

*Sur la Dissolution des Minerais Sulfurés en Divers Milieux. IV.  
Dissolution du Minerai Jaune*

Par Masami ICHIKUNI

(Reçu le 19 Novembre 1959)

La dissolution des minerais sulfurés, notamment celle de la pyrite et de la chalcopyrite, a été systématiquement étudiée, et le résultat des expériences a été réuni dans le 2<sup>ème</sup> rapport<sup>1)</sup> des travaux de la présente série. L'action réciproque des deux minéraux lors de la dissolution de leur mélange était le sujet du rapport précédent<sup>2)</sup>. Il serait donc intéressant

de vérifier que la dissolution d'un certain mineraï peut être expliquée complètement par l'application des résultats obtenus jusqu'ici. Comme les minérais sont d'une association de nombreux minéraux, leur dissolution est influencée à la fois par les facteurs de milieu et par l'action réciproque existant entre les minéraux. Il n'y aurait pas de manière générale d'interpréter le résultat d'expériences concernant la dissolution des minérais. L'état actuel des

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

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

recherches ne permet que d'appliquer les résultats obtenus sur les minéraux ou leur mélange à l'interprétation de la dissolution d'un minéral sulfuré qui a une composition minéralogique simple. On prend donc comme échantillon le minéral jaune, ou *ō-kō*, qui est constitué généralement par le quartz, la pyrite et la chalcopyrite, sans parler des composants mineurs.

### Expérience

On suit la méthode d'expériences qui est déjà mise au point et dont la description détaillée est donnée dans le 2<sup>ème</sup> rapport.

L'échantillon utilisé dans cette étude est le minéral jaune qui s'est produit à la mine de Kosaka, département d'Akita. Le résultat d'analyse chimique en est montré par le Tableau I. On a décelé par voie spectrographique des traces d'aluminium, d'argent et d'arsenic. Les minéraux arsénifères existent en quantité négligeable. On a soumis ensuite le minéral à l'examen diffractométrique à rayons X, et a décelé le quartz, la pyrite et la chalcopyrite. La présence de la blende est incertaine, car la teneur en zinc est trop petite pour qu'on identifie précisément l'espèce de minéral de zinc. Toutefois il est probable que le zinc se trouve sous forme de blende. En admettant que

TABLEAU I. COMPOSITION CHIMIQUE DU MINÉRAL JAUNE

Composant	Teneur %
Fe	31,17
Cu	2,41
Zn	0,14
S	35,25
SiO <sub>2</sub>	29,13
Total	98,10

TABLEAU III. VARIATION DE CONCENTRATION DE FER DIVALENT, DE CUIVRE, DE ZINC ET DE SULFATE AU COURS DE LA DISSOLUTION DU MINÉRAL JAUNE EN PRÉSENCE DE L'AIR

Milieu	Valeur moyenne de pH	Durée du traitement hr.	Fe <sup>2+</sup> mg./l.	Cu mg./l.	Zn mg./l.	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg./l.
HCl 0,1 N	1,1	1	62,5	31,4	4,6	111
		2	66,8	34,3	5,9	111
		3	68,0	35,7	6,2	114
		4	70,0	36,4	6,1	113
HCl 0,01 N	2,05	1	37,7	14,2	3,0	97
		2	40,7	15,2	3,5	104
		3	41,8	16,2	3,5	110
		4	42,9	17,0	3,6	116
HCl 0,001 N	3,0	1	36,7	9,7	3,2	87,5
		2	38,1	9,8	3,3	98
		3	42,0	9,8	3,3	116
		4	43,7	9,7	3,5	133
H <sub>2</sub> O	3,0*	1	16,7	5,4	2,8	77
		2	16,5	6,2	2,3	97
		3	16,6	6,6	4,5?	113
		4	16,7	6,8	2,8	169

\* L'abaissement du pH est dû à la formation de l'acide sulfurique par l'oxydation.

TABLEAU II. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DU MINÉRAL JAUNE

Minéral	Formule chimique	Teneur %
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	62,4
Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>	7,0
Blende	ZnS	0,2
Quartz	SiO <sub>2</sub>	29,1
Total		98,7

chaque minéral a une composition correspondant à la formule chimique idéale, on a calculé la composition minéralogique du minéral en question, dont le résultat est porté sur le Tableau II. La présence d'une seule espèce de minéral de cuivre simplifie l'analyse des résultats d'expériences.

Pour chaque expérience, on a utilisé 1 g. de minéral pulvérisé.

