



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT
CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY

Analiza karbonatnog mulja iz deponije Kamen Pazin d.d.

Broj: 01 /19

Predstojnica Zavoda za mineralne sirovine:

Ilijanić

Dr. sc. Nikolina Ilijanić, dipl. ing. geol.

Ravnatelj:

Miko

Dr. sc. Slobodan Miko, dipl. ing. geol.

HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT
ZAGREB - SACHEOVA 2

Zagreb, siječanj 2019. godine



Naziv: Analiza karbonatnog mulja iz deponije Kamen Pazin d.d.

Naručitelj: KAMEN d.d.

Ugovor: Narudžbenica br.135/ 20.11.2018.

Voditelj: Mr. sc. MARTINA ŠPARICA MIKO, dipl. ing. kem.

Autori: Dr. sc. NIKOLINA ILIJANIĆ, dipl. ing. geol.
Mr. sc. MARTINA ŠPARICA MIKO, dipl. ing. kem.
Dr.sc. IVAN RAZUM dipl. ing. geol.
ANA MARIJA ĐUMBIR, mag. ing. cheming.

Laboratorijske

analize: Mr. sc. MARTINA ŠPARICA MIKO, dipl. ing. kem.
Dr. sc. NIKOLINA ILIJANIĆ, dipl. ing. geol.
Dr.sc. IVAN RAZUM dipl. ing. geol.
ANA MARIJA ĐUMBIR, mag. ing. cheming.



Kontakt: Nikolina Ilijanić

Hrvatski geološki institut, Sachsova 2, HR10000, Zagreb

e-mail: nikolina.ilijanic@hgi-cgs.hr

07.01.2019.

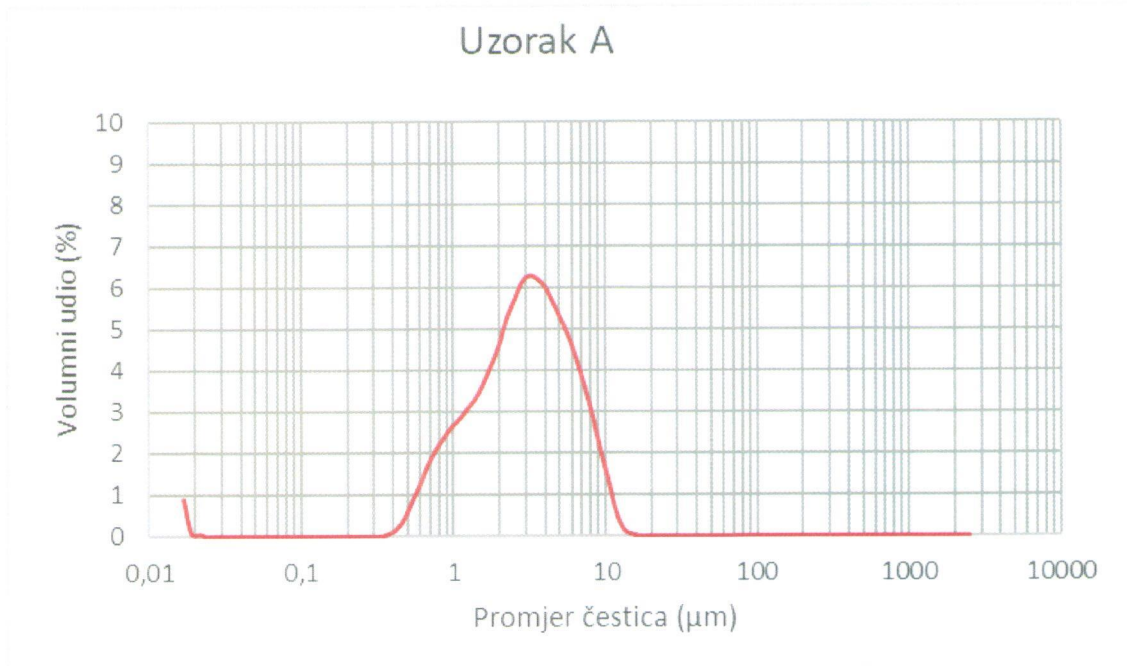
Analiza karbonatnog mulja iz deponije Kamen Pazin d.d.

