

**FLOTATIONSVERFAHREN ZUR ABTRENnung VON APATIT
UND ZIRKON AUS SILIKATISCHEN PARAGENESEN**

von

Ewald Hejl⁺ und Paul Ney⁺⁺

(eingelangt am 18. 1. 1994, angenommen am 31. 1. 1994)

Zusammenfassung

Die Kenntnis pH-abhängiger Zeta-Potentiale und die Durchführung mehrerer Flotationsversuche ermöglichten die Entwicklung eines rationellen Verfahrens zur Gewinnung von Apatit und Zirkon im geowissenschaftlichen Labor. Das beschriebene Flotationsverfahren eignet sich für die Feinsandfraktionen frisch gebrochener Silikatgesteine wie z.B. Granit oder Gneis. Gegenüber der herkömmlichen Dichtesortierung mit giftigen Schwereflüssigkeiten ist die wesentlich bessere Umweltverträglichkeit der Flotation hervorzuheben. Die Entsorgungsproblematik entfällt dabei vollständig. Außerdem ist diese Technik relativ preisgünstig und zeitsparend.

Abstract

A laboratory flotation procedure for the separation of apatite and zircon has been developed by the investigation of pH dependent zeta potentials and by several flotation experiments. This method is particularly suitable for the fine-grained sand fractions of freshly broken silicate rocks like granite or gneiss. The environmental

-
- ⁺ Dr. Ewald Hejl
Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Salzburg
Hellbrunnerstr. 34/III
A-5020 Salzburg
- ⁺⁺ Prof. Dr. Paul Ney
Institut für Mineralogie der Universität Salzburg
Hellbrunnerstr. 34/III
A-5020 Salzburg

influence of the very small quantities of flotation chemicals seems to be negligible compared to the pollution by mineral separation with toxic heavy liquids. The described flotation technique is also rather cheap and time-saving.

Einleitung

Für geochronologische Zwecke (z.B. Spaltspurdaterungen oder U-Pb-Datierungen) werden Apatit und Zirkon üblicherweise mittels Magnetscheidung und Dichtesortierung aus geeigneten Siebfractionen (meistens $< 300 \mu\text{m}$) abgetrennt. Viele Schwereflüssigkeiten wie z.B. Bromoform oder Tetrabrommethan sind teuer und sehr giftig. Die bei ihrer Handlung notwendigen Sicherheitsvorkehrungen sind mit zusätzlichen Kosten und Mühen verbunden.

Wässrige Lösungen von Natriumpolywolframat sind zwar ungiftig, haben aber bei Dichten über $2,5 \text{ g/cm}^3$ eine hohe Viskosität (PLEWINSKY & KAMPS, 1984). Auch bei Verwendung einer Zentrifuge ist der durch das Filtrieren, Auswaschen und Wiedereindicken verursachte Arbeitsaufwand beträchtlich.

Als Alternative bietet sich die Flotation an. Sie wird bei der industriellen Gewinnung vieler Mineralarten seit langem angewendet. Das dementsprechende Schrifttum ist sehr umfangreich (siehe z.B. bei NEY, 1973). Während bei industriellen Flotationsprozessen große Rohstoffmengen mit gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung aufbereitet werden, schwanken die Mineralgehalte von Gesteinsproben, die im Labor separiert werden, oft sehr stark. Es war das Ziel unserer Untersuchung, ein Flotationsverfahren für Apatit und Zirkon möglichst gut an die Erfordernisse der Laborpraxis anzupassen.

Zeta-Potentiale von Apatit und Zirkon

Die in der Flotation eingesetzten Sammlerreagentien sind meistens schwache Säuren oder Basen oder deren Salze. Nach der Ladung der hydrophobierenden Ionen unterscheidet man anion- und kationaktive Sammler. Oft ist für die Adsorption der Sammlerionen die elektrische Ladung einer Mineraloberfläche ausschlaggebend. Das Zeta-Potential, das für die elektrokinetischen Eigenschaften einer Suspension verantwortlich ist, entspricht jener elektrischen Spannung, die sich an der Phasengrenze zwischen den Mineralteilchen und der umgebenden Flüssigkeit aufbaut. Diese Spannung kann mit dem Zeta-Meter nach RIDDICK (1960) bestimmt werden. Das Zeta-Potential einer Mineralart in wässriger Suspension hängt von der Konzentration der gelösten Ionensorten ab. Eine wichtige Einflußgröße ist der pH-Wert. Die Abhängigkeit des Zeta-Potentials von der Konzentration zugesetzter Säuren oder Basen kann als pH-ZP-Kurve dargestellt werden. Derartige Kurven für über 80 Mineralarten können dem Handbuch von NEY (1973) entnommen werden.

