



Bergvesenet

Postboks 3021, N-7441 Trondheim

Rapportarkivet

Bergvesenet rapport nr 5669	Intern Journal nr	Internt arkiv nr	Rapport lokalisering	Gradering
Kommer fra ..arkiv Elkem AS	Ekstern rapport nr BVLI tekn rapp 47/2	Oversendt fra Elkem AS	Fortrolig pga	Fortrolig fra dato:

Tittel
Rensing av gruvevann ved hjelp av oppredningsavgang Delrapport II Absorpsjon av Cu - og Zn - joner på svovelkis og magnetkis

Forfatter Peder Ljokell	Dato År mai 1980	Bedrift (oppdragsgiver og/eller oppdragstaker) Bergforskningen
----------------------------	------------------------	---

Kommune	Fylke	Bergdistrikt	1: 50 000 kartblad	1: 250 000 kartblad

Fagområde Oppredning	Dokument type	Forekomster (forekomst, gruvefelt, undersøkelsesfelt)
Råstoffgruppe Vann/ grunnvann	Råstofftype	

Sammendrag, innholdsfortegnelse eller innholdsbeskrivelse

I følge analyseoppgaver er det Fe, Zn og Cu som utgjør mengdene av tungmetalljoner i våre gruvevann. Denne rapporten omhandler undersøkelser av absorpsjon av Cu-joner på svovelkis og magnetkis. Absorpsjon av Fe- og Pb-joner blir omtalt. Sammen med TR 47/1 skulle denne rapporten kunne gi grunnlag for praktiske forsøk på å rense gruvevann med oppredningsavgang.

BERGVERKENES LANDSSAMMENSLUTNINGS INDUSTRIGRUPPE

BERGFORSKNINGEN

TEKNISK RAPPORT NR. 47/2

**PROSJEKT "RENSING AV GRUVEVANN
VED HJELP AV OPPREDNINGSAVGANG"**

DELRAPPORT II

**"ADSORBSJON AV CU- OG ZN-JONER
PÅ SVOVELKIS OG MAGNETKIS"**

AV

PEDER LJØKELL

TRONDHEIM MAI 1980

BERGVERKENES LANDSSAMMENSLUTNINGS INDUSTRIGRUPPE

BERGFORSKNINGEN

T E K N I S K R A P P O R T NR. 47/2

PROSJEKT "RENSING AV GRUVEVANN VED HJELP AV OPPREDNINGSAVGANG"

DELRAPPORT II

"ADSORBSJON AV CU OG ZN-JONER PÅ SVOVELKIS OG MAGNETKIS"

AV

PEDER LJØKJELL

TRONDHEIM MAI 1980

INNHALDSFORTEGNELSE

	SIDE
FORORD	I
SAMMENDRAG	1
1. INNLEDNING	3
2. GENERELT OM ADSORBSJON PÅ SULFIDER	3
3. EKSPERIMENTELT	5
3.1. Prøvematerialet og preparering	5
3.2. Adsorbsjonsundersøkelser	10
3.3. Undersøkelser av mineraloverflater	11
4. ADSORBSJON PÅ SVOVELKIS	12
4.1. Renseeffekt av svovelkis overfor Cu-joner	12
4.2. Renseeffekt av svovelkis overfor Zn-joner	23
4.3. Overflatestudier av svovelkis etter adsorbsjon	25
5. ADSORBSJON PÅ MAGNETKIS	36
5.1. Renseeffekt av magnetkis overfor Cu-joner	36
5.2. Renseeffekt av magnetkis overfor Zn-joner	40
6. VURDERING AV ADSORBSJON PÅ SVOVELKIS OG MAGNETKIS	44
7. VURDERING AV RENSING AV GRUVEVANN	48
8. KONKLUSJON	49
LITTERATUR	51

F O R O R D

Prosjektet kom igang våren 1977 med dr. ing. Peder Ljøkjell som utførende og ansvarshavende. I 1978 ble arbeidsutvalget utvidet med:

Cand. real. Rolf Tore Arnesen	- NIVA
Overing. Harald Ese	- Orkla
Overing. Bård Grønli	- Folldal

Den første delrapporten - TR-47/1 - ga en oversikt over kvaliteter og kvantiteter av gruvevann og avganger ved våre kisgruver. Den omhandlet videre fysikalske og kjemiske forhold ved adsorbsjon og redegjorde for de opplysninger som finnes i litteraturen om renseeffekt av mineraler overfor tungmetalljoner. Det fremgikk at adsorbsjon av tungmetalljoner på vanlige bergartsmineraler er relativt godt kjent, mens derimot adsorbsjon på svovelkis og magnetkis er lite undersøkt. Disse er vanlige avgangsmineraler ved våre kisgruver.

Ifølge analyseoppgaver er det Fe, Zn og Cu som utgjør mengdene av tungmetalljoner i våre gruvevann.

Denne rapporten omhandler undersøkelser av adsorbsjon av Cu og Zn-joner på svovelkis og magnetkis. Adsorbsjon av Fe-og Pb-joner blir omtalt.

Sammen med TR-47/1 skulle denne rapporten kunne gi grunnlag for praktiske forsøk på å rense gruvevann med oppredningsavgang.

BVLI's faste komité for oppredning

M. Digre

H. J. Hansen

O. Øyasæter

SAMMENDRAG

Gruvevann ved norske sulfidgruver kan inneholde betydelige forurensninger av Fe, Zn og Cu. Mens adsorpsjon av tungmetalljoner på vanlige bergartsmineraler er relativt godt undersøkt med henblikk på rensing av vann, foreligger det sparsomt med opplysninger om adsorpsjon av aktuelle metalljoner på svovelkis og magnetkis. Disse kismineraler er aktuelle i avganger fra norske verk.

Denne rapporten omhandler spesielt undersøkelser av adsorpsjon av Cu og Zn-joner på svovelkis og magnetkis ved kondisjonering av nedmalte prøver tilsatt vann med metallopløsninger. Adsorpsjon av Fe og Pb-joner blir vurdert.

Nedmalt svovelkis kan adsorbere betydelige mengder tungmetalljoner. I enda større grad kan tungmetalljoner adsorberes på magnetkis. Adsorpsjon av Cu og Zn-joner antas å skje, iallfall i stor utstrekning, ved utbyttingsreaksjoner. Fe i FeS antas erstattet av joner som bundet til svovel, gir lavere løselighetsprodukt enn FeS, og desto sterkere adsorpsjon jo lavere løselighetsprodukt. At f.eks. Cu bindes til sulfid ved adsorpsjon på svovelkis synes bekreftet ved undersøkelser av kisooverflater med Auger-Microprobe.

Cu-joner adsorberes vesentlig sterkere på kisooverflaten enn Zn-joner. Man har påvist adsorpsjon av Cu helt nede ved pH ca. 3,0, mens en for Zn må over pH 5,0 for å kunne påvise adsorpsjon. Adsorpsjonshastigheten øker med økende pH, sannsynligvis i allfall til en kommer opp i pH 7-8 der en har fellingsområder for hydroksyder av vedkommende elementer.

Ved kondisjonering skjer adsorpsjon på svovelkis og magnetkis raskt den første timen for så gradvis å avta. Man har ikke kunnet påvise noen optimalverdi for adsorpsjon. Man antar ut ifra de adsorberte mengder at utbyttingsreaksjonene trenger innover i kiskornene. For magnetkis har man etter 24 timer kondisjonering med CuSO_4 ved pH 7,2 bestemt mengde adsorbent til minst $2,29 \cdot 10^{-3}$ mg Cu/cm². Det er ca. 2,7 ganger mer enn det man har

beregnet av adsorbert Zn fra tilsatt ZnSO_4 ved samme betingelser og ca. 3,2 ganger den antatt adsorberte mengde av Cu på svovelkis.

Når det gjelder Cu-joner, kan innhold i løsning reduseres til meget lave konsentrasjoner (under ca. 0,1 mg/liter) ved kondisjonering med svovelkis eller magnetkis. Dette skal en kunne oppnå ved pH så langt nede som ved ca. 5,0, forutsatt tilstrekkelig kondisjoneringstid og stor nok kisooverflate. For Zn-joner derimot må man opp til nærmere pH ca. 8,0 for å kunne komme under ca. 0,4 mg Zn/liter.

Sammenlignet med adsorbsjon på friskmalte bergartsmineraler, der det foreligger en del grove anslag for maksimal adsorbsjon, viser f.eks. svovelkis langt sterkere adsorbsjonskapasitet.

1. INNLEDNING

I BVLI - Teknisk rapport nr. 47/1 (1), ble det gitt en oversikt over kvantiteter og kvaliteter av gruvevann og oppredningsavganger fra norske kisgruver. Det fremgår at vannet fra flere gruver har en pH under ca. 3,5, og inneholder betydelige mengder jern, sink og kopper som de dominerende forurensende elementer. Det vil også kunne foreligge relativt høyt metallinnhold selv ved nøytral pH. Ved siden av bergartsmineralene kvarts, feltspatt, kloritt, hornblende og glimmer, inneholder noen avganger kalkspatt. Dessuten er idag svovelkis og ved noen verk magnetkis dominerende avgangsmineraler.

Det fremgår videre av T.R. nr. 47/1 at adsorpsjon av metalljoner på typiske bergartsmineraler som en finner i oppredningsavganger er relativt bra undersøkt i diverse sammenhenger. Spesielt er renseeffekt av forskjellige friskmalte bergartsmineraler på metalljoner i vann undersøkt ved KTH i Stockholm.

Imidlertid er det heller sparsomt med opplysninger når det gjelder adsorpsjon av metalljoner på svovelkis og magnetkis. En har derfor ved Oppredningslaboratoriet spesielt foretatt undersøkelser av adsorpsjon av metalljoner (Cu-og Zn-joner) på svovelkis og magnetkis. Det er disse undersøkelsene som omhandles i denne rapporten.

For å klarlegge visse forhold ved adsorpsjon er det foretatt studier av mineraloverflatene etter adsorpsjon ved hjelp av elektronmikroskop og Auger-Microprobe.

2. GENERELT OM ADSORPSJON PÅ SULFIDER

Det er gjort en del betraktninger over adsorpsjon av metalljoner på kismineraler i T.R. nr. 47/1 (1). En refererer der til undersøkelser i Sverige av rensing av kvikksølvholdig vann, der nedmalt magnetkis har vist seg meget effektiv for å binde kvikksølv (2). Man har kunnet binde opptil 350 gram Hg pr kg kis. Røntgenundersøkelser har vist dannelse av kubisk HgS. Med de store mengder adsorbent, må nødvendigvis reaksjonen antas å gå dypt inn i mineralkornene.

Kjent er også adsorpsjon av Cu-joner på sinkblende, der jonene kan adsorberes i et meget tykt sjikt. Av mer direkte interesse er adsorpsjon av kopper på Fe-sulfider. Man vet at Cu-joner aktiverer magnetkis ved xantatflotasjon. Ved adsorpsjon av metalljoner (Me^{++}) på FeS antar man å ha en utbyttingsreaksjon etter følgende skjema:



Hvis en som metalljon har Cu^{++} i løsning, får en på samme måte reaksjonen:



Likevektskonstanten for denne reaksjonen kan en finne ved hjelp av løselighetsprodukter for FeS og CuS fra tabell 7, T.R. nr. 47/1:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]} = \frac{[\text{Fe}^{++}][\text{S}^{--}]}{[\text{Cu}^{++}][\text{S}^{--}]} = \frac{10^{-19}}{10^{-36}} = 10^{17} \quad (3)$$

Denne ligningen tilsier at en ved reaksjon får bundet kopper til svovel og at jern går i løsning. En skulle kunne komme ned i meget lav restløselighet av kopper.

For Zn^{++} -joner får en:



Likevektskonstanten blir her:

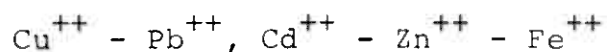
$$K = \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Zn}^{++}]} = \frac{10^{-19}}{10^{-24}} = 10^5 \quad (5)$$

Likevekten tilsier langt mindre Zn^{++} enn Fe^{++} i løsning.

Det har vist seg ved undersøkelser av aktivering av magnetkis med Cu-joner ved pH ca. 10 at Cu-joner ble adsorbert på kisen i oksygenfritt miljø, mens derimot adsorbert kopper knapt kunne påvises i oksygenmettet løsning (3). At oksydasjon med

dannelse av tungtløselig $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kan virke hindrende på adsorpsjon i basisk miljø er nærmere omtalt i T.R. nr. 47/1.

På grunnlag av løselighetsprodukter i tabell 7, T.R. nr. 47/1, kan en sette opp følgende rekkefølge av joner der de førstnevnte jonene skulle kunne bytte ut de påfølgende i metallsulfider:



Det mest tungtløselige sulfid av disse metalljoner gir altså CuS med løselighetsprodukt 10^{-36} , og det mest lettløselige er FeS med løselighetsprodukt 10^{-19} . Sulfider av Pb^{++} og Cd^{++} har omtrent samme løselighetsprodukt, ca. 10^{-28} . Da våre malmer inneholder små mengder kvikksølv, kan en nevne at løselighetsproduktet for HgS er bare ca. 10^{-53} . Hg^{++} skulle således ha langt sterkere affinitet til svovel enn de andre nevnte joner.

Det er vanlig akseptert at en reaksjon mellom partikler av f.eks. ZnS og Cu^{++} -joner, iallfall i første fase der reaksjonen er relativt rask, er en første ordens reaksjon som kan skrives som:

$$\frac{dg}{dt} = K \cdot A \cdot [\text{Cu}^{++}] \quad (6)$$

Mengde adsorbert pr. tidsenhet er altså proporsjonal med overflate (A) og konsentrasjon av Cu^{++} -joner. K er en konstant.

3. EKSPERIMENTELT

3.1. Prøvematerialet og preparering

Til formålet var det ønskelig å skaffe til veie mest mulig grovkrystallinske prøver av svovelkis og magnetkis og at prøvene lot seg best mulig rense for fremmedmineraler.

Svovelkisen som ble anvendt stammet fra grovkornig kis fra tyngdekraftoppredning ved Bjørkåsen. Svovelkisen ble siktet og vasket på nytt på vaskebord, tørket og rensset ved sterkfelt magnetseparasjon. Siktefraksjon 2,36/0,42 mm ble anvendt.

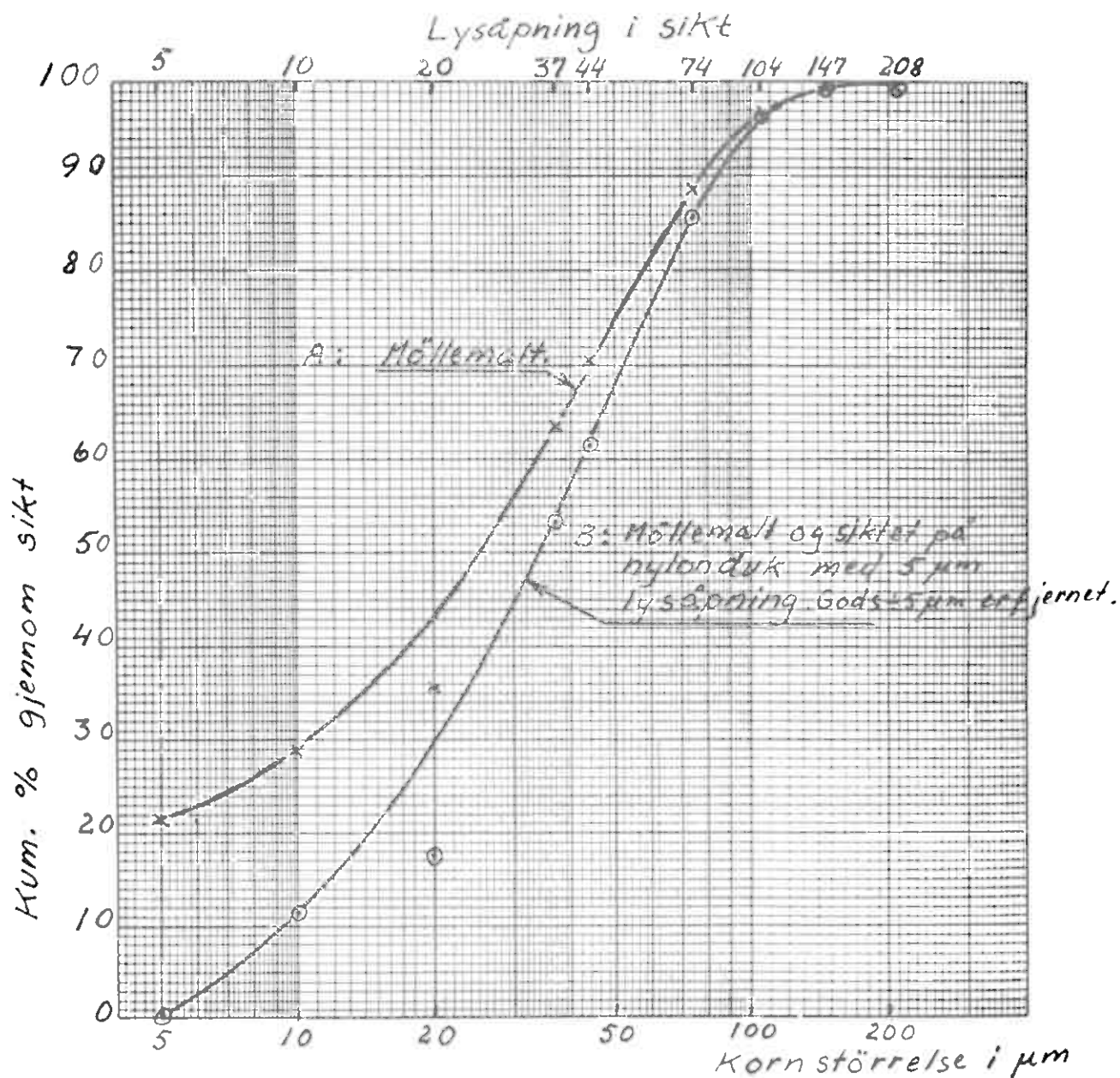
Magnetkis fikk en fra utskaidet prøve fra et magnetkisrikt parti ved Joma. Prøven ble renset ved separasjon av siktefraksjoner på sterkfelt magnetseparator. For å fjerne spor av kalkspat ble det foretatt behandling med $n/10$ HCl, og derpå omhyggelig vasking med destillert vann. Siktefraksjon 2,36/0,59 mm ble tørket i vakuum og oppbevart i vakuumsikikator.

For adsorbsjonsundersøkelser ble det malt satsvis prøver av svovelkis og magnetkis, 61 grams prøver av svovelkis og 60 grams prøver av magnetkis. Hver prøve ble tilsatt 60 ml jonevekslet og destillert vann og malt i Fritsch planetmølle, i agatbeger med agatkuler.

