

*Sur la Dissolution des Minérais Sulfurés en Divers Milieux. V.
Dissolution de la Sphalérite*

Par Masami ICHIKUNI et Hiroshi KAMIYA

(Reçu le 20 Janvier 1961)

Lorsqu'on aborde le problème de la désagrégation des minéraux sulfurés par voie chimique, on s'intéresse notamment aux réactions qui ont part à ce phénomène. Bien que de nombreux articles soient déjà parus à ce propos, ces études sont faites, dans la plupart des cas, avec l'utilisation des minéraux et non des minéraux. L'interprétation des résultats était très difficile, car les analyses chimiques n'ont donné que l'aspect global du phénomène composé de nombreuses réactions qui s'avançaient chacune à vitesse différente. Il faut qu'on sache quelles réactions peuvent avoir lieu et ont lieu au cours de la désagrégation.

Pour l'analyse des résultats, la sphalérite semble se munir d'un caractère favorable grâce à la simplicité de sa composition chimique. Kuz'minykh et Yakhontova¹⁾ ont déjà étudié l'extraction du zinc à partir de ce minéral en utilisant le sulfate de fer (III) comme réactif. Il s'agit de la dissolution du minéral en milieu extrêmement oxydant ; ce milieu ne représenterait pas celui de la nature. Ohashi²⁾ a examiné la dissolution des minéraux sulfurés dans les

1) I. N. Kuz'minykh et E. L. Yakhontova, *Zhur. Prirklad. Khim. (J. Applied Chem.)*, 23, 1121 (1950).

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

eaux saturées d'air, mais il est regrettable que cet auteur n'ait pas montré les réactions de dissolution. Récemment, du point de vue électrochimique, Sato³⁾ a donné le mécanisme de la décomposition des minéraux sulfurés dans une solution choisie.

Les présents auteurs voudraient montrer les réactions de la décomposition de la sphalérite en diverses solutions et préciser les conditions qui favorisent la désagrégation, tout en tenant compte des composants mineurs en solution. Il est probable que ces derniers se chargent du rôle de catalyseur dans la nature. L'accélération des réactions est souvent due uniquement à l'action du catalyseur. On tâtonne encore quelles substances peuvent être un catalyseur dans la désagrégation des minéraux sulfurés.

Méthode d'Expérience

On suspend 500 mg. de sphalérite pulvérisée dans 200 ml. de liquide à l'aide d'un agitateur magnétique, et effectue le prélèvement de 5 ml. de liquide à des intervalles appropriés au cours de 2 hr. de traitement. Le ballon à fond plat à 300 ml. contenant la liquide est plongé dans un bain-marie dont la température est maintenue constamment à 50°C. Le ballon est bien bouché avec un bouchon de caoutchouc, percé de 2 tuyaux de verre : le plus long, dont le bout de dessous se munit d'un hémisphère de verre fritté qui touche presque le fond du ballon, sert à produire de nombreuses petites bulles d'air dans la liquide, lorsqu'on relie à une trompe le tuyau le plus court qui ne s'enfonce pas dans la liquide. Le débit de l'air est réglé à 0,4 l./min.

La sphalérite produite à la mine de Hosokura, département de Miyagi, est pulvérisée et passée au tamis 60. Le Tableau I montre le résultat d'analyse de l'échantillon. Une certaine teneur en plomb s'explique par la présence de la galène qui est une des impuretés minéralogiques les plus communes. On a préparé ici deux échantillons en pulvérisant de nouveau de la sphalérite tamisée dans un mortier d'agate. Un échantillon qui a été utilisé pour l'examen de l'influence du pH sur la dissolution de ce minéral était moins fin que l'autre avec lequel on a effectué les autres expériences.

TABLEAU I. RÉSULTAT D'ANALYSE CHIMIQUE DE LA SPHALÉRITE

Composant	Teneur, %
Zn	61,78
Fe	1,29
Cd	0,38
Mn	0,06
Cu	0,01
Pb	2,62
S	31,53
SiO ₂	0,21
Total	97,88

3) M. Sato, *Econ. Geol.*, 55, 1202 (1960).

