

## CINÉTIQUE DE LA SÉLECTIVITÉ DES MINÉRAUX DE CUIVRE EN EXTRACTION CHIMIQUE SÉQUENTIELLE: APPLICATION A LA DÉTERMINATION DES SUPPORTS MINÉRALOGIQUES DU CUIVRE DANS UN CHAPEAU DE FER EN MILIEU SILICATÉ

E. Cardoso Fonseca \*

**Résumé** — Sur base des données acquises par Extraction Chimique Sélective Séquentielle, l'auteur étudie la dissolution des minéraux de cuivre en présence d'une séquence d'extraction et applique les résultats de cette étude à la détermination des supports minéralogiques du cuivre dans un chapeau de fer localisé en milieu silicaté.

**Abstract** — *Chemical Selective Extraction of copper minerals: application to the detection of mineralogical copper phases on a gossan in silicate environment*. Behaviour of copper minerals in Chemical Selective Extraction made it possible to detect the mineralogical copper phases on a gossan in a silicate environment.

### INTRODUCTION

Le lessivage et la rétention d'un métal durant l'évolution de la zone d'oxydation sont régis par les conditions chimiques du milieu supergène, qui déterminent la stabilité et la mobilité des éléments.

Dans un contexte sulfuré, la proportion et la distribution des sulfures de fer ainsi que leur cinétique d'altération déterminent, dans une large mesure, l'acidité du milieu. Celle-ci détermine à son tour la mobilité des métaux non ferreux, soit par adsorption sur l'hydroxyde de fer en cours de formation, soit sous forme de minéraux secondaires spécifiques.

En plus, l'acidité du milieu règle la présence ou l'absence de minéraux de manganèse.

Fréquents dans certains chapeaux de fer, les minéraux de manganèse sont produits par l'altération des gangues (silicates ou carbonates). Leur précipitation, généralement postérieure à celle des oxydes de fer, est totalement inhibée en milieu acide.

Les chapeaux de fer sont des concentrations résiduelles, coiffant des concentrations primaires de minéraux ferrifères et ont une extension géographique généralement très limitée. Diverses études minéralogiques réalisées sur différents échantillons de chapeau de fer ont montré que les oxydes et hydroxydes de fer présentent fréquemment une mauvaise cristallinité (WILHELM et al. 1979).

Il nous a paru intéressant d'essayer d'estimer les pourcentages respectifs des phases ferrifères dans des échantillons d'un chapeau de fer développé en milieu silicaté, la teneur en cuivre associée à chacune de ces phases et l'identification de minéraux de cuivre d'altération supergène, en employant l'Extraction Chimique Sélective Séquentielle.

Une étude cinétique préalable sur des minéraux de cuivre d'altération supergène, s'est avérée indispensable pour définir le comportement de ces minéraux en présence d'une séquence d'extraction.

\* Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro  
3800 Aveiro Portugal

La zone où affleurent plusieurs chapeaux de fer est localisée dans le complexe schisto-grauwackeux à 20 km au Nord de Coimbra (Fig. 1). Ces chapeaux de fer ont été découverts lors d'une campagne de prospection géochimique de sol réalisé par le «Serviço de Fomento Mineiro» du Portugal.

Les observations macroscopiques et l'étude microscopique du complexe ont permis de constater l'existence de trois types de facies: les schistes argileux de couleur rouge-jaunâtre, grise et violet; des grès fins rouges-jaunâtres et des psamites.

Le chapeau de fer étudié est localisé au sud de la zone, proche du contact entre le complexe et le carbonifère continental (conglomérats; grès; arkoses; pelrites). Le contact entre le complexe schiste-grauwackeux et le carbonifère, parfois discordant est le plus souvent tectonique (COURBOULEIX, 1974).

*Préparation des échantillons*

Pour l'étude par voie chimique, les échantillons prélevés dans le chapeau de fer ( $\pm 5\text{kg}$ ) ont été broyés, ont subi une réduction de poids par inquartation et ont été tamisés à moins 180 microns.

Pour la préparation des échantillons contenant des minéraux de cuivre, les minéraux purs (chalcopyrite; malachite; cuprite et chrysocolle) ont été broyés et, ensuite, tamisés à moins 180 microns. Cette dernière classe granulométrique a été mélangée intimement à une matrice silico-alumineuse de même granulométrie, de composition minéralogique connue et contenant 20 ppm. de cuivre.