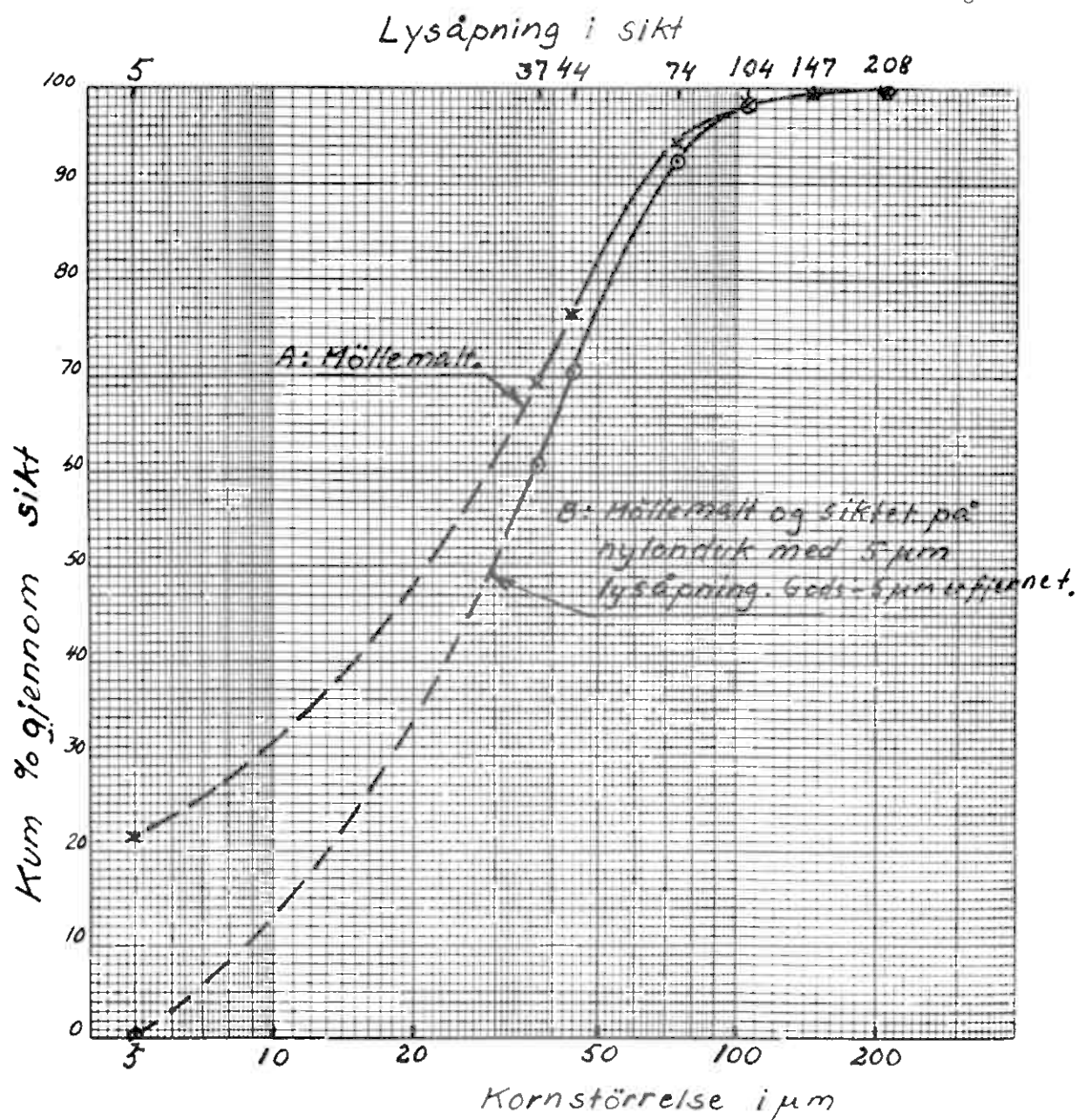
Ved de første adsorbsjonsundersøkelsene med svovelkis forsøkte en å fjerne det fineste slammet i de nedmalte prøvene ved settling av det groveste godset og avsugning av slampartikler finere enn ca. 5 μ m. Hovedårsaken til at en ønsket å fjerne det fine slammet var at det skapte problemer med pH-kontroll p.g.a. relativt stor løselighet. Dessuten var det en kilde til en noe sterk forurensning bl.a. med sitt innhold av slitegods. Da slammet var vanskelig å dispergere og en dessuten fikk diverse andre vanskeligheter, ble denne metoden forlatt.

Det ble så utviklet en metode der slammet ble fjernet ved våtsikting på sikt med nylonduk med 5 μ m nominell lysåpning. Nylonduken var spent fast på ramme av plexiglass. Det ble brukt destillert vann ved siktingen. Siktingen ble utført i et ultralydbad. Denne siktemetoden ga praktisk talt rensikting av godset.

Figurene 1 og 2 viser sikteanalyser av møllemalt gods og gods frasiktet -5 μ m korn for henholdsvis svovelkis og magnetkis. Siktene med 5,10 og 20 μ m lysåpning har nylonduk og de øvrige er vanlige Tylersikt.



Figur 1: Sikteanalyser av svovelkis fra Bjørkåsen malt i agatmølle (A), og gods der partikler under 5 μm er frasiktet (B).



Figur 2: Sikteanalyser av magnetkis fra Joma malt i agatmølle (A), og gods der partikler under 5 μm er frasiktet (B)

Det fremgår av siktekurvene at magnetkisen er litt finere nedmalt enn svovelkis, men frasiktet mengde fingods under 5 μm er praktisk talt likt for svovelkis og magnetkis, nemlig ca. 21%. Når det gjelder reelle korn grenser for sikting på nylonduk sammenlignet med sikting på Tylersikt, er ikke dette undersøkt. Imidlertid synes variasjoner i maskestørrelse innenfor enkelt-sikt av nylonduk å være meget små. Reproduserbarheten for mengde frasiktet gods $-5 \mu\text{m}$ var meget god. Diverse data for prøver til adsorbsjonsforsøk er vist i tabell 1.

Tabell 1

Produktdata for møllemalte prøvecharger
til adsorbsjonsforsøk.

	Svovelkis (Bjørkåsen) avslammet	Svovelkis (Bjørkåsen) frasiktet $-5 \mu\text{m}$	Magnetkis (Joma) frasiktet $-5 \mu\text{m}$
Prøvevekt, gram	60	48	47
Sp.vekt, gram/cm^3	-	4,992	4,48
Sp.overflate, cm^2/gram	4100	440	790
- " - , cm^2/cm^3	20470	2190	3550
Fe, %	45,54	45,89	56,30
S, "	52,17	51,66	37,10
Cu, "	0,07	0,038	0,77
Zn, "	0,14	0,107	0,48
Pb, "	0,10	0,05	0,02
SiO_2 , %	0,68	0,40	1,96
Uløst HCl , %	-	-	3,16

Prøvevektene viser i henhold til det som er tidligere nevnt, at avslamming ved avsugning av slam var lite effektivt. Av 61 gram malt svovelkis er det fjernet bare 0,5-1 gram slam. Videre fremgår av tabellen at ved frasikting av fraksjon $-5 \mu\text{m}$ svovelkis på nylonduk har en fått redusert innholdet av uønskede mineraler. Svovelkisprøvene inneholder ca. 98% ren svovelkis.

Magnetkisprøvene var vesentlig urenere med et innhold av ca. 93% magnetkis og bare spor av svovelkis. En finner videre at prøvene inneholder ca. 2,2% kopperkis, ca. 0,8% sinkblende, ca. 0,02% blyglans og 4-5% bergartsmineraler.

Den noe lengere nedmaling for magnetkis enn svovelkis kan forklare litt av forskjellen i spesifikk overflate for prøver med frasiktet fingods. Spesifikk overflate er målt ved adsorbsjon av nitrogen i et apparat konstruert etter Haul og Dümbgens prinsipp, basert på BET-metoden. Spesifikk vekt er målt i Beckmans luftpychnometer.

Målinger av spesifikke overflater ga ingen påvisbare forskjeller før og etter 24 timer kondisjonering.

3.2. Adsorbsjonsundersøkelser

Ved adsorbsjonsundersøkelsene ble nedmalte prøver, etter fjerning av slam, overført til målesylinder og tilsatt jonevekslet, destillert vann i mengde slik at en sammen med senere kjemikalietilsats fikk 250 ml væske (ca. 260 ml pulp). Ved en del av forsøkene ble det destillerte vannet gjennomboblet med N_2 -gass for å minske oksygeninnholdet. Utmålt pulpmengde ble overført til 250 ml pyrexflaske. Her ble tilsatt oppløsning av metalljoner og eventuelt syre eller base. Glasspropp ble satt i og festet med tape. Kondisjoneringen ble utført ved at flasken ble lagt på ruller og satt i rotasjon med 70 omdreininger pr. minutt. Etter ønsket kondisjoneringstid ble væsken dekantert og sentrifugert. pH ble målt med et Radiometer pH-meter, PHM 64, der tre desimaler kan avleses digitalt. Væskeprøver ble tatt ut for analyse ved atomabsorbsjon. Disse prøver ble tilsatt noen dråper HCl for å unngå utfelling av f.eks. $Fe(OH)_3$. Ved noen forsøk ble godset tørket og veid for kontroll av mengde fjernet fingods og for kontrollmåling av spesifikk overflate.

For tilsats av metalljoner ble det for det meste laget fortynnninger av $CuSO_4$ og $ZnSO_4$ ut ifra standard-oppløsninger fra Merck. For en del forsøk er Cu-oppløsninger laget av p.a.-salt der vannet ble drevet ut ved oppvarming til $250^{\circ}C$ og saltet avkjølt under vakuum før veiling.

For pH-regulering ble anvendt NaOH og H_2SO_4 .

Man anvendte en temperatur på ca. $22^{\circ}C$ ved forsøkene og avvikene var relativt små.

3.3. Undersøkelser av mineraloverflater

Prøver der en skulle undersøke overflaten, ble oppbevart i vakuumsiktor for mest mulig å unngå oksydasjon.

For å undersøke eventuelle utfellinger av metallforbindelser samtidig med adsorpsjon, ble det utført en del undersøkelser under elektronmikroskop. Man anvendte tørkede godspartikler festet på tape som hadde tosidig lim. Prøvene ble pådampt et tynt karbonsjikt, ca. 200 Å. Elektronmikroskopet er et Jeol sveipe-elektronmikroskop med et energidispersivt røntgenmikroanalyse-system. Utstyret er plassert ved Metallurgisk Institutt, NTH.

Et nylig anskaffet Auger-spektrometer (Auger-Microprobe) ved Elektronikklaboratoriet-NTH gjorde det mulig å foreta et ganske inngående studium av overflatesjiktet på mineralpartiklene. Instrumentet er utviklet i den senere tid, og var iallfall i 1979 det eneste i sitt slag i Skandinavia av de mer avanserte Auger-spektrometere (4,5). Prinsippet er kort fortalt at prøven, her mineralkornene, blir bombardert med elektroner fra en finfokusert elektronstråle. Punktet som bestråles har en diameter på 0,5 - 1 μm . Bestrålingen fører til vakanser i de indre atomskallene, noe som bl.a. gir emittering av Auger-elektroner fra prøven. Disse elektronene er karakteristiske for elementene og analyseres i spektrometer. Spesielt for Auger-elektronene er at de kommer fra prøveoverflaten og like under, maksimum fra 5 til 25 Å under overflaten. Når en så vet at f.eks. et kopperjon, Cu^{++} , har en radius av 0,72 Å, skjønner en at selv adsorpsjon av små mengder metalljoner vil kunne detekteres.

Instrumentet kan brukes til analyse i punkter med areal ned til ca. 0,5 μm diameter og som nevnt bare 5 - 25 Å dybde. En kan også analysere i punkter langs parallelle linjer, der en velger punkt og linjetetthet over et areal. Det hele er datastyrt og rådataene lagres. Dataene kan bearbeides fra data-

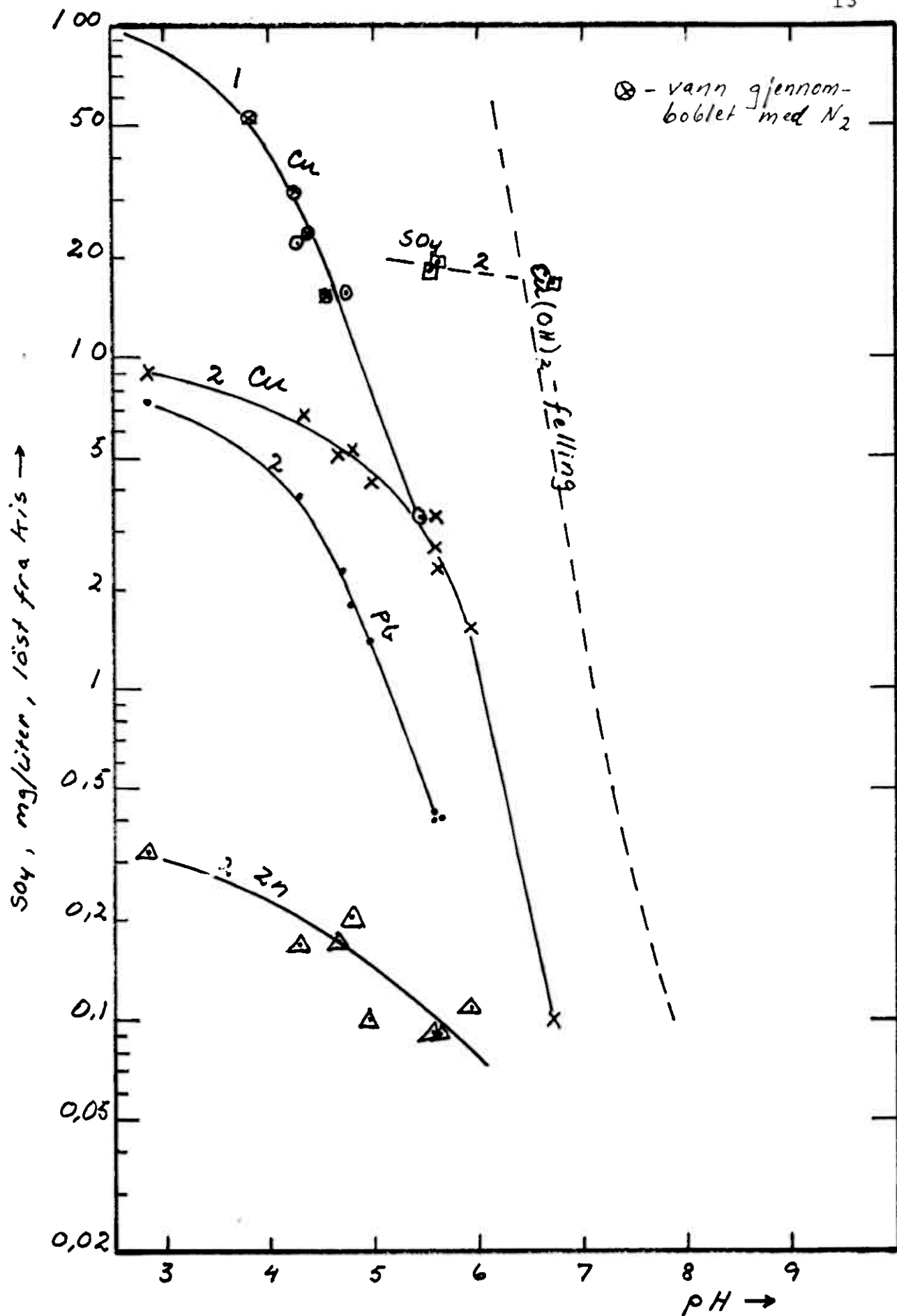
terminalen og presenteres på en dataskjerm og kan kopieres på papir. Man kan få frem ønskede spektra og analyser fra punkter og man kan presentere kjemiske kart over arealer som fremkommer ved de nevnte analyser i punkter langs parallelle linjer. Et sveipe-elektronmikroskop gir et visuelt bilde av prøveoverflaten på en TV-monitor og gir støtte for valg av analysepunkt eller analyseområde. Med hensyn til andre undersøkelsesmuligheter henvises til litteraturen (4,5).

Da undersøkelsene av kornene skjer under høyvakuum og det ikke tåles gasser, var det ikke tilrådelig å feste mineral-kornene til tape. Det lyktes imidlertid å feste kornene til en tynn blyplate.

4. ADSORBSJON PÅ SVOVELKIS

4.1. Renseeffekt av svovelkis overfor Cu-joner

Resultatet av kondisjonering av møllemalt svovelkis avslammet ved avsugning av slam etter settling er vist ved kurve 1 på figur 3. Her er restkonsentrasjon av Cu i løsning vist som funksjon av pH ved kondisjonering i 1 time med tilsats av CuSO_4 , 100 mg Cu^{++} /liter. Kurven ligger i god avstand under den stiplede kurven som viser likevektsskurven for utfelling av $\text{Cu}(\text{OH})_2$ som funksjon av pH ved 25°C . Den teoretiske kurven er hentet fra T.R. nr. 47/1, figur 3. Kurven for hydroksyduutfelling er tatt med fordi en slik utfelling må ansees som mulig alternativ til adsorpsjon. Den betryggende avstanden mellom kurve 1 og utfellingskurven indikerer adsorpsjon, og den er meget sterkt pH-avhengig. Flere av forsøkene her er utført med destillert vann gjennomboblet med N_2 -gass for å begrense oksydasjon. Dette har ikke gitt påvisbar endring i resultatene.



Figur 3: Svovelkis kondisjonert med $CuSO_4$ i 1 time.

1. 60 gr. kis, $0,41 \text{ m}^2/\text{gram}$, 250 ml væske, 100 mg/l Cu.

2. 48 gr. kis, $0,044 \text{ m}^2/\text{gram}$, 250 ml væske, 10 mg/l Cu.