La liqueur prélevée est immédiatement filtrée et amenée à 25 ml. Sur cette solution diluée on effectue le dosage du zinc, et s'il y a lieu, du fer et du cuivre. Le dosage du zinc et du cuivre est fait par voie colorimétrique au moyen de la dithizone, et celui du fer, au moyen de l'*o*-phénanthroline. Le dosage de l'hydrogène sulfuré a été effectué par l'iodométrie après une filtration soigneuse de liquide. L'ion sulfate est examiné avec une solution de chlorure de baryum.

Résultats

Effets du pH.—Quand on a introduit de l'air, la vitesse de dissolution du zinc dépendait dans une grande mesure de l'acidité du milieu. La sphalérite s'est dissoute rapidement au début du traitement, et dont la vitesse de dissolution a ralenti graduellement et elle est devenue constante dans une demi-heure (voir la Fig. 2). Cette vitesse constante servait à établir une échelle de comparaison entre toutes les conditions des expériences.

Le résultat des expériences est indiqué sur la Fig. 1. Comme elle l'indique, la vitesse de dissolution décroît avec la diminution de l'acidité du milieu. L'ion sulfate n'a été décelé en aucun cas. On remarque donc une réaction qui suit :



A part de cette réaction, on en a une autre qui conduit à la formation du soufre libre :



Comme la formation du soufre libre était négligeable, on admet que la première réaction est prédominante sous les conditions des expériences. On n'arrive pourtant pas à décider si la formation du soufre libre est attribuable à l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, formé par la première réaction, ou à l'oxydation directe du minéral.

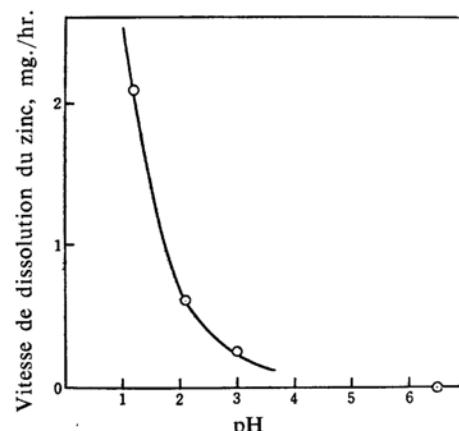


Fig. 1. Vitesse de dissolution de la sphalérite en fonction du pH (expériences effectuées avec barbotage d'air de 400 ml./min.).

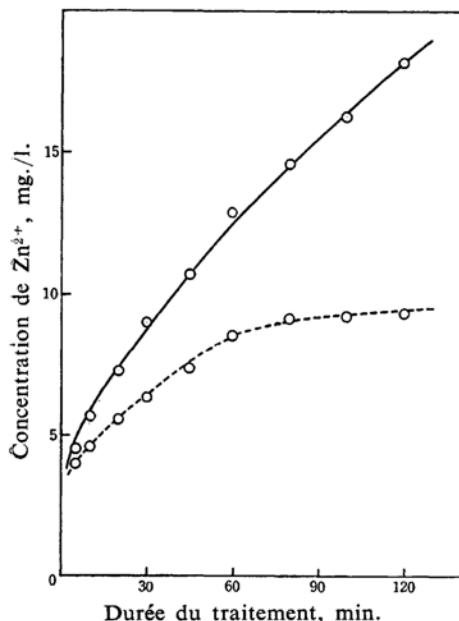


Fig. 2. Variation de concentration de Zn^{2+} en fonction de la durée du traitement.

Trait plein: expérience effectuée avec l'introduction de l'air
Trait discontinu: expérience effectuée sans introduction de l'air

Il faut qu'on tienne compte de la granulométrie de l'échantillon utilisé dans cette expérience, lorsqu'on compare ce résultat avec celui des expériences exposées ci-après qui ont été effectuées avec l'échantillon plus fin.

