Resultaten visas i tabell 5.

I och med att MF479 anpassades med VBF så hamnade χ^2 inom en rimlig nivå, det vill säga att anpassningen var inom felmarginalerna, men MF480 hade fortfarande ett alldeles för högt värde på χ^2 . MF480 har blivit steriliserat med en strålningsdos på 25 kGy. Tittar man

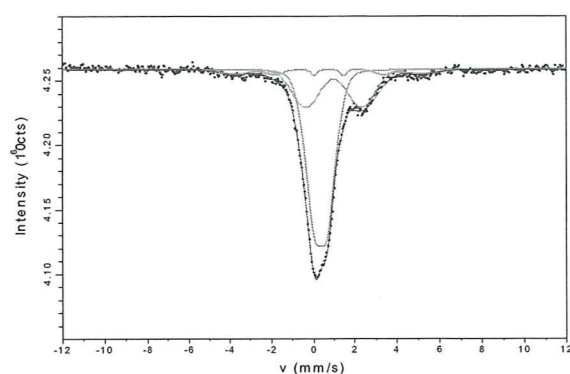


Figur 9. Fördelningskurvor över fördelningen av quadropole splitting för kloriten (till vänster) och pyriten. Kloriten har en symmetrisk fördelningskurva medan pyriten har en asymmetrisk kurva som kräver två fördelningsfunktioner för att kunna beskrivas.

Prov	Mineral	Fördelning(%)	IS (mm/s)	Komponent	p (%)	QS (mm/s)	χ^2
MF479	Klorit	32.1±1.0	1.00±0.04	komp 1	100	2.67±0.08	1.100
	Pyrit	67.9±1.0	0.37±0.04	komp 1	50	0.44±0.09	
				komp 2	50	1.20±0.04	
MF480	Klorit	30.4±2.0	0.99±0.04	komp 1	100	2.71±0.07	1.499
	Pyrit	69.6±2.0	0.36±0.04	komp 1	50	0.51±0.05	
				komp 2	50	1.14±0.06	

Tabell 5. Anpassningsparametrar vid VBF anpassning för de båda bestrålade proverna, MF479 och MF480.

närmare på spektrat från MF480 så kan man förutom de två dubbletterna även urskilja magnetiska linjer, en sextett. Därav gjordes ytterliggare en anpassning (VBF), denna gång med två dubbletter och en sextett, varvid ett acceptabelt värde på χ^2 (1.013) erhöles. Spektrat med anpassningen med två dubbletter och en sextett återfinns i figur 10. Mössbauerparametrarna återfinns i tabell 6.



Figur 10. VBF anpassning av MF480 med två dubbletter och en sextett.

Man kan vidare från den nya anpassningen utläsa att ungefär 8 % av det totala järninnehållet i provet finns i den magnetiska järnfasen, som ger upphov till sextetten. Mössbauerparametrarna för

sextetten stämmer väl överens med Mössbauerparametrarna för magnetkis (Kruse, 1990). Att det är magnetkis bekräftas även av erhållna XRD data och optiska data för provet.

4.3 Resultat magnetiska mätningar

Eftersom ett av proverna (MF480) innehåller en relativt hög halt ferri-magnetiskt material och att det finns svaga indikationer på att gruvsandens innehåller järnsulfat, är det lämpligt att utföra magnetiska mätningar på proverna.

Den volymbaserade magnetiska susceptibiliteten mätes och omräknas till massbaserad (se sid. 13). Tabell 7 ger den massbaserade magnetiska susceptibiliteten. Den magnetiska susceptibiliteten ligger förvisso högre i de steriliserade proverna jämfört med kontrollprovet, men mängderna magnetkis är mycket små och skillnaderna mellan proverna härstammar med största sannolikhet från provtagningen.

Vidare mättes ARM (Anhyseric Remanent Magnetisation) och SIRM (Saturation Isothermal Remanent Magnetisation). Dessa båda parametrar används för att detektera det ferri-magnetiska innehållet i ett prov från

Prov	Mineral	Fördelning (%)	IS (mm/s)	Komponent	p (%)	QS (mm/s)	H (T)	χ^2
MF480	Klorit	28.1±2.0	0.99±0.04	komp 1	100	2.71±0.07		1.01
	Pyrit	64.1±2.0	0.36±0.04	komp 1	50	0.51±0.05		
				komp 2	50	1.14±0.06		
	Magnetkis	7.8±1.0	0.76±0.08				27.7±0.8	

Tabell 6. Anpassningsparametrar för VBF anpassning av MF480 med två dubbletter och en sextett.

remanent magnetism. SIRM är ett mått på den högsta möjliga remanenta magnetismen i ett prov. Även för ARM och SIRM ligger värdena för proverna mycket tätt (tabell 7). Det prov som bestrålats med 25 kGy samt det prov som autoklaverats visar sig ha ett något högre ferrimagnetiskt innehåll än de övriga. Skillnaden mellan kontrollprovet och det bestrålade (25kGy) provet är ca 80%. Detta kan tyckas mycket, men mängderna magnetkis i proverna är trots allt mycket små och skillnaderna ligger med största sannolikhet i den slumpmässiga provtagningen

Det hade varit önskvärt att utföra fler magnetiska mätningar på gruvсандen, men tillgången på gruvsand var mycket begränsad. Den magnetiska mätutrustningen var heller inte tillgänglig efter att ovanstående mätningar var utförda.

