

Sur la Dissolution des Minérais Sulfurés en Divers Milieux. II. Dissolution de la Pyrite et de la Chalcopyrite

Par Masami ICHIKUNI

(Reçu le 22 octobre 1959)

La décomposition ou l'altération des minéraux sulfurés dépend, d'une part, de leur propre caractère, composition chimique, propriété minéralogique, structure cristalline, et d'autre part, des facteurs du milieu, température, pression, pH, potentiel d'oxydo-réduction, présence d'autres substances. Ayant exécuté des essais préliminaires, on a déjà signalé dans le rapport précédent¹⁾ des rôles importants que jouent le pH et l'air dans la dissolution des minéraux. Dans le but d'élargir et de généraliser ce résultat, on reprend l'expérience de la dissolution de la pyrite et de la chalcopyrite, classées parmi les plus importants des minéraux sulfurés primaires. L'expérience s'effectue sous les conditions oxydantes et non-oxydantes à divers pH. Les premières conditions sont caractérisées par la présence de l'air, les dernières par l'absence de l'oxygène. On met en évidence le mécanisme de la dissolution des minéraux et montre sa signification géochimique. L'application du résultat du présent rapport aux phénomènes naturels sera utile pour l'éclaircissement de ces derniers.

Expérience

Généralité. — Le dispositif et les conditions de l'expérience sont les mêmes que ceux décrits dans le rapport précédent. On prend 200 ml. d'acide chlorhydrique de concentration connue ou la même quantité d'eau bidistillée dans un ballon à 300 ml., l'apporte sur un bain-marie, chauffe la liqueur à la température de 80 à 85°C, y ajoute 1 g. de minéral pulvérisé et traite pendant quatre heures, en y introduisant l'air ou l'azote avec un débit constant de 1,5 l./min. Chaque prélèvement de portion de 10 ml. doit être effectué avec l'intervalle d'une heure. Le dosage du fer divalent, du cuivre et du sulfate sont fait sur la liqueur filtrée.

L'interféromètre ayant indiqué 0,05% comme teneur en oxygène de l'azote, celui-ci est lavé à une solution de pyrogallol, afin d'éliminer l'oxygène.

Echantillons. — La pyrite s'est produite à la mine de Kanaborizawa, département d'Aomori, la chalcopyrite, à la mine d'Ani, département d'Akita. La dernière a été examinée par voie diffractométrique à rayons X pour qu'on vérifie qu'elle est exempte d'autres impuretés minéralogiques. Le résultat

d'analyse chimique est porté sur le Tableau I. La composition chimique des échantillons se conforme approximativement à la formule chimique idéale des minéraux, FeS₂ et CuFeS₂. Une petite quantité d'impuretés qu'on a décelées par la spectrographie ne présentera aucun inconvénient pour l'expérience.

TABLEAU I. RÉSULTAT D'ANALYSE DES MINÉRAUX

Elément	Pyrite	Chalcopyrite
Fe	46,50%	30,40%
Cu	—	34,35
S	53,36	34,86
Total	99,86	99,61

Tout en évitant l'oxydation provoquée par la pulvérisation, on arrête cette opération lorsque toutes les poudres passent par un tamis à nombre de maille de 100.

Considérations. — (1) *Diminution du Volume de Liqueur par l'Evaporation.* — Entraînée par l'air ou l'azote introduit dans la liqueur, une portion de liqueur s'évapore. L'augmentation apparente de quantité dissoute de composants, si elle était calculée par la différence des concentrations trouvées tout en négligeant la diminution du volume, doit être supérieure à son augmentation véritable. Cela nécessite donc une correction pour la diminution du volume causée par l'évaporation. Cette correction a une importance particulière dans le cas d'un composant qui ne se dissout que très peu. Elle s'effectue par la division des concentrations trouvées par le taux de concentration, rapport du volume initial sur la somme du volume final et du volume prélevé. Toutes les concentrations trouvées ont été ainsi recalculées pour qu'on puisse éliminer l'influence de l'évaporation. Si le minéral pulvérisé contient une certaine quantité de sulfate ou d'oxyde, qui dépasse la quantité dissoute par le traitement, cela empêchera de déterminer précisément la quantité véritable de dissolution, car la correction ne se fait pas très rigoureusement. On est obligé de prendre une grande précaution pour la préparation des échantillons. On peut effectuer la correction avec une erreur inférieure à 5%.