Effets du Barbotage de l'Air.—Il faut qu'on sache d'abord si l'oxygène barboté agit en oxydant du minéral et de l'hydrogène sulfuré, ou simplement en entraîneur de celui-ci. A cet effet, deux expériences ont été entreprises: l'une, avec l'introduction de l'air, dont le débit était de 0,4 l./min., et l'autre, sans introduction de l'air. Dans la dernière expérience, l'air ne se comportait pas en entraîneur, et cela ne signifie pas l'expulsion entière de l'oxygène. Les deux ont été effectuées en milieu d'acide chlorhydrique 0,01 N et à la température de 50°C. Dans la Fig. 2, on dessine la concentration de zinc en fonction de la durée du traitement. Comme on voit dedans, deux courbes, correspondant chacune aux deux expériences décrites ci-dessus, s'approchent l'une de l'autre au début de la dissolution, cependant, elles s'éloignent rapidement avec le temps. La différence des deux expériences peut s'expliquer par l'accumulation de l'hydrogène sulfuré. Cette supposition sera très compréhensible, si l'on admet que le barbotage de l'air, entraînant avec celui-ci l'hydrogène sulfuré formé, favorise une dissolution remarquable du minéral. En fait, sans introduction de l'air, la teneur en

hydrogène sulfuré a atteint une valeur de 2,1 mg./l. au bout de 2 hr. de traitement.

Examions ensuite la possibilité de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par l'oxygène dissous. Si la réaction d'oxydation de ce composé s'avancait avec une vitesse considérable, l'empêchement de la dissolution n'aurait pas lieu, tout au moins, pendant un certain temps, car la liqueur contenait 5,0 mg./l. d'oxygène dissous avant l'addition du minéral. Au bout de 2 hr. de traitement, on a trouvé une concentration de zinc de 9,3 mg./l., correspondant à la formation de l'hydrogène sulfuré de 4,8 mg./l. Ce chiffre ne suffit pas à consumer entièrement l'oxygène dissous, même si l'hydrogène sulfuré soit complètement oxydé en soufre libre par l'oxygène contenu dans la liqueur. D'ailleurs la surface de la liqueur étant toujours en contact avec l'atmosphère, il n'y a aucune raison de croire que l'accumulation de l'hydrogène sulfuré a été causée par manque d'oxygène libre.

Par suite de ces considérations, on conclut que l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par l'oxygène libre s'avance très lentement, et que l'hydrogène sulfuré ralentit la décomposition de la sphalérite, même en présence de l'oxygène atmosphérique. Il va sans dire qu'à l'état d'équilibre, la présence de l'hydrogène sulfuré n'est pas compatible avec celle de l'oxygène libre. Le système réalisé par les expériences était hors de l'équilibre, comme l'indique la co-présence de l'hydrogène sulfuré et de l'oxygène. La théorie de l'équilibre chimique ne sera pas très utile à expliquer le mécanisme des réactions qui ont lieu au cours du traitement.

Calculons ici le produit de concentration de zinc par celle d'ion sulfure avec les chiffres qu'on a obtenus sur l'expérience effectuée sans introduction de l'air, au bout de 2 hr. de traitement :

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9,3 \text{ mg./l.} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol./l.}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 2,1 \text{ mg./l.} = 0,62 \times 10^{-4} \text{ mol./l.}$$

Comme $[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] / [\text{H}_2\text{S}] = 10^{-21}$, où $[\text{H}^+] = 10^{-2}$, on a :

$$[\text{S}^{2-}] = 0,62 \times 10^{-21} \text{ mol./l.}$$

donc,

$$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 0,87 \times 10^{-25}$$

Cette valeur est beaucoup moins grande que le produit de solubilité de la sphalérite : $10^{-23,3}$. On notera ici que la vitesse de dissolution du minéral est déjà très ralenti sous cette condition.

Effets des Ions Fe^{2+} .—Cet essai s'est fait à 50°C, en milieu d'acide chlorhydrique 0,01 N, avec l'introduction de l'air dont le débit était de 0,4 l./min. On a préparé une solution

échantillon de Fe^{2+} en dissolvant du chlorure de fer(II) hydraté dans l'acide chlorhydrique 0,01 N. Elle contenait 1,000 mg./l. de Fe^{2+} .