Steriliseringsmetod	Magnetisk susceptibilitet (*10 ⁻⁶ m ³ kg ⁻¹)
Kontrollprov	4.68
Värmebehandlat	6,55
Autoklaverat	6,21
Bestrålat 10 kGy	5,53
Bestrålat 25 kGy	6,02

Tabell 7. Den massbaserade magnetiska susceptibiliteten hos kontrollprovet samt de steriliserade proverna.

Steriliseringsmetod	ARM (mAm ² kg ⁻¹)	SIRM (mAm ² kg ⁻¹)
Kontrollprov	0.744	80.26
Värmebehandlat	0.693	69.24
Autoklaverat	1.107	105.12
Bestrålat 10 kGy	0.773	94.31
Bestrålat 25 kGy	1.102	144.85

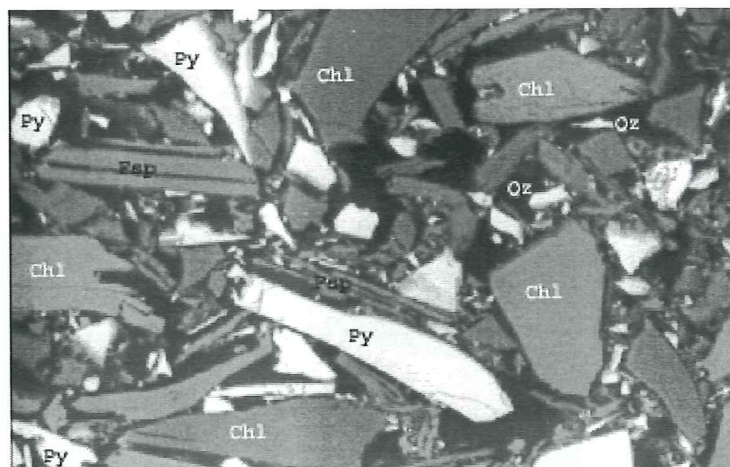
Tabell 8. Uppmätta värden på ARM (Anhyseric Remanent Magnetisation) och SIRM (Saturation Isothermal Magnetisation).

4.4 Resultat från elektronmikroskopi (SEM)

De metoder som använts tidigare i projektet för att utröna eventuella mineralogiska förändringar, är bulkmetoder. De tar endast hänsyn till det totala mineralogiska innehållet i proverna. Med hjälp av svepelektronmikroskop undersöks om några ytförändringar inträffar under steriliseringsförsöken.

Dessa undersökningar utfördes på samma tunnslip som användes i den optiska undersökningen och koncentrerades uteslutande på pyritkornen i proverna. Om det inträffat några ytstrukturella förändringar är det mest sannolikt att dessa skett hos pyritkornen eftersom dessa oxideras lättast av de närvarande faserna.

Även de övriga sulfidfaserna i proverna (magnetkis, kopparkis och zinkblände) kan tänkas reagera på samma sätt som pyrit. Dessa faser förekommer i så begränsad mängd att det ej är möjligt att undersöka eventuella ytförändringar hos dessa.



Figur 11. Översiktsbild(450x förstoring) från kontrollprovet tagit med backscatter detektorn i SEM. Den visar de dominerande faserna i gruvсандen. Alla faser som identifierades vid den optiska mikroskoperingen och vid XRD (se tidigare avsnitt) återfanns även vid SEM analysen.

4.4.1 Pyrittexturer

Tunnslipen har tillverkats av krossmaterial (för översiktsbild se figur 11), vilket gör det svårt att urskilja primära strukturer (från guldutvinningen och krossningen) från sekundära strukturer (från steriliseringsförsöken). Dock har vissa iakttagelser av skillnader mellan proverna, gjorts. Provet som bestrålats med 10 kGy undersöktes inte i SEM. Orsaken till detta är att om några förändringar inträffar på grund av strålningen bör dessa vara tydligare i det prov som utsatts för den högre strålningsdosen, 25 kGy.