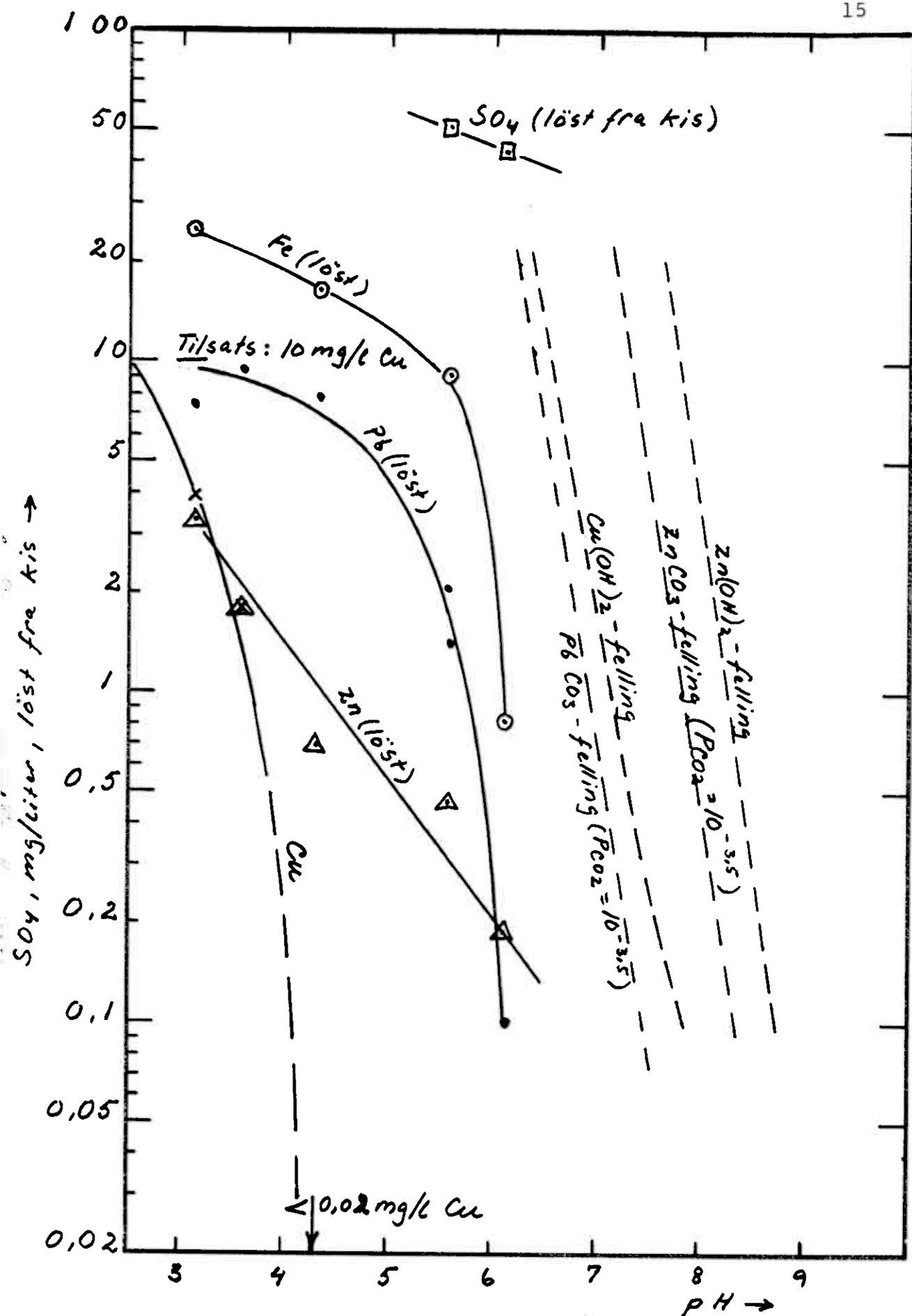
Pb, Zn og SO₄ løst fra kis.

Mens kurve 1 gjelder svovelkis med spesifikk overflate $4100 \text{ cm}^2/\text{gram}$, gjelder kurvene merket 2 gods siktet på $5 \mu\text{m}$ nylonduk og som har spesifikk overflate $440 \text{ cm}^2/\text{gram}$ og er kondisjonert like lang tid (1 time). Tilsats av CuSO_4 tilsvarer her 10 mg Cu^{++} pr liter. Sammenlignet med kurve 1 er forholdene mellom Cu-tilsatser 1:10 og forholdene mellom totale mineral-overflater er 1:11,6. Kurven for Cu-innhold i løsning etter kondisjonering med 10 mg Cu^{++} pr liter faller nokså nær sammen med kurve 1 ved samme restkonsentrasjoner. Det tilsier at en har noenlunde proporsjonalitet mellom adsorbert mengde og overflate, hvilket er i samsvar med det som var forventet ut ifra ligning nr. 6 for adsorbsjon.

De øvrige kurvene merket 2 på figur 3 viser mengder av løst Zn, Pb og SO_4 fra mineralprøven. Ved pH 6,7 var innhold av Pb og Zn $< 0,05 \text{ mg/liter}$.

På figur 4 er vist restkonsentrasjon av Cu som funksjon av pH ved 24 timer kondisjonering med tilsats av CuSO_4 tilsvarende $10 \text{ mg Cu}^{++}/\text{liter}$, altså samme Cu^{++} -tilsats som ved kurve 2 for Cu på figur 3. Kurven har relativt få punkter. Den faller raskt ved stigende pH så langt nede som ved pH ca. 3. Over pH 4,3 kunne en ikke påvise Cu i løsning ved den vanlige analysemetoden for atomabsorbsjon. Kurven passer relativt bra inn i bildet en har for Cu-innhold i gruvevann, figur 1 i T.R. nr. 47/1.

Når en betrakter kurvene for elementer løst fra godset, finner en spesielt høy konsentrasjon av Pb. I henhold til Pb-analysen i kisprøven, tabell 1 i avsnitt 3.1., inneholder prøven på 48 gram ca. 24 mg Pb. Ved pH ca. 5 er omtrent $1/22$ av blyet løst, og ved pH 3 er ca. $1/10$ av blyet i prøven løst. Det er nærliggende å tro at blyglansen foruten å være relativt finkrystallinsk, også har vært en del oksydert allerede i rågodset. En vet forøvrig at blyglans oksyderer lett. Sinkforurensningen i kisen er over dobbelt så høy som blyforurensningen, men en finner mindre sink i løsning. Fra 1 til 24 timer kondisjonering har mengde løst Pb øket lite i forhold til øket mengde løst sink i samme tidsrom.



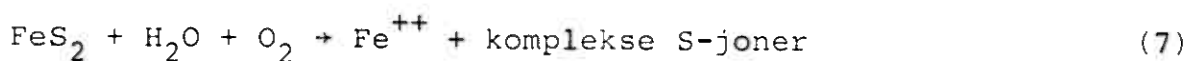
Figur 4: 48 gram svovelkis + 5 μm (440 cm^2/gram) og 250 ml væske. Kondisjonering 24 timer med 10 mg/liter Cu. Cu i løsning - Pb, Zn, Fe og SO₄ løst fra kis.

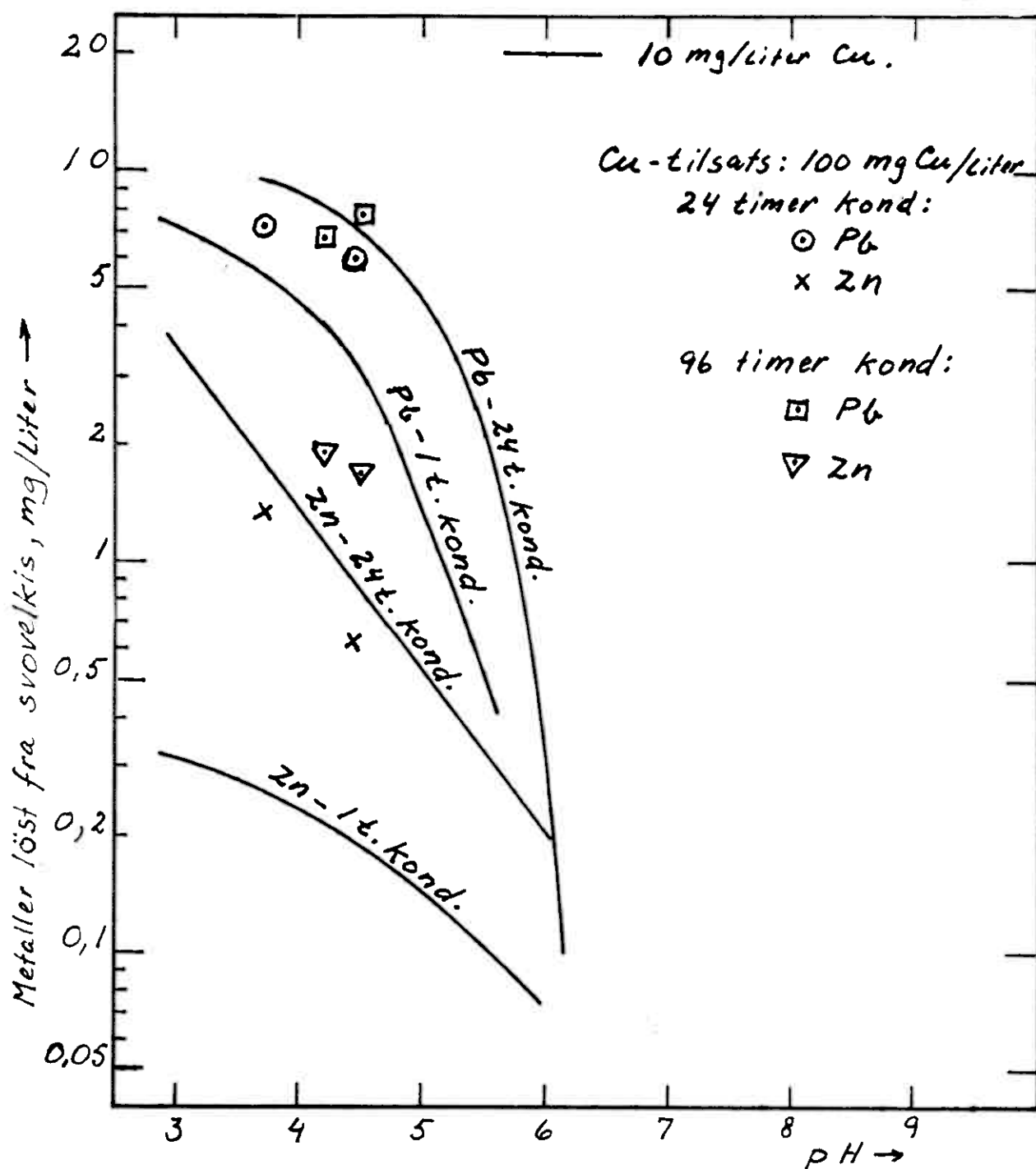
Fra undersøkelser av adsorbsjon av Cu-joner på sinkblende (6), er det kjent at under inerte forhold med uoksydert sinkblende løses en molmengde Zn som omtrent tilsvarende mengde adsorbert Cu. Når sinkblendene er oksydert, går mye mer sink i løsning. Det er rimelig at med de relativt små mengder sinkblende og blyglans som en har her, adsorberes svært lite koppperjoner på disse mineralene. Dessuten tilsier termodynamiske forhold, iflg. kapittel 2, at adsorbsjon på jernsulfid prioriteres.

Et annet holdepunkt for at Cu ikke er adsorbert i nevneverdig grad på f.eks. sinkblende og forøvrig også blyglans, fremgår av figur 5. Her er kurvene for mengde løst Pb og Zn fra figurene 3 og 4 samlet. I tillegg har en tatt med mengde løst Pb og Zn ved kondisjonering med 100 mg Cu/liter. Det fremgår av figuren at 24 timer kondisjonering med 100 mg Cu/liter ikke har gitt større men heller mindre mengde løst Zn og Pb enn 24 timer kondisjonering med 10 mg Cu/liter. Forskjellen er imidlertid for liten til å tillegge den noen vekt. Ved utbyttingsreaksjoner får en, som tidligere omhandlet, løst en molmengde tilsvarende mengde adsorbert (cfr ligningene 1, 2 og 4), foruten ekstra tilskudd av løst metall p.g.a. for eksempel oksydasjon. En har også ifølge ligning 6 at mengde adsorbert pr. tidsenhet er proporsjonal med metalljonekonsentrasjonen, og følgelig mer løst av f.eks. sink ved høyere koppperjonekonsentrasjon i tilfelle adsorbsjon av koppperjoner på sinkblende. Den høyere konsentrasjon av Cu har altså ikke gitt mer Zn i løsning.

Ved 96 timer kondisjonering synes en ikke å ha fått løst mer bly enn ved 24 timer, mens en derimot for sink ikke har nådd maksimum etter 24 timer kondisjonering.

Når det gjelder løst jern, figur 4, kan dette tenkes å skyldes dels oksydasjon av svovelkis og dels utbytting av jern i kis med koppperjoner. Første trinn i en oksydasjonsreaksjon kan en skrive som:





Figur 5: Mengder løst Pb og Zn fra svovelkis ved kondisjonering med 10 mg Cu/liter (heltrukne kurver) og 100 mg Cu/liter (punkter). Forskjellige kondisjoneringstider.

I surt område vil komplekse svoveljoner være hovedsaken SO_4^{--} .

Videre vil en ha oksydasjonen:

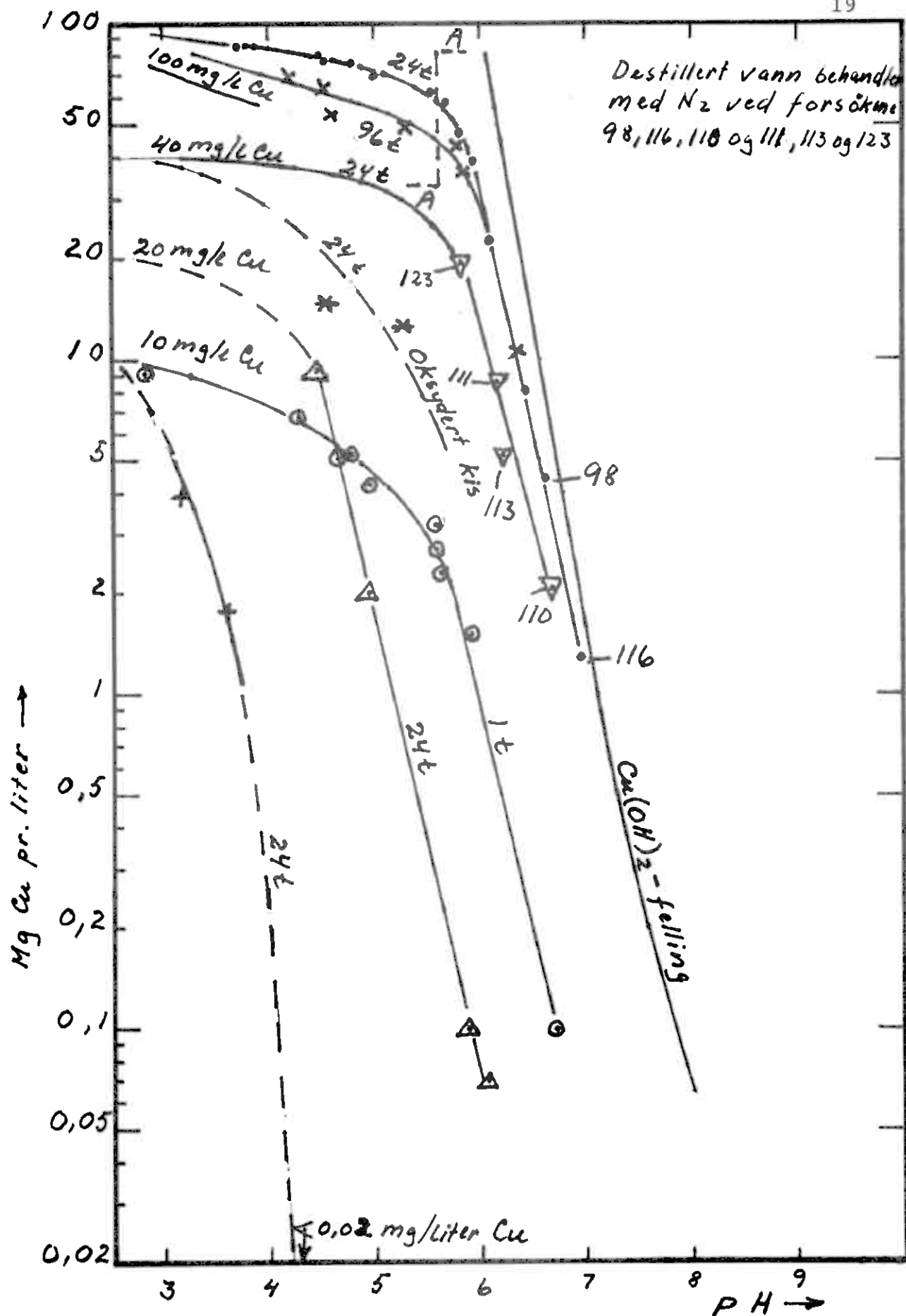


I T.R. nr. 47/1, kapittel 3, er oksydasjon og felling av $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nærmere behandlet. På figur 4 faller kurven for løst Fe meget raskt over pH ca. 6. Fra denne pH og oppover skjer oksydasjon etter ligning (8) meget hurtig. På grunn av den klare væsken en hele tiden har hatt etter settling og sentrifugering av kondisjonerte prøver, også ved senere forsøk ved langt høyere konsentrasjoner, antas at oksydasjonsproduktet $\text{Fe}(\text{OH})_3$ befinner seg på svovelkisoverflatene. Ved henstand av sentrifugert væske kunne en etter noen tid få frem en tydelig rustfarging ved pH omkring 6 eller noe lavere.

På figur 6 er vist kurver for kondisjonering med tilsats av 20,40 og 100 mg Cu/liter i tillegg til kurver for kondisjonering med 10 mg/liter (fra figurene 3 og 4).

Bortsett fra en kurve for en time kondisjonering og en for 96 timer kondisjonering, representerer kurvene 24 timer kondisjonering med CuSO_4 . Det fremgår at etter hvert som en øker tilsatt koppermengde, nærmer en seg utfellingskurven for $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Med tilsats av 40 mg Cu/liter ligger en fremdeles i god avstand fra den "teoretiske" utfellingskurven hentet fra T.R. nr. 47/1. Her er brukt destillert vann gjennomboblet med N_2 -gass. Med vanlig destillert vann ville muligens kurven for tilsats av 40 mg Cu/liter ha ligget litt lavere, men ikke mye (cfr. punkter på kurve 1, fig. 3, der N_2 -behandling av vannet ikke ga utslag).

Ved tilsats av 100 mg Cu/liter og 24 timer kondisjonering, har man tydelig nådd grensen der $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kan felles ut. En ser at kondisjonering i 96 timer med samme tilsats av koppersulfat har gitt en kurve som viser samme mengde Cu i løsning over pH ca. 6,1. Visuelt var det ikke noe som tydet på utfelling av $\text{Cu}(\text{OH})_2$ etter at prøvene var kondisjonert og svovelkisen for det meste var settlet i flasken. Forhold med adsorpsjon og felling er studert direkte på kisooverflatene og en kommer tilbake til dette i et senere avsnitt.



