Mode de genèse et valorisation des minerais de type black shales : cas du Kupferschiefer (Pologne) et des schistes noirs de Talvivaara (Finlande)

Jérôme Gouin

▶ **To cite this version:**

Jérôme Gouin. Mode de genèse et valorisation des minerais de type black shales : cas du Kupferschiefer (Pologne) et des schistes noirs de Talvivaara (Finlande). Minéralogie. Université d'Orléans, 2008. Français. NNT : . tel-00287368

HAL Id: tel-00287368

https://theses.hal.science/tel-00287368

Submitted on 11 Jun 2008

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.

UNIVERSITE D'ORLEANS

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Géologie et géochimie sédimentaires

PAR

GOUIN Jérôme

Mode de genèse et valorisation des minerais de type black shales : cas du Kupferschiefer (Pologne) et des schistes noirs de Talvivaara (Finlande)

Soutenue à Orléans le 25 mars 2008

MEMBRES DU JURY :

- **M. Christian Di-Giovanni,** Professeur, Université d'Orléans	**Président du jury**
- **M. Hubert Bril,** Professeur, Université de Limoges	**Rapporteur**
- **M. Philippe Marion,** Professeur, ENSG-INPL-Nancy Université	**Rapporteur**
- **M. Stéphane Brochot,** Docteur, Responsable scientifique et technique de Caspeo	**Examinateur**
- **M. Jean-Robert Disnar,** Docteur d'état, Directeur de recherche CNRS d'Orléans	**Directeur de Thèse**
- **M. Thierry Augé,** Docteur d'état, Ingénieur au BRGM d'Orléans	**Co-directeur de thèse**

UNIVERSITE D'ORLEANS

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Géologie et géochimie sédimentaires

PAR

GOUIN Jérôme

Mode de genèse et valorisation des minerais de type black shales : cas du Kupferschiefer (Pologne) et des schistes noirs de Talvivaara (Finlande)

Soutenue à Orléans le 25 mars 2008

MEMBRES DU JURY :

- **M. Christian Di-Giovanni,** Professeur, Université d'Orléans	**Président du jury**
- **M. Hubert Bril,** Professeur, Université de Limoges	**Rapporteur**
- **M. Philippe Marion,** Professeur, ENSG-INPL-Nancy Université	**Rapporteur**
- **M. Stéphane Brochot,** Docteur, Responsable scientifique et technique de Caspeo	**Examinateur**
- **M. Jean-Robert Disnar,** Docteur d'état, Directeur de recherche CNRS d'Orléans	**Directeur de Thèse**
- **M. Thierry Augé,** Docteur d'état, Ingénieur au BRGM d'Orléans	**Co-directeur de thèse**

REMERCIEMENTS

La liste des personnes à remercier dans ce mémoire serait vraiment très longue, et pourtant, je vais quand même le faire… du moins je vais essayer !

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement mes deux directeurs de Thèse, Messieurs Jean-Robert Disnar et Thierry Augé, pour leur encadrement, leur implication et leurs conseils très précieux au cours de ce travail… et surtout pour leurs encouragements… très important dans la dure lutte que constitue la fin de la période de rédaction !!

Je remercie très chaleureusement tous mes collègues orléanais, qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, qu'ils soient de l'ISTO ou du BRGM… plus particulièrement Marielle, dont la réputation dépasse les frontières de l'ISTO, les chefs « sondiers » Christian et Olivier, fins connaisseurs dès qu'il s'agit de « bizarre », et enfin, le Jan Thorpe de REM, le 'sieur Laurent Bailly, qui outre ses talents de métallogéniste, montre de réelles prédispositions aux fléchettes… Ainsi qu'à toutes mes secrétaires particulières, Chantal et Claudine à REM, et Chanchan à l'ISTO… et bien sûr Cathy !

