

## *Action des Ions du Fer Trivalent sur la Chalcopryrite*

Par Masami ICHIKUNI

(Reçu le 15 Novembre 1961)

Comme la désagrégation qui a lieu dans la nature est composée de plusieurs processus : mécaniques, chimiques et microbiologiques, l'interprétation des descriptions faites aux mines offre une difficulté considérable. On trouve dans la littérature de nombreux travaux, soit géologiques, soit minéralogiques. Cependant on ne rencontre que très rarement des études géochimiques, qui présentent un grand intérêt aux géologues et géochimistes. Dans un travail antérieur<sup>1)</sup>, le présent auteur signalait la décomposition de la chalcopryrite en solution par de l'oxygène libre. Les décompositions oxydatives des minéraux sulfurés peuvent être provoquées principalement par l'oxygène et les ions du fer trivalent. Avec les expériences effectuées au laboratoire, on est capable de poursuivre uniquement l'action des ions du fer trivalent sans intervention de l'oxygène, ainsi on peut estimer avec facilité l'importance des facteurs

géochimiques participant à ce phénomène. Le but de ce rapport est d'examiner par voie expérimentale la décomposition de la chalcopryrite en solution acide contenant des ions du fer trivalent.

### **Expérience**

Les échantillons utilisés dans ce rapport sont un grand monocristal de pyrite, produit à la mine de Kanaborizawa, département d'Aomori et une masse de cristaux de chalcopryrite, produite à la mine d'Ani, département d'Akita, dont la description détaillée a été donnée ailleurs<sup>1)</sup>. L'examen à l'aide des rayons X a montré que cette chalcopryrite ne présente pas de phase cristalline étrangère. Ces minéraux ont été broyés, et passés au tamis de 200 mesh. Des sulfures mixtes de composition connue ont été préparés par mélange soigneux des deux minéraux pesés.

Comme la chalcopryrite est facilement attaquée par l'oxygène en milieu fortement acide, la réaction entre ce minéral et les ions du fer trivalent doit être effectuée à l'abri de l'oxygène atmosphérique. Dans une solution acide chlorhydrique, contenant

1) M. Ichikuni, Ce Bulletin, 33, 1052 (1960).

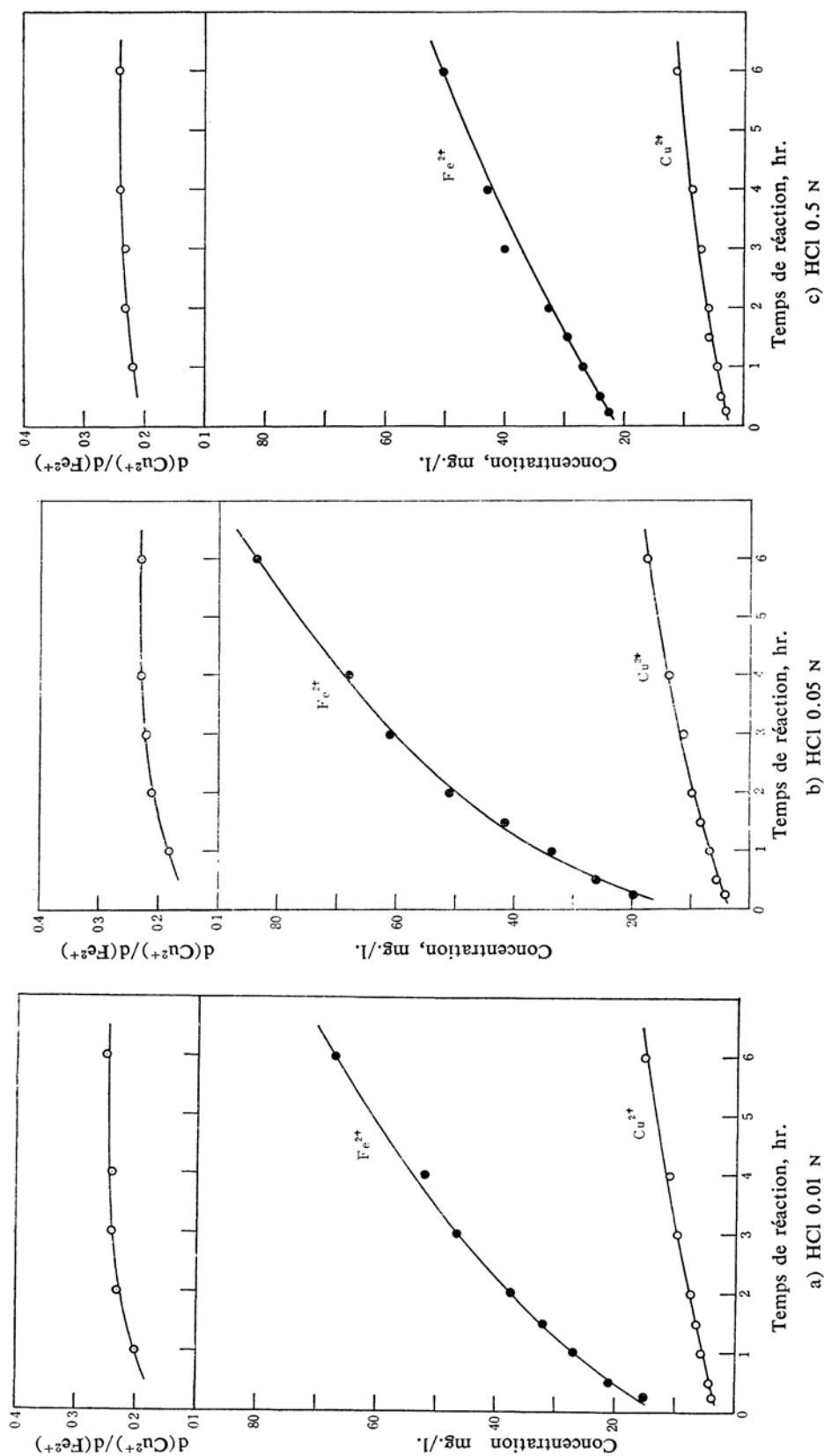
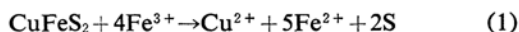