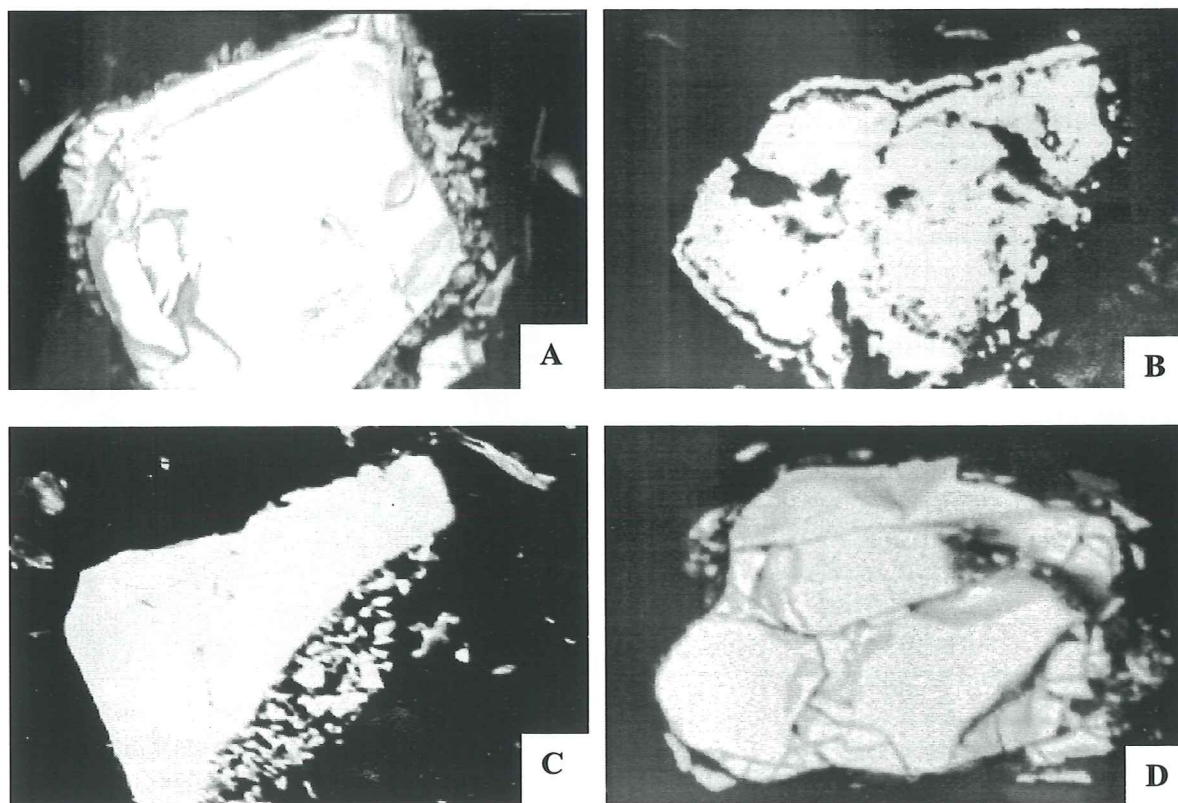
I kontrollprovet (Fig.12A) är de flesta de primära strukturerna i pyriten intakta. Kornen har en tydlig kubisk symmetri och de inre sprickorna i kornen följer även den kubiska symmetrin. Givetvis är krossanläggningens påverkan på materialet synligt och vissa korn är mycket kraftigt

deformerade.

I det värmebehandlade provet ser man att en del pyritkorn är kraftigt uppspruckna och verkar upplösta (figur 12B). Detta kan ej gärna ha en mekanisk orsak. I en del korn finns nykristalliserad kvarts i sprickorna.

I det autoklaverade provet (figur 12C) är de flesta korn intakta med välbevarad kubisk symmetri. Vissa ytor på några korn är emellertid starkt deformerade. Dessa korn är betydligt mer deformerade än de som återfinns i kontrollprovet. Detta antyder att sekundär nedbrytning skett.

Det prov som är mest likt kontrollprovet i avseende på pyrittexturer är det prov som blivit bestrålat med 25 kGy (figur 12D). Här dominerar den kubiska symmetrin hos merparten av pyritkornen och inga av de förändringar som iakttagits i de föregående steriliserade proverna kunde upptäckas.