Les ions Fe^{3+} exercent une action particulière sur la dissolution du minéral sulfuré, dans ce cas ils se réduisent en ions Fe^{2+} . Une solution qui est en contact avec un gisement de minéraux sulfurés trouve son fer presque entièrement à l'état divalent. Les ions Fe^{3+} se forment dans la nature par l'oxydation des ions Fe^{2+} au moyen de l'oxygène atmosphérique. On a effectué ces expériences en prenant le mécanisme de la formation des ions Fe^{3+} dans la nature en considération. Par l'introduction de l'air dans une solution contenant des ions Fe^{2+} , on a essayé de reproduire en quelque sorte la formation des ions Fe^{3+} . On avait déjà noté que l'action des ions Fe^{2+} et de l'oxygène atmosphérique favorisait une forte dissolution de la chalcopyrite, et on l'avait attribué à la formation des ions Fe^{3+} ⁴⁾.

On montre sur la Fig. 3 un exemple tiré des expériences: la présence des ions Fe^{2+} ralentit considérablement la dissolution du zinc. Même une teneur en ions Fe^{2+} à 100 mg./l. produit le même effet, comme on voit sur la Fig. 4. Lorsqu'on dit vitesse de dissolution, il s'agit toujours de celle qui est mesurée à l'état stationnaire de dissolution. Ce résultat ne s'accorde pas avec celui de la chalcopyrite.

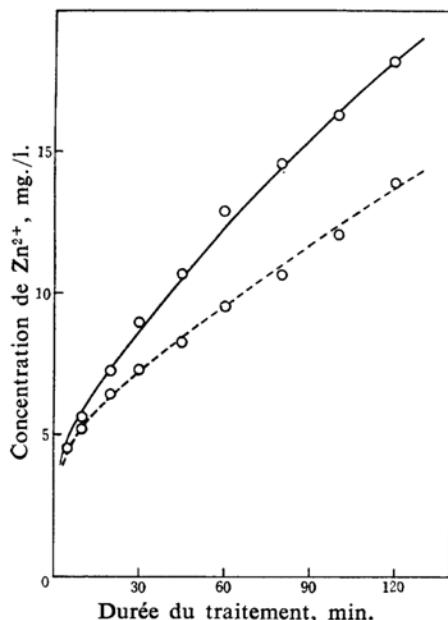


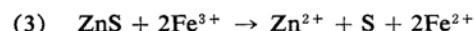
Fig. 3. Variation de concentration de Zn^{2+} en fonction de la durée du traitement.

Trait plein : en l'absence des ions Fe^{2+}
Trait discontinu : en présence de 1.000 mg./l.
de Fe^{2+}

4) M. Ichikuni, Ce Bulletin, 33, 1159 (1960).

Effets des Ions Fe^{3+} .—Cet essai a été effectué à 50°C, en milieu d'acide chlorhydrique 0,01 N, avec l'introduction de l'air, dont le débit restait toujours le même que les essais précédents. La solution échantillon de Fe^{3+} a été préparée à partir du chlorure de fer(III) hydraté. On en a dissous dans l'acide chlorhydrique, de manière à ce que la solution contienne 100 mg./l. de Fe^{3+} .

La réaction entre la sphalérite et des ions Fe^{3+} est exprimée par l'équation suivante¹⁾:



où la dissolution de 1 mol. de zinc correspond à la réduction de 2 mol. de Fe^{3+} en Fe^{2+} . L'examen du résultat d'expériences, montré

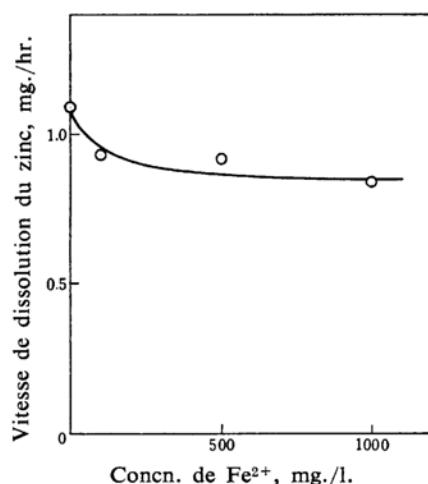


Fig. 4. Vitesse de dissolution de la sphalérite en fonction de la concentration en ions Fe^{2+} de la liqueur.