Zirkon hat in einem weiten pH-Bereich ein positives Zeta-Potential und sollte daher mit anionaktiven Sammlern flotierbar sein. Unterhalb von pH 3 zeigen auch alle Apatite ein positives Zeta-Potential. Bei mittleren pH-Werten (zwischen 3 und 9)

liegen die Zeta-Potentiale der Apatite in der Nähe des Nullpunkts (-10 bis + 10 mV). Die geringfügigen Unterschiede der Kurvenverläufe sind wahrscheinlich auf Abweichungen im Chemismus der Apatite zurückzuführen.

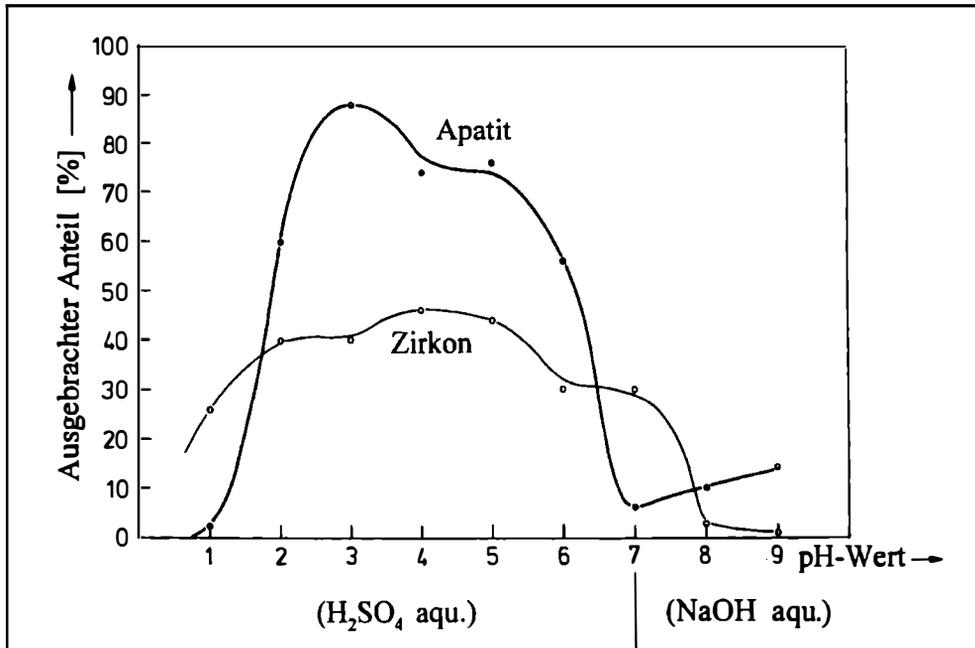


Abb. 1: Ausbringen von Apatit und Zirkon mit dem Sammler[®] HOE F 2874 in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Flotationsversuche

Schüttelversuche mit Feinsandfraktionen von Apatit und Zirkon zeigten, daß der anionaktive Sammler[®] HOE F 2874 (Natriumsalz einer Sulfonatgruppen enthaltenden Karbonsäure) eine gute Hydrophobierung bewirkt. Flotanol D14 fördert die Schaumbildung.

Mit jeweils 5 g Apatit bzw. Zirkon (100 - 200 µm) wurden quantitative Flotationsversuche bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt (Abb. 1). Der pH-Wert wurde immer vor der Zugabe des Mineralsandes und des Sammlers[®] HOE F 2874 eingestellt. Bei pH 3 bis 5 können ungefähr 80 % des Apatits und über 40 % des Zirkons ausgebracht werden. Flotationsversuche mit Gemengen von Apatit und

Quarz sowie mit Siebfractionen von Weinsberger Granit zeigten, daß Quarz und Feldspat nahezu vollständig in der Trübe bleiben. Das Aufschwimmen von Biotit kann durch die Zugabe von Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatrium-salz-Monohydrat; Summenformel = $C_6H_4Na_2O_8S_2 \cdot H_2O$) verhindert werden.

