

*Sur la dissolution des minérais sulfurés en divers milieux. I.  
Dissolution d'un minéral sulfuré de fer en milieu acide*

Par Masami ICHIKUNI et Hiroshi KAMIYA

(Reçu le 29 mai 1959)

La désagrégation des minéraux sulfurés a été étudiée au point de vue de la prospection géochimique par Ohashi<sup>1)</sup>, qui s'est préoccupé à la dissolution du fer, cuivre, zinc et plomb dans les conditions des eaux naturelles. Garrels en a développé une discussion se basant sur les notions thermodynamiques d'équilibre des réactions<sup>2)</sup>. La connaissance du comportement du soufre n'est pas pourtant satisfaisante pour l'explication complète de la désagrégation. D'ailleurs l'influence des facteurs de milieu sur ce phénomène reste encore peu claire. L'examen détaillé du phénomène, par voie de cinétique de la réaction, serait d'une importance particulière dans la géochimie.

On pourrait désigner le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la température, la concentration en ion sulfate et d'autres comme facteurs de milieu participant à

la désagrégation. Dans ce rapport on présentera une étude fondamentale sur l'influence du pH et de l'air, celui-ci se rapportant avec le pH au potentiel d'oxydo-réduction.

#### Expérience

**Généralité.**—On pulvérise du minéral sulfuré de fer frais, en traite en milieu acide ou neutre en conduisant de l'air dans la suspension du minéral et poursuit la concentration de composants dissous en fonction du temps.

**Echantillon.**—Un minéral siliceux (nom populaire donné à un minéral sulfuré consistant en

TABLEAU I. RÉSULTAT D'ANALYSE  
DU MINÉRAL

Composant	Teneur, %
SiO <sub>2</sub>	71,0
Fe	13,3
S combiné	15,0
S libre	0,15
Cu	0,048
Total	99,5

1) S. Ohashi, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, **74**, 845, 901 (1953).

2) R. M. Garrels, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **5**, 153 (1954).

sulfure de fer et en acide silicique qui se produit autour d'un filon de minerai sulfuré chalcophile) produit à la mine de Kosaka, département d'Akita. On l'a pulvérisé de manière à ce que la poudre passe par un tamis avec un nombre de maille à 100. Le tableau I en montre le résultat d'analyse et révèle que le minerai consiste presque entièrement en pyrite et en acide silicique.

La présence du soufre libre dans le minerai pulvérisé suggère la décomposition du minerai provoquée par l'oxydation lors de la pulvérisation. Il y a donc une possibilité d'altération partielle du minerai sulfuré en d'autres composés que le sulfure, tels que l'oxyde, le sulfate.

**Traitemen.**—On prend 200 ml. d'acide chlorhydrique à une concentration connue ou d'eau bidistillée dans un ballon à fond plat à 300 ml. et le met sur un bain-marie. On en attache à l'entrée un tuyau de verre qui a 4 mm. de diamètre et qui sert à introduire de l'air dans la liqueur et un condensateur à reflux dont la sortie est reliée à une trompe, réglée de manière à ce que l'air barbote dans la liqueur à un débit

constant. La température de la liqueur est réglée à 80°C. On y ajoute 5 g. de minerai pulvérisé et effectue le prélèvement d'une petite quantité de liqueur, à peu près 10 ml., à 10 min., une, deux, trois et quatre heures à partir du moment de l'addition du minerai. Le dosage du cuivre, fer et sulfate s'effectue sur la liqueur filtrée.

**Conditions du traitement.**—Les facteurs à examiner sont le débit de l'air et le pH. Etant donné que la désagrégation des minerais sulfurés donne de l'acide sulfurique, les essais de la dissolution en milieu acide sulfurique se conformeraient aux conditions dans la nature. Mais le dosage du sulfate formé par le traitement rencontrera une difficulté, l'augmentation de la concentration en sulfate devant être très légère. Par suite de cette considération, on s'est permis d'employer l'acide chlorhydrique. On maintient la température constamment à 80°C sur toute la série des expériences, afin de supprimer l'effet de la température lors de la comparaison des résultats.