Temeljem Narudžbenice br.135/2018 napravljene su analize na dva uzorka karbonatnog mulja: uzorak A (ispod preše) i uzorak B (deponij na dubini ispod 3m). Prema Pravilniku o utvrđivanju rezervi i eksploataciji mineralnih sirovina rađena je siliktna analiza (oksidi), modalna analiza (prisustvo korunda), XRD mineraloška analiza, granulometrijska analiza te udio CaCO_3 i karbida.

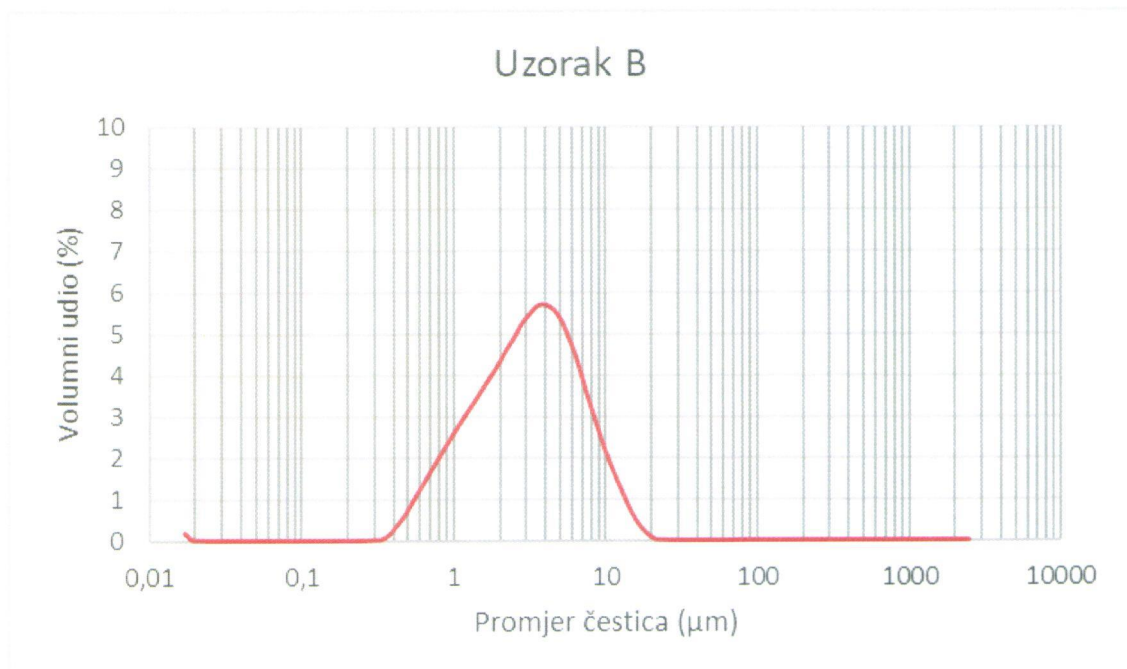
Rezultati granulometrijske analize

Granulometrijske analize učinjene su pomoću laserskog difraktometra Shimadzu SALD-2300. Uzorci su analizirani nakon dodatka 2 ml disperzivnog sredstva kalgona (natrijevog heksametafosfata) i vodikovog peroksida (2 ml 30% H_2O_2) u 0,2 g uzorka. Vodikov peroksid dodavan je kako bi se otopila organska tvar u uzorku i omogućila mjerenje veličine čestice mineralnih tvari. Dijagrami veličine čestica prikazani su na slikama 1 i 2. Dobiveni podaci obrađeni su u GRADISTAT programu te su utvrđeni postoci pojedinih frakcija veličine zrna u uzorcima te prosječna (M_z ; μm i ϕ) i srednja (M_d) veličina čestica (Folk and Ward metoda). Pojedine frakcije u Gradistat programu su u sljedećim rasponima: krupnije od 2 mm, vrlo krupni pijesak (2-1 mm), krupni pijesak (1000-500 μm), srednji pijesak (500-250 μm), sitni pijesak (250-125 μm), vrlo sitni pijesak (125-63 μm), vrlo krupni silt (63-31 μm), krupni silt (31-16 μm), srednji silt (16-8 μm), sitni silt (8-4 μm), vrlo sitni silt (4-2 μm) i glina (<2 μm).

