Concentrés de sulfures : une technique simple de préparation de perles

F. Claisse, M. Dessureault

► To cite this version:

F. Claisse, M. Dessureault. Concentrés de sulfures : une technique simple de préparation de perles. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-675-C4-681. 10.1051/jp4:1996465 . jpa-00254348

HAL Id: jpa-00254348

<https://hal.science/jpa-00254348>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Concentrés de sulfures : une technique simple de préparation de perles

F. Claisse et M. Dessureault

Corporation Scientifique Claisse Inc., 2522 chemin Sainte-Foy, Sainte-Foy, Québec G1V 1T5, Canada

Résumé: La préparation des perles pour l'analyse des sulfures (minerais et concentrés) est rendue aussi simple, facile et rapide que celle des oxydes. Il suffit d'ajouter un oxydant, de déposer dans le creuset les composants du mélange à fondre dans un ordre donné, et d'ajouter deux ou trois étapes de chauffage doux au début de la fusion. Le soufre est retenu quantitativement, les intensités des raies d'émission et la précision des mesures sont comparables à celles des oxydes, la corrosion des creusets est nulle, le risque de percer les creusets est totalement éliminé.

Abstract: Fusion of sulfide ores and concentrates has become as simple, easy and fast as fusion of oxide materials. The only additional requirements are: use of an oxidant, particular arrangement of fusion mixture components in the crucible, and two or three additional steps of low temperature heating at the beginning of the fusion process. Sulfur is quantitatively retained in the glass, X-ray intensities and accuracy are similar to those of oxides, crucible corrosion is nil, risk of perforation of crucibles is completely overcome.

1. INTRODUCTION

Il y a déjà 40 ans que la technique de la perle pour l'analyse par Fluorescence X a été mise au point. Elle a été rapidement acceptée pour l'analyse d'une foule de produits, particulièrement en Europe, alors que, paradoxalement, elle avait été développée en Amérique [1] !

A l'origine, cette technique était une réponse à un besoin dans le domaine de l'analyse minérale. Mais ce but n'a pas été complètement atteint parce que l'analyse des sulfures cause encore de sérieux problèmes, ou au moins suscite de sévères réserves. Le cas est important puisque l'état habituel des métaux les plus courants tels que le Cu, le Pb, le Zn, le Ni, et souvent le Fe, se trouvent dans la nature sous forme de sulfures. Des efforts continus ont été faits depuis ces 40 dernières années pour trouver une solution simple et efficace, mais peu de travaux faisant état d'un avancement intéressant ont été publiés; les plus remarquables sont les suivants.

1.1 La technique de Pétin & Wagner [2] dans laquelle l'échantillon est mélangé avec un oxydant et une petite quantité de fondant, puis placé d'un côté du creuset; le reste du fondant est placé du côté opposé. Le creuset est chauffé dans une Perl'X, d'abord à une température moyenne pour provoquer l'oxydation du sulfure, puis à haute température comme pour les oxydes, pour terminer la fusion. Cette technique a été originalement développée pour l'analyse des ferro-alliages et elle s'est avérée probablement applicable aux sulfures; mais à cause de l'usage d'un mélange oxydant de plusieurs nitrates et carbonates qui contiennent des éléments émetteurs de radiations X qui interfèrent avec les éléments à doser, elle a été peu remarquée dans le monde de la géologie et des mines.

1.2 La technique de Norrish & Thompson [3] dans laquelle l'échantillon, l'oxydant et le fondant sont mélangés ensemble, puis le mélange est placé dans un creuset et chauffé à 700°C dans un four pour l'oxydation; le creuset est ensuite transféré dans une perleuse Labor-Schoeps pour terminer la fusion. Le transfert du four à la perleuse ainsi que les difficultés rencontrées avec le Cu et le Zn sont des facteurs qui favorisent les poudres pastillées.

1.3 La technique de Sweilen & Van Peteghem [4] qui est semblable à celle de Norrish, sauf que l'oxydation est une étape ajoutée à l'intérieur du procédé de fusion; l'oxydation et la fusion se font dans un seul appareil, en l'occurrence un Fluxeur Bis! de notre Société. Cette technique a donné de résultats encourageants, mais elle n'a été appliquée qu'à un seul type d'échantillons bien définis, essentiellement des sulfures de fer ne contenant que 7%Ni et 4%Cu environ. Ce procédé devrait être sujet aux mêmes difficultés que celui de Norrish.

1.4 La technique de Claisse [1] Fait intéressant à noter, au cours des recherches dans la littérature sur l'analyse des sulfures, nous avons été surpris de retrouver que plusieurs des perles qui ont fait l'objet de la première publication sur la fusion, ont été faites par l'un des auteurs, sur des **concentrés de sulfures**, avec une technique qui est fondamentalement la même que celle qui sera proposée. Nous reviendrons sur ce sujet plus loin.