TABLEAU II. CONDITIONS DU TRAITEMENT ET CONCENTRATION DE COMPOSANT DISSOUS

Conditions		Durée du traitement hr.	Concn. des composants dissous				
Concn. en HCl N	Débit de l'air l./min.		Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
0,1	0	1/6	0,039	1,69	0,06	1,50	
		1	0,070	1,85	0,01	1,50	
		2	0,090	1,86	0,04	1,56	
		3	0,099	1,87	0,03	1,56	
		4	0,114	1,93	0,09	1,63	
		1/6	0,031	1,43	0,10	1,25	
		1	0,041	1,72	0,00	1,37	
		2	0,062	1,74	0,06	1,50	
0,1	0,5	3	0,091	1,75	0,05	1,50	
		4	0,108	1,87	0,00	1,54	
		1/6	0,031	1,61	0,03	1,25	
		1	0,049	1,95	0,03	1,58	
		2	0,077	2,10	0,04	—	
		3	0,083	2,25	0,14	2,08	
		4	0,100	2,48	0,02	2,13	
		1/6	0,013	1,58	0,00	1,21	
0,01	1,5	1	0,024	1,93	0,00	1,46	
		2	0,049	2,12	0,00	1,73	
		3	0,062	2,35	0,00	1,88	
		4	0,079	2,56	0,04	2,19	
		1/6	0,007	1,36	0,01	1,35	
		1	0,012	1,68	0,01	1,46	
		2	0,020	1,82	0,00	1,83	
		3	0,028	2,12	0,02	2,08	
0,001	1,5	4	0,032	2,39	0,00	2,50	
		1/6	0,002	1,15	0,03	1,46	
		1	0,002	1,31	0,00	1,67	
		2	0,003	1,36	0,00	1,81	
		3	0,008	1,43	0,00	2,19	
		4	0,012	1,49	0,02	2,71	
		1/6	0,002	1,15	0,03	0,31	
		1	0,002	1,31	0,00	0,36	
Eau bidistillée		2	0,003	1,36	0,00	0,45	
		3	0,008	1,43	0,00	0,76	
		4	0,012	1,49	0,02	1,22	

Les essais du débit de l'air s'effectuent en milieu acide chlorhydrique 0,1 N. Le débit de l'air est varié d'une façon suivante: 1) sans introduction de l'air, 2) 0,5 l./min., et 3) 1,5 l./min. Le premier essai ne signifie pas l'exclusion entière de l'air, mais la diminution la plus possible de contact avec l'air. On a recours en même temps à un agitateur mécanique dans le but de maintenir l'efficacité constante de l'agitation.

Les essais du pH s'effectuent sous un débit de l'air de 1,5 l./min., en milieu acide chlorhydrique: 1) 0,1 N, 2) 0,01 N, 3) 0,001 N, et 4) dans l'eau bidistillée.

**Analyse.** — Une quantité limitée de liqueur prélevée ayant empêché d'effectuer une analyse complète, on se borne à faire le dosage du cuivre, fer divalent, fer total et sulfate. Le cuivre et le fer sont dosés par la colorimétrie, avec la dithizone et l'*o*-phénanthroline, respectivement. Le sulfate, par la turbidimétrie après la formation du sulfate de baryum.

On ne décèle pas dans la liqueur d'autres composants de soufre que le sulfate.

### Résultats et discussion

Le tableau II montre le résultat obtenu. Lors du traitement avec de l'eau bidistillée ou de l'acide très dilué, on a remarqué la formation de l'acide sulfurique dont la quantité est estimée par la soustraction du fer du sulfate, les deux étant exprimés en mé/l. Par des essais effectués à part, on a constaté que la somme du fer et de l'acidité s'accorde bien avec la quantité de sulfate dans la limite d'erreur du dosage.

D'autre part, la teneur en fer trivalent est donnée par la différence entre le fer

total et le fer divalent.