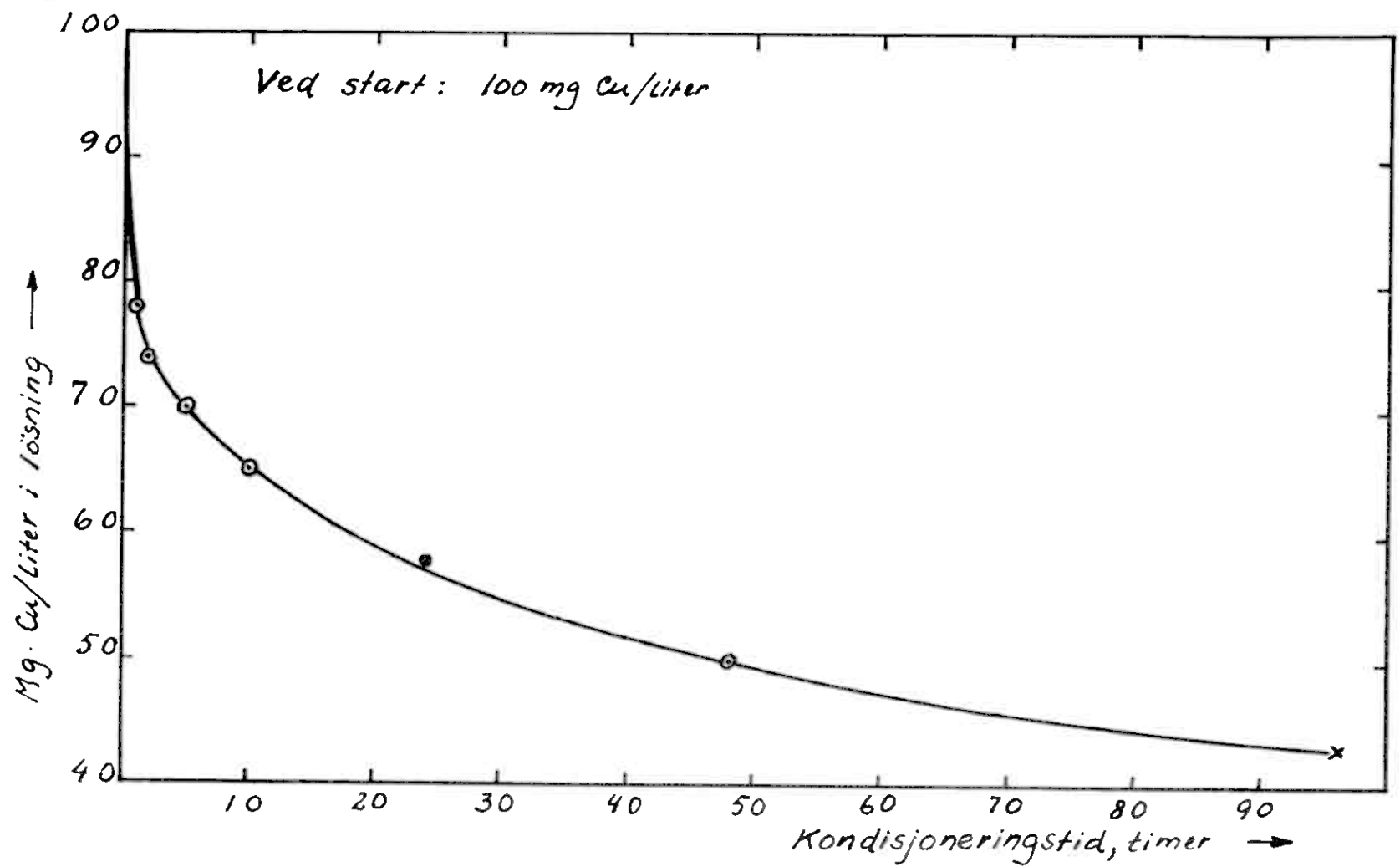
Figur 6: 48 gram svovelkis + 5 μm ($440 \text{ cm}^2/\text{gram}$) og 250 ml væske kondisjonert med $CuSO_4$.

Selv om det ikke fremkom påvisbar forskjell om en brukte N_2 -holdig vann eller ikke (figur 3), har fire døgns henstand av svovelkisprøve i oksygenmettet vann i kontakt med luft og nytt vann før kondisjonering med $CuSO_4$ gitt øket adsorpsjon av Cu. Den stiplede kurven på figur 6, som er merket oksydert kis og representerer 24 timer kondisjonering med 40 mg Cu/liter ligger godt under tilsvarende kurve for kis kondisjonert på vanlig måte. Bare to forsøk ble utført med 4 døgns henstand av prøve før kondisjonering, men det utslag resultatet har vist er entydig nok til å fastslå at oksydasjon av svovelkisen har gitt øket mengde adsorbert kopper. På den annen side er ingen av adsorpsjonsundersøkelsene utført med det en kan kalle uoksydert svovelkis, da noe oksydasjon ikke har vært til å unngå. De resterende oksyderte flater fra det opprinnelige grove godset utgjør nok ikke mye, men en må regne med å ha fått en del oksydasjon under preparering før kondisjonering.

I adsorpsjonsligningen, ligning 6, er ikke pH-avhengigheten tatt med, men en har sett f.eks. på figur 6 for adsorpsjon av Cu at allerede fra forholdsvis lav pH øker adsorpsjonen gradvis ved voksende pH for til slutt å få et forløp som langt på vei faller parallelt med utfellingskurven for hydroksydet.

Hvorledes mengde adsorbert Cu forholder seg til kondisjonerings-tiden fremgår av figur 7. Tilsats av koppersulfat tilsvarende 100 mg Cu/liter og pH er 5,6 (5,55 - 5,65). To av punktene er hentet fra snitt A-A på figur 6. De øvrige punktene stammer fra separate forsøk. En har sterkere adsorpsjon av Cu ved noe høyere pH-verdier, men her ville en ha fått større usikkerhet p.g.a. det bratte kurveforløpet. Det går frem at adsorpsjonen skjer meget raskt i løpet av den første timen. På den tiden er mengde Cu i løsning redusert med 22 mg Cu/liter - fra 100 til 78 mg/liter. For ytterligere like sterk reduksjon, til 56 mg Cu/liter, trengs ialt 25 timer kondisjonering. En har altså en gradvis sterkt avtagende adsorpsjon med tiden, men adsorpsjonen synes stadig å vedvare utover 96 timer kondisjoneringstid.

Når det gjelder adsorbert mengde Cu, har tilsats av 100 mg Cu/liter og kondisjonering i 24 timer iallfall ført til adsorpsjon av en mengde Cu som minst tilsvarende 60 mg Cu/liter. Dette gir følgende



Figur 7: Restkonsentrasjon av Cu i løsning som funksjon av kondisjoneringstid. 48 gram svovelkis +5 μm ($440 \text{ cm}^2/\text{gram}$) og 250 ml væske. pH 5,6 (5,55-5,65). Snitt A-A på figur 6.

verdier for adsorpsjon på svovelkisen:

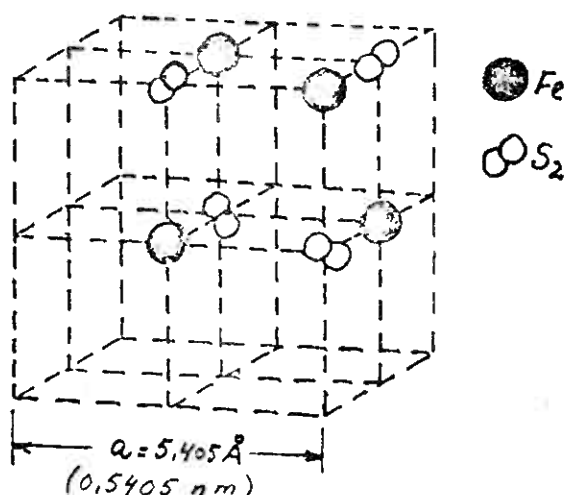
312 mg Cu/kg svovelkis

$7,11 \cdot 10^{-4}$ mg Cu/cm² svovelkis

$1,12 \cdot 10^{-8}$ mol Cu/cm² svovelkis

67 atomer Cu/100 Å² (=1 nm²)

Ved utbyttingsreaksjoner tar Cu⁺⁺-joner jernets plass i gitteret. Av figur 8 ser en at på en flate med areal 29 Å² (0,29 nm²) har man to Fe-atomer. med 60 mg Cu/liter som er adsorbert betyr det at man har 19 atomer Cu/29 Å², eller 9-10 ganger mer enn det er plass til i jernposisjonene på overflaten. Hvis en ved adsorpsjonen har utelukkende utbyttingsreaksjoner, må det bety at utbyttingen skjer innover i mineralet til dypere liggende Fe-posisjoner. Det vil da måtte foregå diffusjon av joner både innover og utover gjennom sjiktene. Dette vil måtte føre til en gradvis avtagende adsorpsjonshastighet i tråd med kurveforløpet på figur 7. Her har man allerede etter 1 time kondisjonering en Cu-adsorpsjon som tilsvarer 7 atomer Cu/29 Å².



Figur 8: Gitterstruktur for svovelkis

2. Renseeffekt av svovelkis overfor Zn-joner

Resultater av kondisjonering av svovelkis med ZnSO_4 er vist på figur 9. Det fremgår at allerede ved tilsats av 40 mg Zn/liter faller kurven for Zn i løsning sammen med fellingsskurven som er tegnet opp for ZnCO_3 ved et partialtrykk av CO_2 som er $10^{-3,5}$ (T.R. nr. 47/1). Dette er et partialtrykk som en finner angitt å være ganske normalt i vanlig luft. Et punkt for tilsats av 100 mg Zn/liter faller også ganske pent inn på de nevnte kurvene.

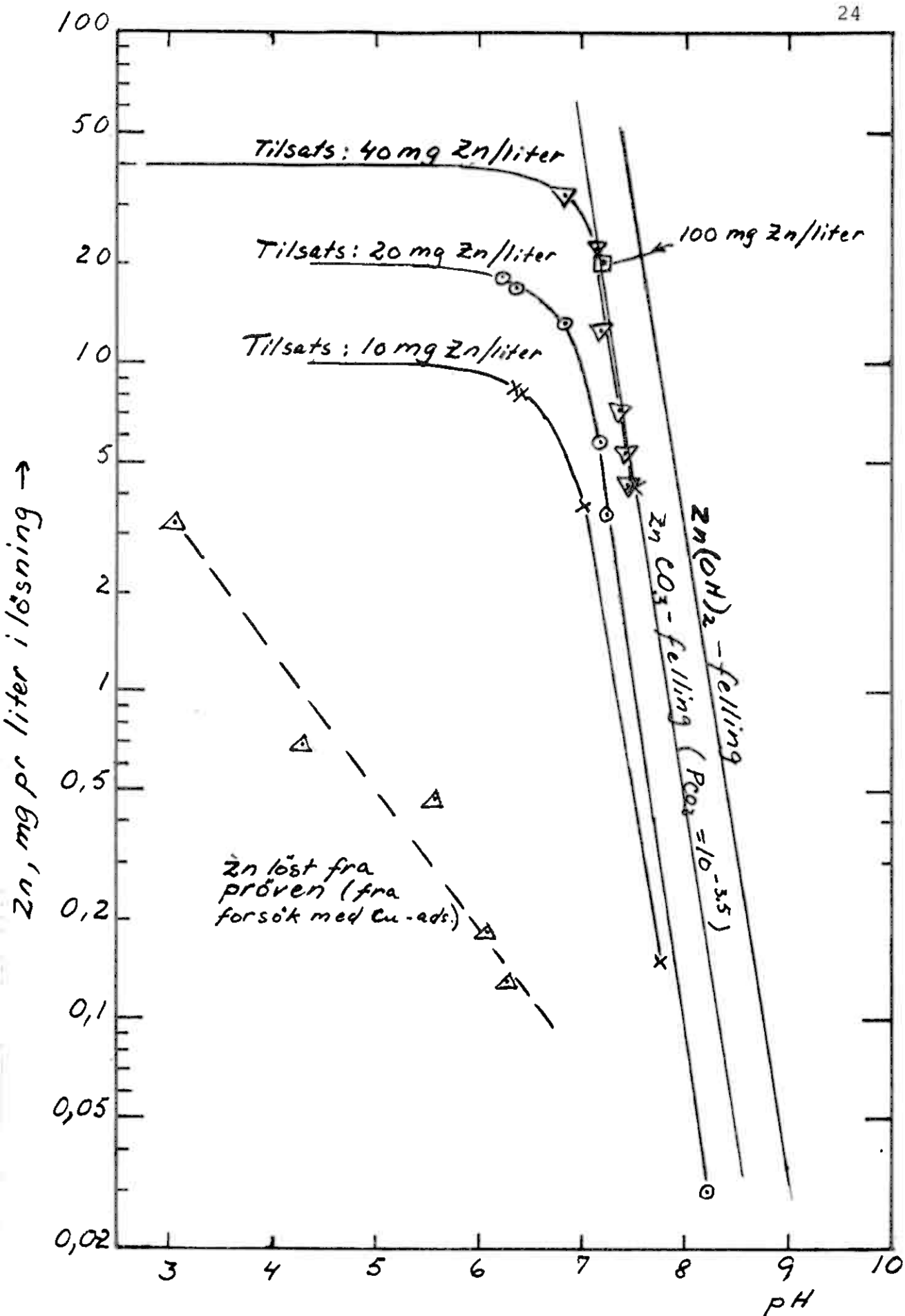
Et så godt sammenfall vil en kunne tolke dit hen at i det ca. 250 ml lukkede systemet i flasken ved forsøkene, har en hatt noenlunde de samme forholdene som de som er lagt til grunnlag for beregninger av fellingsskurven for ZnCO_3 i T.R. nr. 47/1, der både løselighetsprodukt for CaCO_3 og partialtrykk av CO_2 inngår. Det er imidlertid begrenset hvor mye karbonat som kan felles uten at partialtrykket av CO_2 endres vesentlig. Ifølge ligningen

$$[\text{Zn}^{++}] = \frac{10^{7,35} [\text{H}^+]^2}{P_{\text{CO}_2}},$$

hentet fra T.R. nr. 47/1, vil en minskning av partialtrykket føre til at kurven for felling av ZnCO_3 på figur 9 vil skyves i retning av kurven for felling av $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Av figur 9 fremgår videre at tilsats av 20 mg Zn/liter har gitt en kurve for løst Zn i god avstand fra fellingsskurven for ZnCO_3 og noenlunde parallelt med fellingsskurven når en kommer over en viss pH-verdi. Ved tilsats av bare 10 mg Zn/liter væske forskyves kurven for løst Zn lenger bort fra fellingsskurven for ZnCO_3 . En vil ikke her kunne vente å komme ned i de samme lave restkonsentrasjoner i løsning ved lav pH for sink som tilfellet var for kopper, figur 6. Den stiplede kurven for Zn løst fra prøven gjelder også 24 timer kondisjonering. En likevektsskurve vil antas å ligge nærmere kurven for tilsats av 10 mg Zn/liter, noe som punktene for 96 timer kondisjonering, figur 5, viser. Forøvrig kan man ikke påvise adsorpsjon av Zn under pH ca. 5,5.

Kurven for tilsats av 40 mg Zn/liter på figur 9 viser at en har fått adsorbent en mengde Zn som minst tilsvarende 20 mg Zn/liter.



Figur 9: 48 gram svovelkis +5 μm ($440 \text{ cm}^2/\text{gram}$) og 250 ml væske kondisjonert med Zn (ZnCO_4) i 24 timer.

Dette tallet er valgt ut på tilsvarende måte som en har valgt mengde adsorbert Cu ved tilsats av 100 mg Cu/liter, nemlig ved fellingsområdet, og muligens kan man ha ytterligere adsorbsjon nedover langs den tilnærmet rettlinjede delen av kurven. Med en adsorbsjon som tilsvarende 20 mg Zn/liter ved pH 7,2, får en følgende verdier for adsorbsjon på svovelkisen:

104 mg Zn/kg svovelkis

$2,37 \cdot 10^{-4}$ mg Zn/cm² svovelkis

$3,62 \cdot 10^{-9}$ mol Zn/cm² svovelkis

22 atomer Zn/100 Å² (= 1 nm²)

Med 20 mg Zn/liter adsorbert, betyr det at på et areal på 29 Å² med to Fe-atomer (figur 8) får man adsorbert ca. 6 atomer av Zn. Altså har man fått adsorbert mer enn det som skal til for å bytte ut de ytterste Fe-atomene.

I tråd med at ZnS har høyere løselighetsprodukt enn CuS, har man fått adsorbert mindre Zn enn Cu på svovelkis.

3. Overflatestudier av svovelkis etter adsorbsjon.

I forbindelse med adsorbsjon reiser det seg spørsmål om hva som skjer når restkonsentrasjon i løsning ligger på utfellingsgrensen for hydroksyd eller karbonat.

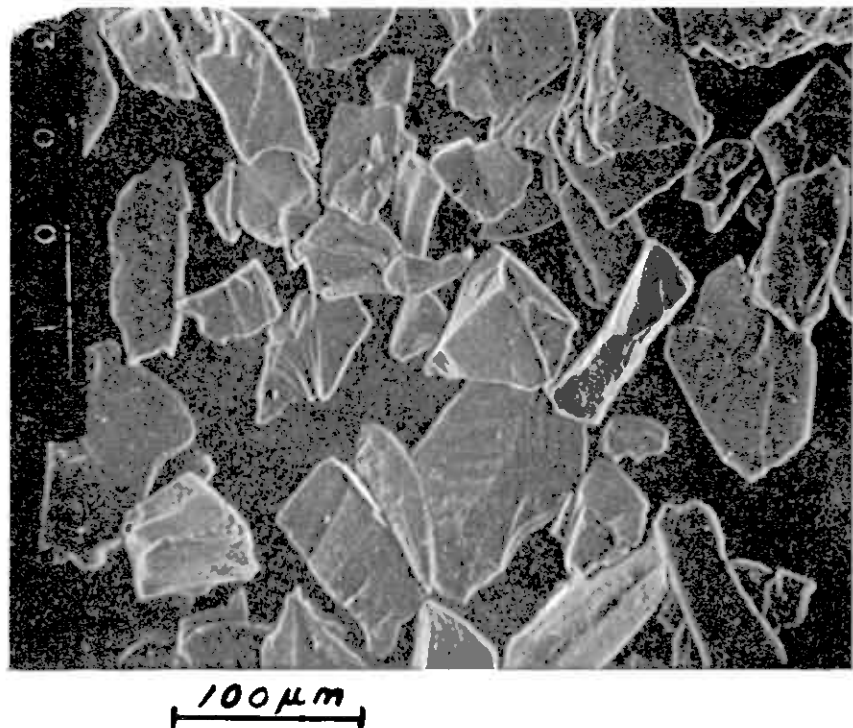
Når det gjelder Cu-adsorbsjon ved f.eks. 24 timer kondisjonering med tilsats av 100 mg Cu/liter, figur 6, kan man anta at i pH-området under fellingsgrensen for Cu(OH)₂ så er det kopperet som er forsvunnet ut av løsningen adsorbert. Man regner med en utbyttingsreaksjon og at kopperet vil være bundet til svovel. Når man kommer opp til fellingsgrensen, kan det samtidig med adsorbsjon av kopperjoner, eller komplekse kopperjoner, også dannes kopperhydroksyder som kan tenkes å felles ut. Man vet at hydroksydfellinger også er positivt ladet (har positivt zeta-potensial) et stykke oppover i pH-verdiene. For Cu(OH)₂ finner man angitt pH 9,4 (+0,4) som isoelektrisk punkt (7). Det betyr at ved lavere pH-verdier har man positivt potensial. Man skulle derfor ha mulighet for fysikalsk adsorbsjon av positivt ladet hydroksyd på negativt ladet svovelkis. For svovelkis finner en angitt isoelektrisk

punkt å ligge ved pH ca. 3,0 og at tilstedeværelse av en viss konsentrasjon av Fe^{3+} -joner iallfall kan flytte isoelektrisk punkt opp til pH ca. 6,0 (8). I T.R. nr. 47/1 (1) ble adsorpsjon av ladede hydroksyder nærmere diskutert, spesielt adsorpsjon av $\text{Fe}(\text{OH})_3$ på kvarts.