*Techniques d'analyse chimique*

**Décomposition acide**

Les différentes teneurs en éléments métalliques lors de l'analyse chimique totale ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique, après attaque triacide pour la mise en solution des échantillons de minéraux de cuivre et de chapeau de fer (SRIVASTAVA, 1977).

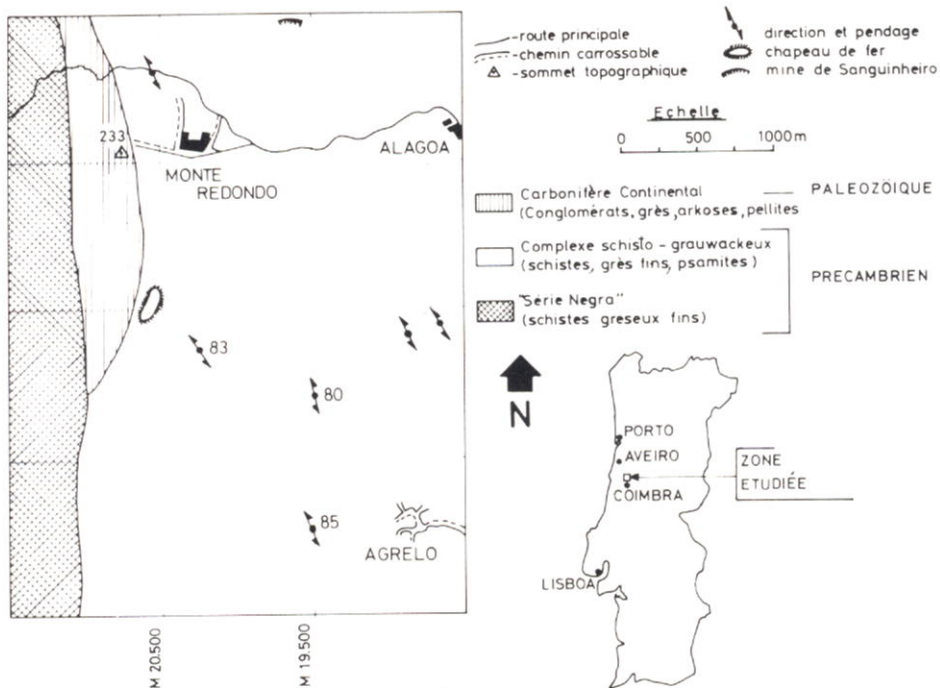


Fig. 1 — Esquisse géologique de la région.

## Extraction Chimique Sélective Séquentielle

L'Extraction Chimique Sélective Séquentielle (E.C.S.S.) implique l'utilisation de réactifs d'agressivité croissante pour extraire des phases minérales de plus en plus résistantes. Nous avons utilisé comme réactifs de la séquence l'acétate d'ammonium à pH 4.5, le chlorhydrate d'hydroxylamine à pH 2, le réactif de Tamm à l'obscurité, le  $H_2O_2$  (reprise à l'acétate d'ammonium à pH 4.5), le réactif de Tamm sous U. V. et l'attaque tri-acide du résidu (CARDOSO FONSECA, 1981).

Le mode opératoire lors de l'E.C.S.S. a été le suivant (les réactifs sont présentés suivant leur ordre d'utilisation dans la séquence):

### A. Extraction par l'acétate d'ammonium ( $AcNH_4$ ) à pH 4.5 (SEGALEN et al., 1969; GATEHOUSE et al., 1977).

- Peser exactement 1g d'échantillon dans un tube de centrifugation de 80 ml.
- Ajouter 10 ml d' $AcNH_4$  tamponné à pH 4.5 avec l'acide acétique.
- Fermer le tube à l'aide d'un bouchon en polyéthylène. Secouer le temps nécessaire pour achever la réaction au moyen d'un agitateur mécanique.
- L'agitation étant terminée, centrifuger et filtrer dans un ballon jaugé de 25 ml. Compléter au trait de jauge avec l' $AcNH_4$  à pH 4.5.