(2) *Variation du pH.* — Lorsqu'on traite les minéraux sulfurés en présence de l'oxygène, il se produit toujours une certaine quantité d'acide sulfurique et le pH de la liqueur diminue. L'effet de l'évaporation qui concentre la liqueur, par conséquent l'ion hydrogène, participe également à l'abaissement du pH. Il n'est que de 0,2, en milieu acide, avant et après le traitement, tandis que le pH descend de 6 à 3 environ par le traitement effectué avec de l'eau bidistillée. Lorsqu'on examine la relation

1) M. Ichikuni et H. Kamiya, Ce Bulletin, 32, 1368 (1959).

entre la dissolution et le pH, on prend la valeur moyenne de pH au cours du traitement, et elle est de 3,2 et de 4,2 pour le traitement effectué avec l'eau de la pyrite et de la chalcopyrite, respectivement. Pour maintenir le pH du milieu à une valeur donnée, on pourrait utiliser une solution tampon, mais son emploi offre en même temps un inconvénient, car la présence des sels étrangers exerce une influence considérable sur la dissolution des minéraux; on aura donc de la difficulté à interpréter le résultat obtenu.

(3) *Efficacité de l'Agitation.*—La réaction ayant lieu entre la phase solide et la phase liquide, l'agitation donne une influence considérable sur la vitesse de réaction. On maintient le débit du gaz à une valeur constante de 1,5 l./min., afin d'égaliser, pour toute la série d'expériences, l'efficacité de l'agitation.

(4) *Suppression du Dosage du Fer Trivalent.*—Comme la concentration de fer trivalent ne dépasse que très rarement 1% de celle de fer divalent, on a supprimé le dosage de celui-là.

Résultats et Discussion

Expérience de Dissolution de la Pyrite Effectuée à l'Exclusion de l'Oxygène.—L'exclusion de l'oxygène a été réalisée par l'introduction de l'azote dans le dispositif.

Le Tableau II montre la concentration de composants qui a été correctionnée pour la diminution du volume, et qui correspond à l'heure du prélèvement et aux conditions d'expérience. L'absence de l'oxygène ne provoque presque pas la formation du sulfate, tandis que celle-ci est remarquée légèrement lors du traitement avec l'eau. Comme la

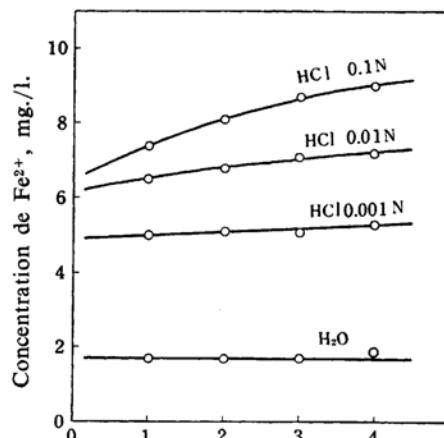


Fig. 1 Dissolution du fer à partir de la pyrite en milieu exempt d'oxygène

pyrite est très sensible à l'oxydation en milieu à pH élevé, la formation du sulfate est attribuable à des traces d'oxygène contenu dans l'azote. Comme l'indique la Figure 1, la dissolution du fer s'accélère à mesure que le pH s'abaisse. Toutefois la courbe de concentration a une tendance à s'aplanir.

Par ces résultats, on peut exprimer la décomposition de la pyrite en milieu acide et en l'absence de l'oxygène par l'équation (1)



L'hydrogène sulfuré étant chassé par le barbotage de l'azote, la réaction peut avancer.