U uzorcima A i B prevladava frakcija silta (> 71 %), uzorak A karakteriziran je kao vrlo sitni silt, dok je uzorak B karakteriziran kao sitni silt (tablica 1, slike 3 i 4). U oba uzorka udio gline je podjednak i iznosi oko 28 %, te uzorci predstavljaju mulj.



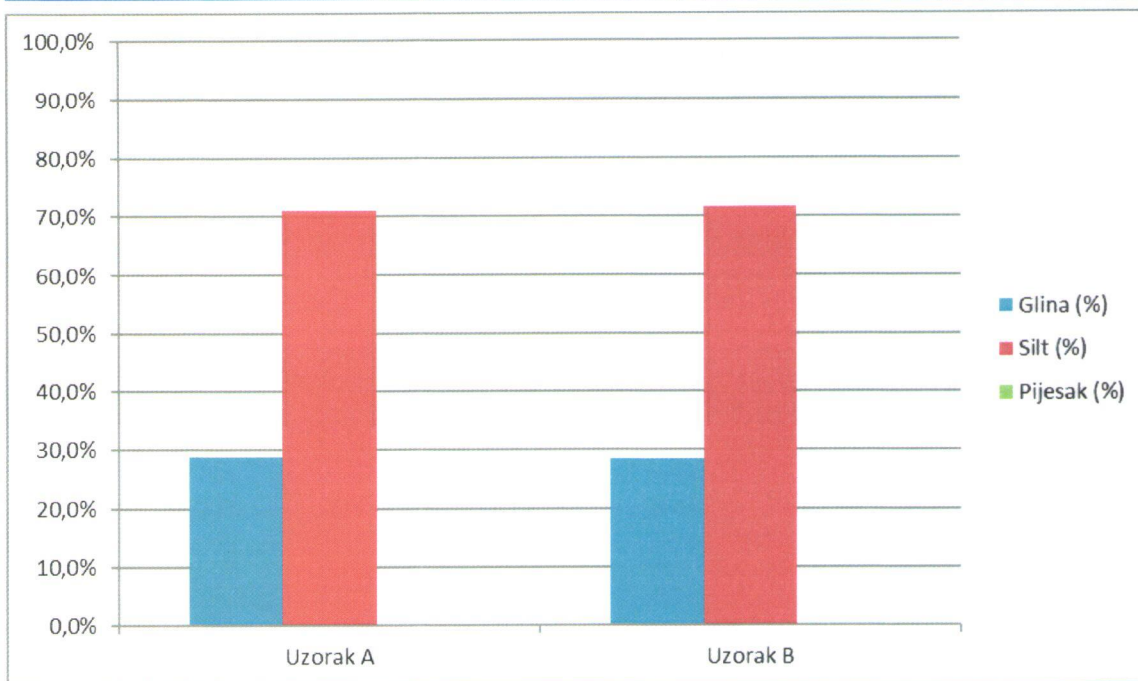
Slika 1. Dijagram veličine čestica uzorka A laserskim difraktometrom.