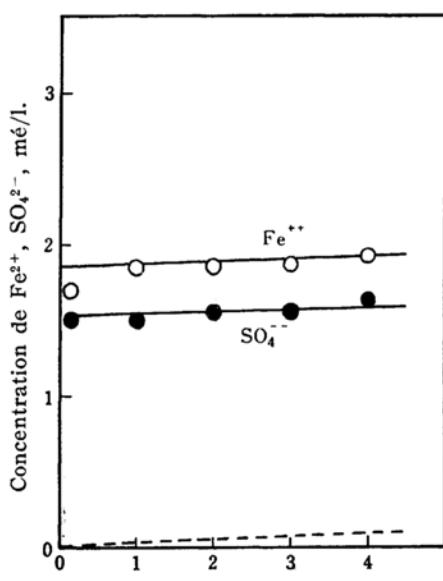
**Interprétation des données.** — Le mineraï utilisé pour ces essais a subi une décomposition partielle par la pulvérisation, ce qui cause quelques irrégularités de dissolution au début du traitement. On développera la discussion en tenant compte de la quantité de composants dissous provenant de la partie préalablement décomposée du mineraï.

Les figures sont dessinées avec les données du tableau II. La figure 1 représente la dissolution du fer et du sulfate, et la figure 2, celle du cuivre.

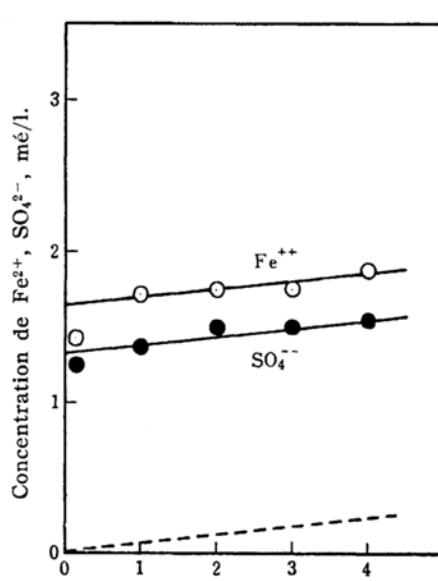
Dans les figures, le trait plein représente la concentration de composants telle qu'on l'a trouvée, et le trait discontinu, tracé de l'origine parallèlement à celui-là, en montre la concentration correspondant à la dissolution par le traitement. La pente du trait discontinu permet de comparer la vitesse de dissolution d'un composant avec celle d'autres.

**Influence du débit de l'air.** — Ces essais, effectués en milieu acide chlorhydrique 0,1 N, montrent que la dissolution du cuivre en subit peu d'influence, tandis que celle du fer et du soufre est favorisée par l'augmentation du débit de l'air.

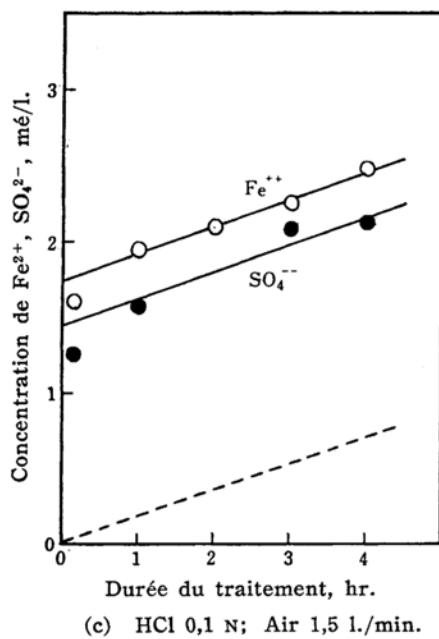
**Influence du pH.** — La vitesse de dissolution du fer est la même dans l'acide chlorhydrique 0,1 N que dans l'acide 0,01 N. Il en est de même du cuivre et du soufre. L'élévation du pH empêche la dissolution du cuivre et du fer, et accélère celle du soufre.



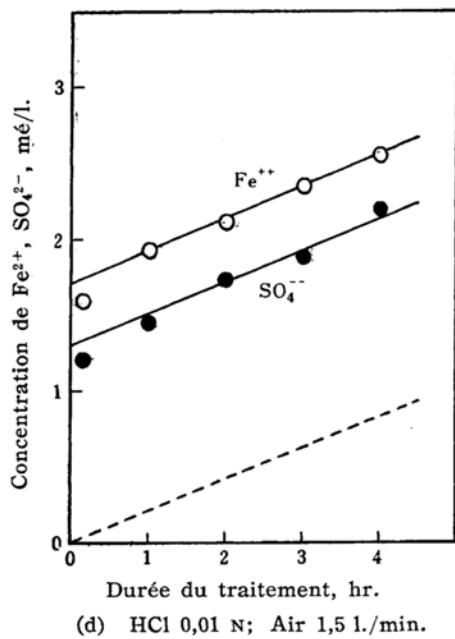
(a) HCl 0,1 N; Air 1 l./min.