Fig. 1. Variation des concentrations de  $\text{Cu}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi que du rapport  $d(\text{Cu}^{2+})/d(\text{Fe}^{2+})$  en fonction du temps.

des ions du fer trivalent en concentration de 100 mg./l., préalablement chauffée à 50°C, on introduit un courant de dioxyde de carbone pour entraîner l'oxygène dissous. On ajoute ensuite 500 mg. de chalcopryrite ou de sulfures mixtes. De la solution agitée vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique, on effectue plusieurs prélèvements de 5 ml. de liqueur avec des intervalles appropriés. Ces liqueurs, immédiatement filtrées, sont diluées à 50 ml., d'où on prend 5 ou 10 ml. pour doser le cuivre, le fer divalent, le sulfate et le soufre libre. L'analyse du premier s'effectue par la colorimétrie avec le cupférazone<sup>2)</sup>, et celle du dernier, avec l'*o*-phénanthroline.

### Résultats et Discussion

La décomposition de la chalcopryrite, causée par l'action des ions du fer trivalent, donne des ions du cuivre et du fer divalent, et du soufre libre, mais pas d'ions sulfate, d'où on déduit l'équation suivante :



L'analyse des résultats d'expériences révèle que le rapport de la vitesse de formation d'ions du cuivre sur celle d'ions du fer divalent  $d(\text{Cu}^{2+})/d(\text{Fe}^{2+})$  varie avec le temps de réaction. Si la réaction avait lieu exactement comme indiquée par l'équation 1, le rapport serait de  $\text{Cu}/5\text{Fe}$ , soit de 0.23, indépendamment du temps de réaction. On voit sur la Fig. 1 que le rapport est légèrement inférieur à 0.23 au départ de la réaction, augmente lentement et s'approche de 0.23 environs.

Le présent auteur propose un mécanisme de réaction pour expliquer ces résultats : les atomes du fer contenus dans la chalcopryrite sont plus facilement libérés par l'attaque des ions du fer trivalent que ceux du cuivre, ce qui aboutit à un enrichissement en cuivre à la surface du minéral. Cette fois, les ions du fer trivalent peuvent réagir plus aisément sur les atomes du cuivre et le rapport  $d(\text{Cu}^{2+})/d(\text{Fe}^{2+})$  augmente. L'enrichissement en cuivre ne peut donc être très important, et le minéral se décomposera entièrement en présence d'un excès d'ions du fer trivalent.

Il semble que la réaction ralentisse avec l'augmentation de l'acidité de solution et que la variation du rapport  $d(\text{Cu}^{2+})/d(\text{Fe}^{2+})$  en fonction du temps soit influencée par le pH, mais il peut y avoir d'autres facteurs qui jouent un rôle important dans ce processus.