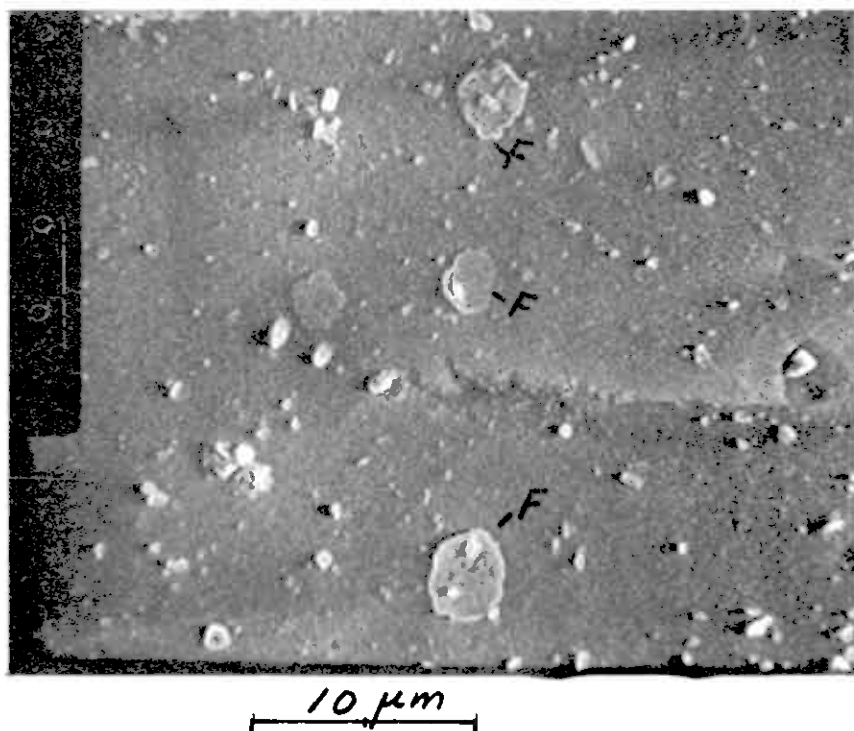
Som tidligere omtalt, kunne man ikke visuelt observere felling i væsken. Det ble derfor tatt ut prøver av settlet svovelkis som muligens kunne inneholde utfelte hydroksyder for så å undersøke prøvene under elektronmikroskop. Dessverre sto man da overfor det faktum at prøvene måtte tørkes.

Elektronbilde av svovelkiskorn fra forsøk 98, figur 6, er vist på figur 10. Forstørrelsen er 250 ganger. Dette er kiskorn før kondisjonering. En merker seg at det er lite finkorn i prøven etter sikting på 5 μm nylonduk. Prøven ble kondisjonert 24 timer med 100 mg Cu/liter og restkonsentrasjonen i løsning var 4,4 mg Cu/liter. En befinner seg her i et pH-område hvor $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kan felles. På figur 11 er vist elektronbilde av et kiskorn fra prøven som er forstørret 3000 ganger. På kiskornet ser man en del små korn, gjennomgående mindre enn 1 μm . Et bidrag til disse skyldes sannsynligvis avsliting underkondisjonering. Mest interessant er det imidlertid å merke seg de tre flekkene som på figuren er betegnet med F og har en diameter på 2-3 μm . Ved å fokusere elektronstrålen som har en diameter på ca. 1 μm på disse tre flekkene, kunne man påvise en liten mengde Cu. Utenfor disse flekkene var kopper ikke påvisbart. På det arealet som elektronbildet viser er nok ansamlingen av flekker noe større enn det som er representativt for prøven.

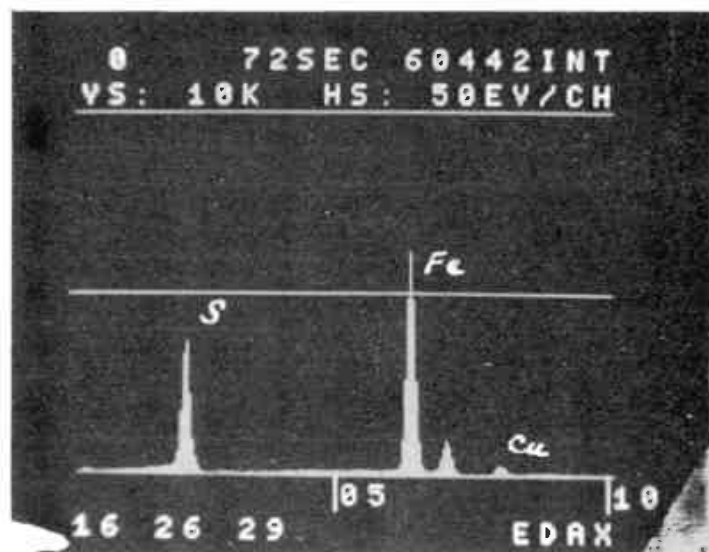
På figur 12 er vist linjer for S, Fe og Cu i den nederste av flekkene (F) på figur 11 fra energidispersiv røntgenanalyse. Fe har her to adskilte linjer. En merker seg, som nevnt ovenfor, et lite innhold av Cu. I områder utenfor flekkene F kunne en ikke finne antydning til Cu, slik det fremgår av figur 13. Man finner relativt lite svovel i forhold til Fe, spesielt i de Cu-holdige flekkene. En må ta i betraktning at elektronstrålingen eksiterer røntgenstråling bare fra ca. 1 μm dybde og at prøvene kan ha blitt noe oksydert etter hvert.



Figur 10:
Elektronbilde av
svovelkis fra forsøk
98, figur 6, før
kondisjonering.
(250 x forstørrelse)

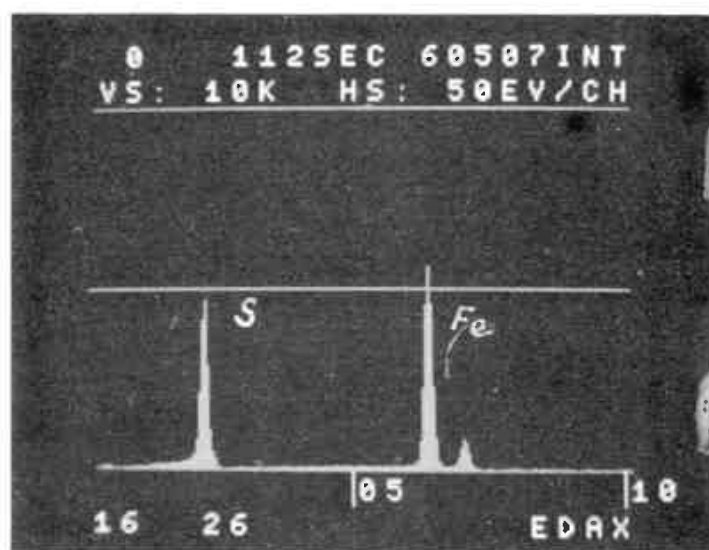


Figur 11:
Elektronbilde av
et svovelkiskorn fra
forsøk 98, figur 6,
etter kondisjonering.
(3000 x forstørrelse)
Cu-holdige flekker
er merket F.



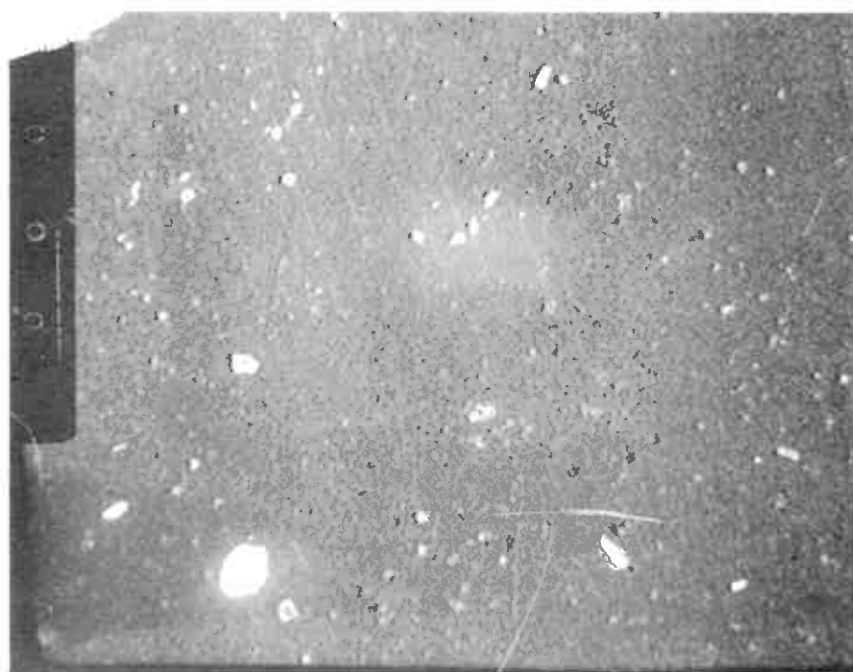
Figur 12:

Energidispersiv røntgen-
analyse i Cu-holdig flekk
nederst på fig. 11.



Figur 13:

Energidispersiv røntgen-
analyse i et punkt
utenfor de Cu-holdige
flekkene på fig. 11.



Figur 14:

Elektronbilde av
et svovelkiskorn fra
forsøk 113, figur 6,
etter kondisjonering
(3000 x forstørrelse)

Lignende Cu-holdige flekker som vist på figur 11 fant en også på kiskorn fra forsøk 116 der en også kondisjonerte med samme mengde tilsatt av CuSO_4 . Her var pH litt høyere og restkonsentrasjon av Cu i løsning bare 1,3 mg Cu/liter.

Etter kondisjonering i 24 minutter med 40 mg Cu/liter kunne en ikke påvise Cu-ansamling på kiskornene. Kurven på figur 6 for Cu i løsning ligger her i betryggende avstand fra utfellingsområdet for $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Elektronbilde med 3000 ganger forstørrelse av et korn er vist på figur 14. Overflaten er meget jevn og er som på figur 11 belagt med en del småpartikler med diameter gjennomgående mindre enn ca. 1 μm .

Utenfor de Cu-holdige flekkene vist på figur 11, kunne en altså ikke påvise adsorbert Cu ved energidispersiv analyse med elektronmikroskopet. Dette er ganske naturlig da en ved punktanalyser under elektronmikroskopet som tidligere nevnt får sammensetningen av elementer ned til en dybde av ca. 1 μm i kornene.

Da stiller det seg anderledes med Auger-Microprobe, der analyse-dybden går ned til bare maksimum 5-25 Å (0,5-2,5 nm) og joneradius for Cu^{++} er 0,72 Å. Undersøkelser med Auger-Microprobe er foretatt på svovelkiskorn fra forsøk 113, figur 6, der en ikke fant ansamlinger av Cu-holdige flekker på svovelkisen. Her var kondisjonert 24 timer med 40 mg Cu/liter og Cu-innholdet i restløsningen var 5 mg Cu/liter. Det betyr at man må anta at Cu adsorbert på svovelkisoeverflaten tilsvarer 35 mg Cu/liter. Med data for prøvevekt, spesifikk vekt og spesifikk overflate fra tabell 1, får en følgende data for adsorbert Cu på svovelkisoeverflaten for dette forsøket:

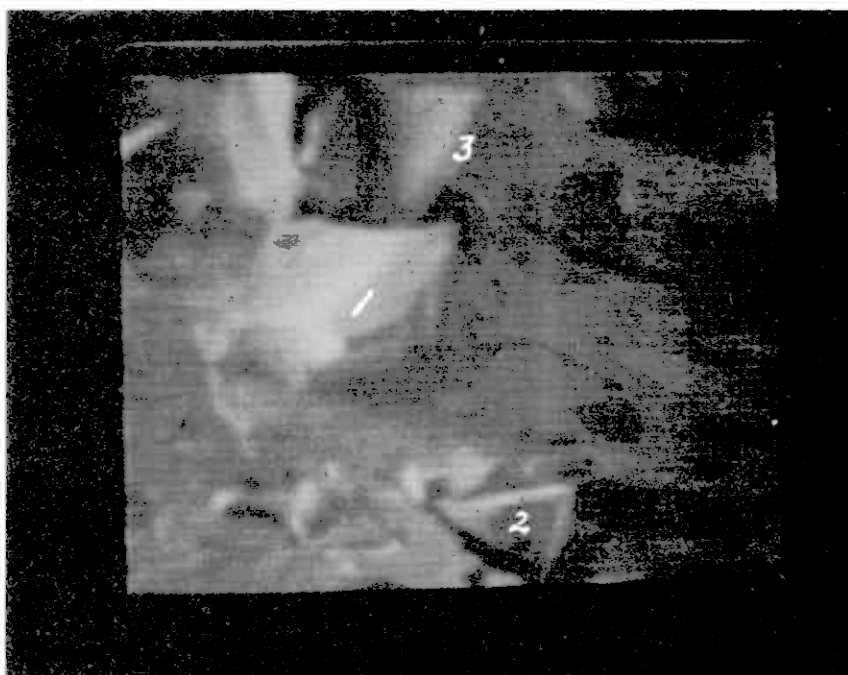
180 mg Cu/kg svovelkis

$4,15 \cdot 10^{-4}$ mg Cu/cm² svovelkis

39 atomer Cu/100 Å²

Det betyr at en har ca. 11 Cu-atomer på et 29 Å² kisareal som teoretisk har to Fe-atomer (figur 8).

Det visuelle bilde av kornpreparatet får en frem på en TV-monitor. Det er et elektronbilde som kommer frem ved sveiping av elektronstrålen. Elektronbilde av kornpreparat etter Cu-aktivering fra forsøk 113 er vist på figur 15. Analysene ble utført i punkter eller områder nede på sideflatene av kornene og ikke på frem-springende steder. Det visuelle bildet var noe dårligere enn ønsket m.h.t. å velge ut analyseområder.



Figur 15: Elektronbilde tatt med Auger-spektrometer. Utsnitt av preparat av svovelkiskorn fra forsøk 113, fig. 6, etter adsorbsjon av Cu.

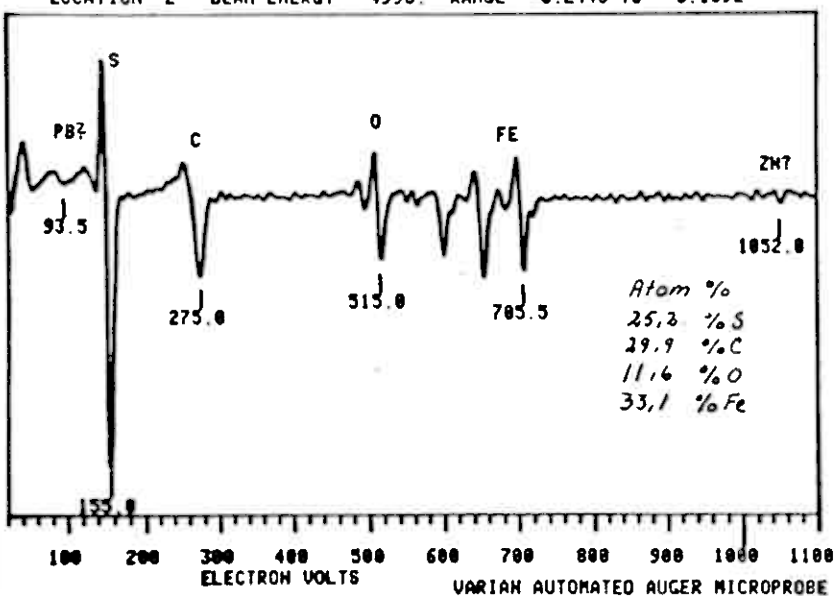
For kontroll er det foretatt Auger-Microprobe-analyser i svovelkiskorn i et preparat av kiskorn før Cu-adsorbsjon, forsøk 113. Resultatene av analyser i to punkter fremgår av figurene 16 og 17. Kurvene viser differensierte Auger-elektronspektra for elementer i overflatesjiktet av svovelkisen. Begge analysepunktene

viser innhold av elementene Fe, S, O og C. Kopperlinjene ligger ved ca. 918 eV, men en kan ikke påvise Cu i noen av punktene. Det er noe usikkert om en kan ha en svak indikasjon på Pb og Zn i et av punktene. Noe overraskende er det kanskje at en finner så mye karbon på overflatene. Karbon har vist seg å være et kontaminerende element ved slike undersøkelser, uten at årsaken er helt klar.

På figurene er angitt atomprosent av elementene. Ved beregningene i datamaskin er det korrigert for at strålingen fra de forskjellige elementer har ulik energi som gjør at enkelte elementer bidrar med stråling fra noe større dyp enn andre. Men man står overfor det faktum at oksygen må antas å være anriket ytterst ved overflaten og at en har relativt lite svovel ytterst. I analysen er derfor innebygget en skjev - fordeling mellom elementene. Analysene av oksygen og karbon på overflaten vil gi sterk dominans. Likeså må en regne med noe sterk dominans av Fe i forhold til svovel. En merker seg at innholdet av oksygen er litt forskjellig i de to analyserte punktene på kisooverflaten.

Mens en ikke kunne påvise Cu på overflaten av nedmalte svovelkispøver, fant en derimot Cu i alle analyserte punkter på kiskorn etter kondisjonering med CuSO_4 . På figurene 18, 19 og 20 er vist differensierte Auger-elektronspektra fra punkter på svovelkisooverflaten etter kondisjonering i 24 timer med 40 mg Cu/liter. I alle de tre punktene finner en innhold av Cu i mengder angitt fra ca. 4 til ca. 8,5 atom %. To av disse punktene ligger på sideflatene av kornene 1 og 3 vist på figur 15. Hvis Cu hadde vært bundet til overflaten som hydroksyd, måtte en ha forventet mye høyere oksygeninnhold her enn for kiskornene uten adsorbert Cu, figurene 16 og 17. Det er ikke tilfelle. Uten adsorbert Cu finner en henholdsvis 11,6 og 7,5 atom % oksygen, mens en etter Cu-adsorpsjon finner henholdsvis 19,7, 7,1 og 3,2 atom % i tre analyserte punkter. Spesielt merker man seg Cu-innholdet i såkalt Location 4 på figur 20 der en finner 6,4 atom % Cu men bare 3,2 atom % oksygen. Dette må kunne tolkes som en bekreftelse på at Cu er bundet til svovel. Det er rimelig å anta at overflatene av den undersøkte kisen var noe mer oksygenholdig enn tilfelle var mens kisen befant seg under vann.