### B. Extraction par le chlorhydrate d'hydroxylamine (CHAO, 1972 - modifié).

- Ajouter 10 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine 0.1 M dans une solution  $HNO_3$  0.01 M (pH 2) au résidu d'extraction par l' $AcNH_4$ .
- Fermer le tube à l'aide d'un bouchon en polyéthylène et secouer le temps nécessaire pour achever la réaction au moyen d'un agitateur mécanique.
- L'agitation étant terminée, centrifuger et filtrer dans un bécher en teflon. Evaporer à sec sur plaque chauffante ( $100^\circ C$ ).
- Reprendre le résidu d'évaporation avec 2 ml d' $HNO_3$  conc. (70%) et évaporer à sec.
- Reprendre de nouveau le résidu d'évaporation avec 10 ml HCl 10% (la dissolution du résidu d'évaporation est complète).
- Transvaser dans un ballon jaugé de 25 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée.

### C. Extraction par le réactif de Tamm à l'obscurité (SEARLE et al, 1977 - adapté).

- Ajouter 40 ml de réactif de Tamm au résidu d'extraction par le chlorhydrate d'hydroxylamine.
- Laisser à l'obscurité le temps nécessaire pour

achever la réaction (agiter plusieurs fois afin de favoriser la réaction).

- Centrifuger et filtrer dans un ballon jaugé de 50 ml. Ajouter dans chaque ballon 2.5 ml  $CsCl$  à 2% de Cs (2.53 g de  $CsCl$  dans 100 ml d' $H_2O$ ) déminéralisée.
- Porter au trait de jauge avec le réactif de Tamm.

### D. Extraction par le peroxyde d'hydrogène (JACKSON, 1958; CHAO et al, 1977; GATEHOUSE et al, 1977).

- Ajouter au résidu de l'extraction par le réactif de Tamm à l'obscurité 1 ml de  $H_2O_2$  (130 vol.). La réaction pouvant être violente, ajouter quelques gouttes d'éthanol et attendre 10 minutes (les tubes sont placés dans un bloc en aluminium percé de trous et maintenus à une température de  $60^\circ C$  au moyen d'une plaque chauffante). Amener à sec.
- Répéter cette opération trois fois afin d'éviter d'éventuelles explosions.
- Ajouter ensuite 3 ml de  $H_2O_2$  en allant à sec après chaque ajout. Continuer le temps nécessaire pour achever la destruction de la matière organique ou des sulfures.
- Lorsque la réaction est achevée, ajouter 10 ml d' $AcNH_4$  à pH 4.5, fermer le tube et agiter pendant 60 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique.
- Centrifuger et filtrer dans un ballon jaugé de 25 ml. Compléter au trait de jauge avec l' $AcNH_4$  à pH 4.5.

### E. Extraction par le réactif de Tamm sous rayonnement ultraviolet. (ENDREDY, 1963; SEGALEN, 1970; SEARLE et al, 1977).

- Ajouter 40 ml de réactif de Tamm au résidu d'extraction par le  $H_2O_2$ .
- Placer sous lampe U.V. (puissance 300 W) le temps nécessaire pour achever la réaction (agiter plusieurs fois afin de favoriser la réaction).
- Centrifuger et filtrer dans un ballon jaugé de 50 ml. Ajouter dans chaque ballon 2.5 ml de  $CsCl$  à 2% de Cs.
- Porter au trait de jauge avec le réactif de Tamm.

### F. Attaque triacide du résidu

- Au résidu de l'extraction par le réactif de Tamm sous U.V. ajouter 3 ml d'HCl (37%), 2 ml d' $HNO_3$  (65%) et 1 ml d'HF (40%). Bien mélanger.
- Évaporer à sec sur plaque chauffante à  $120^\circ C$ .
- Reprendre le culot d'attaque avec 10 ml d'HCl 10% transférer dans un ballon jaugé de 25 ml. Compléter au trait de jauge avec  $H_2O$  déminéralisée.
- Séparer l'insoluble par centrifugation et filtrer dans un flacon en polyéthylène.

La reproductibilité des analyses géochimiques a été estimée au moyen de la méthode de Bauer (BAUER, 1960). La variation des valeurs de la reproductibilité (P95%) calculées d'après la méthode de Bauer sur des échantillons de minéraux de cuivre et de chapeau de fer a été, pour le fer de 8% et pour le cuivre de 7 à 10%.

Afin de déterminer la qualité de l'E.C.S.S., nous avons comparé le total des métaux extraits par des réactifs de la séquence à la concentration donnée par l'analyse chimique totale. De tels bilans analytiques exprimés en pourcentage varient entre 100 et 102% pour le fer et 98 et 100% pour le cuivre.