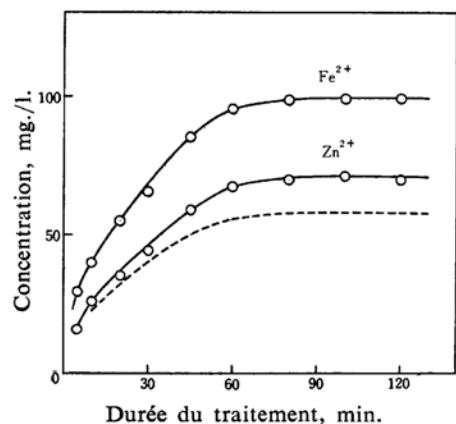


Fig. 5. Dissolution de la sphalérite par l'action des ions Fe^{3+} .

Trait plein : concentration de zinc dissous et fer réduit
Trait discontinu : concentration théorique de zinc, calculée à partir de la concentration trouvée de Fe^{2+}

sur la Fig. 5, révèle que la quantité dissoute de zinc est toujours supérieure à la quantité théorique de zinc, calculée d'après la réaction 3 à partir de la quantité trouvée de Fe^{2+} . Il est certain qu'une partie de zinc a été dissoute d'après la réaction 1, où l'hydrogène sulfuré a été partiellement entraîné par le courant d'air, sans être oxydé en soufre libre par l'action des ions Fe^{3+} .

Effets des Ions Cu^{2+} .—Il est bien connu que les ions de métaux lourds, notamment Cu^{2+} , jouent un rôle de catalyseur dans de diverses réactions. Comme les ions Cu^{2+} se trouvent très fréquemment dans les eaux de mine, il est probable qu'ils contribuent d'une certaine manière à l'accélération ou à la retardation des réactions de désagrégation.

Bien que l'action des ions Cu^{2+} ait été remarquée par certains chercheurs⁵⁾, la connaissance en est encore peu suffisante. Le comportement des ions Cu^{2+} trouvé dans cette expérience permettra de révéler la fonction qu'ils exercent dans la désagrégation. Cet essai a été effectué sous les mêmes conditions que les précédents, sauf la présence des ions Cu^{2+} qui ont été ajoutés sous forme du sulfate.

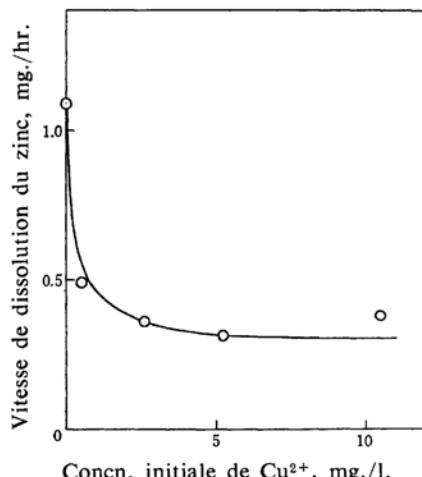


Fig. 6. Influence des ions Cu^{2+} sur la dissolution de la sphalérite.

La vitesse de dissolution du zinc a été mesurée dans des solutions de diverses teneurs en Cu^{2+} . La Fig. 6 représente le résultat de l'essai. Les ions Cu^{2+} ralentissent la dissolution. Une variation faible de concentration en Cu^{2+} révèle qu'une petite portion de Cu^{2+} avait disparu au cours de l'expérience. La diminution en a atteint 0,5 mg./l. près au bout de 2 hr. de traitement. Le cuivre aurait précipité sous forme du sulfure, dont la for-

mation est attribuable au dégagement de l'hydrogène sulfuré, libéré par la décomposition du minéral. Toutefois la quantité fixée de cuivre était très faible par rapport à celle d'hydrogène sulfuré formé. On peut en déduire que la condition oxydante défavorise la fixation du cuivre, même en présence des ions sulfure. Comme le cuivre ajouté restait presque entièrement à l'état dissous, on admet qu'une réaction d'échange du zinc avec le cuivre n'avait pas lieu. Si la réaction d'échange intervenait, il y aurait une tendance d'augmenter la vitesse de dissolution à mesure que la concentration en Cu^{2+} augmente.

Or, généralement dit, des solutions formées dans la zone d'oxydation du gisement des minéraux sulfurés contiennent encore d'autres ions que les ions Cu^{2+} . La caractéristique des solutions est donc la co-présence de divers ions, tels que des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} et ainsi de suite. L'action des ions Cu^{2+} devrait être examinée en présence d'autres ions, notamment des ions de fer.