Cependant, sans la biolixiviation, cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. C'est pourquoi je n'oublie pas les personnes du service EPI du BRGM qui ont contribué très activement à l'avancement de cette Thèse, notamment Patrick d'Hugues (tu es le meilleur chef de projet que je n'ai jamais eu…), Dominique Morin, Pauline Spolaore et Catherine Joulian, sans oublier les autres. Mais si la Thèse n'avait pas été ce qu'elle est sans la biolixiviation, que serait-elle devenue sans le projet Bioshale ?? A ce titre, je tiens à remercier d'une part la Commission Européenne, mais aussi tous les partenaires européens qui ont participé au projet et avec qui nous avons passé de très bons moments à travers l'Europe… La liste serait trop longue à faire, néanmoins j'aimerais remercier particulièrement Jan et Anna (CGS), Kevin et Barrie (Bangor), Jorg (GTK), Tomasz (WUT), Stoyan (UMGS), Francisco et Jesus (TR) et Jana (GEOS).

Pour travailler, les collègues, c'est bien ! Mais, parce qu'il y a toujours un mais dans ce genre de circonstances, les amis sont primordiaux pour faire oublier les soucis du dit « travail » ! Et y'en a… Et alors que le « tout-venant » se faisait biolixivier, une poignée d'irréductibles apprentis chercheurs se jetaient sur le « bizarre », en se racontant de vieilles histoires du passé : « Une histoire de Finlandaise, vous connaissez mon histoire avec la Finlandaise… » ou celle du mexicain… Quoi qu'il en soit, personne ne rechignait à la tache, surtout pas Seb, Math, Prisce et Manu, Pierrot et Marie, Marcio (LGB), Audrey, Aurore, Yannouch', Ouinouin (+ Gégé et Noé), Juju, Johtu (+ Nath et Nino),

sans oublier les petits nouveaux (Romain et Caro, Charlie et Flo,…) et les anciens (hein YoCo !). Avec un merci spécial à la marmotte Dudu…

J'ai également eu de nombreux colocataires de bureau, et oui le bureau 101 du bâtiment L1 en a vu passer du monde, de Virginie à Cynthia, avec des intérims plus ou moins longs de Mouloud ou de Jose-Maria (Speedy) Gonzalez Jimenez. Il y a eu également Miss Chamaret (d'ailleurs désolé pour le tapis !), qui descendait de temps à autre de son second étage pour venir pousser la chansonnette avec Dame Harcouët… Ah que de bons souvenirs…. !!

Les amis, c'est bien, mais sans occupation on s'ennuie rapidement. C'est pourquoi, grâce à une collègue Bulgare (merci pour tout Mariana !), l'installation d'une cible a été possible dans le bureau afin de se défouler un peu pendant les pauses, et ce ne sont pas les Damiens, Thomas, Emilie, Fred, Eric « collègue de galère » Gloaguen (+ Céline qui n'a pas joué, pas bien !) et les autres ne diront pas le contraire, n'est ce pas Antonin ??

A côté de toutes ces personnes, d'autres amis de plus longue date, sans aucun rapport avec le monde des black shales, m'ont également soutenu : Jéjé et Cécile, Lolo, mes vieux amis de fac, Philou (Joe la Tambouille !), Guiguit et Séverine, Bébert et Caro, Benoit et Brigitte, Nicolas et Ophélie, Ludo (et ses clémentines…), Marcelo, Enzo et toute la famille Mulé, ainsi que toute la famille du basket, et tous ceux que je n'aurais pas cité…

Enfin, à mes parents, Nicolas et Angéline, et Stéphane, et à toute ma famille je vous dédie ce mémoire… Même si le chemin n'a pas toujours été facile, surtout au début… !!

Merci à tous !!

Et gare à vous les black shales…
Ce n'est qu'un début !!

Et à Serge, Jacques et Nicolas… je ne vous oublie pas…

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS 3
TABLE DES MATIERES 5
INTRODUCTION 9
CHAPITRE I CONTEXTE GEOLOGIQUE GENERAL 13
I-1. Généralités sur le gisement de black shales 14
I-1.1. La formation des black shales 14
I-1.2. Les rôles de la MO dans la genèse des concentrations métalliques 17
I-1.3. La métallogénie des black shales 19
I-2. Les black shales du Kupferschiefer 20
I-2.1. Contexte général 20
I-2.2. Conditions de dépôt et évolution du bassin du Kupferschiefer 23
I-2.3. Minéraux identifiés dans le minerai 29
I-2.4. Mode de genèse du gisement 33
I-2.5. Les mines de Lubin et Polkowice (Pologne) 35
I-2.6. Synthèse 38
I-3. Les schistes noirs de Talvivaara 39
I-3.1. Contexte général 39
I-3.2. Origine des schistes noirs de Talvivaara 41
I-3.3. Evolution du gisement de Talvivaara 43
I-3.4. Mode de genèse du gisement 49
I-3.5. Le gisement de Talvivaara 54
I-3.6. Synthèse 55
CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES 57
II-1. Caractérisation minéralogique 59
II-1.1. Microscopie optique 59
II-1.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB) 59
II-1.3. Microsonde Electronique SX50 59
II-1.4. Analyses chimiques 61
II-2. Caractérisation de la MO 62
II-2.1. Microscopie optique 62