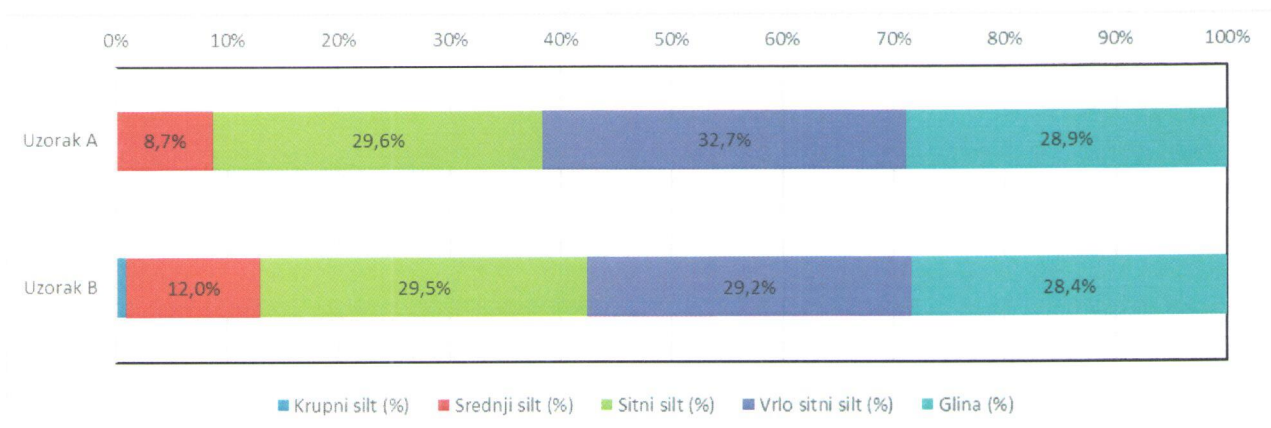
Slika 2. Dijagram veličine čestica uzorka B laserskim difraktometrom.

Tablica 1. Rezultati postotaka pojedinih frakcija u analiziranim uzorcima A i B: pijesak (2000-63 μm), silt (63-2 μm) i glina (<2 μm), te prosječna (Mz) i srednja (Md) veličina čestice.

Frakcija	Uzorak A	Uzorak B
Vrlo krupni pijesak (%)	0,0%	0,0%
Krupni pijesak (%)	0,0%	0,0%
Srednji pijesak (%)	0,0%	0,0%
Sitni pijesak (%)	0,0%	0,0%
Vrlo sitni pijesak (%)	0,0%	0,0%
Pijesak (%)	0,0%	0,0%
Vrlo krupni silt (%)	0,0%	0,0%
Krupni silt (%)	0,0%	0,9%
Srednji silt (%)	8,7%	12,0%
Sitni silt (%)	29,6%	29,5%
Vrlo sitni silt (%)	32,7%	29,2%
Silt (%)	71,1%	71,6%
Glina (%)	28,9%	28,4%
Mz (μm) [Folk and Ward]	2,927	3,132
Mz (ϕ) [Folk and Ward]	8,417	8,319
Md (μm)	3,130	3,326



Slika 3. Raspodjela pojedinih frakcija pijeska, silta i gline u analiziranim uzorcima A i B.