Effets des Ions Fe^{3+} et Cu^{3+} .—Il est bien connu que les ions Fe^{3+} sont efficaces à la décomposition des minéraux sulfurés, mais il n'y a presque aucune étude sur la contribution des ions Cu^{2+} à ce phénomène. Seulement Garrels et Thompson⁶⁾ ont mentionné que l'attaque des ions Fe^{3+} contre la pyrite n'était pas accélérée par la présence des ions Cu^{2+} . On a entrepris ici un essai de dissolution de la sphalérite au moyen des ions Fe^{3+} en présence des ions Cu^{2+} , et en a comparé le résultat avec celui de l'essai précédent qu'on avait effectué

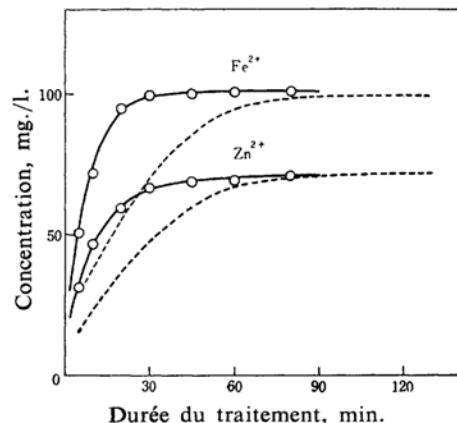


Fig. 7. Effets des ions Cu^{2+} sur la dissolution de la sphalérite par l'action des ions Fe^{3+} .
Trait plein : expérience effectuée en présence de 25 mg./l. de Cu^{2+} .
Trait discontinu : expérience effectuée en l'absence des ions Cu^{2+} .

5) S. Koch et Gy. Grasselly, *Acta Univ. Szegediensis, Acta Mineral. Petrogr.*, 6, 23 (1952).

6) R. M. Garrels et M. E. Thompson, *Am. J. Sci.*, 258 A, 57 (1960).

dans une liqueur contenant 100 mg./l. de Fe^{3+} , mais qui était exempte de cuivre.

La Fig. 7 donne les résultats de cet essai et du précédent. On voit que la présence des ions Cu^{2+} favorise une décomposition rapide de la sphalérite. On ajoute encore que la diminution de concentration en Cu^{2+} n'avait pas lieu au cours du traitement, tant que les ions Fe^{3+} restaient en solution.

Effets des Ions Fe^{2+} et Cu^{2+} .—Les résultats des essais précédents nous ont conduit à l'entreprise d'un autre essai mis sous les conditions qui ne sont pas trop éloignées de celles de la nature. En considérant les eaux de mine, où les ions Fe^{2+} sont prédominants dans la plupart des cas, on a imaginé que l'essai de la dissolution en présence des ions Fe^{2+} et Cu^{2+} réaliserait les réactions réelles dans la nature.

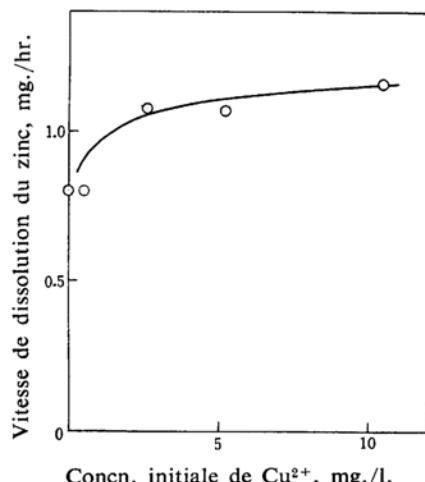


Fig. 8. Vitesse de dissolution de la sphalérite en présence de 700 mg./l. de Fe^{2+} et de quantité variable de Cu^{2+} .

La Fig. 8 montre le résultat. Dans cette série d'expériences, la concentration de Fe^{2+} était fixée à 700 mg./l. et celle de Cu^{2+} variait de 0,53 à 10,5 mg./l. La concentration de Cu^{2+} a diminué très lentement au cours du traitement. La diminution s'en est élevée à 0,5 mg./l. près au bout de 2 hr. de traitement. Toutefois on a remarqué une dissolution accélérée de la sphalérite, tant que l'ion cuivre restait en solution. On discutera plus loin le mécanisme possible de ce phénomène.