TABLEAU II. VARIATION DE CONCENTRATION DE FER DIVALENT ET DE SULFATE AU COURS DE LA DISSOLUTION DE LA PYRITE

Milieu	Durée du traitement	Expérience effectuée en l'absence de l'oxygène		Expérience effectuée en présence de l'air	
		Fe ²⁺ mg./l.	SO ₄ ²⁻ mg./l.	Fe ²⁺ mg./l.	SO ₄ ²⁻ mg./l.
HCl 0,1 N	1	7,4	8	15,1	21
	2	8,1	7	21,0	26
	3	8,7	6	25,6	30
	4	9,0	6	29,6	39
HCl 0,01 N	1	6,5	6	14,4	29
	2	6,8	4	20,2	46
	3	7,1	5	25,4	60
	4	7,2	5	28,3	72
HCl 0,001 N	1	5,0	9	12,7	36
	2	5,1	10	19,6	59
	3	5,1	9	24,4	80
	4	5,3	9	28,8	102
H ₂ O	1	1,7	10	11,9	48
	2	1,7	13	18,2	78
	3	1,7	14	21,6	104
	4	1,9	19	24,7	129

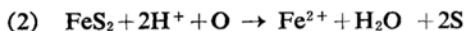
TABLEAU III. VITESSE DE DISSOLUTION DU FER DIVALENT ET DU SULFATE À PARTIR DE 1 g. DE PYÉITE EN PRÉSENCE DE L'AIR

Milieu	Valeur moyenne de pH	Fe^{2+} m mol./hr. ($\times 10^{-2}$)	SO_4^{2-} m mol./hr. ($\times 10^{-2}$)	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}$
HCl 0,1 N	1,1	1,53	1,03	0,67
HCl 0,01 N	2,0	1,78	2,80	1,57
HCl 0,001 N	2,9	1,70	4,58	2,70
H_2O	3,2	1,12	5,35	4,78

La présence de l'hydrogène sulfuré, au contraire, empêche la réaction. Pour cette raison, la pyrite reste stable en milieu acide, si le milieu est caractérisé par la présence de l'hydrogène sulfuré. Ainsi s'expliquent la stabilité et la formation de la pyrite dans la nature.

Expérience de Dissolution de la Pyrite Effectuée en Présence de l'Air.—Dans le Tableau II, on trouve que la présence de l'air favorise une dissolution considérable du fer divalent et du sulfate, et on peut constater que le potentiel d'oxydo-réduction est un facteur important pour la décomposition de la pyrite. La vitesse de dissolution du fer et du soufre dépend du pH et du potentiel d'oxydo-réduction du milieu. Il est bien connu que l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par l'oxygène libre donne généralement le soufre libre et non l'acide sulfurique en milieu acide²⁾.

En partant de l'équation (1), on a deux équations suivantes:



où la pyrite se décompose en fer divalent et soufre libre,



où tous les soufres sont oxydés en sulfate. Ces deux équations correspondent aux deux cas extrêmes de la décomposition de la pyrite, et le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ peut varier de 0 à 2. Cependant au-dessus de pH 3, le fer trivalent, formé par oxydation du fer divalent, précipitant sous forme de l'hydroxyde, le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ est toujours supérieur à 2. Dans le Tableau III, on montre la vitesse de formation du fer divalent et du sulfate par la dissolution de la pyrite.

La Figure 2 montre la relation entre le pH et le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}$. A un petit pH, la réaction exprimée par l'équation (2) est prédominante. Au-dessus de pH 2,5, on remarque déjà l'hydrolyse du fer trivalent, et la précipitation de l'hydroxyde devient très rapide au delà du pH 3.