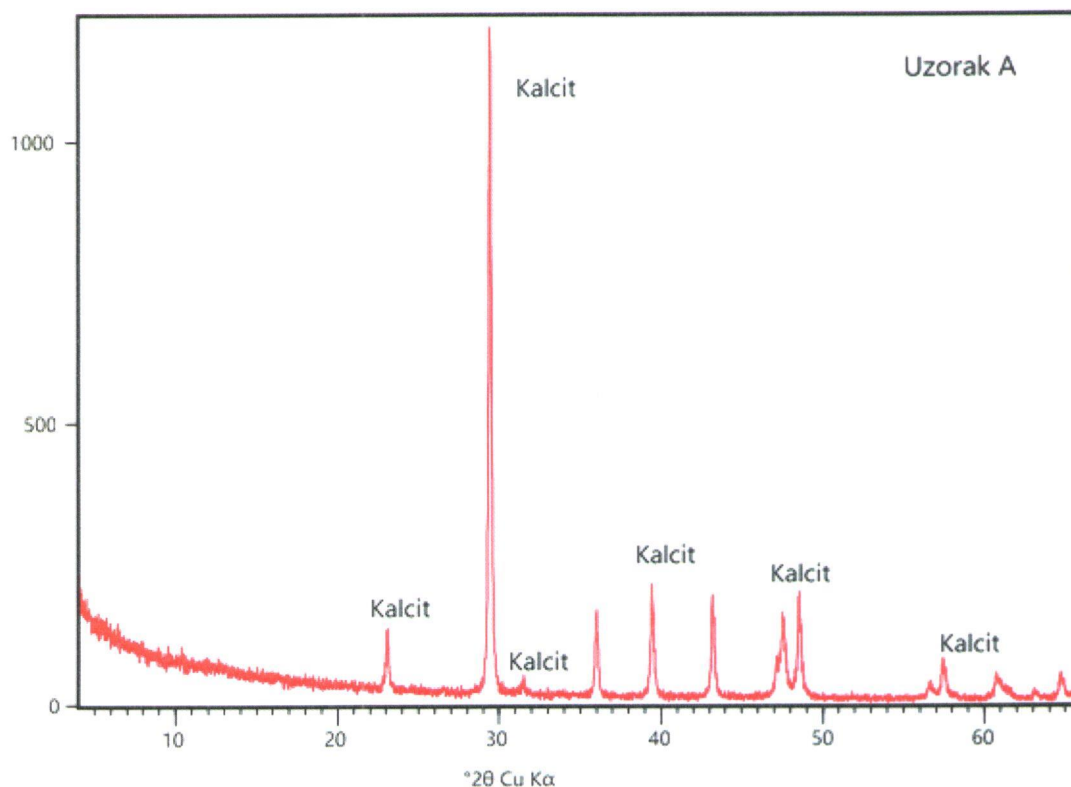


Slika 4. Raspodjela detaljnih frakcija silta i gline u analiziranim uzorcima A i B.

