

Sur la Dissolution des Minérais Sulfurés en Divers Milieux. III. Facteurs Intervenant à la Dissolution de la Chalcopyrite

Par Masami ICHIKUNI

(Reçu le 1^{er} Novembre 1959)

On a examiné dans le rapport précédent¹⁾ les influences du pH et de l'oxygène sur la dissolution de la chalcopyrite qui existe indépendamment des autres minéraux. Cependant tous les minéraux produits dans la nature sont d'un système complexe de plusieurs minéraux. On ne peut pas supposer que chaque minéral se comporte indépendamment des autres au cours de la dissolution du minéral; il doit y avoir évidemment les actions réciproques entre les minéraux ainsi que celles des ions en solution. Ohashi²⁾ a déjà traité l'aspect général de ce problème; toutefois, à ce sujet, notre connaissance reste encore peu satisfaisante.

Expérience

On examine ici les effets de la présence de la pyrite, qui se trouve associée très souvent à la chalcopyrite, et ceux des ions de fer divalent, qui se forment par la désagrégation. Le dispositif destiné à l'expérience est le même que précédemment décrit¹⁾.

Effets de la Présence de la Pyrite.—On mélange bien la pyrite et la chalcopyrite, en proportion connue; les deux ont été utilisées dans les expériences du rapport précédent. De ce mélange bien pulvérisé, on met 1 g. dans 200 ml. d'acide chlorhydrique 0,01 N et traite pendant deux heures à la température de 80°C. Le prélèvement de 10 ml. de liquide s'effectue avec l'intervalle d'une demi-heure après l'addition du mélange. L'air est introduit dans un ballon contenant de la liqueur et de la poudre des minéraux avec un débit de 1,5 l./min. Quant aux conditions d'expériences, voir le rapport précédent.

Effets des Ions de Fer Divalent en Solution.—On dissout une quantité connue de sulfate de fer(II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dans l'acide chlorhydrique 0,01 N, prend 200 ml. de cette solution, y ajoute 1 g. de chalcopyrite pulvérisée, et traite pendant deux heures. Le prélèvement de liquide s'effectue de la même façon que l'expérience décrite ci-dessus. Dans la liqueur on introduit de l'air ou de l'azote avec un débit de 1,5 l./min., l'introduction de ce dernier ayant pour but de réaliser une condition non-oxydante.

Résultats et Discussion

Co-présence de la Pyrite.—On a préparé quatre mélanges de proportions différentes de

ces deux minéraux. La composition des mélanges est donnée dans le Tableau I. Les concentrations de fer divalent, de cuivre et de sulfate, qu'on a calculées en tenant compte de la diminution du volume de liquide par l'évaporation, sont portées sur le Tableau II.

TABLEAU I. COMPOSITION DES MÉLANGES
CONSISTANT EN PYRITE ET EN
CHALCOPYRITE

No. du mélange	Pyrite %	Chalco- pyrite %	Cu %	Fe %	$(\text{Cu}/\text{Fe})_{\text{min.}}$ $\times 10^{-2}$
1	95,5	4,5	1,56	45,8	3,71
2	84,6	15,4	5,34	44,0	12,1
3	62,1	37,9	13,1	40,4	32,4
4	51,4	48,6	16,8	38,6	43,6

Remarque: Les teneurs en cuivre et en fer des mélanges sont calculées d'après les résultats d'analyse des minéraux. La valeur $(\text{Cu}/\text{Fe})_{\text{min.}}$ représente le rapport de teneur en cuivre sur celle en fer du mélange.

TABLEAU II. VARIATION DE CONCENTRATIONS
DE FER DIVALENT, DE CUIVRE ET DE SULFATE
AU COURS DE LA DISSOLUTION DE 1 g. DE
CHAQUE MÉLANGE

No. du mélange	Durée du traitement hr.	Cu mg./l.	Fe ²⁺ mg./l.	SO ₄ ²⁻ mg./l.	
		0,5	1	1,5	2
1	0,5	3,92	16,3	29	
	1	6,05	19,2	39	
	1,5	9,89	23,6	49	
	2	12,0	27,1	59	
2	0,5	4,39	18,4	23	
	1	6,89	22,5	30	
	1,5	10,5	26,4	42	
	2	14,4	31,0	53	
3	0,5	4,13	19,4	17	
	1	6,06	25,8	25	
	1,5	8,12	31,8	32	
	2	8,85	38,1	41	
4	0,5	3,38	17,5	19,5	
	1	4,00	23,6	24	
	1,5	4,95	31,0	28	
	2	5,95	37,6	36	