II-2.2. Méthodes géochimiques 64
II-2.3. Caractérisation des hydrocarbures 66
II-3. Les traitements métallurgiques 68
II-3.1. Les biotraitements 68
II-3.2. Les traitements hydrométallurgiques 74
II-4. Echantillonnage 75
II-4.1. Le Kupferschiefer polonais 76
II-4.2. Les schistes noirs de Talvivaara 79
CHAPITRE III CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DU KUPFERSCHIEFER (POLOGNE) 83
III-1. Les échantillons *in situ* des mines de Lubin et Polkowice 85
III-1.1. Caractérisation métallogénique 86
III-1.2. Caractérisation de la MO 98
III-1.3. Relation entre la MO et les métaux 118
III-1.4. Synthèse 124
III-2. Les échantillons spécifiques 125
III-2.1. Caractérisation métallogénique 125
III-2.2. Caractérisation de la MO 130
III-2.3. Relation entre la MO et les métaux 132
III-2.4. Synthèse 137
III-3. Conclusions 138
CHAPITRE IV CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE TALVIVAARA (FINLANDE) 141
IV-1. Les échantillons prélevés *in situ* 143
IV-1.1. Caractérisation minéralogique 143
IV-1.2. Caractérisation de la MO 147
IV-1.3. Relation entre la MO et les métaux 149
IV-1.4. Synthèse 151
IV-2. Les échantillons spécifiques 152
IV-2.1. Caractérisation métallogénique 152
IV-2.2. Caractérisation de la MO 159
IV-2.3. Synthèse 160
IV-3. Conclusions 161
CHAPITRE V CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES MINERAIS SOUMIS AUX HYDRO- ET BIOTRAITEMENTS 163
V-1. Les biotraitements appliqués au minerai de Talvivaara 163

V-1.1. La biolixiviation en tas 163
V-1.2. La biolixiviation en bioréacteurs 175
V-1.3. Synthèse 181
V-2. Les biotraitements appliqués au minerai de Lubin 181
V-2.1. La biolixiviation en mode batch 182
V-2.2. La biolixiviation de LC dans le pilote 194
V-2.3. Caractérisation minéralogique du résidu produit par Tecnicas Reunidas 203
V-2.4. Evolution de la minéralogie pendant les bio-procédés 205
V-3. Les hydroprocédés appliqués aux middlings 210
V-3.1. Introduction 210
V-3.2. Caractérisation minéralogique des middlings de Lubin 210
V-3.3. Résultats 213
V-3.4. Conséquences de la lixiviation sous pression sur la minéralogie 228
V-4. Conclusions 229
Chapitre VI CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE A L'ISSUE DES HYDRO- ET BIOTRAITEMENTS. 231
VI-1. Impact des bio-procédés 233
VI-1.1. La biolixiviation en tas du minerai de Talvivaara 234
VI-1.2. La biolixiviation en mode batch 235
VI-1.3. Le pilote continu 240
VI-1.4. Synthèse 241
VI-2. Impacts des hydro-procédés 242
VI-2.1. La lixiviation sous pression 242
VI-2.2. La lixiviation avec des saumures 246
VI-2.3. Synthèse 247
VI-3. Les métaux liés à la MO 247
VI-3.1. Relation entre les éléments en traces et la MO 248
VI-3.2. Grillage de la MO 249
VI-3.3. Microsonde électronique 255
VI-3.4. Minéraux associés à la MO 261
VI-4. Conclusions 267
CHAPITRE VII DISCUSSION GENERALE 269
VII-1. La MO dans les gisements de type black shales 271
VII-1.1. Des minerais différents 271