#### Spectroscopie Mössbauer et Diffraction-X

Les spectres Mössbauer ont été réalisés dans le but d'identifier avec précision les composés ferrifères. La méthode de Spectroscopie Mössbauer est par nature très spécifique de l'élément étudié et de son environnement atomique immédiat.

Lors de l'interprétation des spectres Mössbauer les paramètres, déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire, ont été obtenus au moyen d'un programme itératif d'approximation par les moindres carrés.

Des diffractogrammes de poudres désorientés ont été enregistrés pour la détermination de l'évolution des composés ferrifères en présence d'une séquence.

#### Extraction Chimique Sélective en mode cinétique des minéraux de cuivre.

De l'observation du tableau I et de la figure 2 nous pouvons déduire que:

- la malachite et la cuprite sont pratiquement extraites par l'acétate d'ammonium. Les paliers d'extraction sont atteints après 5 heures d'extraction.
- la chalcopirite est extraite, essentiellement, par le peroxyde d'hydrogène après 10 heures de réaction. Notons que 22% du cuivre total restent dans le résidu.
- pour le chrysocolle, le cuivre se partage entre quatre réactifs: l'acétate d'ammonium (24% du cuivre total); le chlorhydrate d'hydroxylamine (24% du cuivre total); le Tamm à l'obscurité (23% du cuivre total); le résidu (28% du cuivre total).

Soulignons le comportement particulier du chrysocolle. L'absence de données permettant de calculer le champ de stabilité du minéral rend difficile l'interprétation de sa dissolution.

Stable en milieu alcalin (SCHERBINA, 1956), le chrysocolle est dissout dans tous les réactifs. L'instabilité occasionnée par l'acidité des réactifs et la formation de complexes stables du type  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (ALEXEEV, 1970) seraient probablement à l'origine de la dissolution

**TABLEAU I**

Pourcentages et paliers d'extraction des minéraux en extraction séquentielle

	ACETATE D'AMMONIUM	CHLORHYDRATE HYDROXYLAMINE	TAMM OBSCURITE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TAMM U.V.	ATTAQUE TRIACIDE (RESIDU)
	% Ext. Pal.	% Ext. Pal.	% Ext. Pal.	% Ext. Pal.	% Ext. Pal.	% Ext.
CHALCOPYRITE	1 80'	0 —	4 60'	73 10h	0 —	22
MALACHITE	90 320'	0 —	1 60'	0 —	0 —	9
CUPRITE	86 320'	0 —	3 60'	0 —	0 —	11
CHRYSOCOLLE	24 30h	24 35h	23 3h	1 5h	0 —	28

% Extraction = teneur extraite du métal au palier/teneur totale du métal dans l'échantillon.

Pal. = Palier d'extraction; temps optimum d'extraction pour chaque réactif de la séquence.