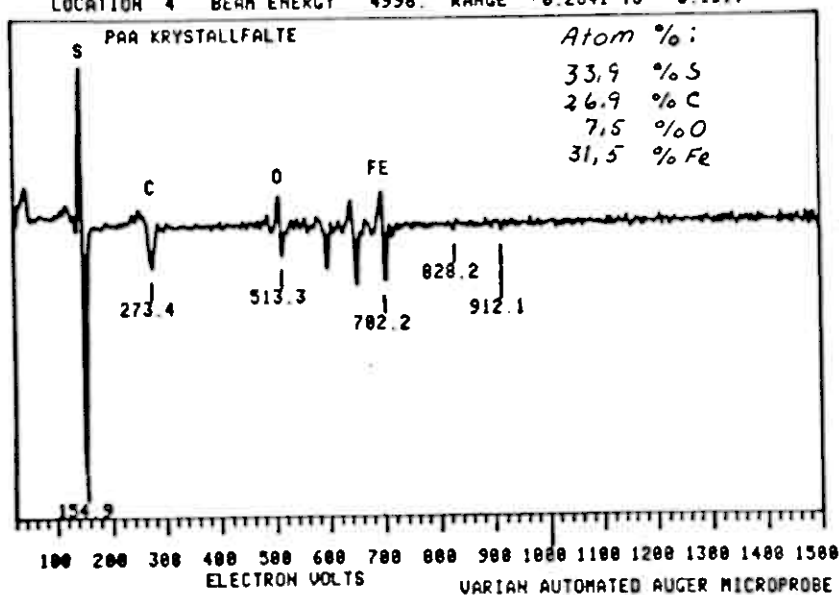
05/23/79 14:50 OPPRLAB 6K 1.50 STEP 380.00 MS/DATUM
LOCATION 2 BEAM ENERGY 4998. RANGE -0.2448 TO 0.1392



Figur 16:

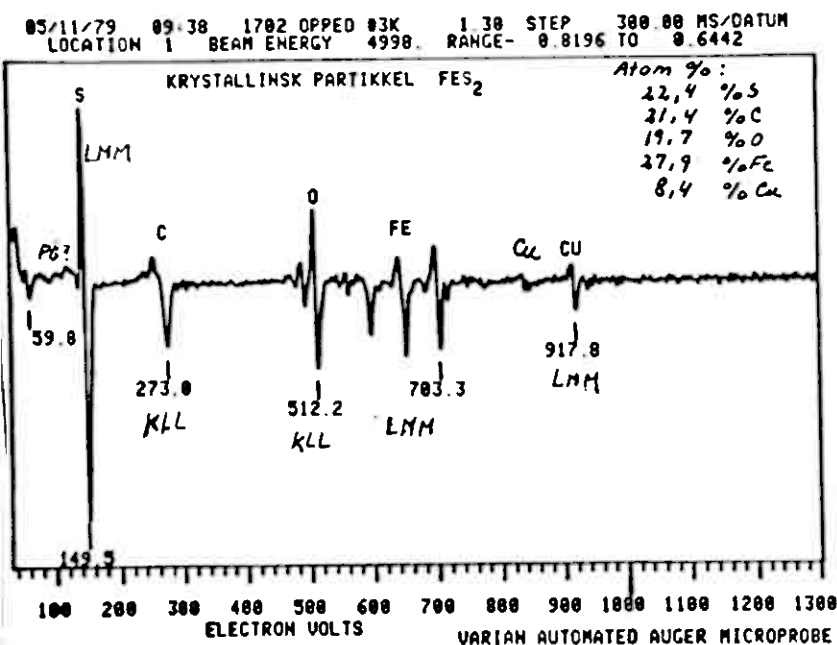
Differensiert Auger-elektron-spektrum fra svovelkiskorn før kondisjonering med CuSO_4

05/25/79 13:06 OPPRLAB 6K 1.50 STEP 380.00 MS/DATUM
LOCATION 4 BEAM ENERGY 4998. RANGE -0.2841 TO 0.1977



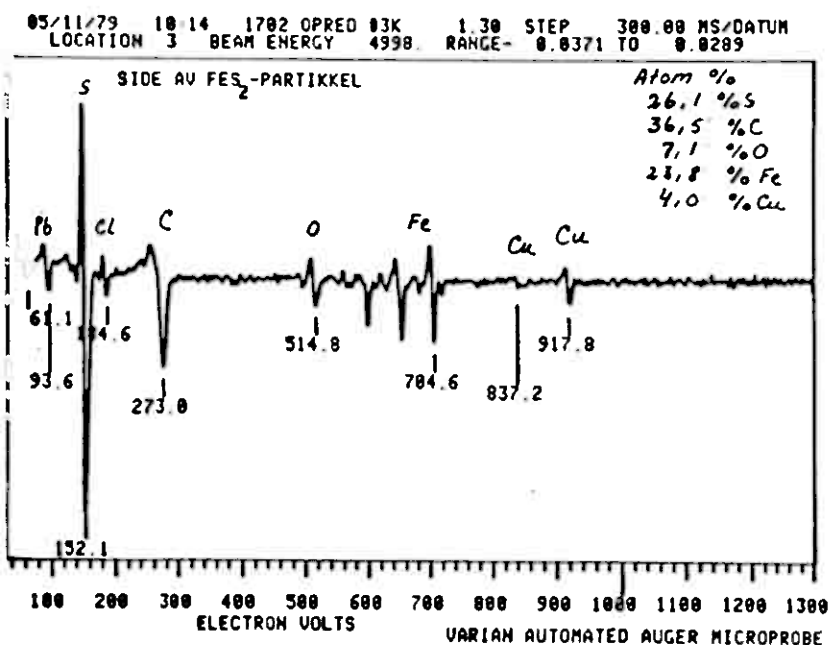
Figur 17:

Differensiert Auger-elektron-spektrum fra svovelkiskorn før kondisjonering med CuSO_4 .



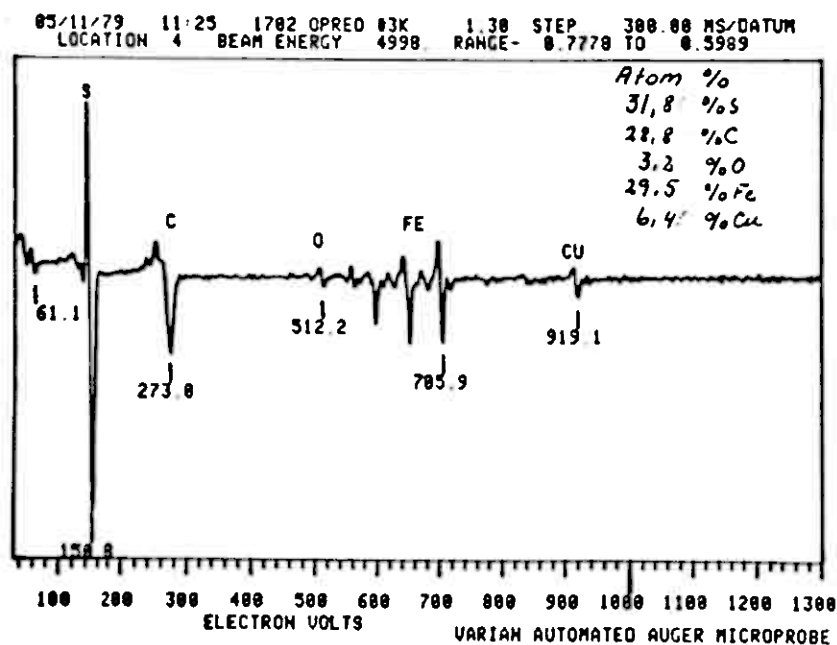
Figur 18:

Differensiert Auger-elektron-spektrum fra svovelkiskorn etter 24 timer kondisjonering med 40 mg Cu/liter, forsøk 113 fig. 6.



Figur 19:

Differensiert Auger-elektron-spektrum fra svovelkiskorn etter 24 timer kondisjonering med 40 mg Cu/liter, forsøk 113 fig. 6.



Figur 20:

Differensiert Auger-elektron-spektrum fra svovelkiskorn etter 24 timers kondisjonering med 40 mg Cu/liter, forsøk 113 fig. 6.

For svovelkis som var spesielt oksydert ved å ligge i vann 4 døgn før 24 timer kondisjonering med 40 mg Cu/liter, figur 6, ble det funnet større adsorpsjon av Cu enn for prøver som på forhånd ikke var oksydert. Dette skulle tilsi en korrelasjon mellom Cu og O på overflaten, med høyere Cu-innhold der en hadde høyt oksygeninnhold. Man har her ikke tilstrekkelig materiale til å vise dette med sikkerhet, men en finner i allfall at ved det høyeste oksygeninnhold som er 19,7 atom %, figur 18, finner en også det høyeste Cu-innhold som er 8,4 atom %.

Man har undersøkt fordeling av Cu og oksygen på et lite overflateareal av et korn, det samme korn som analysepunktet på figur 20 stammer fra. På figurene 21 og 22 er vist en kjemisk "kartlegging" i form av isogrammer av henholdsvis Cu og O-innhold over et areal av $4 \times 4 \mu\text{m}$. "Kartene" er fremkommet ved analyse i 50 punkter langs 25 parallelle linjer, ialt 1250 punkter. "Kartene" har 10 konturer som representerer nivåer med samme elementgehalt. Det fremgår av figurene at en har ujevn fordeling av kopper og oksygen på overflaten. Som tidligere omtalt fikk man noe sterkere adsorpsjon av Cu på svovelkisen når den på forhånd var en del oksydert (figur 6). Dette skulle tilsi en viss korrelasjon mellom kopper og oksygeninnhold på figurene 21 og 22. Som tidligere nevnt, må en ta i betraktning at overflaten av tørre prøver kan være noe mer oksydert enn tilfelle var under kondisjoneringen. I alle fall kan det være vanskelig å se noen god korrelasjon mellom kopper og oksygen på de to kjemiske "kartene".

11/79 11:13
02 OPRED 03K

LOCATION ENERGY
4 4998

IS PLOT
X - RANGE
1. TO 50.

Y - RANGE
1. TO 25.

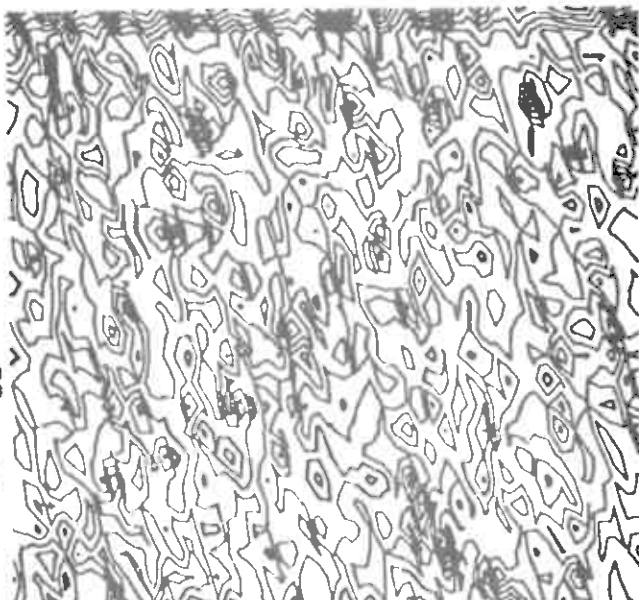
DATA RANGE
OM 0.2223
0.5584

DISPLAYED SIZE
IS 4. UM
IS 4. UM

UGER EU 916.00
KOND EU 925.00

10. CONTOURS

ARIAN AUTOMATED
UGER MICROPROBE



Figur 21:

Isogram av Cu-innhold på en 4 x 4 μm flate av et svovelkiskorn - samme flate som på fig. 22. (24 timer kond. med 40 mg Cu/liter, fig. 113)

11/79 11:54
02 OPRED 03K

LOCATION ENERGY
4 4998

IS PLOT
X - RANGE
1. TO 50.

Y - RANGE
1. TO 25.

DATA RANGE
OM 0.8105
0.2092

DISPLAYED SIZE
IS 4. UM
IS 4. UM

UGER EU 511.00
KOND EU 520.00

10. CONTOURS

ARIAN AUTOMATED
UGER MICROPROBE



Figur 22:

Isogram av O-innhold på en 4 x 4 μm flate av svovelkiskorn - samme flate som på fig. 21. (24 timer kond. med 40 mg Cu/liter, fig. 113)

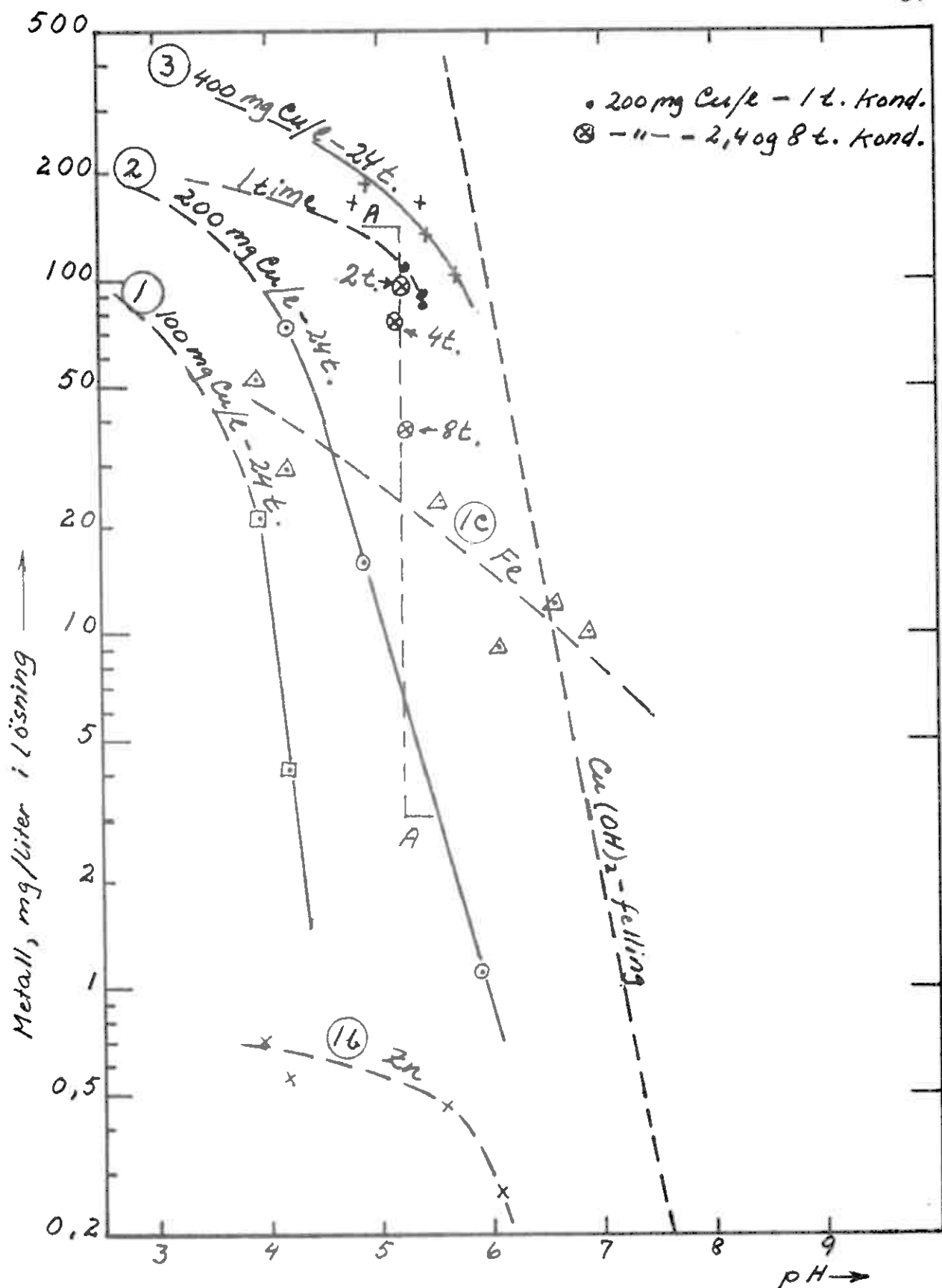
5. ADSORBSJON PÅ MAGNEKIS

5.1. Renseeffekt av magnetkis overfor Cu-joner

På grunn av lett oksyderbarhet av magnetkis valgte en å bruke jonevekslet, destillert vann gjennomboblet med N_2 -gass, for å begrense oksydasjon. Man hadde i alle tilfelle noe oksydasjon under fraskikting av $-5 \mu m$ finslam og dessuten var det vanskelig å unngå at noe oksygen kom inn i flaskene før de ble forseglet for kondisjonering.