Excluant la technique de Sweilen & Van Peteghem qui est très récente, si les techniques citées sont restées essentiellement ignorées, malgré leur valeur, c'est qu'elles ne répondent pas assez bien aux exigences de la majorité des analystes concernés ou qu'elles n'ont pas réussi à faire tomber leurs réticences.

L'objectif de cette présentation est de proposer une technique brièvement décrite au cours de la Denver X-Ray Conference de 1994 [5]; elle s'inspire de celles qui ont été décrites, mais elle est plus simple, plus efficace, plus proche des techniques courantes de fusion des oxydes. Les analystes finiront par découvrir que la Fluorescence X qui est couramment la méthode de choix pour l'analyse des oxydes, peut aussi bien l'être pour les sulfures.

2. LA TECHNIQUE PROPOSÉE

Même si la nouvelle technique est semblable à celle qui a été proposée en 1956, elle s'inspire aussi de celle de Pétin & Wagner en ce qui concerne l'addition d'une petite quantité de fondant dans le mélange échantillon/oxydant. Donc, le mélange 'échantillon/oxydant/fondant' est déposé au fond

Figure 1. Disposition des constituants dans le creuset en début de fusion.

Arrangement of the fusing components in the crucible at the beginning of fusion.

d'un creuset (Figure 1), puis le reste du fondant est placé par-dessus.

L'oxydation se fait en deux étapes à des températures relativement basses, suivie de la dissolution à une température moyenne, puis de la fusion à une température plus haute. Précisons d'abord les détails de la technique pour mieux mettre en évidence ses caractéristiques plus tard. Nous devons mentionner que toutes les expériences à date ont été faites sur les deux types de Fluxeurs de Claisse, le Bis! et le Fluxy, deux appareils automatiques à brûleurs alimentés au propane (ou butane), sans addition d'oxygène. Le creuset était du type Bis!, (avec prééminence dans le fond) en alliage Pt-5%Au.

2.1 Préparation de l'échantillon

Pour faire des perles de 32mm de diamètre à partir de sulfures massifs, de concentrés, de minerais ou de roches, avec la technique que nous désignerons par '*non modifiée*' :

- bien mélanger 0,6g d'échantillon, 2g de Nitrate de Li comme oxydant, et 1g de Tétraborate de Li comme accélérateur de l'oxydation;
- déposer le tout uniformément au fond d'un creuset;
- couvrir le mélange de 5,5g de Tétraborate de Li.

Ouvrons ici une courte parenthèse pour faire un rapprochement avec la technique décrite en 1956 [1]; nous citons: "...l'échantillon (100mg) est alors transféré dans un creuset de platine. Deux grammes d'un mélange 50% BaO_2 - 50% $BaSO_4$ sont ajoutés et mêlés grossièrement avec l'échantillon. On recouvre le tout de 10g de verre de borax, sans mélanger." Il est bien évident que cette ancienne technique est fondamentalement la même que celle que nous proposons, sauf qu'à l'origine, elle était entièrement manuelle, le rapport échantillon/fondant était de l'ordre de 1/>100, et elle utilisait un oxydant qui ne permettait pas de doser le soufre.

2.2 Procédé de fusion

Le Fluxeur doit être programmé une fois pour toutes, pour l'exécution des étapes suivantes:

- *oxydation*: étape de chauffage de 3 minutes au débit minimum des brûleurs ($G = 3$), avec agitation lente du creuset ($S = 5$); l'agitation est nécessaire pour uniformiser la température sur toute la surface inférieure du creuset afin de permettre à tout le mélange d'atteindre la température minimale pour l'oxydation, tout en évitant qu'aucune partie ne soit surchauffée.
- *oxydation et dissolution*: seconde étape de chauffage de 3 minutes à une température un peu plus élevée ($G = 10$) pour assurer l'oxydation complète dans toute la masse. Même si la température recommandée n'est pas élevée, la fusion commence. L'agitation continue.
- *dissolution*: troisième étape de chauffage de 2 minutes à température moyenne ($G = 25$) pour dissoudre lentement la presque totalité du produit de l'oxydation. L'agitation peut être augmentée légèrement ($S = 20$).
- *fusion et homogénéisation*: la température est montée à un niveau normal ($G = 40-45$) pour la fusion, un peu plus bas que celui habituellement choisi pour les oxydes, ce qui évite tout risque de volatiliser le soufre. Le temps est fixé à 3 minutes et l'agitation est augmentée ($S = 40-50$).
- *conditionnement* de la coupelle avant la coulée: il suffit de chauffer à une température un peu plus haute ($G = 55$) pour une durée de 20 secondes pour augmenter la température de la coupelle et éviter la cristallisation du verre au refroidissement. La température du verre dans le creuset n'atteint pas un niveau où le soufre commence à s'évaporer.
- *coulée* dans la coupelle.
- *refroidissement* de 2 minutes à l'air libre et 2 minutes sous ventilateurs.