Figur 12. Bilder på pyritkorn tagna med backscatterdetektorn i elektronmikroskop. Samtliga 1100x förstoring. A: Kontrollprovet. B: Värmebehandlat prov. C: Autoklaverat prov. D: Prov bestrålat med 25 kGy

5. Diskussion och slutsats

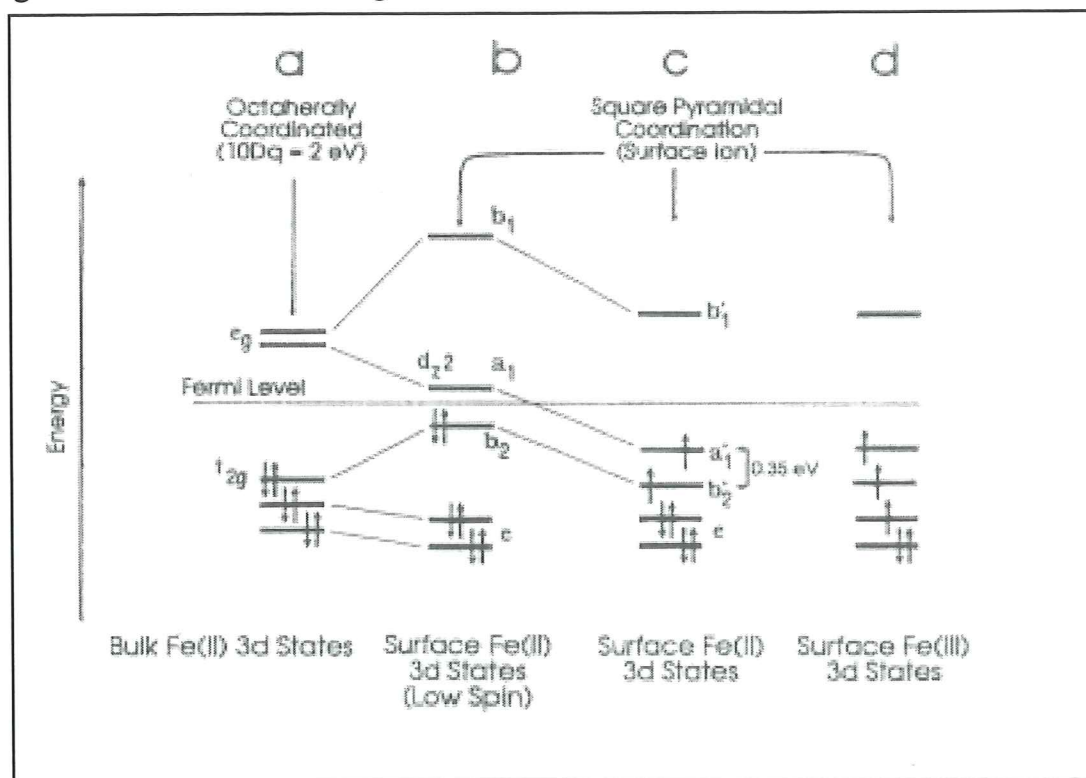
Där finns inte några större frågetecken kring karaktäriseringen av gruvnsanden. De olika metoderna som används för karaktärisering, bekräftar varandras resultat. Det fanns svaga indikationer i röntgen-diffraktogrammen på att gruvnsanden innehåller järnsulfat. Järnsulfat återfanns dock inte vid den optiska mikroskoperingen och ej heller i de magnetiska mätningarna. Järnsulfat har ett relativt högt magnetiskt moment och detta skulle således gjort ett stort utslag i de magnetiska mätningarna även om mängderna varit mycket små. Att skilja järnsulfat från klorit i Mössbauerspektroskopi är däremot mycket svårt eftersom dessa mineral har näst intill identiska Mössbauerparametrar, men med resultaten från övriga metoder kan man dock med stor säkerhet sluta sig till att gruvnsanden ej innehåller järnsulfat.

Angående eventuella mineralogiska för-

ändringar som uppkommit på grund av de olika steriliseringsmetoderna, är dessa mycket begränsade. Vissa saker har dock noterats.

SEM-undersökningen visade att de texturella förändringarna hos pyriten är begränsade, men en del skillnader mellan proverna observerades. I de värmebehandlade och autoklaverade proven är en del korn upplösta och mycket uppspruckna på ett sätt som troligtvis inte har mekaniska orsaker. Dessa texturella avvikelser ger dock inte utslag på bulkkemin.

Det intressanta i Mössbauerresultaten är de två prov som blivit bestrålade med γ -strålning. Dessa två prov kunde inte anpassas till Lorentzian-dubletter som de övriga proverna, utan fick anpassas med VBF, Denna metod tar hänsyn till bland annat fördelningen av quadropole splitting i ett icke-stökiometriskt mineral, i detta fall pyriten. Vid bombardemang av pyrit med radioaktiv strålning kan man inducera