VII-1.2. Relation MO-métaux 274
VII-1.3. Rôle de la MO dans la genèse du Kupferschiefer 277
VII-2. Effets des traitements métallurgiques sur les minerais 286
VII-2.1. La préparation des échantillons 286
VII-2.2. Les procédés de lixiviation 289
CONCLUSION GENERALE 299
BIBLIOGRAPHIE 303
LISTE DES FIGURES 321
LISTE DES PLANCHES PHOTOS 329
LISTE DES TABLEAUX 335
ANNEXE 1 341
ANNEXE 2 342
ANNEXE 3 346

INTRODUCTION

La demande croissante en métaux des pays émergents comme par exemple la Chine, l'Inde ou le Brésil, qui a entrainé l'augmentation des prix des métaux durant la dernière décennie, pousse à exploiter de nouveaux types de gisements, et plus particulièrement des gisements riches en matière organique (MO).

La matière organique fossile est présente dans la majorité des environnements géologiques sédimentaires, en plus ou moins grande abondance. Elle a la capacité de concentrer les métaux selon des processus variés, complexes et mal compris, en particulier les métaux rares (Li, Be, Ta, Cs, Mo, …) et les métaux nobles (Au, Ag, EGP, …). L'affinité métal - MO varie avec le degré de maturité de cette dernière ; elle est plus élevée à degré de maturité faible (lignite, schistes noirs), qu'avec un degré de maturation élevé (anthracite), à l'exception du germanium qui serait susceptible de se fixer par pontage sur le carbone et pourrait ainsi s'associer à une MO mature.

Les schistes noirs, et notamment ceux d'Europe, renferment des quantités considérables de métaux (Cu, Ni, Zn, Pb, Ag, Co, V, Se, Au, Pt, Pd,…) sous des formes variées (sulfures, oxydes, gels ou en association directe avec la MO), mais en général mal identifiées, ce qui pénalise leur récupération. De plus, des techniques métallurgiques traditionnelles comme des traitements pyrométallurgiques, sont aussi susceptibles de libérer des quantités importantes de métaux dans l'atmosphère, et sont ainsi fortement dommageables pour l'environnement et donc pénalisantes. Il en est notamment ainsi des procédés actuellement mis en œuvre en Pologne et qui consistent à bruler du minerai ou des concentrés riches en MO dans des smelters, afin d'en extraire les métaux.

De nos jours, la gestion des ressources naturelles et la protection de l'environnement imposent des contraintes économiques et techniques importantes aux opérateurs miniers. Dans ce contexte, la biolixiviation se justifie en tant qu'alternative intéressante aux techniques plus conventionnelles (physico-chimiques, pyrométallurgiques) de traitement des minerais sulfurés (D'Hugues, 1996).

Venant en appui au projet européen Bioshale (6^{ième} PCRD) qui vise à valoriser par voies biotechnologiques les minerais de type schistes noirs, cette recherche avait pour objectif

majeur de préciser la spéciation des métaux valorisables et pénalisants dans différents minerais de ce type, en relation avec les caractéristiques propres de la MO, et tout spécialement des métaux de type EGP supposés directement liés à cette MO. Les attendus essentiels d'une telle approche sont, d'abord, une optimisation des traitements de valorisation du minerai et ensuite de permettre d'orienter les biotraitements. A cet égard, l'étude a également porté sur le comportement des porteurs des métaux ainsi que sur celui de la matière organique, durant les biotraitements. Le but consiste à suivre l'évolution des porteurs de métaux, afin de mieux comprendre les quantités de métaux mises en solution, mais aussi à voir si la MO a un rôle pénalisant pour leur récupération (séquestration et/ou protection des métaux et des minéralisations). L'ensemble de cette approche sur les schistes noirs, devrait également permettre de contribuer à une meilleure compréhension des processus de concentration des métaux en liaison avec la MO, dans la genèse et la constitution des gisements associés.

L'étude s'est finalement focalisée sur deux gisements différant par de nombreux facteurs dont leur âge, leur minéralisation et le degré de maturité de la MO qu'ils renferment : des schistes noirs de Finlande et le Kupferschiefer de Pologne.