Il est à noter que les trois premières étapes sont la clef du succès de la technique. Il est essentiel que

l'oxydation soit faite à température peu élevée et qu'elle ait le temps de se faire *au complet*, avant de procéder à la fusion.

2.3 Alternatives

Il est évident que les conditions de la technique '*non modifiée*' sont élastiques jusqu'à un certain point. A titre d'exemples:

- des expériences ont montré qu'on peut augmenter le poids de l'échantillon jusqu'à environ 0,8g dans le cas de sulfures massifs de Fe, de Pb, de Zn et de Ni; par contre, s'il n'est pas difficile de dissoudre 0,6g de sulfure de Cu, il est actuellement difficile d'éviter la fracture de la perle au delà de 0,4g.

- le nitrate de Li peut être remplacé par le nitrate de Na, mais jamais par le nitrate d'ammonium. De même le tétraborate de Li peut être remplacé par le tétraborate de Na. La présence des deux éléments Li et Na ensemble semble stabiliser les perles, ce qui est utile en cas d'usage de conditions expérimentales non optimales qui rendent les perles fragiles.

- on peut prendre des quantités d'échantillon plus petites que 0,6g sans changer le poids des autres constituants; une prise de 0,3 à 0,4g permet à l'analyste de se sentir en plus grande sécurité, sans sacrifier outre mesure les intensités de fluorescence.

2.4 Usage d'un agent non-mouillant

La plupart des sulfures contiennent des éléments métalliques Fe, Cu, Ni, qui adhèrent fortement aux coupelles, de sorte qu'il est nécessaire d'utiliser un agent non-mouillant pour faciliter le démoulage. Ne pas oublier que les iodures sont généralement inacceptables lorsque le dosage du Cu est requis; seuls les bromures peuvent être employés. Dans le cas de quantités d'échantillon ne dépassant pas 0,3g, il suffit, avant la mise en marche de l'appareil, de déposer sur le contenu du creuset (Figure 1) environ 20 mg de LiBr sous forme d'une solution aqueuse. Dans le cas de quantités plus grandes d'échantillon, il est nécessaire d'injecter l'agent non-mouillant environ 5 secondes avant la coulée; on peut alors utiliser des comprimés de mélange 'fondant-NaBr'. Etant donné le bref temps de contact entre l'agent non-mouillant et le verre en fusion, il est peut-être possible d'utiliser un iodure tel que LiI ou NH_4I , même en présence de Cu. Les Fluxeurs de Claissé peuvent être équipés d'un injecteur automatique d'agent non-mouillant.

2.5 Différence avec les techniques existantes

Les avantages de la version '*non modifiée*' (0,6g d'échantillon) de la nouvelle technique par rapport aux techniques antérieures mentionnées plus haut sont:

- procédé aussi simple, aussi facile et pratiquement aussi court que pour les matériaux oxydés;
- usage d'un seul oxydant et d'un seul fondant;
- addition d'aucun élément susceptible d'interférer avec les radiations-X de l'échantillon;
- procédé applicable à la plupart des sulfures;
- excellente sensibilité puisque le rapport échantillon/fondant avant la fusion est de 1/11, et descend à 1/7 si l'on tient compte du gain de poids par oxydation;
- possibilité d'utiliser les perleuses à propane qui peuvent préparer plusieurs perles à la fois.

3. RÉSULTATS

Une première série d'essais ont été faits pour déterminer si le soufre était retenu dans la technique dite 'non modifiée' appliquée à des concentrés et des mattes d'origines différentes, et contenant de fortes concentrations de Fe, Cu, Zn, Ni ou Pb. Quoique tous les éléments aient été mesurés par Fluorescence X, seules les intensités absolues de la raie $K\alpha$ du soufre, non corrigées pour les effets interéléments sont présentées dans la Figure 2 (tracé léger). Les concentrations ont été arrondies à la plus proche unité de pourcentage.

Figure 2. Intensités $K\alpha$ du soufre en fonction de la teneur dans des concentrés de sulfures.

Sulfur $K\alpha$ intensities as a function of concentration in various mixtures of sulfides.

Par suite de l'oxydation, l'augmentation de poids des échantillons a varié de 49 à 83%, ce qui a eu pour effet de diminuer les intensités à un degré non constant. Une correction approximative pour cette dilution a été calculée (courbe grasse); cette courbe est plus régulière que celle avant corrections, et elle montre que le gain de poids à l'oxydation est probablement la cause majeure des déviations. Il semble évident que le soufre est conservé en totalité.