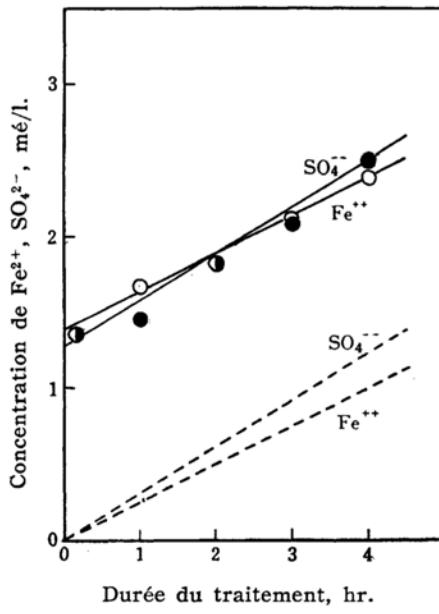
(b) HCl 0,1 N; Air 0,5 l./min.



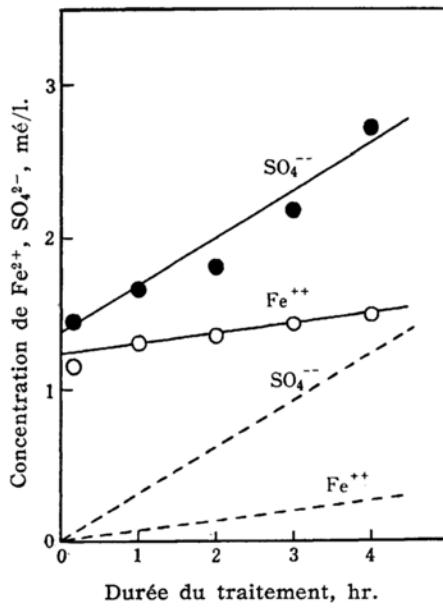
(c) HCl 0,1 N; Air 1,5 l./min.



(d) HCl 0,01 N; Air 1,5 l./min.



(e) HCl 0,001 N; Air 1,5 l./min.



(f) Eau bidistillée; Air 1,5 l./min.

Fig. 1. Dissolution du fer et du sulfate.

Trait plein: concentration totale.

Trait discontinu: concentration correspondant à la dissolution par le traitement.

Aucune variation de pH n'a été trouvée pour les expériences effectuées en milieu acide 0,1 N et 0,01 N. Cependant on a remarqué l'abaissement du pH au cours du traitement dans l'acide 0,001 N et l'eau bidistillée. Dans le premier cas, le pH de la liqueur était de 3,0 avant l'addition du

minéral, et de 2,8 après quatre heures du traitement. On discutera plus loin le dernier cas, dissolution du minéral par l'eau.

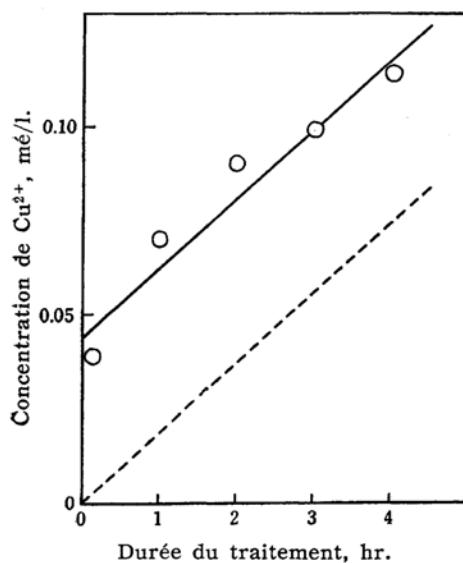
**Composition de composants dissous.** — La quantité de cuivre dissous étant très petite par rapport à celle de fer et de sulfate,

on étudie ici simplement la relation entre le fer et le sulfate. La concentration de fer trivalent ne dépassant pas quelques pourcents de celle de fer divalent, on ne prend pas non plus celui-là en considération. Comme l'indique la figure 1, le rapport de la quantité de fer divalent sur celle de sulfate est l'unité, tous deux étant produits par le traitement et exprimés en unité de mé. On voit bien que l'oxydation du minerai sulfuré par l'air donne le sulfate de fer(II). La présence du fer trivalent serait attribuable à l'oxydation du fer divalent sous forme duquel le fer contenu