### Résultats et Discussion

**Expérience de Dissolution Effectuée en Présence de l'Air.**—Le Tableau III rassemble les résultats obtenus. La vitesse de dissolution du fer, de cuivre, du zinc et de soufre a été calculée en traçant la droite de concentration de chaque composant en fonction de la durée du traitement. On envisage ici le soufre qui se dissout sous forme de sulfate. Le résultat du calcul est montré dans le Tableau IV. A mesure que le pH du milieu diminue, la vitesse de dissolution du cuivre et du zinc augmente, tandis que celle du sulfate ne fait que diminuer. La vitesse de dissolution du fer est approximativement constante en milieu à pH inférieur à 3. A partir de ces résultats, on conclut que la dissolution du minéral jaune ressemble à celle de la pyrite que l'on a étudiée sous la même condition. On notera que ce

TABLEAU IV. VITESSE DE DISSOLUTION DU FER DIVALENT, DU CUIVRE, DU ZINC ET DU SULFATE À PARTIR DE 1 g. DE MINERAIS JAUNES EN PRÉSENCE DE L'AIR

Milieu	Fe <sup>2+</sup> mg./hr.	Cu mg./hr.	Zn mg./hr.	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg./hr.	Cu/Fe <sup>2+</sup>	Zn/Fe <sup>2+</sup>
HCl 0,1 N	0,34	0,24	>0,26	0,14	0,71	>0,89
HCl 0,01 N	0,39	0,20	>0,10	1,24	0,51	>0,26
HCl 0,001 N	0,44	0	0,03	3,0	0	0,07
H <sub>2</sub> O	0	0	0	3,6	—	—

minéral constitue la plus grande partie (62,4%) du minéral.

*Fer.*—Lors du traitement du minéral avec de l'eau, la dissolution du fer n'a pas lieu, bien que le pH de la liqueur s'abaisse à 3 près. Cependant sous la même condition, une quantité appréciable de fer s'est dissoute à partir de la pyrite. On envisage maintenant le problème du comportement de la pyrite qui se trouve associée à d'autres minéraux. Ce problème pourrait être résolu par l'examen des influences des minéraux co-existants. D'ailleurs il est bien connu que la présence de la blende empêche la dissolution de la pyrite et de la chalcopyrite<sup>3)</sup>. Pourtant cette raison n'est pas très convaincante pour la résolution totale du problème.

*Cuivre.*—La dissolution du cuivre est évidemment influencée par le pH du milieu, mais d'une façon différente du cas de dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite qui se trouve indépendamment des autres minéraux. Dans le cas de la chalcopyrite, la vitesse de dissolution du cuivre ainsi que du fer augmente brusquement au moment où l'acidité du milieu atteint 0,1 N, tandis que celle du cuivre à partir du minéral jaune n'augmente que légèrement par l'abaissement du pH de 2 à 1. La dissolution sélective de la chalcopyrite ne se produit pas même à pH 1. La valeur de (Cu/Fe)<sub>soln.</sub>, rapport de vitesse de dissolution du cuivre sur celle du fer, était de 0,38 à pH 1 pour la chalcopyrite. Elle est de 0,71 au même pH pour le minéral, et dépasse le chiffre trouvé pour la chalcopyrite.

On constate ainsi que la dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite est certainement favorisée par la présence de la pyrite, ce qui conforme au résultat du rapport précédent<sup>2)</sup>. Les effets de la pyrite sur la dissolution de la chalcopyrite qui ont été trouvés en milieu à pH 2 continuent à exister même à pH 1. Le coefficient de concentration du cuivre par rapport au fer, au cours de la dissolution du minéral, est exprimé par la relation suivante et calculé d'après le résultat d'expériences effectuées en milieu acide 0,01 N. Le coefficient soit *r*, et on a :

$$r = \frac{(\text{Cu}/\text{Fe})_{\text{soln.}}}{(\text{Cu}/\text{Fe})_{\text{min.}}} = \frac{51 \times 10^{-2}}{7,75 \times 10^{-2}} = 6,6$$

où (Cu/Fe)<sub>soln.</sub> est le rapport de vitesse de dissolution du cuivre sur celle du fer, et (Cu/Fe)<sub>min.</sub> est le rapport de teneur en cuivre du minéral sur celle en fer. Ce chiffre n'est pas très éloigné de 10,6, chiffre prévu d'après les expériences effectuées sur le mélange de la pyrite et de la chalcopyrite. Toutefois il n'est pas facile à dire par quelle raison cet écart peut être expliqué. Comme cet écart peut être attribué, d'une part, aux effets des substances co-existantes, telles que la blende, et d'autre part, à l'individualité du minéral, une étude plus approfondie est exigée pour la mise en évidence de la cause de l'écart. Il est probable que les impuretés contenues dans le minéral détermine son individualité, par conséquent on ne peut pas passer des études des composants mineurs.

D'après le Tableau IV, la valeur de (Cu/Fe)<sub>soln.</sub> est d'autant plus grande que le pH du milieu est plus petit, d'où on désigne comme facteurs intervenant à la dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite située dans la zone d'oxydation les suivants : pH, co-présence de la pyrite et concentration de fer en solution. Comme il a été signalé dans le rapport précédent,<sup>2)</sup> l'influence de fer en solution devient remarquable, lorsque sa concentration dépasse 100 mg./l. Il faut qu'on tienne compte de la température, de la pression et de la co-présence des autres substances que la pyrite, mais l'état actuel des recherches ne permet pas de discuter davantage sur ces facteurs de milieu.