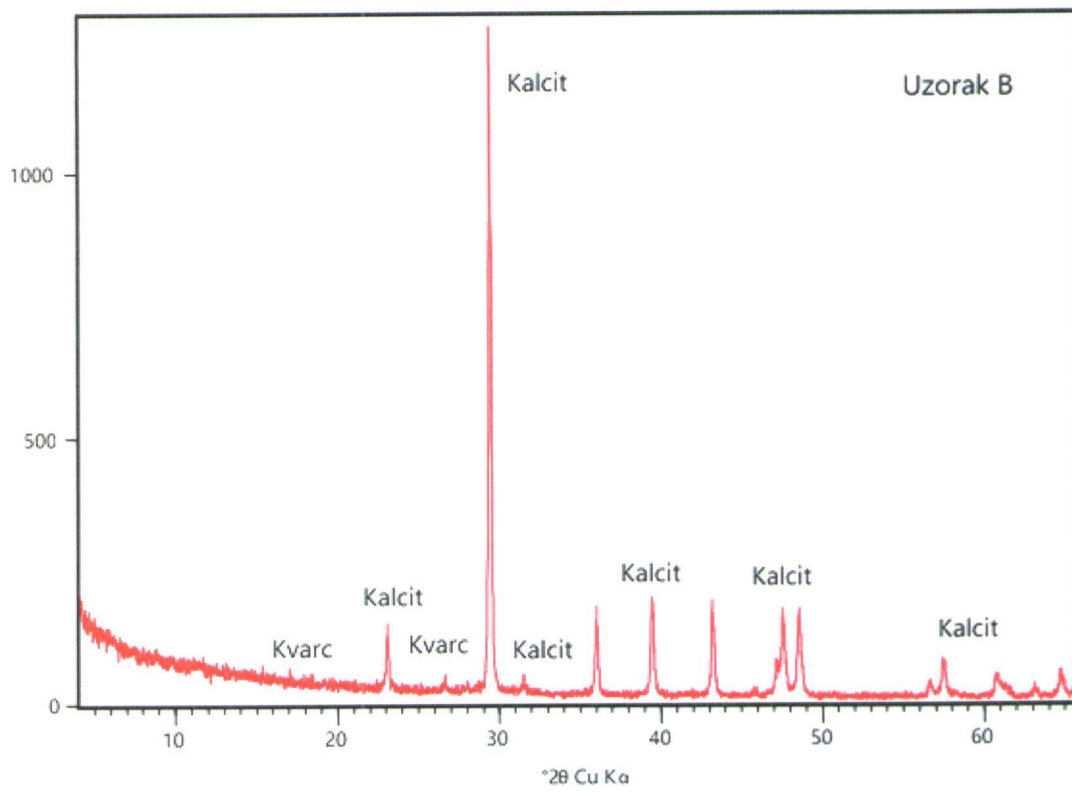
Mineraloške analize

Mineraloške analize (XRD analize) učinjene su na rendgenskom difraktometru za praškaste uzorke (PANalytical X'Pert Powder). Opremljen je keramičkom rendgenskom cijevi Cu anode, vertikalnim goniometrom $\theta - \theta$ geometrije i PIXcel detektorom. Uvjeti snimanja bili su: $U = 45 \text{ kV}$ i $I = 40 \text{ mA}$. Korišteni su 0.04 rad Sollerovi slitovi, $\frac{1}{4}$ divergentni slit primarnog snopa zračenja i $\frac{1}{4}$ primarni i sekundarni slit protiv raspršenja. Snimalo se u step-scan modu, pri čemu je veličina koraka bila $0,02^\circ 2\theta$, a trajanje 4s. Uzorci su snimljeni u području od 4 do $66^\circ 2\theta$.

U uzorcima A i B utvrđen je mineralni sastav na temelju dobivenih difrakcijskih slika, rendgenograma (slike 5 i 6). Uzorci sadrže mineral kalcit. U uzorku B prisutan je i kvarc.



Slika 5. Rendgenogram uzorka A.