Avec les données du Tableau II, on calcule la vitesse de dissolution à partir de la pente de la droite représentant la concentration de composants en fonction de durée du traitement. Sa vitesse est considérablement grande au

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

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

TABLEAU III. VITESSE DE DISSOLUTION DU CUIVRE, DU FER DIVALENT ET DU SULFATE
À PARTIR DE 1 g. DE MÉLANGE

No. du mélange	Cu mg./hr.	Fe ²⁺ mg./hr.	SO ₄ ²⁻ mg./hr.	(Cu/Fe) _{soln.} ($\times 10^{-2}$)	(Cu/Fe) _{soln.} (Cu/Fe) _{min.}
1	1,10	1,47	4,0	74,9	20,2
2	1,35	1,66	4,05	81,4	6,73
3	0,76	2,41	3,2	31,5	0,973
4	0,41	2,70	2,2	15,2	0,349

début, et après elle prend une valeur constante. Cette irrégularité de dissolution fait supposer la présence des parties facilement solubles du minéral, mais dont l'essentiel reste encore peu clair.

En examinant la vitesse de dissolution des composants sur les quatre échantillons de mélanges, on a trouvé des faits suivants: avec l'augmentation de proportion de chalcopyrite dans les mélanges,

- 1° la vitesse de dissolution du fer augmente,
- 2° celle du cuivre va d'abord montant, atteint le maximum, et après, descend graduellement.

3° celle du sulfate ne fait que diminuer.

Cela signifie que la pyrite et la chalcopyrite ne se dissolvent pas indépendamment l'une de l'autre et qu'il existe les influences réciproques sur la dissolution de leur mélange. D'où vient que la vitesse de dissolution des composants à partir du mélange est toujours différente de celle prévue d'après les résultats de la dissolution de chacun des deux minéraux purs.

La vitesse de dissolution des composants est montrée dans le Tableau III, où $(Cu/Fe)_{soln.}$ et $(Cu/Fe)_{min.}$ représentent respectivement le rapport de vitesse de dissolution du cuivre sur celle du fer, et le rapport de teneur en cuivre sur celle en fer du mélange.

L'augmentation de teneur en cuivre du mélange, c'est-à-dire celle de valeur de $(Cu/Fe)_{min.}$, diminue la valeur de $(Cu/Fe)_{soln.}$. La Fig. 1 montre cette relation où la valeur de $(Cu/Fe)_{soln.}$ atteint le maximum au moment où la valeur de $(Cu/Fe)_{min.}$ est de 0,1 environ. La diminution de la valeur de $(Cu/Fe)_{min.}$ au-dessous de 0,1 abaisse également la valeur de $(Cu/Fe)_{soln.}$; mais le rapport de $(Cu/Fe)_{soln.}$ sur $(Cu/Fe)_{min.}$ a une signification particulière au point de vue géochimique et pratique.

Ce rapport soit r ,

$$r = \frac{(Cu/Fe)_{soln.}}{(Cu/Fe)_{min.}}$$

Si $r > 1$, le minéral résiduel s'appauvrit en cuivre. Si $r < 1$, le minéral résiduel devient riche en cuivre. On a déjà remarqué cette possibilité d'enrichissement du cuivre dans certaines discussions concernant la dissolution de la chalcopyrite. Le point où $r = 1$ se trouve à la valeur de $(Cu/Fe)_{min.}$ de 0,32. Supposons que le minéral consiste simplement en pyrite et en chalcopyrite, alors la teneur en cuivre du minéral est de 13%. Comme la plupart des minéraux sulfurés cuprifères sont moins riches en cuivre que ce minéral en supposition, l'enrichissement en cuivre du minéral résiduel n'aura pas lieu en réalité au cours de la désagrégation, et l'extraction du cuivre s'effectue efficacement par l'action des eaux.