*Zinc.*—Le travail effectué par Ohashi a montré que la dissolution de la blende est accélérée par la présence de la pyrite et de la chalcopyrite<sup>3)</sup>. Les effets du pH se joignant à ceux de la présence de ces minéraux, le phénomène de la dissolution du zinc a un aspect très compliqué, par conséquent la formation de l'acide par la désagrégation des minéraux sulfurés est un facteur non-négligeable, tant qu'on traite la dissolution de ce métal.

**Expérience de Dissolution Effectuée en Milieu Exempt d'Oxygène.**—Le résultat obtenu est porté sur le Tableau V. Comme on a prévu d'après les résultats d'expériences concernant

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

TABLEAU V. VARIATION DE CONCENTRATION DE FER DIVALENT, DE CUIVRE, DE ZINC ET DE SULFATE AU COURS DE LA DISSOLUTION DU MINERAIS JAUNE EN MILIEU EXEMPT D'OXYGÈNE

Milieu	Valeur moyenne de pH	Durée du traitement hr.	$\text{Fe}^{2+}$ mg./l.	Cu mg./l.	Zn mg./l.	$\text{SO}_4^{2-}$ mg./l.
HCl 0,1 N	1,2	1	37,1	6,75	2,9	74
		2	36,7	6,30	3,4?	76
		3	36,9	5,10	2,8	76
		4	36,3	4,58	2,6	74
HCl 0,01 N	2,05	1	37,8	2,25	2,2	77
		2	39,7	0,90	2,0	78
		3	40,1	0,44	2,0	81
		4	40,0	0,36	1,6	81
HCl 0,001 N	3,0	1	37,0	0,61	2,6	78
		2	37,8	0,59	2,5	79
		3	38,1	0,50	2,4	79
		4	38,3	0,26	2,2	81
$\text{H}_2\text{O}$	4,0	1	32,4	0,2	2,4	81
		2	33,2	0,2	1,9	82
		3	33,0	0,2	1,7	83
		4	33,6	0,2	1,6	84

la dissolution de la pyrite et de la chalcopyrite, la formation du sulfate n'a pas lieu. Au reste, l'indissolution du fer attire notre attention. Il peut y avoir là les influences de la co-présence des minéraux. On remarque encore que sous les conditions acides et non-oxydantes le comportement du cuivre est différent de celui du zinc.

*Cuivre.*—L'échantillon utilisé étant partiellement oxydé par la pulvérisation, une petite quantité de cuivre se dissout au début du traitement, même en milieu exempt d'oxygène. La concentration de cuivre diminue, pourtant, avec la durée du traitement. De ces expériences on ne peut tirer les matières suffisantes pour avoir des idées claires sur le mécanisme de la fixation du cuivre. Il se peut que l'hydrogène sulfuré, formé par l'action de l'acide sur le minéral sulfuré, cause la précipitation ou l'adsorption du cuivre sous forme de sulfure. Ce phénomène se produit même à pH 1, ce qui souligne que la dissolution du cuivre à partir des minéraux sulfurés est peu possible dans les conditions acides et non-oxydantes, et que le contact des eaux contenant des ions de cuivre avec un minéral sulfuré conduit à la fixation du cuivre, si le milieu est caractérisé par l'absence de l'oxygène. On reconnaît la fixation de ce métal dans le phénomène de l'enrichissement secondaire du minéral cuprifère. Bien que cette fixation est réalisée par l'expérience, il est difficile d'éclaircir par le moyen de laboratoire les réactions qui prennent part à l'enrichissement secondaire du cuivre.

*Zinc.*—Le comportement du zinc en milieu à pH 1 n'a pas de ressemblance avec celui du cuivre : le zinc n'a pas de tendance à être fixé au cours du traitement. A pH supérieur à 2, la concentration de zinc commence à

diminuer avec la durée du traitement. On en déduit la précipitation ou l'adsorption du zinc sous forme de sulfure, analogue à celle du cuivre. Toutefois la vitesse de fixation du zinc est moins grande que celle du cuivre. Ce fait est expliqué par la différence de la propriété chimique des deux métaux.

L'explication des réactions chimiques participant à l'enrichissement secondaire et l'examen des facteurs de milieu intervenant à ce phénomène composeront la suite des études de cette série.

### Résumé

Les facteurs favorisant la dissolution du cuivre à partir de la chalcopyrite sont les suivants : condition acide et oxydante, co-présence de la pyrite et contact avec l'ion de fer. Ils favoriseraient également la dissolution du zinc à partir de la blende. On peut bien expliquer la dissolution du minéral jaune, en prenant ces facteurs en considération.

L'auteur se permet d'adresser ses remerciements sincères à Monsieur le professeur Noguchi qui a bien voulu lire le manuscrit de ce rapport et aux chercheurs du laboratoire qui lui ont conseillé au cours de l'exécution de ce travail. Il remercie particulièrement Monsieur H. Kamiya pour la collaboration précieuse. Il remercie aussi Monsieur le professeur T. Watanabé et Monsieur le docteur A. Kato, à l'Université de Tokyo, pour l'examen diffractométrique à rayons X de l'échantillon ainsi que les renseignements utiles sur les propriétés des minéraux sulfurés.