Empfohlene praktische Vorgangsweise

Die Flotationszelle unserer Laborflotmaschine hat 2 Liter Inhalt. Bei Flotationszellen mit abweichendem Volumen müssen die unten angeführten Mengenangaben entsprechend korrigiert werden. Wir empfehlen folgenden Arbeitsgang:

1. Brechen und Sieben der Probe im trockenen Zustand. Jeder Kontakt des Probengutes mit Leitungswasser ist zu vermeiden, um die chemischen Eigenschaften der frischen Mineraloberflächen nicht zu verändern.
2. Für die weitere Bearbeitung empfiehlt sich eine Korngrößenfraktion zwischen 63 und 250 μm . Sie wird mehrmals mit aqua dest. ausgewaschen und dekantiert, um Staubanteile zu entfernen. Wegen seiner geringen natürlichen Hydrophobie sammelt sich Apatit oft gemeinsam mit feinem Gesteinsstaub (häufig Glimmer) an der Wasseroberfläche und könnte beim Abgießen verloren gehen. Daher sollte die Suspension der Feinstanteile durch ein Sieb (63 μm) gegossen werden. Der ausgewaschene Rückstand auf dem Sieb kommt wieder zurück zur geschlammten Probe.
3. Einen großen Meßbecher füllt man mit 2 Liter aqua dest. und gibt mit einer Pipette 5 ml einer 10-prozentigen H_2SO_4 -Lösung dazu. Der pH-Wert sollte dann mit einem Indikatorstreifen überprüft werden und bei ca. 4 liegen.
4. Nun gibt man ungefähr 100 bis 200 g des gewaschenen Probengutes in die Flotationszelle und füllt diese bis 5 mm unter den Überlauf mit der schwach sauren H_2SO_4 -Lösung auf. Wenn Biotit oder andere Minerale mit zweiwertigem Eisen vorhanden sind, wird noch 1 ml einer wässrigen Tironlösung (1%) dazugegeben.
5. Bei eingeschaltetem Rührwerk wird die Suspension 7 Minuten lang konditioniert.
6. Mit einer Pipette werden dann 2 ml einer wässrigen Lösung (1 %) des Sammlers[®] HOE F 2874 zugegeben. Das Rührwerk bleibt weitere 5 Minuten eingeschaltet.
7. Zur Förderung der Schaumbildung gibt man nach Ablauf der 5 Minuten einen kleinen Tropfen[®] Flotanol D 14 in die Suspension und belüftet sofort. Sobald starke Schaumbildung einsetzt, was nach ungefähr einer Minute der Fall sein sollte, beginnt man mit dem Abstreifen des Schaumes. Dieser wird dabei vorsichtig mit einem Plastikspatel über den Überlauf geführt und in

einer Schüssel gesammelt. Wenn die Schaumbildung nachläßt oder zuviel Begleitminerale aufschwimmen, wird der Flotationsvorgang beendet - im allgemeinen nach 3 bis 5 Minuten.

8. Der Schaum wird in einen großen Filter gespült und das gewonnene Mineralkonzentrat gut ausgewaschen. Es wird anschließend getrocknet.
9. Reinigen der Flotationszelle und des Rührers mit viel Wasser. Zuletzt sollte beides mit aqua dest. ausgespült werden.
10. Falls es nötig sein sollte, kann das nunmehr sehr kleine Mineralkonzentrat mit dem Magnetscheider oder mit kleinen Mengen von Schwerflüssigkeiten nachsepariert werden.

Die Grundlagen der Flotation und allgemeine Arbeitsregeln im Labor vermittelt das Lehrbuch von NEY (1986).

Literatur

- NEY, P. (1973): Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen. - Applied Mineralogy **6**, 214 S., 82 Abb., Wien-New York (Springer).
- NEY, P. (1986): Gesteinsaufbereitung im Labor. 157 S., 7 Abb., 9 Tab., Stuttgart (Ferdinand Enke).
- PLEWINSKY, B., KAMPS, R. (1984): Sodium metatungstate, a new medium for binary and ternary density gradient centrifugation. - Makromol. Chem., **185**, 1429 - 1439.
- RIDDICK, Th.M. (1960): Electrophoresis cell. - U.S. Patent 3 454 487 (Cl. 204-299; B 01 Kd). - 12 pp. Appl. 01 Dec. 1960.

© Registriertes Warenzeichen der Fa. Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main.