Ainsi, ce mémoire s'articule en 7 chapitres :

Le chapitre I constitue un état des connaissances sur le contexte géologique général et les relations reconnues entre MO – métaux dans les deux gisements de schistes noirs étudiés.

Le deuxième chapitre porte sur les différentes méthodes d'études mises en œuvre dans ce travail.

Le chapitre III est consacré à la caractérisation minéralogique des principaux minéraux porteurs de métaux, ainsi que de la matière organique des minerais de black shales de Lubin et Polkowice de Pologne. Une étude particulière porte aussi sur l'association MO – métaux, dans ce gisement.

Le quatrième chapitre concerne la caractérisation des minéraux de la minéralisation, de la matière organique, ainsi que des relations MO - métaux, cette fois dans les schistes noirs de Talvivaara, en Finlande.

Le chapitre V a pour objectif le suivi du comportement des minéraux porteurs durant les traitements minéralurgiques.

Le chapitre VI rapporte un suivi de la MO et de la relation MO - métaux durant les mêmes traitements minéralurgiques.

Enfin, le chapitre VII est d'abord consacré à une discussion sur les rôles que la MO est susceptible de jouer dans la mise en place des gisements de type schistes noirs, puis, dans un second temps à l'impact des traitements minéralurgiques sur la MO et les porteurs minéraux. L'impact des traitements sera comparé aux processus d'altération naturels de la MO mis en évidence dans les gisements. Enfin, pour rendre compte de l'effet de ces processus sur la minéralisation, un schéma évolutif des sulfures de cuivre est proposé.

Chapitre I

CONTEXTE GEOLOGIQUE GENERAL

I-1. Généralités sur le gisement de black shales

I-1.1. La formation des black shales

Les black shales se déposent en général sous forme de boue riche en matière organique (MO) sur les fonds océaniques en conditions anoxiques. La couleur noire de ces roches est due à la présence de carbone organique (C_{org}), correspondant le plus souvent à des résidus d'algues, bactéries et autres organismes vivant dans la mer.

La teneur en carbone organique des black shales porte à débat. Il est acquis que la concentration minimum en carbone organique doit dépasser 0,5 % pour que l'on parle de black shale. Cette classification varie cependant dans les différentes régions du monde. Les black shales métamorphisés de Finlande doivent par exemple contenir plus de 1 % de carbone d'origine organique graphitisé et plus de 1 % de soufre pour être appelés black shales métamorphisés ou schistes noirs.

Les formations de black shales sont observables dans la plupart des ères géologiques dès le Précambrien (Protérozoïque inférieur). Des formations de type black shale, riches en C_{org}, se sont déposées il y a 2,1 à 1,96 Ga dans le Bouclier Fennoscandien, où se situe le gisement de Talvivaara étudié par le projet Bioshale, mais aussi en Russie ou en Ouganda durant cette même période (Figure I-1).