Que la vitesse de formation du fer divalent et du sulfate soit variable selon le pH du milieu

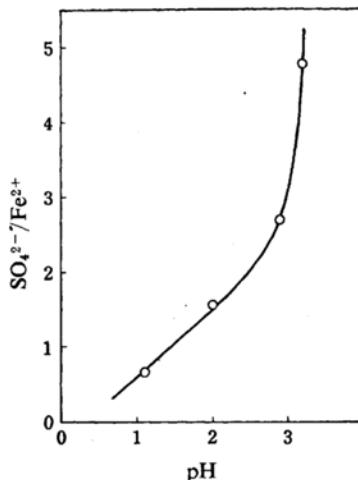
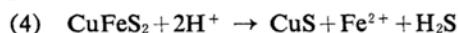


Fig. 2 Relation entre le pH et le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}$, qui se trouve dans la dissolution de la pyrite.

a une signification très importante au point de vue géochimique. La variation du rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ en fonction du pH est influencée par les conditions d'expérience, toutefois elle garderait toujours la même tendance. Dans la nature, l'acidité forte à pH inférieur à 1 étant exceptionnelle, la désagrégation de la pyrite donne simplement l'acide sulfurique et le sulfate de fer(II). La neutralisation de la solution ainsi formée provoque la précipitation du fer, notamment l'hydroxyde de fer(III) par l'intervention de l'oxygène. L'oxydation du sulfure en sulfate se produit d'autant plus vite que le pH est plus élevé.

Expérience de Dissolution de la Chalcopyrite Effectuée à l'Exclusion de l'Oxygène.—Le Tableau IV montre le résultat de la dissolution du minéral dont l'expérience est effectuée en présence de l'azote et de l'air. Le traitement du minéral, effectué en milieu exempt d'oxygène et avec l'acide chlorhydrique, ne donne que du fer divalent et rien d'autres composants. La décomposition proposée par l'équation (4) explique bien l'indissolution du cuivre:



On comprend que la dissolution du fer divalent est d'autant plus rapide que le pH du milieu est plus petit. D'après le Tableau

2) H. Miura, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, 77, 417 (1956).

TABLEAU IV. VARIATION DE CONCENTRATION DE FER DIVALENT, DE CUIVRE ET DE SULFATE
AU COURS DE LA DISSOLUTION DE LA CHALCOPYRITE

Milieu	Durée du traitement	Expérience effectuée en l'absence de l'oxygène			Expérience effectuée en présence de l'air		
		Fe ²⁺ mg./l.	Cu mg./l.	SO ₄ ²⁻ mg./l.	Fe ²⁺ mg./l.	Cu mg./l.	SO ₄ ²⁻ mg./l.
HCl 0,1 N	1	6,8	0,36	5	47	99	9
	2	9,2	0,15	4	95	119	11
	3	10,5	0,11	4	145	136	13
	4	11,9	<0,10	4	183	150	15
HCl 0,01 N	1	6,8	<0,10	5	6,1	0,19	10
	2	9,4	<0,10	6	8,2	0,16	11
	3	10,1	<0,10	5	10,4	1,11	11
	4	10,7	<0,10	4	12,6	3,11	13
HCl 0,001 N	1	4,3	<0,10	6	5,3	<0,10	12
	2	5,3	<0,10	7	5,9	<0,10	13
	3	6,4	<0,10	7	6,9	<0,10	13
	4	7,3	<0,10	7	8,0	<0,10	15
H ₂ O	1	<0,5	<0,10	8	<0,5	<0,10	12
	2	<0,5	<0,10	9	0,6	<0,10	14
	3	<0,5	<0,10	9	0,9	<0,10	14
	4	<0,5	<0,10	14 ?	1,2	<0,10	14

TABLEAU V. VITESSE DE DISSOLUTION DU FER DIVALENT, DU CUIVRE ET DU SULFATE
À PARTIR DE 1 g. DE CHALCOPYRITE EN PRÉSENCE DE L'AIR

Milieu	Valeur moyenne de pH	Fe ²⁺ m mol./hr. ($\times 10^{-2}$)	Cu m mol./hr. ($\times 10^{-2}$)	SO ₄ ²⁻ m mol./hr. ($\times 10^{-2}$)	Cu/Fe ²⁺
HCl 0,1 N	1,1	16,3	5,31	0,4	0,33
HCl 0,01 N	2,0	0,80	<0,63	0,2	$\leq 0,79$
HCl 0,001 N	3,0	0,37	0	0,2	0
H ₂ O	4,2	0,11	0	0	0

IV, la vitesse de dissolution du fer est de 0,26 mg. à l'heure, dans l'acide 0,1 N, et de 0,13 mg. à l'heure, dans l'acide 0,01 N. Le fer ne se dissout aucunement dans l'eau.