Figur 13. Konfigurationsförändringar hos Fe i pyriten på grund av inducerade defekter i strukturen. Fe^{2+} sitter i oktahedral koordinat för uppspäckning längs S-S planet och kvadratisk pyramidal efter. (a) Representerar de elektroniska nivåerna för Fe^{2+} i (bulk)pyrit i oktahedral koordinat. (b) De elektroniska nivåerna i för Fe^{2+} i ytan hos pyriten i kvadratisk pyramidal koordinat. Intermediate spin (c) Samma som (b) fast med två oparade elektroner i intermediate spin. (d) Elektroniska nivåer för yt- Fe^{3+} i kvadratisk pyramidal koordinat, med en oparad elektron i intermediate spin. (Efter Nesbitt et. al., 1998.)

defekter (sprickor och frakturer) i ytskiktet av mineralet (Andersson et. al. 2002). I normala fall befinner sig Fe^{2+} i pyriten i lågspinn konfiguration (se figur 13a). Men om ovanstående defekter induceras i ytpyritstrukturen kan Fe^{2+} försättas i annan konfiguration (figur 13b och c), varianter av så kallat intermediär spinn. Denna konfigurationsförändring beror på att strukturen förändras i ytstrukturen, från oktahedral koordination (pyritens normala koordination) till kvadratisk pyramidal koordination. Övergången från lågspinn till intermediär spinn återspeglas i Mössbauer-spektrerna som en breddning av dubbletterna. Det kan vid bestrålning även bildas Fe^{3+} enligt följande: Det finns två slags kemiska bindningar i pyrit, Fe-S och S-S. Vid mätningar av bindningsenergi, har det framkommit att S-S bindningen är svagare än Fe-S (Eggleston et. al, 1996). Följaktligen kommer pyriten vid deformation att spricka upp längs plan med S-S bindningar. Detta medför att S^{-1} bildas, en på vardera sidan om det uppspruckna planet. Dessa monomerer kommer att reduceras till S^{2-} genom oxidation av yt- Fe^{2+} -joner till Fe^{3+} - joner (Nesbitt et. al, 1998). Dessa Fe^{3+} - joner intar en slags intermediär spinn konfiguration, vilket illustreras i figur 14d. Denna ökade halt av Fe^{3+} joner på pyritkornens yta kommer att ge visst utslag på bulkkemin vilket leder till förändringar i Mössbauerspektrat: En breddning av linjerna och en fördelningsvariation av quadropole splitting. Detta leder till att spektrerna inte går att anpassa på ett tillfredsställande sätt till Lorentzian-dubletter.

Dessa mikrofrakturer som uppkommer vid bestrålning är så pass små att de oftast ej går att upptäcka med SEM.

Det har vidare observerats, vid de magnetiska mätningarna, en högre halt av material med högt magnetiskt moment i två av proverna (MF476 och MF480). Detta får helt tillskrivas felkällor i provtagning. Proverna består av gruvsand som är slumpvis uttagen ur en gruvavfalls-deponi. Detta medför att när gruvsand

delas upp vid steriliseringsförsöken kommer proverna ej att vara helt homogena. Där finns alltså en sammansättningsskillnad. Där har heller inte gjorts någon ansats till att homogenisera proverna. Alla proverna innehåller samma mineral, men med viss skillnad i de relativa mängderna.

Det finns ej heller några vedertagna teorier om mekanismer för nybildande av magnetkis under de förhållanden som, de här använda, steriliseringsmetoder utsätter gruvsand för.

Rekommendationer om vilken steriliseringsmetod som är bäst ur ett mineralogiskt perspektiv, skulle vara att inte använda bestrålning med γ -strålning på grund av de mikrofrakturer som induceras i strukturen som i sin tur leder till oxidation av Fe^{2+} till Fe^{3+} . De två övriga steriliseringsmetoderna påverkar ej mineralen påvisbart. Man kan dock tycka att autoklavering, vilket innebär vatten i systemet, borde leda till högre kemisk reaktionsbenägenhet än en steriliseringsmetod i ett torrt medium. Denna hypotes kan dock inte verifieras i detta arbete.

Tack

Mitt största tack går till min handledare Embaie Ferrow för all hjälp han bidragit till under abetets gång. Jag skulle även vilja tacka Anders Lindh för att ha tagit sig tid till att ordentligt gå igenom manuskriptet och för att alltid tagit sig tid när jag kommit med frågor. Vidare vill jag även tacka: Zoltan Solyom för hjälp med XRD analysen, Per Sandgren för hjälp och tolkning av de magnetiska mätningarna. Leif Johansson för genomgång och kommentarer av manuskriptet, Juliusz Sandeck i för hans outhärliga hjälp vid den optiska mikroskoperingen. Takeshi Miyazu, som fungerat som skiljedomare mellan mig och elektronmikroskopet, Anneli Klinteberg för allt, MiMi för resorna till Stockholm och de övriga deltagarna inom detta MiMi-projekt; Roger

Herbert, Gustav Ebenå, Maria Malmström och Sally Salmon för ovärderlig hjälp inom områden jag tidigare aldrig befattat mig med. Nu efteråt förstår jag varför....