Le rapport r représente l'efficacité d'extraction du cuivre à partir du minéral, ou le coefficient de concentration du cuivre de la phase solide en phase liquide; la valeur r est d'autant plus grande que la teneur en cuivre du minéral est plus petite (voir le Tableau III). Il est donc avantageux d'extraire du cuivre d'un minéral pauvre en cuivre par l'action des eaux. Ce procédé est exécuté dans certain nombre de mines. A titre d'exemple, on calcule ici la valeur r sur le minéral siliceux (kéi-kô), qui a été utilisé comme échantillon dans le premier rapport relatif à la dissolution des minéraux sulfurés³⁾, où

$$(Cu/Fe)_{min.} = 0,361 \times 10^{-2}$$

$$(Cu/Fe)_{soln.} = 9,83 \times 10^{-2}$$

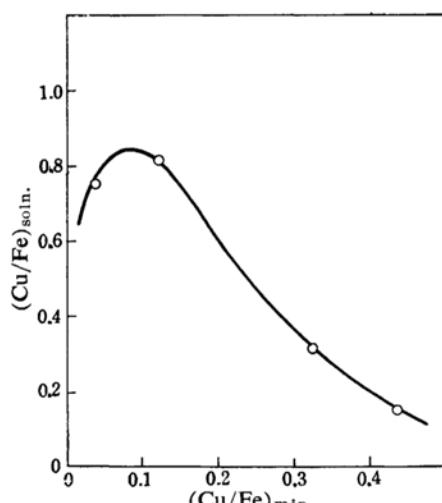


Fig. 1. Relation entre la valeur de $(Cu/Fe)_{min.}$ et la valeur de $(Cu/Fe)_{soln.}$

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

on a donc $r=27,2$, qui est exceptionnellement grand; on notera d'ailleurs que la teneur en cuivre du minerai n'est que de 0,048%.

Effets des Ions de Fer Divalent en Solution. — Le Tableau IV donne les concentrations de composants dissous, correspondant à l'heure du prélèvement de liqueur et à la quantité additionnée de fer divalent. La quantité dissoute

TABLEAU IV. VARIATION DE CONCENTRATIONS DE CUIVRE, DE FER DIVALENT ET DE SULFATE AU COURS DE LA DISSOLUTION DE 1 g. DE CHALCOPYRITE, EN PRÉSENCE DU FER DIVALENT

Conc. initiale de Fe^{2+} mg./l.	Durée du traitement hr.	Cu mg./l.	Fe^{2+} mg./l.	SO_4^{2-} mg./l.
30	0,5	0,16	32,0	37
	1	0,45	35,0	37
	1,5	0,45	38,5	37
	2	0,43	40,5	38
55	0,5	<0,10	57,5	78
	1	0,15	61,2	80
	1,5	0,59	63,6	82
	2	0,40	67,2	84
100	0,5	0,15	102	150
	1	0,32	104	150
	1,5	0,69	106	155
	2	0,95	112	157
500	0,5	3,74	—	—
	1	8,10	—	—
	1,5	11,6	—	—
	2	15,3	—	—
1000	0,5	5,81	—	—
	1	10,6	—	—
	1,5	16,6	—	—
	2	23,2	—	—
1000	0,5	0,34	—	—
	1	<0,10	—	—
	1,5	<0,10	—	—
	2	<0,10	—	—

Remarque: Ces expériences ont été effectuées en présence de l'air, à l'exception de la dernière qui a été exécutée en milieu exempt d'oxygène.

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

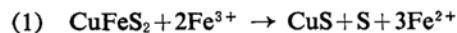
Conc. initiale de Fe^{2+} mg./l.	Cu mg./hr.	Fe^{2+} mg./hr.	SO_4^{2-} mg./hr.
30	<0,05	1,05	0,15
55	<0,05	1,28	0,80
100	0,11	1,33	0,90
500	1,55	—	—
1000	2,28	—	—
1000	0	—	—

Remarque: Le dernier rang correspond à l'expérience effectuée en milieu exempt d'oxygène.

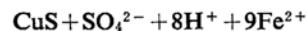
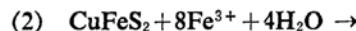
de fer et de sulfate est très limitée et reste inférieure à l'erreur du dosage de ces composants, lorsque la concentration de fer est plus de 500 mg./l. Notons que le fer est ajouté sous forme du sulfate de fer(II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cela gêne de vérifier l'augmentation de concentration de sulfate.

Le dosage du fer divalent et du sulfate s'est donc effectué, lorsque la concentration initiale de fer était inférieure à 100 mg./l. On montre dans le Tableau V la vitesse de dissolution du fer divalent, du cuivre et du sulfate calculée d'après le Tableau IV.