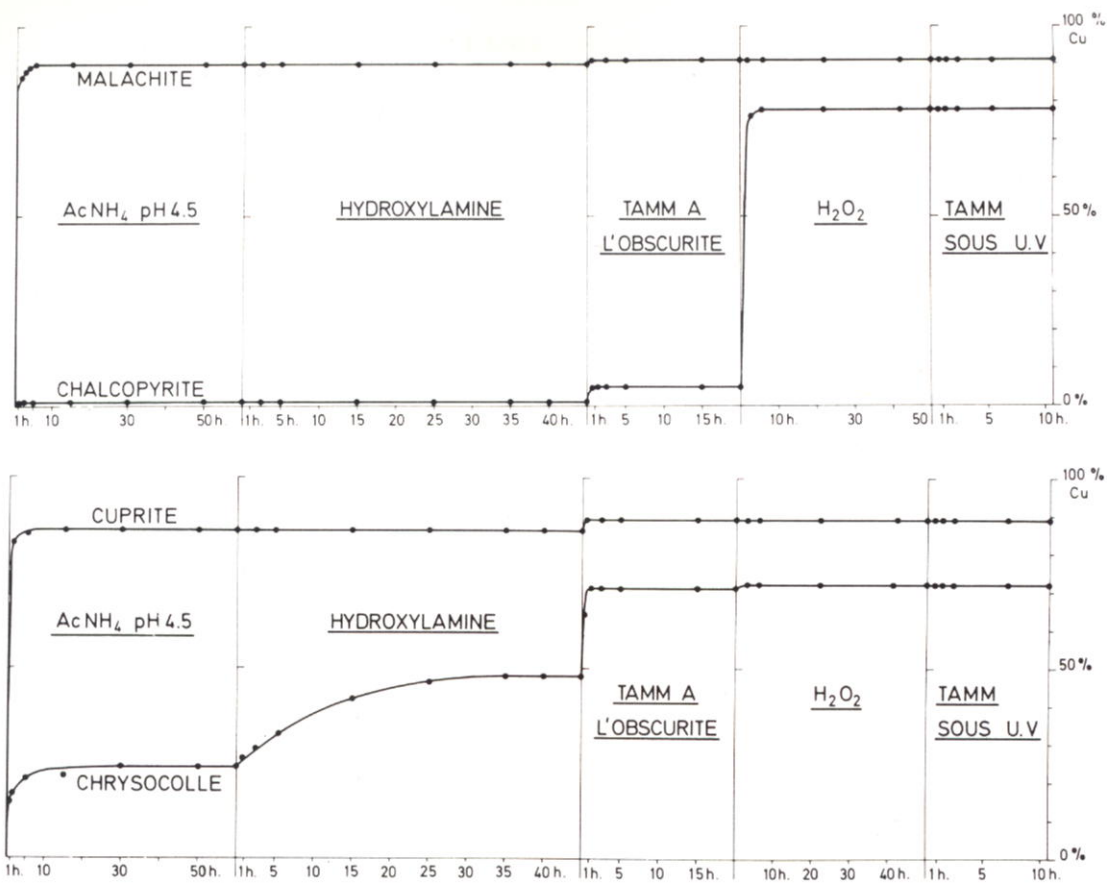


Fig. 2 — Minéraux de cuivre: variation des pourcentages d'extraction cumulés de Cu en extraction séquentielle.

du minéral. Cependant, la composition silicatée de la matrice peut être, elle aussi, à l'origine du partage du pourcentage d'extraction entre les réactifs de la séquence. En effet, lors des réactions, la formation d'acide silicique peut détruire l'équilibre du composé aminé de cuivre du fait de la fixation des molécules de  $\text{NH}_3$  par les ions  $\text{H}^+$  avec formation du complexe plus stable  $\text{NH}_4^+$ . Ceci aura pour conséquence la reprécipitation du cuivre.

Le tableau II résume la sélectivité des réactifs de la séquence. Nous y avons joint les résultats pour les oxydes et hydroxydes de fer (PAWLUK, 1972; SCHWERTMANN, 1973), pour les oxydes de manganèse (CHAO, 1972), et ceux obtenus pour les carbonates (CARDOSO FONSECA, 1981) en présence des réactifs de la séquence.

*Supports minéralogiques du cuivre dans les échantillons de chapeau de fer*

### La minéralogie des échantillons

L'étude par diffractométrie aux RX complétée par celle effectuée par Spectrométrie Mössbauer, montre que la goéthite et l'hématite sont les principaux minéraux ferrifères supergènes du chapeau de fer. En plus, l'observation macroscopique a permis de constater dans l'échantillon SCF5 la présence de malachite.

### Analyse Chimique Sélective en mode cinétique

Les résultats obtenus en extraction séquentielle lors de l'étude des échantillons SCF3 et SCF5 du chapeau de fer sont présentés dans la figure 3. De l'observation de cette figure, nous pouvons déduire que:

- la proportion respective des phases ferrifères présentes a été déterminée quantitativement par le dosage du fer mis en solution par le réactif de Tamm à l'obscurité et sous U.V. Ainsi, 24% (échantillon SCF3) et 27% (échantillon SCF5) du fer total, sont extraits par le réactif de Tamm à l'obscurité.
- Par contre, 47% (échantillon SCF3) et 71% (échantillon SCF5) du fer total, extraits par le réactif de Tamm sous U.V. correspondent à la phase cristalline ferrifère (hématite et goéthite) des échantillons.
- le pourcentage de cuivre dissout par le réactif de Tamm sous U.V. dans les échantillons SCF3 (75% du cuivre total) et SCF5 (16% du cuivre total), montre que l'affinité du cuivre est mieux marquée pour la phase ferrifère cristallisée. Par contre, le pourcentage en cuivre extrait par le réactif de Tamm à l'obscurité dans les échantillons (SCF3: 20% du cuivre total; SCF5: 3% du cuivre total) est moins important.