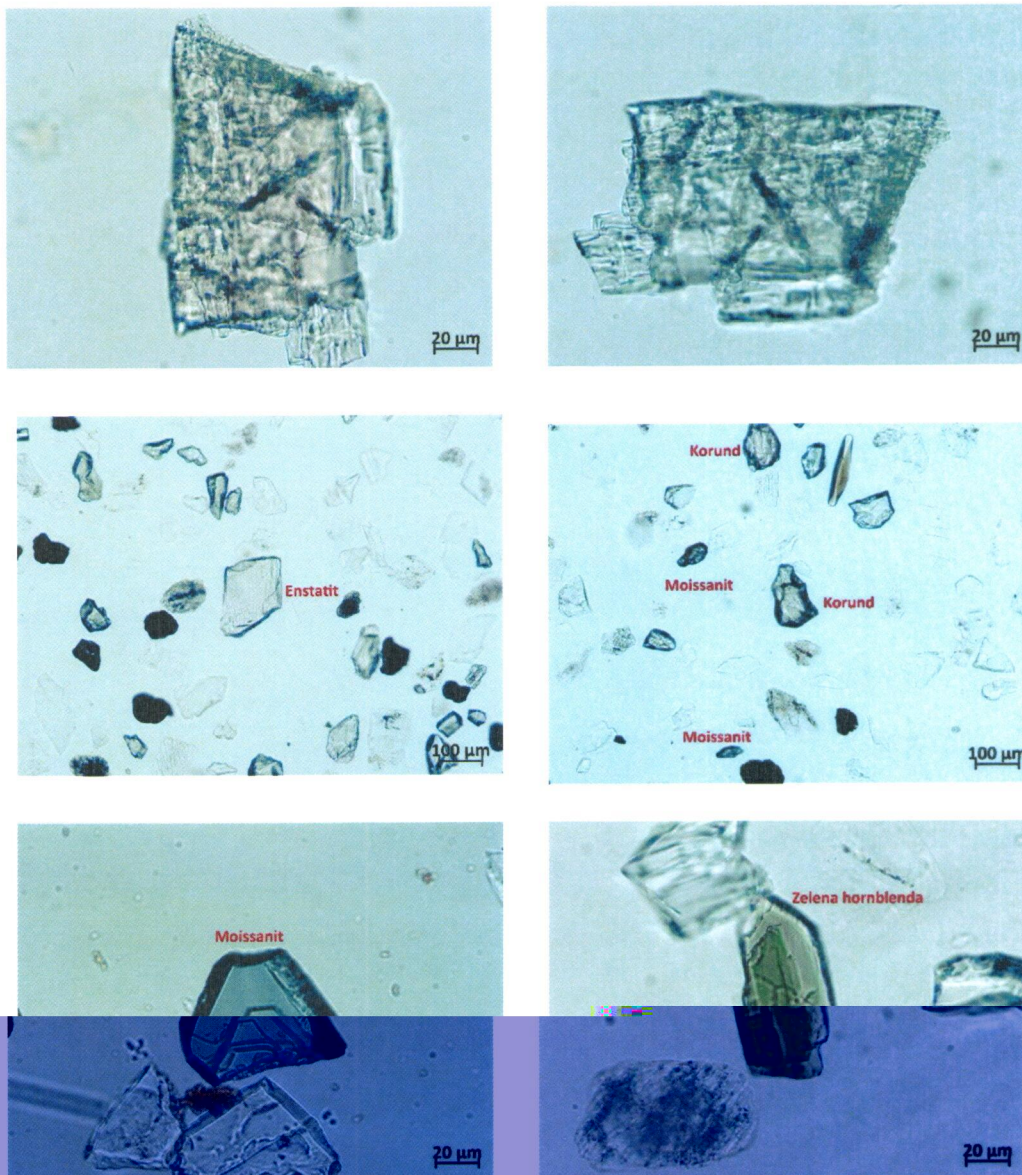


Slika 6. Rendgenogram uzorka B.

Mineralni sastav netopivog ostatka (reducirana modalna analiza)

Analiza nije kvantitativna već je napravljen grubi pregled koja zrna minerala su prisutna u netopivom ostatku (nakon otapanja kalcita) a koje nije moguće utvrditi pomoću XRD-a.

Deponij (Uzorak B) : Ima više netopivog ostatka. Glavno abrazivno sredstvo karborundum, ima i dosta kijanita kojeg koriste kao vezivo za čestice abrazivnog sredstva, nađena su zrna slijedećih slijedeći minerala: kvarc, kiseli i bazični plagioklasi, ortoklas, mikroklin, rožnjak, enstatit, hipersten, klinopirokseni, zelena hornblenda, amfiboli, kijanit, biotit, klorit, rutil, korund, α i β moissanit (karborundum).



Slika 7. Pojedinačna zrna minerala i njihova veličina u netopivom ostanku uzoraka.

Ispod preše (Uzorak A) : Manje netopivog ostatka, uglavnom ostaci abrazivnog sredstva, nađena su zrna slijedećih slijedeći minerala:: kremen, plagioklasi, fluorit, α i β moissanit, enstatit, zelena hornblenda, klinopiroksen, klorit.

Kemijski sastav analiziranih uzoraka

Kemijske analize uzoraka obavljene su simultanom multielementnom analizom - atomskom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES), masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) i analiza ugljika (karbida) i dušika načinjena je pomoću elemntarnog analizatora Thermo Flash Soil CN. Načinjene su kemijske analize glavnih elemenata (Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti) i elemenata u tragovima (Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Rezultati kemijskih analiza kao i mineraloških analiza pokazuju da oba uzoraka predstavljaju vrlo čist kalcijev karbonat (kalcit) sa maksimalnim količinama primjesa do 2% (uzorak B sa deponija) od čega veći dio otpada na SiO_2 i MgO (1,5%) sve ostale komponente čine manje od 0,5%. Udio ugljika iz karbida je u uzorku B je 0,21% a uzorku A je 0,12%.