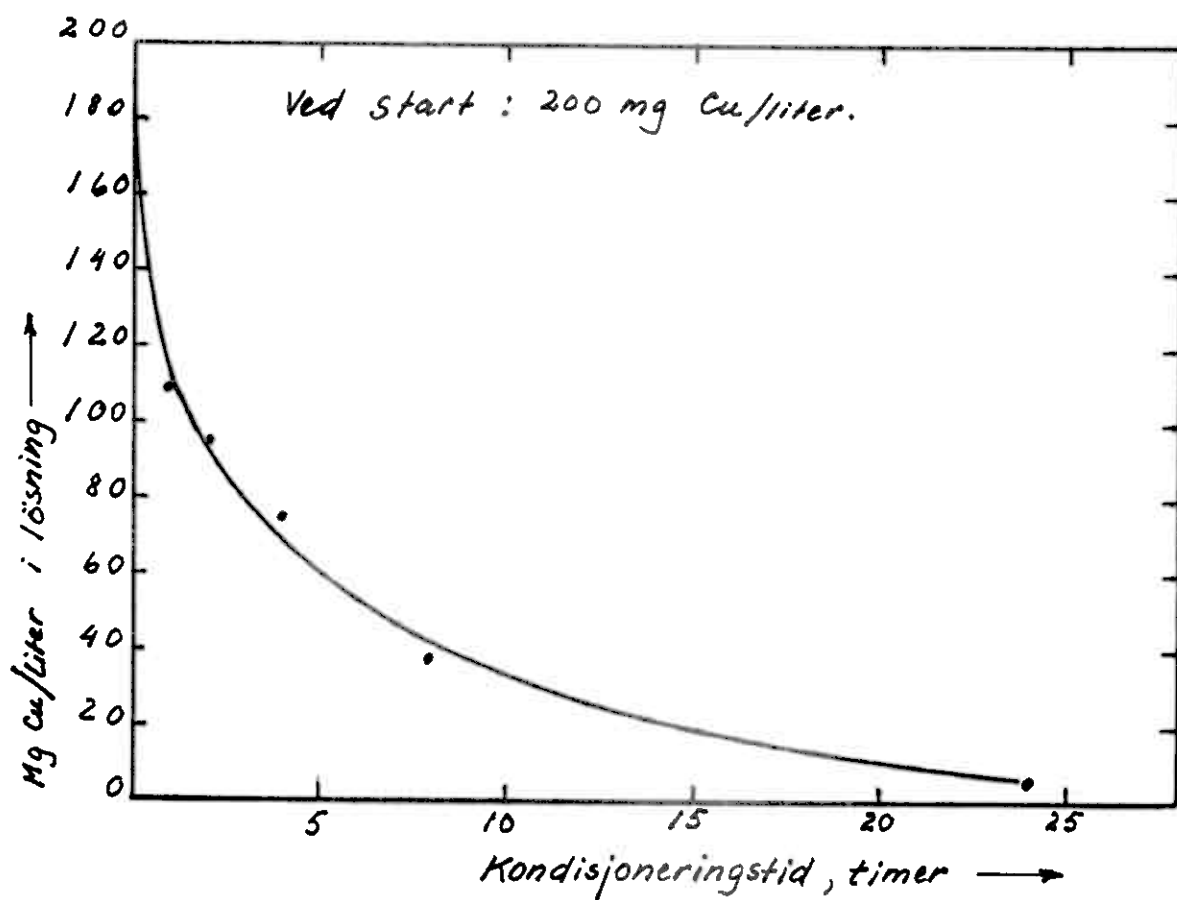
Kondisjonering av 47 gram charger av magnetkis ($790 \text{ cm}^2/\text{gram}$ i spesifikk overflate) med CuSO_4 viste en langt sterkere adsorpsjon av Cu enn tilfelle var for svovelkis. Dette fremgår av figur 23. Ved kondisjonering i 24 timer med tilsats av 100 mg Cu/liter, kurve 1, har kurven fått en beliggenhet langt ned mot kurven for 24 timer kondisjonering av svovelkis med 10 mg Cu/liter, figur 6. Den ligger godt under kurven for 24 timer kondisjonering av svovelkis med 20 mg Cu/liter. Videre ser en at kurve 2 som gjelder 24 timer kondisjonering med 200 mg Cu/liter, ligger i god avstand under den beregnede kurven for felling av $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Av kurve 3, som gjelder 24 timer kondisjonering med 400 mg Cu/liter, ser man at en mengde som tilsvarer ca. 320 mg Cu/liter må antas å være adsorbert ved pH ca. 5,9 der en er kommet inn mot utfellingskurven for $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ved høyere pH-verdier kan man ha ytterligere adsorpsjon ved utbyttingsreaksjon ved 24 timer kondisjonering, men det er også mulighet for dannelsen av noe $\text{Cu}(\text{OH})_2$ som kan tenkes fysikalsk adsorbert på kisen. Ved ytterligere økning av kondisjoneringstid må man anta at fysikalsk adsorbert koppar også vil måtte inngå i en utbyttingsreaksjon på overflaten.

Den lille forurensning av blyglans i prøven ga ikke noe Pb-innhold $>0,1 \text{ mg/l}$ i løsning ved undersøkelsene. De ca. 0,22 gram Zn i chargene ga noe løst Zn, vist ved kurve 1b på figur 23. Til tross for 4-5 ganger så mye sink i magnetkis som i svovelkis, fikk man her løst bare omtrent samme mengde Zn som fra svovelkisprøvene. Kurven for løst Fe fra svovelkis, figur 4, falt meget bratt ved pH ca. 6 på grunn av oksydasjon av Fe^{++} til Fe^{3+} . For magnetkisen vedkommende kan det ha vært noe oksygen i suspensjonen som har gitt en delvis oksydasjon. Dette ser en



Figur 23: Magnetkis fra Joma. 47 gram magnetkis + 5 μm (790 cm^2/gr) og 250 ml væske kondisjonert med CuSO_4 . Cu i løsning. Zn og Fe løst fra prøven etter 24 timer kond. med 100 mg Cu/liter.

av at det ved pH 7 fremdeles er ca. 10 mg Fe i løsning. Noe Fe kan også ha forsvunnet ut av løsning ved oksydasjon under sentrifugeringen. Uten oksydasjon burde en ha kunnet forventet en molmengde løst Fe omtrent tilsvarende molmengde adsorbert Cu, altså ca. 88 mg Fe/liter løst ved 100 mg Cu/liter adsorbert. Nå har man også det forhold at Fe(OH)^{++} og positivt ladet Fe(OH)_3 kan tenkes fysikalsk adsorbert i noen grad, T.R. nr. 47/1 side 27, eller at oksydasjonsproduktet av jern vil være på overflaten umiddelbart ved utbyttingsreaksjonen.



Figur 24: Restkonsentrasjon av Cu i løsning som funksjon av kondisjoneringstid. 47 gram magnetkis og 250 ml væske. pH 5,2. Snitt A-A på figur 23.

Hvorledes adsorpsjon av Cu avhenger av kondisjoneringstiden er undersøkt ved kondisjonering med 200 mg Cu/liter og pH 5,2, og er vist ved snitt A-A på figur 23. Mengde Cu i løsning som funksjon av kondisjoneringstid er vist på figur 24. I likhet med adsorpsjon på svovelkis, figur 7, skjer adsorpsjonen meget raskt i løpet av den første timen. Adsorpsjonen vedvarer også etter 24 timer.

Når man skal betrakte hvor mye kopper som er adsorbert pr. arealenhet av magnetkis, har man det forhold at ca. 93% av prøven er magnetkis. Man må anta at de ca. 2,2% kopperkis i prøven ikke betyr noe m.h.t. adsorpsjon. Man vet at de ca. 0,8% sinkblende har kunnet adsorbere noe Cu, men sannsynligvis relativt sett mindre enn magnetkis idet Cu av termodynamiske grunner lettere skulle kunne bytte ut Fe enn Zn i sulfider (kapittel 2). Noe Cu vil også kunne adsorberes av de 4-5 % bergartsforurensningene. Ifølge data behandlet i T.R. nr. 47/1, angir Broman for friskmalt kvarts og feltspatt en adsorpsjon av ca. 1 kg Cu/tonn. Spesifikke overflater var der angitt til ca. $20.000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Det gir en adsorbert mengde Cu lik ca. $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mg Cu/cm}^2$. Dette tallet refererer seg til bortimot optimal adsorpsjon hvilket betyr lenger kondisjoneringstid enn de 24 timer som gjelder magnetkis. Adsorpsjonen på kvarts er mindre enn 1/5 av adsorpsjonen av Cu pr. 1 cm^2 av f.eks. svovelkis. Man har mange ganger så mye Cu adsorbert på magnetkis som på svovelkis, og kan følgelig anta at adsorpsjon på bergartsmineralene i magnetkisprøven betyr relativt lite.

Man regner magnetkisinnholdet i en charge til å utgjøre 44 gram, og kan ved 24 timer kondisjonering med 400 mg Cu/liter anta å ha fått adsorbert en Cu-mengde som tilsvarer 320 mg Cu/liter (figur 23). pH er der 5,9 som er den samme som for tilsvarende beregning av adsorpsjon av Cu på svovelkis. Det gir følgende verdier for adsorpsjon på magnetkis:

1818 mg Cu/kg magnetkis

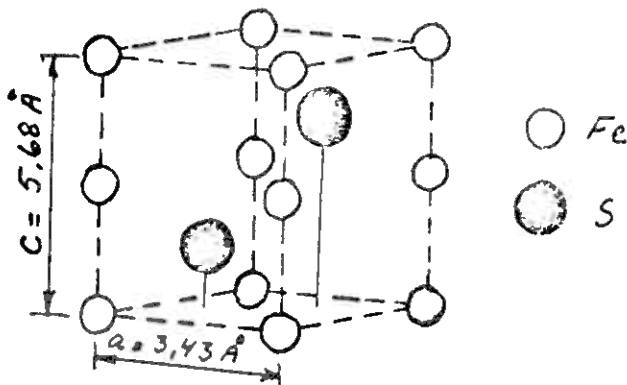
$2,29 \cdot 10^{-3} \text{ mg Cu/cm}^2$ magnetkis

$3,60 \cdot 10^{-8} \text{ mol Cu/cm}^2$ magnetkis

217 atomer Cu/100 Å² (=1 nm²)

Dette er 3,2 ganger så mye Cu pr. overflateenhet som ved adsorbsjon på svovelkis.

For å betrakte adsorbsjon ut ifra utbytting av Fe i magnetkis med Cu, kan en ta utgangspunkt i gitteret hos den hexagonale magnetkisen. Strukturen for FeS er illustrert på figur 25. Denne er av samme type som NiAs. Man har ikke her tatt hensyn til at magnetkis, som skrives med formelen Fe_{1-x}S , normalt mangler en del Fe-atomer. På figuren finner man 2 Fe-atomer på et areal av $19,5 \text{ \AA}^2$. Ved en Cu-adsorbsjon på magnetkis tilsvarende 320 mg Cu/liter, får man på et areal tilsvarende $19,5 \text{ \AA}^2$ adsorbert ca. 42 atomer Cu. Det er 21 ganger mer enn man har Fe-atomer i overflatesjiktet. Man må her anta at utbytting av Fe med Cu trenger mye lettere innover i mineralet enn for svovelkis.



Figur 25: FeS-struktur (Antatt samme arrangement av atomer som for NiAs)

5.2. Renseeffekt av magnetkis overfor Zn-joner

Også her, som ellers ved magnetkis, er det anvendt jonevekslet, destillert vann gjennomboblet med N_2 -gass.

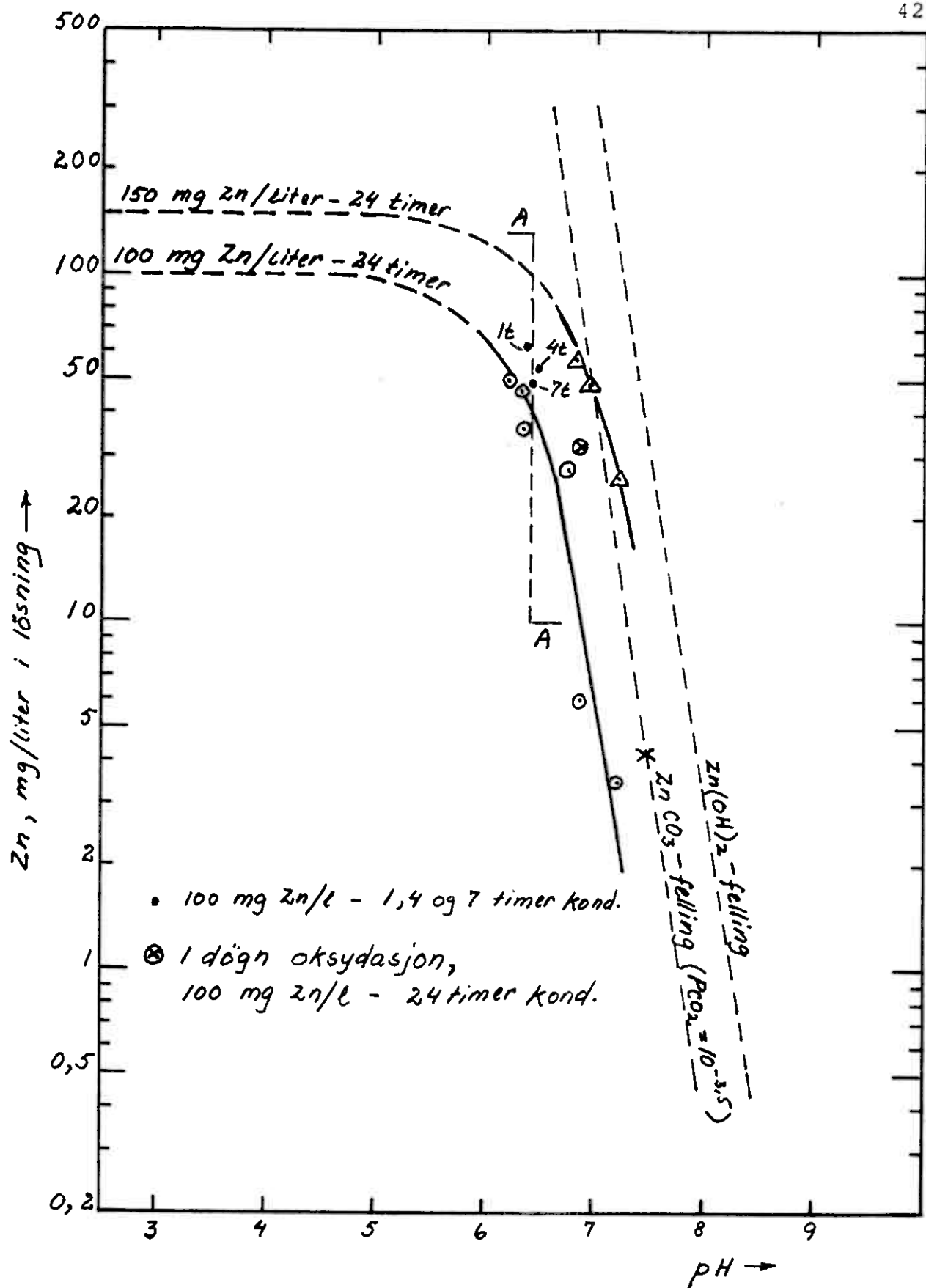
I likhet med svovelkis, viste også magnetkis mindre adsorpsjon av Zn enn av Cu. Av figur 26 fremgår at kurven for 24 timer kondisjonering med 100 mg Zn/liter ligger i god avstand fra utfellingskurvene for karbonat og hydroksyd. En må helt opp til pH 7,4 for å komme ned i en restkonsentrasjon av 1 mg Zn/liter, samme restkonsentrasjon for Zn som en hadde ved pH 7,5 ved 24 timer kondisjonering av svovelkis med tilsats av 20 mg Zn/liter (fig. 9). Ved kondisjonering i 24 timer med 150 mg Zn/liter har man fått en kurve som bøyer ned mellom de teoretiske fellingskurvene for Zn(OH)_2 og ZnCO_3 . Den teoretiske fellingskurven for ZnCO_3 gjelder for tilnærmet luftens partialtrykk av CO_2 . Mens fellingsgrensen for Zn ved kondisjonering med svovelkis falt omtrent sammen med den teoretiske karbonatfellingsskurven, ville ikke det ha vært forventet her. I det destillerte vannet må en regne med at den vesentlige mengden av CO_2 var drevet ut. På den annen side var det forhold under pH-målingene som tydet på at man hadde spor av kalkspatt i prøvene, kalkspatt som ikke har latt seg fjerne ved syrebehandling av det grove utgangsmaterialet. Det later i alle fall til at partialtrykket av CO_2 må være mindre enn luftens partialtrykk av CO_2 .

Et forsøk med 1 døgn oksydering av magnetkisprøven under vann før kondisjonering i 24 timer med 100 mg Zn/liter, synes å indikere at oksydasjon av magnetkisen gir noe nedsatt adsorpsjon (figur 26).

Ved kondisjonering i ulike tider med 100 mg Zn/liter ved pH 6,4, snitt A-A på figur 26, fremkom et kurveforløp for restkonsentrasjon av Zn som funksjon av tid som vist på figur 27.

Denne kurven for restkonsentrasjon av Zn flater ut mer enn kurven for restkonsentrasjon for Cu (fig. 24), da man ved denne pH for Zn-adsorpsjon ikke kan nå så langt ned i mengde Zn i løsning ved å øke kondisjoneringstiden.

Når man skal betrakte mengde Zn som er adsorbent, avhenger det selvsagt av pH og, iflg. ligning 6, av konsentrasjon av Zn-joner. Man kan her velge kurveovergangen ved pH 7,2 for kondisjonering med 150 mg Zn/liter (figur 26), og kan her anta at man har fått



Figur 26: Magnetkis fra Joma. 47 gram magnetkis + 5 μ m og 250 ml væske kondisjonert med ZnSO₄. Zn i løsnings som funksjon av pH.

adsorbert en mengde tilsvarende 120 mg Zn/liter. pH-verdien er den samme som den man valgte for beregning av mengde adsorbert Zn på svovelkis ved kondisjonering i 24 timer med 40 mg Zn/liter. Med en mengde adsorbert sink på magnetkis tilsvarende 120 mg Zn/liter og 44 gram magnetkis i hver charge, får man følgende verdier for adsorbsjon:

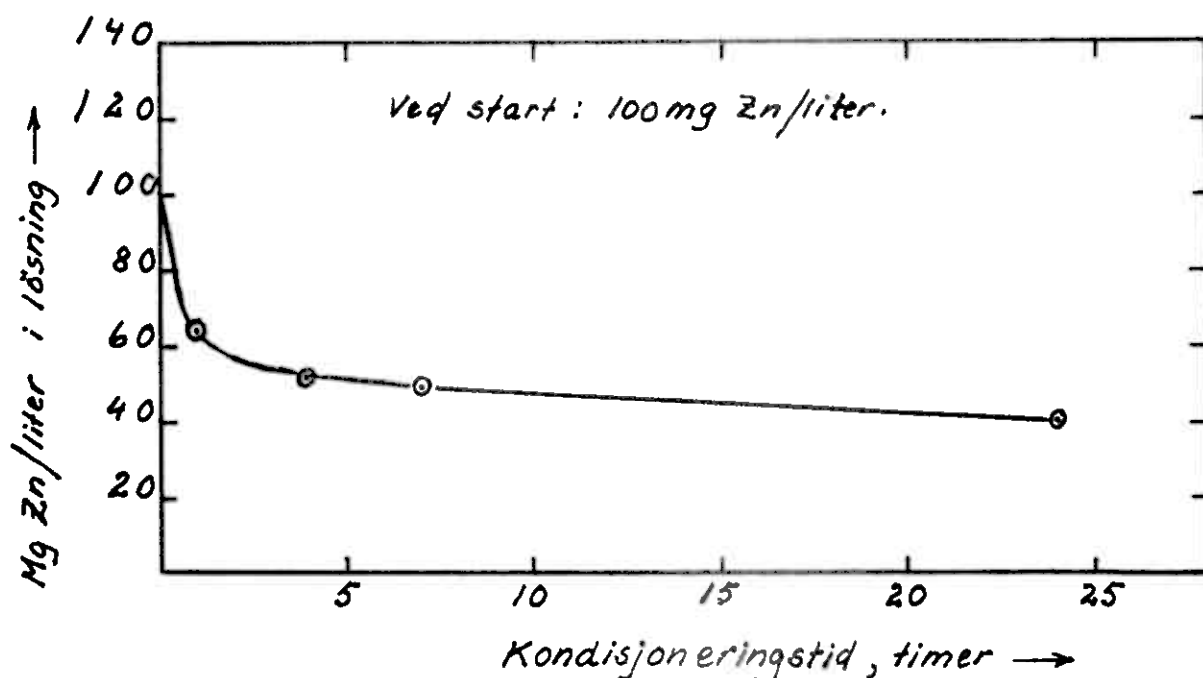
680 mg Zn/kg magnetkis

$8,61 \cdot 10^{-4}$ mg Zn/cm² magnetkis

$1,317 \cdot 10^{-8}$ mol Zn/cm² magnetkis

79 atomer Zn/100 Å² (=1 nm²)

Som nevnt i kapittel 5.1, finner man på magnetkisoeverflaten tilnærmet 2 Fe-atomer på et areal av 19,5 Å². På samme areal får man adsorbert ca. 15 atomer Zn ved en adsorbsjon som tilsvarende 120 mg Zn/liter.