**TABLEAU II**

Sélectivité des réactifs de la séquence

Réactifs de la séquence	Phases Extraites
Acétate d'ammonium 1M, tamponné à pH 4.5 avec l'acide acétique.	— Echangeables: carbonates. Minéraux de cuivre: malachite, cuprite, (chrysocolle).
Chlorhydrate d'hydroxylamine 0.1 M dans une solution $\text{HNO}_3$ 0.01 M (pH2).	— Oxydes de manganèse. Minéraux de cuivre: (chrysocolle).
Tamm à l'obscurité (mélange d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium).	— Amorphes de fer (lépidocrocite). Minéraux de cuivre: (chrysocolle).
$\text{H}_2\text{O}_2$ (reprise à l'acétate d'ammonium).	— Matière organique. Minéraux de cuivre: (chalcopryrite).
Tamm sous rayonnement ultraviolet.	— Goethite, hematite (lépidocrocite).
Attaque triacide (3 ml $\text{HCl}$ + 2ml $\text{HNO}_3$ + 1 ml $\text{HF}$ ).	— Minéraux argileux et silicates résistants. Minéraux de cuivre: (chalcopryrite) (chrysocolle).

\* Phases minérales entre parenthèse sont extraites de manière importante par plusieurs réactifs.

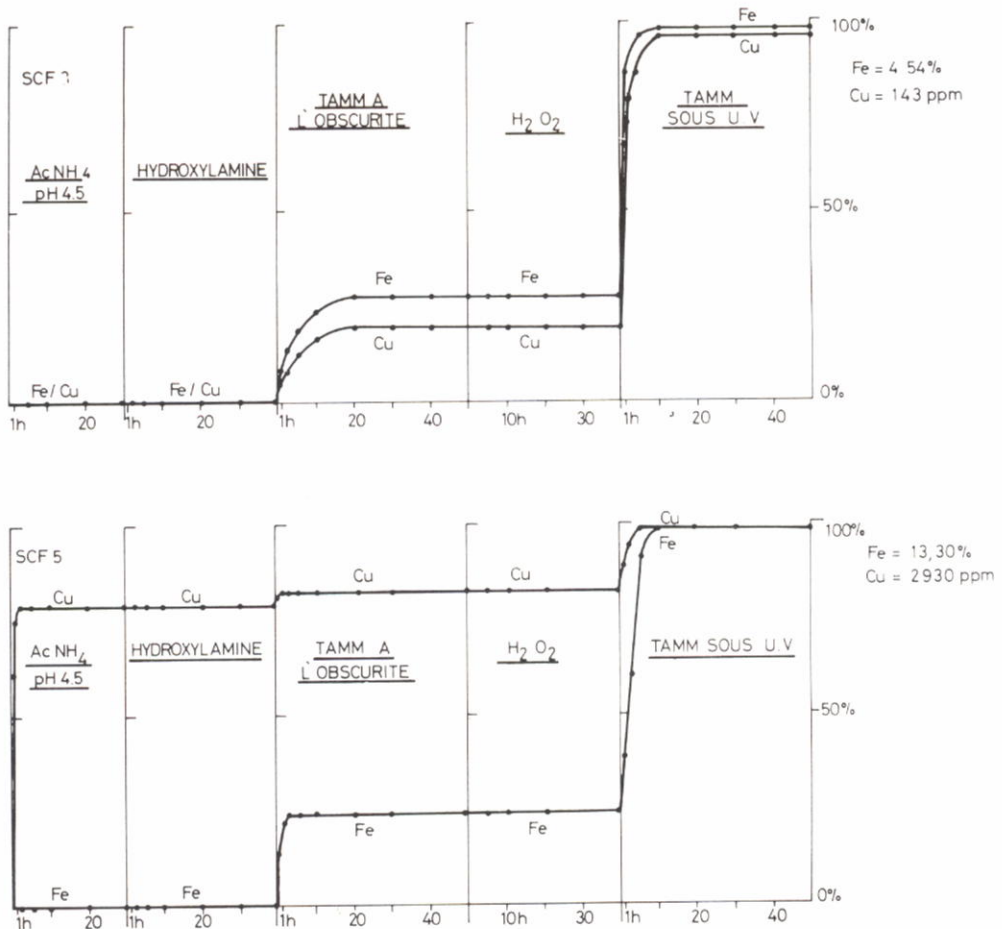


Fig. 3 — Variation des pourcentages d'extraction cumulés Fe et de Cu en extraction séquentielle.