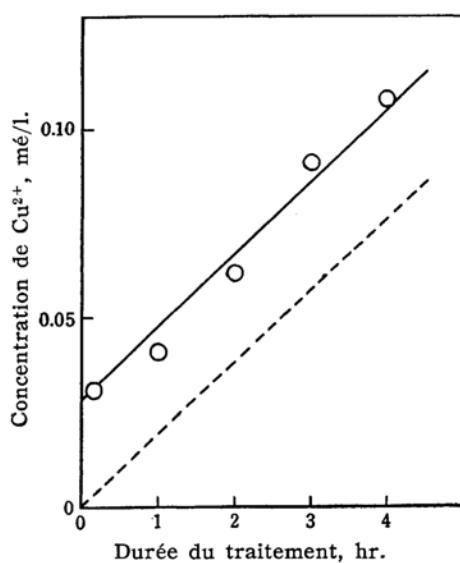
dans le minerai se dissout dans l'eau.

Si la réaction a lieu dans un milieu à pH relativement grand, le sulfate se dissout plus que le fer. Cela s'explique par la formation de l'acide sulfurique. Ce phénomène devient plus remarquable lors du traitement avec de l'eau bidistillée.

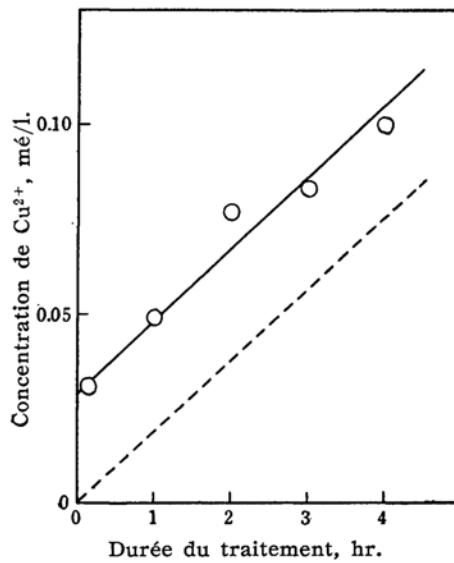
**Dissolution du minerai par l'eau.**—Le résultat de cet essai, considéré comme reproduction de la désagrégation du minerai sulfuré par les eaux naturelles de caractère normal, serait indispensable pour la connaissance des réactions qui ont lieu dans la nature. La dissolution du fer devient



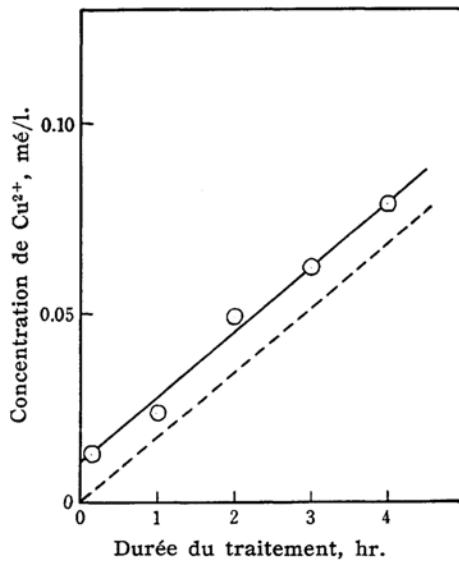
(a) HCl 0,1 N; Air 0 1./min.