Dissolution du Fer. — A mesure que la concentration de fer divalent augmente, la quantité dissoute de fer à partir de la chalcopyrite augmente. Cette tendance existerait même en présence du fer dont la concentration est plus de 100 mg./l. D'autre part, sous les conditions où la concentration de fer est moins de 100 mg./l., il n'y a presque pas de dissolution du cuivre. On peut donc admettre que la dissolution du fer s'effectue plus facilement que celle du cuivre. L'accélération de dissolution du fer serait attribuable à des ions de fer trivalent. On a donc :



et on en déduit, en tenant compte de l'augmentation de concentration de sulfate :



Toutefois l'augmentation de concentration de sulfate est toujours inférieure à celle de fer,

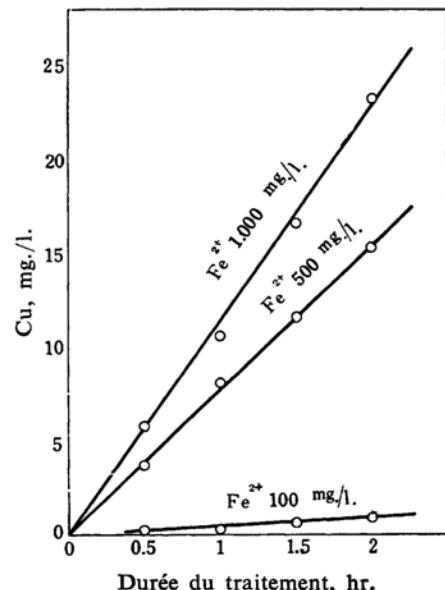


Fig. 2. Dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite en présence du fer divalent et de l'air.

par conséquent la réaction exprimée par l'équation (1) est prédominante dans le cas d'expériences.

Dissolution du Cuivre.—Elle n'est presque pas remarquée en présence du fer dont la concentration est inférieure à 100 mg./l. Au delà de 100 mg./l., pourtant, le cuivre se dissout considérablement. La Fig. 2 est dessinée avec les chiffres du Tableau IV. On y voit bien la dissolution du cuivre en présence du fer dont la concentration est supérieure à 100 mg./l. D'après Ohashi²³⁾, la dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite est favorisée par l'action des ions de fer trivalent, ce qui est à comparer avec le résultat décrit ci-dessus. Un mécanisme de dissolution du cuivre, semblable à celui du fer, peut être admis :



La quantité de fer trivalent est d'autant plus grande que celle de fer divalent en solution est plus grande, car le fer trivalent est formé par l'oxydation du fer divalent par l'oxygène. Ce phénomène favorise la dissolution de la chalcopyrite dans une mesure considérable.

Ce résultat est soutenu par le fait que la présence d'une quantité importante de fer divalent n'accélère pas la dissolution du cuivre en milieu exempt d'oxygène.

La majeure partie de fer en solution se trouve à l'état divalent, et la quantité de fer trivalent n'est au maximum que de 1% de celle de fer divalent, si la solution est en contact avec un minéral. Cela s'explique bien par le fait que la réaction de l'attaque du fer

trivalent sur le minéral s'effectue rapide par rapport à celle de l'oxydation du fer divalent en fer trivalent.

On n'a pas de chiffres en ce qui concerne le soufre, mais il est probable que le fer trivalent intervient à la formation du sulfate. Comme les eaux en contact avec le gisement des minéraux sulfurés contiennent généralement une quantité considérable de fer, la dissolution de la chalcopyrite ne peut pas s'expliquer par un mécanisme simple, mais elle est soumise à des influences de plusieurs facteurs, dont dépend la quantité dissoute de cuivre, de fer et de soufre.

Résumé

La dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite est influencée par le fer en solution qui est en contact avec le minéral, mais plus remarquable est l'effet de la co-présence de la pyrite. L'influence du fer en solution devient considérable, si la concentration de fer dépasse 100 mg./l.

L'auteur exprime ses remerciements profonds à Monsieur le professeur Noguchi qui a bien voulu lire ce rapport et lui donner des conseils utiles, et particulièrement à Monsieur H. Kamiya qui a participé aux expériences et à la discussion sur l'interprétation des résultats.

Faculté des Sciences
Université Métropolitaine de Tokyo
Sétagaya, Tokyo