Referenser

- Andersson, K., Kendelewicz, T., Ogasawara, H., Nordlund, D. Brown, G. Jr. & Nilsson, A., 2001. Defect-free and defective pyrite FeS₂ (100) surfaces: A S 2p photoemission and Leed study. *Max-Lab Activity Report*, 2001. National Laboratory Eds. Andersson, J.n., Johansson, U., Nyhom, R. & Ullman, H..
- Brock, T.D and Gustafson, J., 1976. Ferric iron reduction by sulfur- and iron-oxidizing bacteria. *Applied Environmental Microbiology* 32, 567-571.
- Egglestone, C.M., Ehrhardt, J.J. & Stumm, W., 1996. Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modelling study. *American Mineralogist*, 81, 1036-1056.
- Evangelou, V.P., McDonald, L.M. Jr. & Seta, A.K., 1998. Acid mine drainage, In: *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation* (R.A. Meyer, Ed.), pp. 1-17. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Gerhardt, P., 1994. Methods for general and molecular bacteriology: Washington DC, *American Society for Microbiology*, 791 p.
- Goodman, A.E., Babij, T & Ritchie, A.I.M., 1983. Leaching of a sulphide ore by Thiobacillus ferrooxidans under anaerobic conditions. Progress in *Biohydrometallurgy* (Cagliari), 361-376.
- Herbert, R.B. Jr, 1999. MiMi – sulphide oxidation in mine waste deposits – A review with emphasis on dysoxic weathering. MiMi work report, Stockholm University.
- Jaynes, D.B., Rogowski, A.S., & Pionke, H.B., 1984. Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines. I. Model description. *Water Resources Research*, 20, 233
- Kruse, O., 1990. Mössbauer and X-ray measurements of effects of vacancy concentration in synthetic hexagonal pyrrhotites. *UUDMP Research Report*, 61, Uppsala 1990
- Maschlan, M., Zak, D., Cholmeckij, A., Evdokimov, V., Misevic, O., Fedorov, PC-AT based Mössbauer spectrometer. *Acta Universitatis Palackinae Olomouensis. Facultas Rerum Naturalium*, Physica XXXIII, 116.
- Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., Pratt, A.R. & Scaini, M.J., 1998. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *American Mineralogist*, 83, 1067-1076
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W., Cherry, J.A. & Reardon, E.J., 1989. Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retarding cover layers as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, 26, 1-8.
- Nordstrom, D.K. & Southam, G., 1997. Geomicrobiology of sulphide mineral oxidation, In: *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals* (J.F. Banfield & K.H. Nealson, Eds.), pp. 361-390. *Reviews in mineralogy*, 35

- Postma, D., Boesen, C., Krinstansen, H. & Larsen, F., 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research*, 27, 2027-2045.
- Pronk, J. & Johnson, D., 1992. Oxidation and reduction of iron by acidophilic bacteria. *Geomicrobiology Journal*, 10, 153-171.
- Rancourt, D.G., 1994. Mössbauer spectroscopy of minerals II: Problem of resolving cis and trans octahedral Fe²⁺ sites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 250-257
- Trevors, J.T., 1996. Sterilization and inhibition of microbial activity in soil. *Journal of Microbiological Methods*, 75, 53-59

Tidigare skrifter i serien "Examensarbeten i Geologi vid Lunds Universitet":