Une version modifiée de la technique a été employée comme outil de contrôle de routine depuis près d'un an dans la Société Falconbridge, un important producteur de Cuivre au Canada. Dans cette version, le poids d'échantillon est de 0,25g seulement (équivalent à environ 0,4g d'oxyde), l'oxydant est du nitrate de Na, l'agent non-mouillant LiBr est ajouté au début du procédé de fusion, et les fusions ont été faites sur un Fluxeur-Bis! Cette Société nous a autorisé à utiliser leurs résultats obtenus sur 71 échantillons standards analysés par chimie (Figure 3). Sauf pour le soufre, les concentrations calculées ont été corrigées pour effets interéléments par une méthode de régression basée sur la relation de deJongh [6]

$$C_i = (D_i + E_i I_i) (1 + \sum \alpha_{ij} C_j)$$

Il est compréhensible mais regrettable toutefois que le calcul des coefficients n'ait été fait que pour les besoins de la Société, et non pas avec toute la rigueur désirable pour une recherche plus poussée: certains coefficients non négligeables ont été omis; dans le cas de l'effet du Si (certains échantillons sont des minerais pauvres en sulfures), les intensités I_{Si} ont été utilisées plutôt que les concentrations

C_{si} . Le gain à la fusion qui varie de 3% à 76% du poids de l'échantillon n'a pas été pris en considération; à lui seul, l'effet pourrait causer une erreur relative d'environ 1,5% sur la concentration

Figure 3. Comparaison de C_{FX} et C_{Ch} du Fer et du Soufre pour 71 standards. (Données de Falconbridge Ltd.)
Comparison of C_{XRF} and C_{Ch} of Iron and Sulfur for 71 standards. (Data from Falconbridge Ltd.)

calculée, mais le mécanisme du calcul par régression en tient compte en grande partie [7], de sorte qu'on observe que la presque totalité des points des éléments Fe, Cu, Ni, Zn et Pb tombent sur des droites bien définies comme celle de gauche dans la Figure 3. Parmi les six courbes tracées, la courbe qui contient le plus grand nombre de fortes déviations est celle du soufre (Figure 3, droite), ce qui n'a rien de surprenant puisque cet élément est le seul qui n'a pas été corrigé pour l'influence des autres éléments dont les teneurs varient considérablement. Les écarts types sur la totalité des 71 échantillons standards pour les éléments Pb, Cu, Zn, Fe sont 0,10, 0,17, 0,20 et 0,23% respectivement. Aux fortes teneurs entre 20 et 50%, il est de 0,34% pour le Zn, mais il atteint 0,70% pour le Soufre pour les raisons que l'on connaît.

4. CONCLUSIONS

Le principe à l'origine de la technique de préparation de perles pour les concentrés sulfurés présentement décrite n'est pas nouveau, mais les modifications nouvelles adaptées à un type de perleuses courantes en rendent l'application aussi facile et aussi rapide que pour la fusion des oxydes. Le risque de percer les creusets de platine n'existe plus.

La préparation de perles à partir de quantités de sulfures purs de 0,6g et plus n'est pas sans risque d'insuccès. Dans la pratique courante il n'est pas nécessaire d'atteindre ces performances qui frisent le potentiel limite de la technique, et il serait plus sage de limiter le poids des échantillons à 0,3 ou 0,4g tout au plus; les avantages sont multiples: manipulations faciles, succès assuré et constant, effets de matrice plus faibles et parfois négligeables, auto-polissage des creusets par l'action du nitrate, non-nécessité de nettoyer les creusets entre les fusions, intensités de raies de fluorescence très confortables, etc.

En combinant cette technique de préparation avec des corrections précises pour les effets interéléments qui comprendraient une correction pour le gain en oxygène au cours de la fusion, il est raisonnable de croire que l'écart type pourrait s'approcher de 0,1%, même sur les teneurs élevées de soufre.

Remerciements

Les auteurs remercient Messieurs J. Kent, J. Labrecque, L. Ferrari, D. McGuire and D. Harper de la Société Falconbridge Ltd. à Kidd Creek, Ontario, ainsi que Monsieur Roland Dumont du Ministère des Transports du Québec, pour leur contributions importantes aux vérifications expérimentales.

Références

- [1] Claisse F., Analyse quantitative précise par fluorescence X, (Ministère des Mines, Québec **R.P. No 327** 2è éd., 1956) 25pp.
- [2] Petin J., Wagner A., *Labor Praxis*(1983) 418-421.
- [3] Norrish K., Thompson G.M., *X-Ray Spectrom.* **19** (1990) 67-71
- [4] Sweileh J.A., Van Peteghem J.K., *Can. J. Appl. Phys.* **10** (1995) 8-15
- [5] Claisse F., Fusion of sulfide ores and minerals, présentation verbale, Steamboat Springs, 2-6 août 1994.
- [6] deJongh W.K., *X-Ray Spectrom.* **2** (1973) 151-158
- [7] Lachance G.R, Claisse F., Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, John Wiley & Sons, (1994) pp. 231-236.