Une autre série d'expériences a été effectuée sur des sulfures mixtes, dont la proportion pondérale, chalcopryrite/pyrite+chalcopryrite, a varié de 5 à 100 %. L'acidité de solution a été constamment de 0.01 N en acide chlorhydrique. Au terme de la réaction, où

les ions du fer se trouvent tous à l'état divalent, on a fait le dosage des ions du cuivre et du fer. On peut trouver facilement les quantités augmentées de cuivre et de fer en solution, en sachant la concentration initiale en ions du fer.

TABLEAU I. QUANTITÉS DE CUIVRE ET DE FER DISSOUS A PARTIR DE 500 mg. DE SULFURES MIXTES SOUS L'ACTION DE 20 mg. D'IONS DU FER TRIVALENT

Composition de sulfures mixtes		Cu dissous mg.	Fe dissous mg.	Fe provenant de la pyrite mg.
Chalcopryrite %	Pyrite %			
5	95	0.38	2.2	1.9
10	90	0.66	2.4	1.8
20	80	1.2	2.6	1.5
40	60	2.1	2.8	1.0
100	0	5.4	4.8	0

Le Tableau I montre les quantités de cuivre et de fer dissous par la décomposition de sulfures mixtes. En admettant que la chalcopryrite donne 1 mol. de fer pour 1 mol. de cuivre en se décomposant sous les conditions d'expériences, on a calculé la quantité de fer libéré à partir de la pyrite. La Fig. 2 indique que la quantité de cuivre est proportionnelle à la teneur en chalcopryrite des sulfures mixtes, et que celle de fer provenant de la pyrite l'est à la teneur en pyrite.

Ces résultats mènent à une conclusion importante que les ions du fer trivalent réagissent sur des sulfures mixtes d'une façon peu sélective par rapport à l'oxygène. Notons que l'oxygène favorise une forte dissolution de la chalcopryrite associée à une quantité considérable de pyrite<sup>3)</sup>. On a souvent remarqué que les minéraux sulfurés associés se

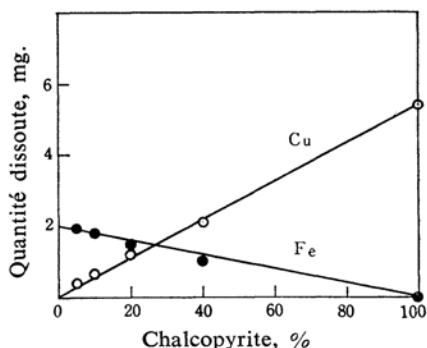


Fig. 2 Quantités de cuivre dissous de la chalcopryrite et de fer dissous de la pyrite en fonction de la teneur en chalcopryrite des sulfures mixtes.

2) C. R. Elliott et al., *Analyst*, 84, 237 (1959).

3) M. Ichikuni, *Ce Bulletin*, 33, 1156 (1960).

dissolvent chacun avec une vitesse différente lors de la désagrégation. Ce phénomène peut être expliqué par la différence du potentiel de contact existant entre de différents minéraux. Cette explication ne semble pas toujours s'appliquer à la désagrégation simultanée de minéraux associés, provoquée par les ions du fer trivalent. Toutefois des expériences répétées sur d'autres minéraux associés seront encore exigées pour faire la preuve de cette conclusion hardie.

### Résumé

Sous l'action des ions du fer trivalent, la chalcoppyrite libère tout d'abord plus de fer que du cuivre, ce qui aboutit à un enrichissement en cuivre à la couche superficielle du minéral. Cette couche est attaquée à son tour par les ions du fer trivalent, ainsi la décomposition avance en tout comme l'équation 1 l'indique. Pour la chalcoppyrite associée à la pyrite,

l'action des mêmes ions ne favorise pas de dissolution sélective d'un des deux minéraux. Répétons que l'action de l'oxygène accélère la dissolution de la chalcoppyrite en milieu acide, si elle est associée à la pyrite. On trouve ici les caractéristiques des actions de l'oxygène et des ions du fer trivalent sur les minéraux sulfurés associés.

L'auteur se permet d'adresser ses remerciements sincères à Monsieur le professeur Kimio Noguchi et à Monsieur le professeur Takahisa Hanya qui lui ont donné des conseils utiles au cours de l'exécution de ce travail, et à Monsieur le professeur Takeo Watanabé, à l'Université de Tokyo, qui a bien voulu lire le manuscrit de ce rapport.

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