92. Nilsson, Johan, 1997: The Brennvinnsfjorden Group of southern Botniahalvøya, Nordaustlandet, Svalbard - structure, stratigraphy and depositional environment.
93. Tagesson, Esbjörn, 1998: Hydrogeologisk studie av grundvattnets kloridhalter på östra Listerlandet, Blekinge.
94. Eriksson, Saskia, 1998: Morängenetiska undersökningar i klintar vid Greifswalder Boddens södra kust, NÖ Tyskland.
95. Lindgren, Johan, 1998: Early Campanian mosasaurs (Reptilia; Mosasauridae) from the Kristianstad Basin, southern Sweden.
96. Ahnesjö, Jonas, B., 1998: Lower Ordovician conodonts from Köpings klint, central Öland, and the feeding apparatuses of *Oistodus lanceolatus* Pander and *Acodus deltatus* Lindström.
97. Rehnström, Emma, 1998: Tectonic stratigraphy and structural geology of the Ålkatj-Tielma massif, northern Swedish Caledonides.
98. Modin, Anna-Karin, 1998: Distributionen av kadmium i moränmark kring St. Olof, SÖ Skåne.
99. Stockfors, Martin, 1998: High-resolution methods for study of carbonate rock: a tool for correlating the sedimentary record.
100. Zillén, Lovisa, 1998: Late Holocene dune activity at Sandhammaren, southern Sweden - chronology and the role of climate, vegetation, and human impact.
101. Bernhard, Maria, 1998: En paleoekologisk -paleohydrologisk undersökning av våtmarks-komplexet Rolands hav, Blekinge.
102. Carlemalm, Gunnar, 1999: En glacialgeologisk studie av morän och moränfyllda sprickor i underliggande sandersediment, Örsjö, Skåne.
103. Blomstrand, Malou, 1999: 1992-1998 Seismicity and Deformation at Mt. Eyjafjalla-jökull volcano, South Iceland.
104. Dahlqvist, Peter, 1999: A Lower Silurian (Llandoveryan) halysitid fauna from the Berge Limestone Formation, Norderön, Jämtland, central Sweden.
105. Svensson, Magnus A., 1999: Phosphatized echinoderm remains from upper Lower Ordovician strata of northern Öland, Sweden - preservation, taxonomy and evolution.
106. Bengtsson, Anders, 1999: Trilobites and bradoriid arthropods from the Middle and Upper Cambrian at Gudhem in Västergötland, Sweden.
107. Persson, Christian, 1999: Silurian graptolites from Bohemia, Czech Republic.
108. Jacobson, Mattias, 1999: Five new cephalopod species from the Silurian of Gotland.
109. Augustsson, Carita, 1999: Lapillituff som bevis för underjurassisk vulkanism av stromboli-karaktär i Skåne.
110. Jensen, Sigfinn J., 1999: En silurisk transgressiv karbonatlagerföljd vid S:t Olofsholms stenbrott, Gotland.
111. Lund, Mats G., 1999: En strukturgeologisk modell för berggrunden i Sarvesvage - Luottalako-området, Sareks Nationalpark, Lappland.
112. Magnusson, Jakob, 1999: Exploration of submarine fans along the Coffee Soil Fault in the Danish Central Graben.
113. Wickström, Jenny, 1999: Conodont biostratigraphy in Volkhovian sediments from the Mäekalda section, north-central Estonia.
114. Sjögren, Per, 1999: Utmarkens vegetationsutveckling vid Ire i Blekinge, från forntid till nutid - en pollenanalytisk studie.
115. Sälgeback, Jenny, 1999: Trace fossils from the Permian of western Dronning Maud Land, Antarctica.
116. Söderlund, Pia, 1999: Från gabbro till granat-amfibolit. En studie av metamorfos i Åkermetabasiten väster om Protoginzonen, Småland.
117. Jönsson, Karl-Magnus, 2000: Sedimentologiska och litostratigrafiska undersökningar i södra Malmös kvartära avlagringar, södra Sverige.
118. Romberg, Ewa, 2000: En sediment- och biostratigrafisk undersökning av den tidigare Littorina-lagunen vid Barsebäck, SV Skåne, med beskrivning av en Preboreal klimat-oscillation.
119. Bergman, Jonas, 2000: Skogshistoria i Söderåsens nationalpark. En pollenanalytisk studie i Söderåsens nationalpark, Skåne.
120. Lindahl, Anna, 2000: En paleoekologisk och paleohydrologisk studie av fuktängar i Bräkneåns dalgång, Bräkne-Hoby, Blekinge.
121. Eneroth, Erik, 2000: En paleomagnetisk detaljstudie av Sarekgångsvärmen.
122. Terfelt, Fredrik, 2000: Upper Cambrian trilobite faunas and biostratigraphy at Kakeled on Kinnekulle, Västergötland, Sweden.
123. Sundberg, Sven Birger, 2000: Vattenrening genom komplexbildning mellan järn och humusämnen - en litteraturstudie med försök.
124. Sundberg, Sven Birger, 2000: Sedimentationsprocesser och avlagringsmiljö för en kantrygg kring platåleran vid Rydsgårds gods i backlandskapet söder om Romeleåsen, Skåne.
125. Kjällerström, Anders, 2000: En geokemisk studie av bergartsvariationen på Bullberget i västra Dalarna.
126. Cinthio, Kajsa, 2000: Senglacial och tidig-