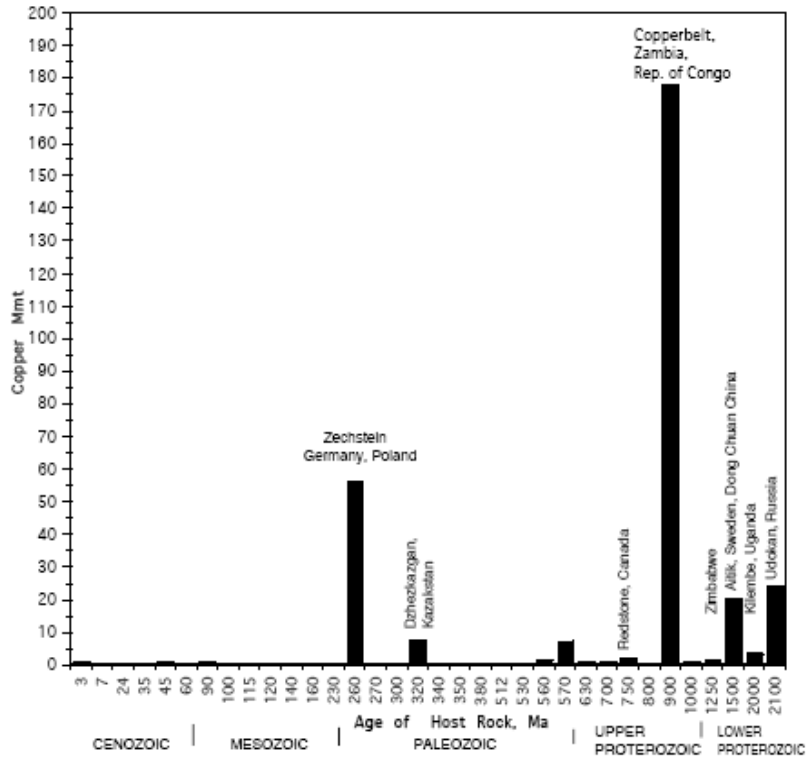


Figure I-1 : Quantité de cuivre en tonnes de différents gisements sédimentaires de type black shale classés par âge, d'après Cox *et al*. (2003).

Les modèles de sédimentation des black shales ont profondément évolué ces dernières années, principalement après des recherches importantes menées sur les roches mères pétroligènes et les pièges secondaires pour les hydrocarbures. Les black shales sont les précurseurs de la majorité des gisements évaporitiques intracontinentaux (Warren, 2000). Leur dépôt requiert la préservation de la MO, quelle soit d'origine marine ou continentale, pendant son transfert dans la colonne d'eau, et sa préservation dans des conditions anoxiques au cours de la diagenèse. Quatre principaux modèles de sédimentation des black shales ont été définis par Arthur et Sageman (1994) et sont représentés dans la Figure I-2 :

1) des bassins confinés de type Mer Noire, caractérisés par une importante zone anoxique et une forte productivité en H_2S ;

2) des bassins profonds en bordure continentale (Sud Californie) ou sur les talus ouest continentaux (zone d'upwelling côtier), caractérisés par une importante couche dysoxique ;

3) des bassins peu profonds stratifiés (estuaires, fjords, Mer Baltique …), caractérisés par une superposition de deux couches d'eau oxiques de salinité différente ;

4) des zones côtières et intertidales (lagons …), caractérisées par apports en sédiment très riches en MO.