Discussion

C'est le pH du milieu qui exerce une grande influence sur la décomposition du minéral, sans qu'on tienne compte des effets électrochimiques provenant du contact avec d'autres minéraux. Si le minéral existait indépendamment d'autres minéraux, il resterait assez stable en milieu

neutre même en présence de l'oxygène atmosphérique.

La présence de l'oxygène libre et des ions Fe^{2+} n'est pas capable d'accélérer sa décomposition, c'est que l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} s'avance très lentement avec l'oxygène libre. Si les ions Fe^{3+} étaient formés rapidement à partir des ions Fe^{2+} par l'action de l'oxygène, l'introduction de l'air rendrait la décomposition du minéral d'autant plus facile que la teneur en ions Fe^{2+} de la liqueur est plus grande.

Les ions Cu^{2+} , agissant souvent en catalyseur, ne sont pas tous seuls capables d'augmenter la vitesse de décomposition du minéral, par conséquent on ne peut pas attendre une réaction d'échange du zinc avec le cuivre. Il est intéressant que les ions Fe^{2+} ainsi que les ions Cu^{2+} , loin d'accélérer la désagrégation de la sphalérite, la retardent considérablement. Ce phénomène offre des problèmes importants à la géochimie des gisements métallifères.

L'action des ions Fe^{3+} avait été bien étudiée, mais on a trouvé ici, pour la première fois, qu'une petite quantité de cuivre accélérerait la réaction entre le minéral et les ions Fe^{3+} . Toutefois les produits de réaction étaient toujours les ions Zn^{2+} et le soufre libre en milieu acide, indépendamment de la présence du cuivre. On considère pour le moment le cuivre comme catalyseur.

On a eu ainsi l'idée d'examiner la dissolution du minéral en présence des ions Fe^{2+} et Cu^{2+} avec l'introduction de l'air. Si ces ions se comportaient indépendamment les uns des autres, ils en retarderaient la dissolution. Mais, au contraire, leur co-présence y était efficace. Ce fait insiste qu'il y a une interaction entre les ions Fe^{2+} , Cu^{2+} et l'oxygène. Il est probable que les ions Cu^{2+} facilite l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} par l'oxygène atmosphérique. Ils accélèrent également l'attaque des ions Fe^{3+} contre le minéral.

On conclut donc que la présence des ions Cu^{2+} est indispensable à une décomposition rapide de la sphalérite, et que les ions Cu^{2+} jouent ici un rôle de catalyseur. Toutefois des composés insolubles de cuivre n'en sont pas capables. On ajoute encore que, malgré l'action catalytique du cuivre, une formation abondante d'ions Fe^{3+} n'aura pas lieu, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ étant réglé par le potentiel d'oxydo-réduction du milieu, par conséquent on ne peut pas attendre une dissolution rapide du minéral, tant que les réactions se passent en solution.

Résumé

Les facteurs intervenant à la décomposition chimique de la sphalérite ont été examinés. Un petit pH ainsi que l'oxydant, notamment le

fer trivalent accélèrent la décomposition. La présence de l'hydrogène sulfuré la retarde considérablement. A pH 2, celle des ions Fe^{2+} ou des ions Cu^{2+} empêche une dissolution rapide du minéral, même avec l'introduction de l'air. La décomposition du minéral par les ions Fe^{3+} est accélérée par les ions Cu^{2+} . La co-présence des ions Fe^{2+} et Cu^{2+} favorise, avec le barbotage de l'air, une dissolution remarquable du minéral, ce qui est attribuable à l'action catalytique des ions Cu^{2+} qui facilitent probablement l'oxydation des ions Fe^{2+}

en ions Fe^{3+} , et l'attaque de ceux-ci contre le minéral.

Les auteurs se permettent d'exprimer leur remerciements sincères à Monsieur le professeur K. Noguchi et à Monsieur le professeur T. Hanya qui ont bien voulu donner des conseils utiles et participer à la discussion sur l'interprétation des résultats.

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