- holocen etablering och expansion av lövträd på en lokal i nordvästra Rumänien.
127. Lamme, Sara, 2000: Klimat- och miljöförändringar under holocen i Sylarnaområdet, södra svenska Skanderna, baserat på analys av makrofossil och klyvöppningar.
 128. Jönsson, Charlotte, 2000: Geologisk och hydrogeologisk modellering av området mellan Bjuv och Söderåsen, nordvästra Skåne.
 129. Kleman, Johan, 2001: Utvärdering av den underkambriska litostratigrafin på Österlen, södra Sverige.
 130. Sundler, Malin, 2001: En jämförande studie mellan uppmätt och MACRO-simulerad pesticidutlakning på ett odlingsfält i Skåne.
 131. Grönholm, Anna, 2001: Högtrycksmetasiter i den södra delen av Mylonitzonen: fältgeologi, petrografi och metamorf utveckling.
 132. Ekdahl, Magnus, 2001: En studie av Källsjögranitens deformationsmönster och kine-matiska indikatorer inom Ullaredszonen.
 133. Axheimer, Niklas, 2001: Middle Cambrian trilobites and biostratigraphy of the Almbacken drill core, Scania, Sweden.
 134. Lindén, Mattias, 2001: Proglacial deformation of glaciofluvial sediments during the Pomeranian deglaciation in the Neubranden-burg area, NE Germany.
 135. Wamhag, Jon, 2001: A geochemical study of the zoned Pan-African Mon Repos intrusion, Central Namibia.
 136. Lundmark, Mattias, 2001: Zirkonstudie av Norra Hortens bergarter, SV Sverige.
 137. Gunnarson, Rebecka, 2001: Sedimentologisk undersökning av en moränskärning i en djupvittrad sprickdal på Romeleåsen, Skåne.
 138. Karlsson, Christine, 2001: Diagenetic and petrophysical properties of deeply versus moderately buried Cambrian sandstones of the Caledonian foreland, southern Sweden.
 139. Eriksson, Mårten, 2001: Bedömning av förorenings-spridning kring en nedlagd bensinstation i Karlaby, sydöstra Skåne.
 140. Ljung, Karl, 2001: A paleoecological study of the Pleistocene-Holocene transition in the Kap Farvel area, South Greenland.
 141. Åkesson, Cecilia, 2001: Undersökning av grundvattenförhållanden i området kring Östra Vemmerlöv, Simrishamns kommun, sydöstra Skåne.
 142. Bermin, Jonas, 2001: Modelling Mössbauer spectra of biotite.
 143. Mansurbeg, Howri, 2001: Modelling of reservoir quality in quartz-rich sandstones of the Lower Cretaceous Bentheim sandstones, Lower Saxony Basin, NW Germany.
 144. Hermansson, Tobias, 2001: Sierggavägge-skollans strukturgeologiska utveckling; nyckeln till Sareks berggrundsgeologi.
 145. Veres, Daniel-Stefan, 2001: A comparative study between loss on ignition and total carbon analysis on Late Glacial sediments from Atteköps mosse, southwestern Sweden, and their tentative correlation with the GRIP event stratigraphy.
 146. Ahlberg, Tomas, 2001: Hydrogeologisk undersökning samt sårbarhetskartering av området kring tre bergborrade grundvatten-anläggningar i Simrishamns kommun.
 147. Boman, Daniel, 2001: Tektonostratigrafi och deformationsrelaterad metamorfos i norra Kebnekaisefjällen, Skandinaviska Kaledoniderna.
 148. Olsson, Stefan, 2002: The geology of the Portobello Peninsula; proposal of a saturated to oversaturated lineage within the Dunedin Volcano, New Zealand.
 149. Molnos, Imre, 2002: Petrografi och diagenes i den underkambriska lagerföljden i Skrylle, Skåne.
 150. Malmborg, Pär, 2002: Correlation between diagenesis and sedimentary facies of the Bentheim Sandstone, the Schoonebeek field, The Netherlands.
 151. Jonsson, Henrik, 2002: Permeability variation in a tidal Jurassic deposit, Höganäs basin, Fennoscandian Border Zone
 152. Lundgren, Anders, 2002: Seveskollorna i nordöstra Kebnekaise, Kaledoniderna: metasiter, graniter och ögongnejser.
 153. Sultan, Lina, 2002: Reconstruction of fan-shaped outwash in front of the Mýrdalsjökull ice cap, Iceland: Architecture and style of sedimentation.
 154. Rimša, Andrius, 2002: Petrological study of the metamafic rocks across the Småland-Blekinge Deformation Zone
 155. Lund, Magnus, 2002: Anti-slope scarp investigation at Handcar Peak, British Columbia, Canada.
 156. Sjöstrand, Lisa, 2003: Early to early Middle Ordovician conodont biostratigraphy of the Tamsalu drill core, central Estonia.
 157. Nilsson, Jonas, 2003: Carcharhiniforma hajar från Limhamns kalkbrott.
 158. Larsson, Linda M., 2003: Late Triassic and Early Jurassic palynology of the Höganäs Basin and the Ängelholm Trough, NW Scania, Sweden.
 159. Sköld, P, 2003: Holocen skogshistoria i Stenshuvuds nationalpark, Skånes östra kust, Sverige.
 160. Fuchs, M., 2003: Påverkan av sterilisering på gruvsand – en mineralogisk och textuell undersökning.