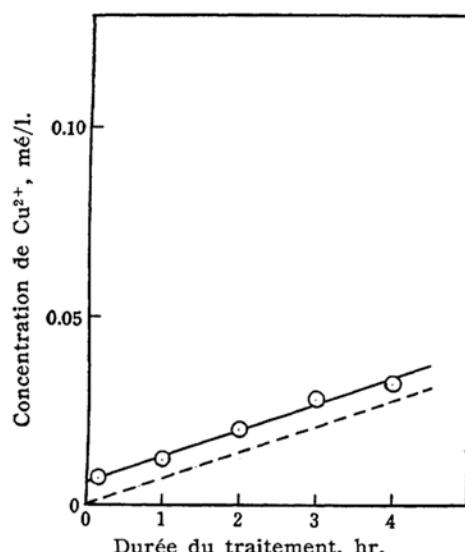
(b) HCl 0,1 N; Air 0,5 1./min.



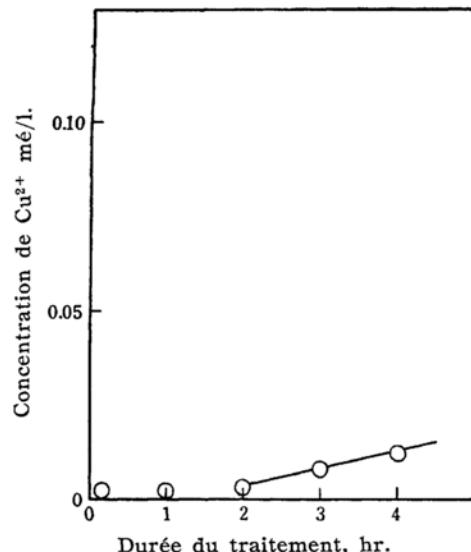
(c) HCl 0,1 N; Air 1,5 1./min.



(d) HCl 0,01 N; Air 1,5 1./min.



(e) HCl 0,001 N; Air 1,5 l./min.



(f) Eau bidistillée; Air 1,5 l./min.

Fig. 2. Dissolution du cuivre

Trait plein: concentration totale.

Trait discontinu: concentration correspondant à la dissolution par le traitement.

extrêmement petite, et on ne décèle presque pas de cuivre. Celle du sulfate, au contraire, s'accélère dans ce milieu.

Pourtant on n'arrive pas à différer si une faible concentration en fer est causée par la précipitation du fer hydrolysé ou par la prédominance de la réaction de formation de l'acide sulfurique.

La liqueur devient acide avec la durée du traitement, et au bout de quatre heures, le pH en est inférieur à 3. La dissolution du cuivre augmente avec l'abaissement du pH. Cette tendance est prévue par des essais décrits ci-dessus.

**Comportements des composants.**—*Cuivre.*—Le facteur régnant sur la dissolution du cuivre contenu dans le minéral sulfuré est vraisemblablement le pH du milieu. Dans un milieu à pH inférieur à 2, la vitesse de dissolution reste constante, indépendamment du pH. Elle est peu influencée par le débit de l'air introduit dans la liqueur.

*Fer.*—Le débit de l'air exerce une influence considérable sur la dissolution de ce métal. Le résultat des essais fait présumer que la pyrite est relativement stable, même en milieu acide, s'il s'agit

des conditions non-oxydantes.

*Soufre.*—Cet élément se dissout sous forme de sulfate, en milieu acide ou neutre, et en présence de l'air. Sous ces conditions oxydantes, le sulfate est toujours le plus stable parmi les espèces de composés de soufre<sup>3)</sup>. La vitesse de dissolution en est d'autant plus grande que le pH est grand, mais le mécanisme de la formation de l'acide sulfurique restera comme un problème à résoudre. Le comportement du soufre résiduel après la dissolution du sulfate de fer, FeSO<sub>4</sub>, à partir de la pyrite, FeS<sub>2</sub>, exigera une étude plus approfondie.

Les auteurs expriment leurs remerciements profonds à Monsieur le professeur K. Noguchi qui leur a permis l'exécution de cette étude et qui leur a accordé toutes les aides possibles, et à Monsieur le professeur T. Hanya qui a bien voulu leur donner des conseils utiles.

Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences  
Université Métropolitaine de Tokyo  
Setagaya-ku, Tokyo

3) R. M. Garrels et C. R. Naeser, *ibid.*, 15, 113 (1958).