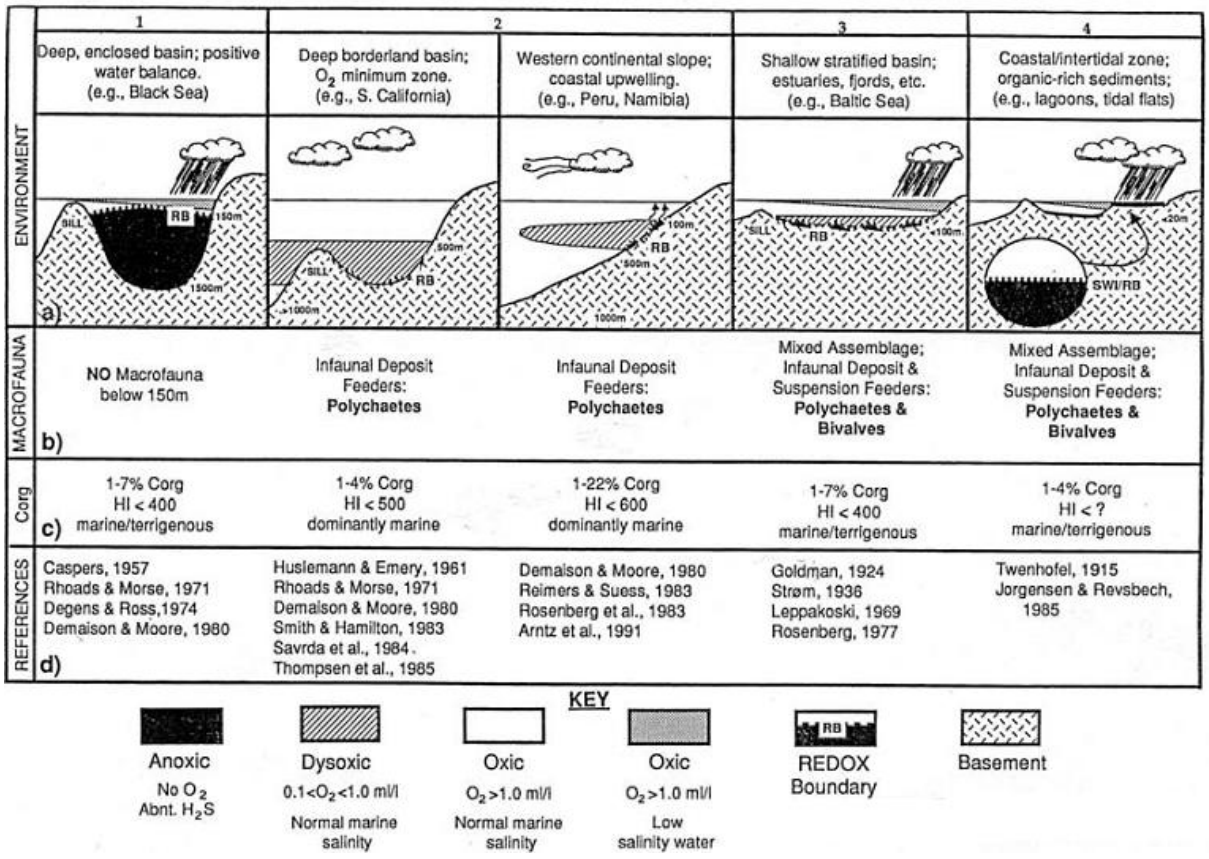


Figure I-2 : Résumé des environnements marins modernes majeurs d'accumulation de la matière organique montrant : a) morphologie du bassin et bathymétrie, distribution des masses d'eau, position dominante de la limite redox, et climat dominant (la pluie sous le nuage indique précipitation > évaporation ; les serpentins derrière les nuages indiquent des vents offshore) ; b) macrofaune dominante rapportée aux parties pauvres en oxygène de chaque environnement ; c) caractéristiques de la matière organique associée à chaque environnement (teneur en carbone organique, indice d'hydrogène HI et origine) ; d) références clés pour chaque environnement. (Salpeteur, 2007 ; d'après Arthur et Sageman, 1994).

La minéralogie des black shales change en fonction de l'âge des gisements : plus le gisement est récent et plus les métaux semblent être intimement liés à des composés organiques (Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 2006 ; Salpeteur, 2006). Pendant la compaction et la diagenèse des sédiments, des eaux connées riches en chlore, bore et complexes organométalliques sont expulsées des sédiments anoxiques et migrent dans le bassin par l'intermédiaire des failles et de la porosité des roches. Les éléments et les métaux transportés par ces eaux sont ensuite redéposés au niveau de limites redox. Toutefois, si des conditions de métamorphisme (conditions de pression et température, PT) dépassent les conditions d'entrée dans la fenêtre à huile, environ 70°C vers 2km de profondeur dans un bassin sédimentaire classique, une partie de ces métaux s'échappe avec les hydrocarbures légers produits. Les teneurs résiduelles en métaux sont alors fixées par les sulfures ou les hydrocarbures lourds. La minéralogie et les textures des sédiments tendent à changer au cours du métamorphisme en

réponse aux variations de conditions PT. La taille des grains augmente et les textures primaires disparaissent avec le métamorphisme croissant.

I-1.2. Les rôles de la MO dans la genèse des concentrations métalliques

La MO présente dans les formations géologiques joue un rôle important dans la formation de gisements minéralisés. Six rôles majeurs ont été définis par Leventhal et Giordano (2000) : mobilisation, transport, concentration, réduction, oxydation et préservation des métaux. Elle facilite aussi l'exploration minière, en jouant un rôle d'agent de dispersion secondaire, élargissant ainsi les zones cibles et donnant une grande gamme d'informations et de données à exploiter pour la confection de modèles génétiques des dépôts minéralisés.

I-1.2.1. Apports des métaux

Le transport des métaux dans les formations riches en MO peut être assuré entre autres par les substances humiques (acides humiques, acides fulviques). Elles représentent la grande majorité des composés organiques présents dans les environnements riches en soufre (Wood, 1996). Les métaux s'associent à ces substances organiques pour former des complexes solubles (Gatellier et Disnar, 1989 ; Wood, 1996) au sein des fluides qui circulent dans les bassins sédimentaires. Les métaux sont liés à des complexes métal-humate (acides humiques ou fulviques), des analogues organiques simples (acétates, oxalates, phtalates), et majoritairement avec des ligands contenant O, N, S sur des sites chélatants plus ou moins spécifiques avec lesquels ils forment des liaisons fortes (Disnar et Sureau, 1990 ; Wood, 1996). Le rôle des substances humiques est cependant limité aux environnements de basse température, car à des températures supérieures à 100°C, les complexes acides humiques - métaux sont facilement altérables.