— le pourcentage de cuivre extrait par l'acétate d'ammonium dans l'échantillon SCF5 (79% du cuivre total) doit être attribué à la présence de malachite. D'ailleurs, la sélectivité de l'acétate d'ammonium à l'égard de la malachite (fig. 2) confirme cette conclusion.

Afin de contrôler l'évolution des oxydes et hydroxydes de fer pendant la séquence d'extraction, nous avons effectué des diffractogrammes aux RX avant l'extraction, de chacune des étapes. La figura 4 montre que les pics caractéristiques de la goethite et de l'hématite n'apparaissent plus après la phase Tamm sous U.V. et que ces mêmes pics sont moins nets après l'extraction avec le réactif de Tamm à l'obscurité.

Soulignons que le degré de cristallinité des oxydes de fer peut être estimé sur les diffractogrammes de RX (WILHELM et al. 1979), d'après l'intensité et l'élargissement des pics. L'observation de la figure 4, montre que la morphologie des pics de l'hématite et de la goethite dans l'échantillon SCF3, non soumis à la séquence d'extraction, peut témoigner de la mauvaise cristallinité des oxydes de fer.

Ceci pourrait signifier qu'une partie du fer et du cuivre extrait par le réactif de Tamm à l'obscurité est, en effet, du fer et du cuivre provenant des oxydes et hydroxydes mal cristallisés.

## CONCLUSIONS

Les informations recueillies au cours de l'étude méthodologique effectuée sur des minéraux de cuivre en présence d'une séquence d'extraction, ont permis de constater que:

- le réactif  $H_2O_2$  extrait de la chalcopirite. Néanmoins, nous avons constaté que vis à vis de la chalcopirite il ne s'agissait que d'une extraction partielle et que l'attaque triacide était nécessaire pour dissoudre le minéral.
- le réactif acétate d'ammonium extrait presque la totalité de la malachite et de la cuprite et partiellement du chrysocolle.
- les réactifs chlorhydrate d'hydroxylamine et Tamm à l'obscurité extraient exclusivement du chrysocolle. Notons que l'extraction du chrysocolle est partagée entre trois réactifs de la séquence et qu'il est nécessaire l'utilisation de l'attaque triacide pour dissoudre le minéral.

Du point de vue des résultats acquis lors de l'étude des supports minéralogiques de cuivre dans les échantillons de chapeau de fer, nous avons vérifié que les oxydes et hydroxydes de fer et la malachite sont les principales phases-support du métal.