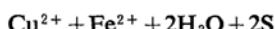
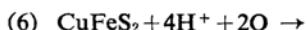
Expérience de Dissolution de la Chalcopyrite Effectuée en Présence de l'Air. — Dans le Tableau IV, on voit que l'expérience effectuée en présence de l'air donne approximativement le même résultat que celle qui a été effectuée en milieu exempt d'oxygène, d'autant que le pH soit supérieur à 2. A un pH supérieur à 3, aucune dissolution du cuivre n'est remarquée, et celle du sulfate est très limitée. De ce fait on peut conclure que l'oxygène n'exerce pas une grande influence sur la dissolution de la chalcopyrite à un pH supérieur à 2. Cela se conforme au résultat du rapport précédent que la dissolution du cuivre est soumise à l'influence du pH et non du débit de l'air qu'on introduit dans la liqueur contenant du minéral pulvérisé.

Une vitesse très limitée de formation du sulfate en milieux neutre et faiblement acide attire notre attention. Pour cette raison, le

traitement de la chalcopyrite avec l'eau ne diminue que modérément le pH de la liqueur. La pyrite, au contraire, diminue considérablement le pH de la liqueur, lorsqu'elle est traitée avec de l'eau, d'ailleurs chez la pyrite, la vitesse de formation du sulfate est d'autant plus grande que le pH du milieu est plus élevé. Cependant la dissolution de la chalcopyrite augmente énormément en milieu acide 0,1 N, ce qui n'est pas pareil au cas de la pyrite.

Le Tableau V montre la vitesse de formation du fer divalent, du cuivre et du sulfate par la dissolution de la chalcopyrite.

Dans le Tableau V, on trouve que la quantité dissoute de cuivre est toujours inférieure à celle de fer, quoique le rapport de Cu/Fe soit de l'unité dans le minéral. La dissolution du soufre, sous forme du sulfate, est très faible par rapport à celle du fer et du cuivre. Alors on remarque que le soufre libre se forme abondamment au cours de l'expérience effectuée en milieu acide 0,1 N. On présente donc les équations (5) et (6) qui conviendront à l'explication de ce résultat :



D'après ce résultat, on peut déduire qu'une grande dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite est peu possible, d'autant que le minéral se trouve indépendamment des autres minéraux, et que le milieu en question ne soit pas très acide et oxydant. Cependant on trouve souvent une dissolution rapide du cuivre à partir du gisement des minéraux sulfurés. On ne pourra pas éclaircir ce phénomène sans avoir recours aux effets de la co-présence d'autres minéraux, notamment de la pyrite, et de l'action de l'acide sulfurique ou du fer, qui sont produits par la désagrégation des minéraux sulfurés. D'après Ohashi³⁾, la présence de la pyrite ne favorise pas particulièrement la dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite, toutefois le fer trivalent contribue à sa dissolution, en réagissant sur le minéral.

Les effets de la co-présence d'autres minéraux sur la dissolution de la chalcopyrite présentent un problème intéressant, car on a déjà désigné la présence d'autres substances comme un des facteurs importants déterminant le milieu géochimique.

Désagrégation de la Pyrite dans la Nature

L'acide sulfurique et le sulfate de fer se forment en grande quantité par la désagrégation des minéraux sulfurés. C'est ainsi que les eaux d'une forte acidité, souvent de pH inférieur à 3, jaillissent au fond de mine. Ces eaux se jettent dans une rivière, et abaissent dans une grande mesure le pH des eaux de rivière. Il est d'un intérêt particulier de comparer le résultat de ces expériences avec celui d'analyse des eaux de mine.

On a choisi donc à partir des résultats d'analyses des eaux de mine de Kamikita, département d'Aomori,⁴⁾ les eaux contenant simplement de l'acide sulfurique et du sulfate de fer. Le résultat d'analyse des dernières est indiqué par le Tableau VI.