Tablica 2. Rezultati kemijskih analiza uzoraka

element	jedinica	donja granica osjetljivosti	KAMEN PAZIN A	KAMEN PAZIN B
			ispod preše	deponij dubina od 3m
SiO_2	%	0,01	0,29	1,12
Al_2O_3	%	0,01	0,11	0,3
Fe_2O_3	%	0,04	0,06	0,15
MgO	%	0,01	0,33	0,45
CaO	%	0,01	54,98	54,51
Na_2O	%	0,01	<0,01	0,03
K_2O	%	0,01	0,02	0,08
TiO_2	%	0,01	<0,01	0,01
P_2O_5	%	0,01	<0,01	<0,01
MnO	%	0,01	<0,01	<0,01
Cr_2O_3	%	0,002	<0,002	<0,002
Ba	mg/kg	1	2	6
Ni	mg/kg	20	<20	<20
Sc	mg/kg	1	<1	<1
g.ž.	%		44,2	43,3
Suma	%	0,01	99,97	99,96
CaCO_3	%		98,084	97,245

element	jedinica	donja granica osjetljivosti	KAMEN PAZIN A	KAMEN PAZIN B
			ispod preše	deponij dubina od 3m
Be	mg/kg	1	<1	<1
Co	mg/kg	0,2	0,2	3,8
Cs	mg/kg	0,1	<0,1	<0,1
Ga	mg/kg	0,5	<0,5	<0,5
Hf	mg/kg	0,1	<0,1	0,1
Nb	mg/kg	0,1	<0,1	<0,1
Rb	mg/kg	0,1	1	3,1
Sn	mg/kg	1	1	<1
Sr	mg/kg	0,5	105,2	131,5
Ta	mg/kg	0,1	<0,1	<0,1
Th	mg/kg	0,2	<0,2	0,4
U	mg/kg	0,1	1,2	1,1
V	mg/kg	8	17	12
W	mg/kg	0,5	0,8	<0,5
Zr	mg/kg	0,1	0,8	6
Y	mg/kg	0,1	1,2	1,7

Uzorak	element	jedinica	donja granica osjetljivosti	KAMEN PAZIN A	KAMEN PAZIN B
				ispod preše	deponij dubina od 3m
La	mg/kg	0,1	0,9	1,5	
Ce	mg/kg	0,1	1,2	2,4	
Pr	mg/kg	0,02	0,13	0,25	
Nd	mg/kg	0,3	0,6	1,2	
Sm	mg/kg	0,05	0,07	0,16	
Eu	mg/kg	0,02	0,03	0,03	
Gd	mg/kg	0,05	0,12	0,2	
Tb	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	
Dy	mg/kg	0,05	0,15	0,17	
Ho	mg/kg	0,02	0,02	0,04	
Er	mg/kg	0,03	0,06	0,17	
Tm	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	
Yb	mg/kg	0,05	<0,05	0,07	
Lu	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	

element	jedinica	donja granica osjetljivosti	KAMEN PAZIN A	KAMEN PAZIN B
			ispod preše	deponij dubina od 3m
ukupni ugljik (TOT/C)	%	0,02	12,76	12,38
ukupni sumpor (TOT/S)	%	0,02	<0,02	0,02

Uzorak	jedinica	donja granica osjetljivosti	KAMEN PAZIN A	KAMEN PAZIN B
			ispod preše	deponij dubina od 3m
Karbid (C) %	%		0,121	0,214
N%	%		0,033	0,020
netopivi ostatak	%		0,31	0,82

Analitičari:



Dr. sc. Nikolina Ilijanić, dipl. ing. geol.

Predstojnica zavoda MS:



Dr. sc. Nikolina Ilijanić, dipl. ing. geol.



Mr. sc. Martina Šparica Miko, dipl. ing. kem.