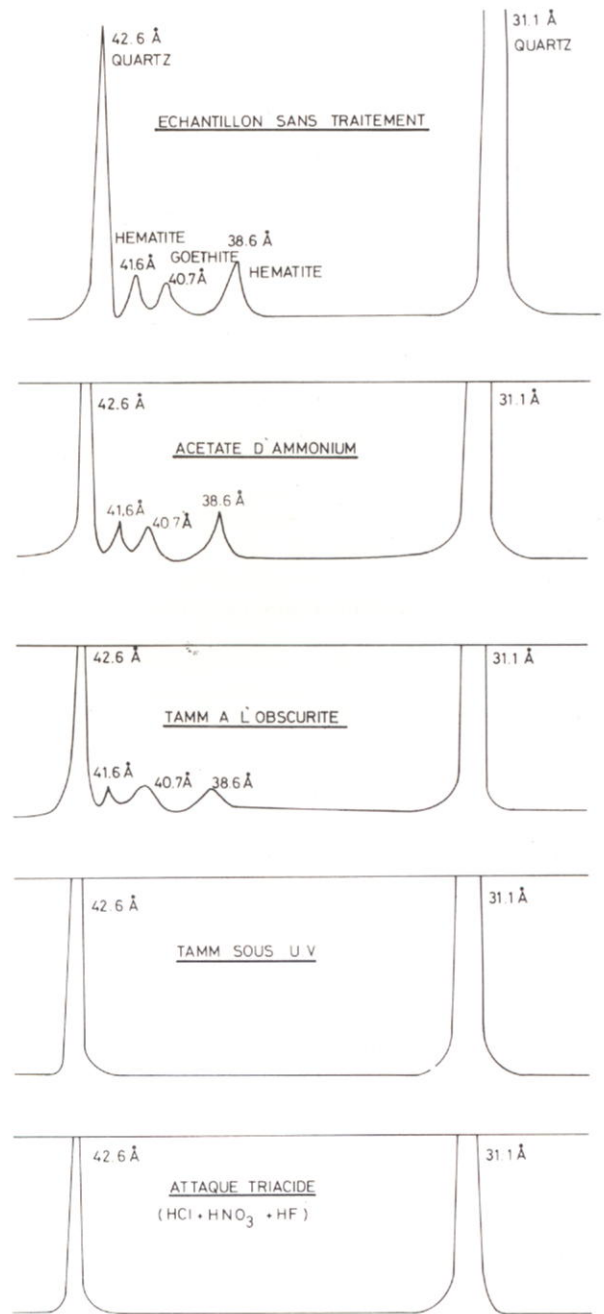


Fig. 4 — Evolution des pics caractéristiques de diffraction X de l'échantillon de chapeau de fer en extraction séquentielle.

Il a été particulièrement important de souligner l'éventualité d'une extraction du cuivre par le réactif de Tamm à l'obscurité à partir des hydroxydes de fer mal cristallisés.

## REMERCIEMENTS

L'auteur remercie M. A. Rocha Gomes, Ingénieur du «Serviço de Fomento Mineiro» qui a bien voulu l'aider durant la poursuite des travaux de terrain.

## BIBLIOGRAPHIE

- ALEXEEV, V. (1970) — Analyse Qualitative. Editions Mir. Moscou.
- BAUER, E. L. (1960) — A Statistics Manual for Chemists. Academic Press. New York.
- CARDOSO FONSECA, E. (1981) — Géochimie de surface de minéralisations sulfurées en milieux silico-alumineux et carbonaté (Portugal). Contribution à l'étude des mécanismes de dispersion du Pb et du Zn par voie chimique sélective. Thèse de Doctorat U.C.L. Louvain-la-Neuve. Belgique.
- CHAO, T. T. (1972) — Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride.. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 764-768.
- CHAO, T. T. et SANZOLONE, R. F. (1977). Chemical dissolution of sulfides minerals.. Jour. Research U.S. Geol. Survey, 5 (4): 409-412.
- COURBOULEIX, S. (1974) — Étude géologique des régions d'Anadia et de Mealhada: le socle, le Primaire et le Trias.. Com. Serv. Geol. de Portugal., T. LVIII: 1-37.
- DE ENDREDY, A.S. (1963) — Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method.. Clay Miner. Bull., 29 (5): 209-217.
- GATEHOUSE, S., RUSSEL, D.W. et VAN MOORT, J.C. (1977) — Sequential soil analysis in exploration geochemistry.. J. Geochem. Explor., 8: 483-494.
- JACKSON, M.L. (1958) — Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall Inc. New-York.
- PAWLUK, S. (1972) — Measurement of crystalline and amorphous iron removal in soils.. Can. J. Soil Sci., 52: 119-123.
- SCHERBINA, V.V. (1956) — Complex ions and the transfer of elements in the supergene zone.. Geochemistry, 5: 486-493.
- SCHWERTMANN, U. (1973) — Use of oxalate for Fe extraction from soils.. Can. J. Soil Sci., 53: 244-246.
- SEARLE, P.L. et DALY, B.K. (1977) — The determination of aluminium, iron, manganese and silicon extracts by flame emission and atomic absorption spectrometry.. Geoderma, 19: 1-10.
- SEGALEN, P. (1970) — Extraction du fer libre du sol à sexquioxydes par la méthode de DE ENDREDY par irradiation à l'ultraviolet de solutions oxaliques.. Cah. ORSTOM., Sér. Pedol., 8 (4): 483-496
- SEGALEN, P. et LEAL SILVA, J.N. (1969) — Le fer, le manganèse, l'aluminium et la silice facilement extractibles dans les sols tropicaux à sexquioxydes.. Cah. ORSTOM., Sér. Pedol., 7 (3): 287-310.
- SRIVASTAVA, R.K. (1977) — A comprehensive atomic absorption and spectrophotometric scheme for the determination of major and trace elements in rocks and minerals.. News Jahrb. Miner. Monatsh, 9: 425-432.
- WILHELM, E. et KOSAKEVITCH, A. (1979) — Utilisation des chapeaux de fer comme guides de prospection.. Bull. BRGM (deuxième série), Sect II n.º2-3, 109-140.

Manuscrito depositado em Dezembro de 1985