TABLEAU VI. QUELQUES RELEVÉS DES DONNÉES D'ANALYSE DES EAUX DE MINE DE KAMIKITA, DÉPARTEMENT D'AOMORI (D'APRÈS T. HAMACHI ET H. GOTO)

pH	Fe^{2+} m mol./l.	Fe^{3+} m mol./l.	SO_4^{2-} m mol./l.	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ total
1,2	107	95,8	340	1,68
1,2	182	80	535	2,04
1,8	15,0	9,5	46,4	1,89
1,8	22,7	0	42,2	1,86
2,2	9,3	0,7	19,4	1,94
3,0	5,0	3,8	20,1	2,28

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

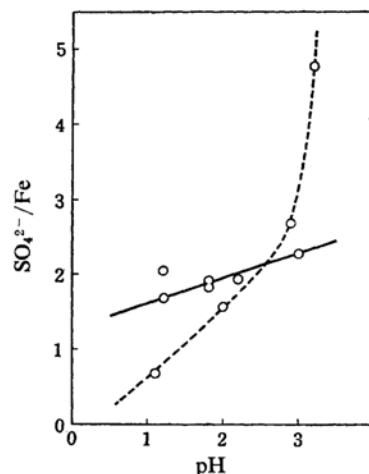


Fig. 3 Relation entre le pH et le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$, qui se trouve dans les eaux de mine de Kamikita (courbe discontinue correspondant à celle de la Fig. 2).

Avec les chiffres du Tableau VI, on examine la relation entre le pH et le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$, et la compare avec celle obtenue par les expériences décrites ci-dessus. La Figure 3 montre cette comparaison. On en a constaté que :

1. A mesure que le pH s'abaisse, le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ a une tendance à diminuer, mais il n'est pas très inférieur à 2, même à pH 1.

2. Cela souligne que la réaction exprimée par l'équation (3) est toujours prédominante dans la nature, même à un petit pH, par conséquent la formation abondante du soufre libre par la désagrégation de la pyrite serait peu possible.

La relation entre le pH et le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$, qui se trouve dans les données du Tableau VI, ne se conforme pas à celle obtenue par les expériences. Cette discordance peut s'expliquer par le fait que dans la nature, la manière de contact des minéraux avec l'air est entièrement différente de celle effectuée au laboratoire, et que la dissolution des minéraux est soumise à l'influence des substances

4) T. Hamachi et H. Goto, *Bull. Geol. Survey Japan*, 6, 265 (1955).

co-existantes. Au laboratoire on effectue le barbotage de l'air, mais une agitation violente de solution est plutôt rare dans la nature, par conséquent l'hydrogène sulfuré ne sera pas chassé hors de solution, même s'il s'est formé. D'ailleurs la relation entre le pH et le rapport de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ peut varier selon la manière d'introduction de l'air.

Dans le Tableau VI, on trouve qu'il y a une quantité considérable de fer trivalent dans les eaux, et que l'acidité des eaux consiste en acide sulfurique, ce qui n'est pas pareil aux conditions d'expérience où l'acidité consiste en acide chlorhydrique. Il faut qu'on tienne compte de la présence du fer trivalent et de l'acide sulfurique pour l'explication complète du phénomène de désagrégation des minéraux sulfurés. Toutefois il est d'une signification

particulière qu'on a pu ici reproduire d'une façon réduite le phénomène de désagrégation.

L'auteur exprime ses remerciements sincères à Monsieur le professeur K. Noguchi qui a bien voulu lire cet essai et lui donner des conseils utiles, et particulièrement à Monsieur H. Kamiya dont le concours aimable et l'encouragement étaient indispensables pour la réalisation de ce travail. Il remercie également Monsieur le professeur T. Watanabe et Monsieur le docteur A. Kato, à l'Université de Tokyo, pour l'examen diffractométrique à rayons X de la chalcopyrite.

*Faculté des Sciences
Université Métropolitaine de Tokyo
Sétagaya, Tokyo*