Figur 27: Restkonsentrasjon av Zn i løsning som funksjon av kondisjoneringstid. 47 gram magnetkis og 250 ml væske. pH 6,4. Snitt A-A på figur 26.

6. VURDERING AV ADSORBSJON PÅ SVOVELKIS OG MAGNETKIS

Det har vist seg at både svovelkis og magnetkis adsorberer Cu og Zn-joner fra suspensjoner. At mengde adsorbert er proporsjonal med mineraloverflate (ligning 6) bekreftes av figur 3, forsøk med adsorbsjon av kopper på svovelkis med spesifikke overflater henholdsvis 4100 og 440 cm²/gram.

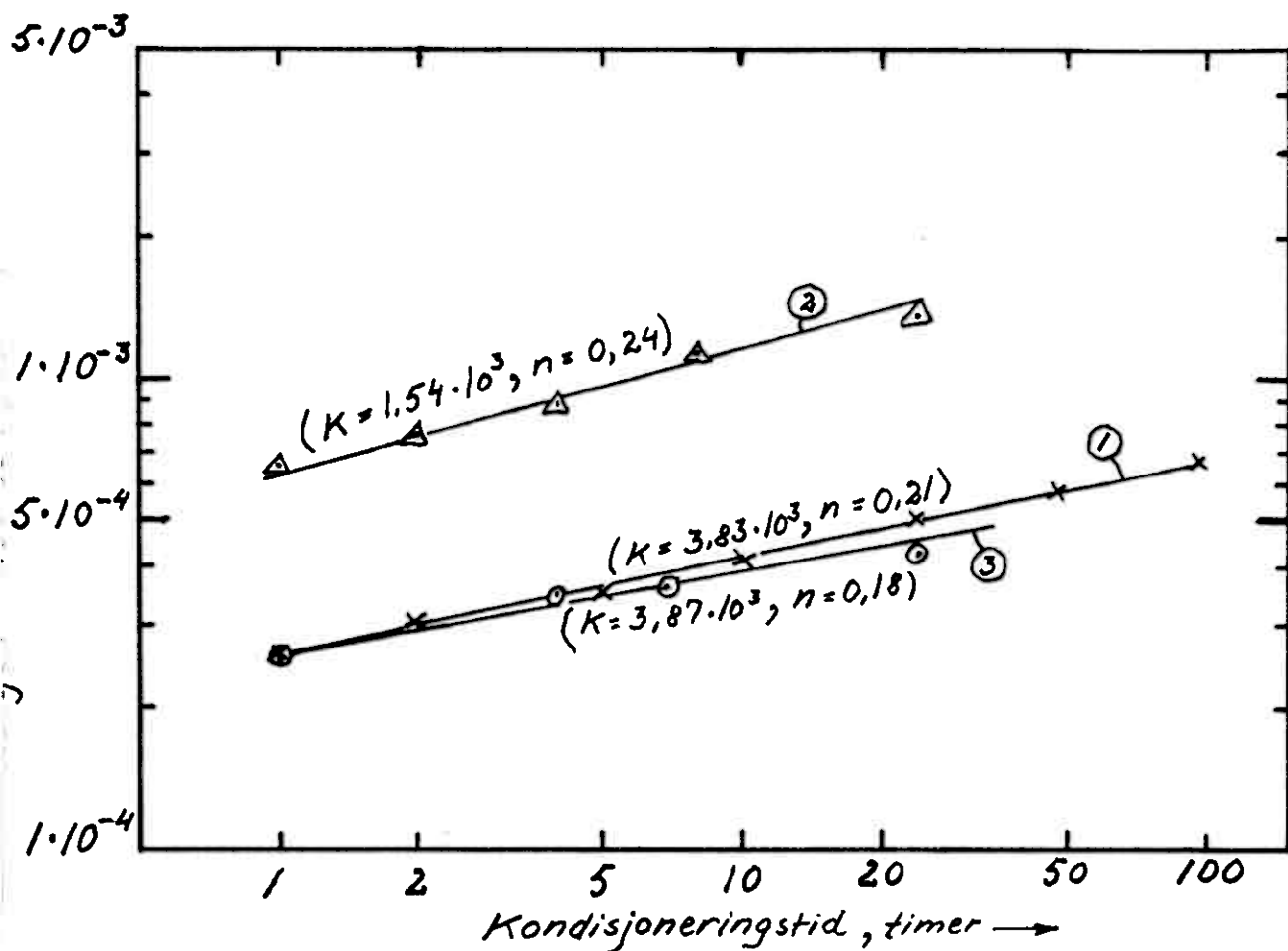
Når det gjelder sammenheng mellom mengde adsorberte metalljoner på overflaten og kondisjoneringstiden, foreligger en undersøkelse for adsorbsjon av Cu på svovelkis ved en bestemt mengde tilsatt Cu-oppløsning ved en bestemt pH (figur 7). Det foreligger også en tilsvarende undersøkelse av adsorbsjon av Cu og Zn på magnetkis (figurene 24 og 27). Det er tidligere nevnt at adsorbsjon på kismineraler må foregå ved utbyttingsreaksjoner, iallfall i det vesentlige, og at utbytting også skjer innover i mineral-kornene. Dette gir seg utslag i først en hurtig adsorbsjon og videre som tiden går en stadig saktere adsorbsjon. Isteden for mengde metalljoner i løsning som funksjon av kondisjoneringstid (figurene 7, 24 og 27), har man på log-log diagrammet på figur 28 fremstilt mengde adsorbert som funksjon av kondisjoneringstid. Kurvene på dette diagrammet er tilnærmet rettlinjete. De rettlinjede kurvene kan beskrives med følgende ligning:

$$\Gamma = \frac{t^n}{k} \quad (9)$$

På figur 28 er Γ gitt i mg adsorbert pr. cm², tiden t i timer og n og k er konstanter.

At man har utbyttingsreaksjoner på overflaten slik det hevdes av flere i forbindelse med Cu-adsorbsjon på sinkblende, synes tydelig bekreftet ved undersøkelse med Auger-Microprobe, kapittel 4.3.

I overensstemmelse med lavere løselighetsprodukt for CuS enn for ZnS, henholdsvis 10^{-36} og 10^{-24} , starter adsorbsjon av Cu ved betydelig lavere pH enn adsorbsjon av Zn. Etter 24 timer kondisjonering av svovelkis med 10 mg Cu/liter, var innhold av Cu i løsning <0,02 mg/liter ved pH over 4,3 (figur 6). Man har iallfall adsorbsjon av Cu så langt nede som pH ca. 3,0. For Zn, derimot, kan man ikke med de mengder som her er tilsatt påvise



Figur 28: Mengde adsorbert som funksjon av kondisjoneringstid (Figurene 7, 24 og 27).

- 1 Cu-adsorbsjon på svovelkis, tilsats 100 mg Cu/liter, pH 5,6.
- 2 Cu-adsorbsjon på magnetkis, tilsats 200 mg Cu/liter, pH 5,2
- 3 Zn-adsorbsjon på magnetkis, tilsats 100 mg Zn/liter, pH 6,4

adsorbsjon før man iallfall kommer over pH ca. 5,0 (figur 9), og hvis man for Zn skal kunne oppnå en restløselighet av f.eks. $< 0,1$ mg Zn/liter ved kondisjonering med svovelkis eller magnetkis, må man helt opp i pH ca. 8,0 (figurene 9 og 26).

I aktuelle gruvevann har innholdet av Pb vært meget lavt (1) og adsorbsjon er heller ikke blitt spesielt undersøkt. Imidlertid har PbS løselighetsproduktet 10^{-28} , altså imellom det for CuS og ZnS. Videre ser man av figur 9 at over pH ca. 6,3 har man ikke kunnet påvise Pb løst fra forurensninger i svovelkis. Man må kunne anta at omkring pH ca. 7,0 skulle adsorbsjon av Pb på svovelkis og magnetkis være ganske effektiv, og ved denne pH skulle man kunne oppnå meget lavt Pb-innhold i vann som inneholder Pb-joner.

Ved tilgang på oksygen og pH noe over ca. 6,2 vil man ikke få Fe i løsning ved utbyttingsreaksjoner, figur 4. Sannsynligvis vil Fe i første omgang befinne seg på overflaten som $\text{Fe}(\text{OH})_3$ for etter hvert å gå over til f.eks. $\text{FeO} \cdot \text{OH}$.

Det har vist seg at kurvene for mengde i løsning av de 2-verdige metalljonene over visse pH-grenser, har gått over til å løpe forholdsvis parallelt med fellingsskurvene for 2-verdige metallhydroksyder. Så lenge en ikke befinner seg på grensen for felling, antar man å ha utbyttingsreaksjoner. På fellingsgrensen regner man med å kunne ha fysikalsk adsorberte hydroksyder (kapittel 4.3.).

Ved rensing av gruvevann med svovelkis eller magnetkis må man av praktiske grunner regne med kondisjoneringstider under 1 time som her har vært den korteste kondisjoneringstid. Det vil derfor være nødvendig å ha relativt stor spesifikk overflate på godset og dessuten kondisjonere ved så høy pH at man kommer tilstrekkelig langt ned i restløselighet av metalljoner. Av hensyn til Zn bør pH helst ligge over 7. Adsorbsjon i det basiske området er her ikke undersøkt, men man finner opplysninger som tyder på at for eksempel Cu ikke adsorberes på magnetkis ved pH ca. 10 i oksygenholdig miljø, som beskrevet i kapittel 2. Dette gjelder sannsynligvis

også for Zn-adsorbsjon. Årsaken sees i sammenheng med den sterke binding av Fe til hydroksyd. Det er grunn til å anta at man ved rensing av gruvevann ved hjelp av f.eks. svovelkis eller magnetkis iallfall ikke bør operere ved pH over ca. 8,0.

Det er som nevnt funnet vesentlig sterkere adsorbsjon av Cu enn av Zn og vesentlig sterkere adsorbsjon på magnetkis enn svovelkis. En oksydasjon av den tungtløselige svovelkisen før kondisjonering ga noe bedre adsorbsjon av Cu, mens en undersøkelse av adsorbert Zn på oksydert magnetkis viste heller noe mindre adsorbsjon enn på uoksydert magnetkis. I tabell 2 er vist data for mengde Cu og Zn adsorbert på svovelkis og magnetkis og for resterende Cu og Zn i løsning ved pH 7,2 etter 24 timer kondisjonering. Her er tilsatser av Cu og Zn så høye og pH valgt slik at man for Zn akkurat når fellingsgrensen for ZnCO_3 eller Zn(OH)_2 og for Cu befinner man seg i et område der Cu(OH)_2 kan felles. Ved denne pH-verdien er fremdeles mye Zn i løsning mens det bare er ca. 0,5 mg Cu/liter i løsning.

Tabell 2

Adsorbsjon av Cu og Zn på svovelkis og magnetkis. Resterende Cu og Zn i løsning.

Kondisjonering i 24 timer.

Verdier valgt ved pH 7,2

Kistype	Tilsats av metalljoner	Metallinnhold etter kond.	Adsorbert mg/cm ²
Svovelkis	100 mg Cu/l	Ca. 0,5 mg Cu/l	min. $7,11 \cdot 10^{-4}$
Svovelkis	40 " Zn/l	Ca. 20 " Zn/l	$2,37 \cdot 10^{-4}$
Magnetkis	400 mg Cu/l	Ca. 0,5 mg Cu/l	min. $2,29 \cdot 10^{-3}$
Magnetkis	150 " Zn/l	Ca. 25 " Zn/l	$8,61 \cdot 10^{-4}$

Av tabellen fremgår at forholdet mellom mengder adsorbert Cu og Zn på svovelkis er minimum 3,0:1 og mellom Cu og Zn på magnetkis er forholdet minimum 2,7:1. Når det gjelder Cu-adsorbsjon på henholdsvis magnetkis og svovelkis er forholdet ca. 3,2:1 og for Zn-adsorbsjon finner man at tilsvarende forhold er ca. 3,6:1. Disse forholdstall gjelder selvsagt de gitte betingelser, dels angitt i tabellen. Man har f.eks. som nevnt det forhold at

Zn ikke adsorberes merkbart før man kommer over pH ca. 5, og videre betydningen av mengder Cu og Zn som er tilsatt og også oksydasjonsforhold.

Når det gjelder adsorbsjonshastighet av tungmetaller på kismineraler, må man være oppmerksom på at undersøkelsene her gjelder svovelkis fra Bjørkåsen og magnetkis fra Joma. Med svovelkis og magnetkis fra andre steder, ville man kunne få noe avvik fra kurvene i denne rapporten. Vesentlige avvik skulle man derimot ikke kunne forvente.

7. VURDERING AV RENSING AV GRUVEVANN

Spesielt magnetkis men også svovelkis har betydelig evne til å kunne adsorbere metalljoner, særlig metalljoner som sammen med svovel gir vesentlig lavere løselighetsprodukt enn FeS. Mens det for Cu er mulig å oppnå lav restkonsentrasjon ved pH-verdier omkring 5, må man med hensyn til Zn ligge opp mot pH ca. 8 for å oppnå lavt innhold av Zn i løsning.

Ved adsorbsjon av f.eks. Cu og Zn på svovelkis og magnetkis, får man kurver for resterende metalljoner i løsning som faller noenlunde parallelt med de respektive kurver for hydroksydfelling. Lignende kurveforløp får man også for adsorbsjon av f.eks. Cu på kvarts eller feltspatt (T.R. nr. 47/1). Fellingskurvene for hydroksyder gir brukbart holdepunkt for vurdering av hvilke verdier pH bør ligge opp imot for at man skal kunne fjerne metalljoner ved kondisjonering med bergartsmineraler. Også med hensyn til adsorbsjon av tungmetalljoner på bergartsmineraler bør pH generelt ligge oppimot ca. 8,0.

Meget sure gruvevann kan inneholde betydelige mengder Fe. Foruten på bergartsmineraler, vet man også at Fe-joner adsorberes på svovelkis (T.R. nr. 47/1).

Når det gjelder mengder av metalljoner som kan adsorberes på friskmalte bergartsmineraler dreier det seg ifølge undersøkelser om ca. 1 kg av diverse metalljoner pr. tonn av f.eks. kvarts med sp. overflate ca. $20.000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ (T.R. nr. 47/1). Ifølge

omtalte svenske undersøkelser er dette grovt regnede tall og gjelder tilnærmet maksimal adsorbsjonskapasitet som nåes etter et betydelig antall timer kondisjonering. For Cu-adsorbsjon på f.eks. kvarts tilsvarende den angitte mengde adsorbert ca. $1,3 \cdot 10^{-4}$ mg Cu/cm² kvarts. Noenlunde samme overflatedekning skulle en også få for adsorbsjon av Cu⁺⁺ på feltspatt og for f.eks. Zn⁺⁺, Pb⁺⁺, Fe²⁺ og Fe³⁺ på kvarts (tabell 9 i T.R. nr. 47/1). Det beregnede tallet for adsorbsjon på kvarts er til sammenligning bare ca. halvparten av overflatedekningen av Zn på svovelkis etter 24 timer kondisjonering ved pH 7,2.

For rensing av de sure gruvevannene, må en regne med at det ikke vil være tilstrekkelig bare å tilsette avgang. Man må her sørge for tilstrekkelig høy pH i suspensjonen. Dette kan man tenke seg å oppnå ved tilsats av nedmalt kalkstein. Under selve adsorbsjonsforløpet må man være oppmerksom på at ved høy pH, vesentlig over anslagsvis ca. pH 8, vil man kunne få problemer med adsorbsjon på f.eks. svovelkis og magnetkis.

8. KONKLUSJON

Tungmetalljoner i vann kan adsorberes på svovelkis og i enda sterkere grad kan tungmetalljoner adsorberes på magnetkis. Cu-joner adsorberes langt sterkere enn Zn-joner. Overflatestudier av svovelkiskorn synes å bekrefte at Cu bindes til svovel i kis ved utbytting av Fe. Man antar at tungmetalljoner kan bytte ut Fe i kisgitteret når løselighetsproduktet for vedkommende metallsulfid er lavere enn løselighetsproduktet for jernsulfidet. Adsorbsjonen antas mer effektiv jo lavere løselighetsproduktet er.

Adsorbsjonen skjer meget raskt den første timen ved kondisjonering og hastigheten avtar gradvis. Man har ikke funnet noen grense for hvor mye som kan adsorberes, men mengder adsorbert tyder på at utbyttingsreaksjonene trenger innover i kiskornene.

Adsorpsjonen er proporsjonal med mineraloverflate og er avhengig av konsentrasjon og pH. Mens det er mulig å oppnå lavt Cu-innhold i løsning ved relativt lav pH, må man opp i pH nærmere 8 for å kunne oppnå et relativt lavt Zn-innhold.

Magnetkis og svovelkis har vist seg å kunne adsorbere langt mer tungmetalljoner enn det man finner rapportert for friskmalte bergartsmineraler.

LITTERATUR:

1. P. Ljøkjell: "Gruvevann og avganger - Grunnlagsstudium av adsorpsjon av metalljoner på avgangs-mineraler".
Bergforskningen, T.R. nr. 47/1, april 1979.
 2. P.G. Kihlstedt: "Binding av kvicksilverföreningar til finmalda mineralpartiklar".
Svenska Gruvföreningen, Gruvforskningen, Stockholm 1971.
 3. C.H.G. Bushell,
C.J. Krauss
and G. Brown: "Some Reasons for Selectivity in Copper Activation of Minerals".
Trans. CIMM, Vol. 64, 1961, 177-184.
 4. J.S. Johannessen: "Automatisk Auger Microprobe - en nyhet i Skandinavia".
Ingeniør-nytt nr. 44/79-9.
 5. K.A. Thorsvik: "Auger-spektrometeret. Et teknisk vidunder i materialvitenskapens tjeneste".
Forskningsnytt, nr. 5, 1979, årgang 24.
 6. A. Pomianowski,
J. Sczypa,
G.W. Poling
and J. Leja: "Influence of Iron Content in Sphalerite - Marmatite on Copper Ion Activation in Flotation",
XI. I.M.P.C., Cagliari, 1975.
 7. G.A. Parks: "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems".
Chemical Reviews, 1965, Vol. 65, No. 2, P. 177-198.
 8. O. Mellgren: "Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrite",
Dr. of Sc. Thesis, 1954.
-