I-1.2.2. Concentration

Le rôle des organismes vivants, notamment les bactéries et les plantes marines, n'est pas négligeable dans le processus de concentration des métaux. Par l'intermédiaire d'un mécanisme d'adsorption - assimilation, les bactéries peuvent en effet concentrer les métaux présents en solution dans les parois cellulaires ou les membranes biologiques (ex : *Bacillus subtilis*) et contribuer à des accumulations significatives (Gatellier et Disnar, 1989 ; Disnar et Sureau, 1990 ; Wood, 1996).

I-1.2.3. Réduction

La MO est présente dans de nombreux gisements de températures basses à modérées (< 300°C) au sein desquels elle participe activement à la réduction des sulfates en sulfures selon deux processus : (1) la sulfato-réduction bactérienne (BSR) en environnement de basses températures (T < 100°C) et/ou (2) la sulfato-réduction thermochimique (TSR) dans les environnements de plus hautes températures (125°C < T < 300°C) (Powell et Macqueen, 1984 ; Trudinger *et al*., 1985 ; Goldstein et Aizenshtat, 1994 ; Machel *et al*., 1995 ; Manzano *et al*., 1997 ; Nöth, 1997). La TSR est considérée comme l'agent le plus actif de la réduction et de la précipitation des métaux sous forme de sulfures selon Leventhal et Giordano (2000).

Gatellier et Disnar (1988) ont réalisé des travaux de réduction de l'or par de la MO sédimentaire d'origine ligneuse, qui ont permis de définir des mécanismes et des paramètres cinétiques liés à la réduction de l'or, et de montrer que la réduction pouvait être très rapide à température ambiante. D'autre part, lors d'une étude des charbons du prospect de Viges (Creuse, France), Gatellier et Disnar (1989) ont montré que des sulfures étaient intimement liés au kérogène. Cette association organo-minérale suggère que la MO aurait participé à la création de l'environnement réducteur favorable à la précipitation et au dépôt de la minéralisation sulfurée.

Très souvent, les métaux sont transportés sous différents types de complexes (chlorures, sulfures, organiques) dans les fluides hydrothermaux. La percolation de ces fluides à travers des couches riches en carbone organique provoque des modifications des conditions redox (Gatellier et Disnar, 1989 ; Wood, 1996) ou des complexations chimiques (Wood, 1996) au contact fluide - encaissant. Les différentes formes ioniques des métaux sont alors réduites ou complexées par la MO, précipitées et déposées. Dans ces contextes, l'or peut par exemple précipiter sous forme de particules colloïdales fines piégées dans le substrat organique (Gatellier et Disnar, 1989).

I-1.2.4. Oxydation de la MO

Des investigations par absorption infrarouge sur de la MO, extraite de calcite secondaire prélevée dans le gisement de cuivre du Zechstein en Pologne, ont montré la présence : d'alcanes, alcènes, hydrocarbures aromatiques, alcools et phénols, cétones, esters, groupes associés à N, carbonyles métalliques et autres composés organiques (amines, composés organo-soufrés, …) (Kucha, 1981).

Une approche à la microsonde électronique, couplée à de la microscopie à absorption infrarouge, a mis en évidence le lien entre une minéralisation à métaux précieux et les

processus d'oxydation ou auto-oxydation de la MO dans le Kupferschiefer (Kucha, 1981), ce dernier processus correspondant à un phénomène lent d'oxydation d'après Waters (1963). Le processus est catalysé par les ions des métaux de transition (Fe, Cu, Mn, V, Ni, Co) et peut être accéléré dans certains cas par les radiations produites par l'uraninite quand elle est présente dans le kérogène. L'auto-oxydation catalysée du kérogène s'est probablement produite à pH ≈ 7 grâce à la formation d'acide carbonique, alors que les alliages de métaux précieux se seraient déposés à pH > 7, dû à l'apport d'eaux salines (Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-, K^+, Na^+) oxydantes dans le gisement de cuivre du Zechstein.

I-1.3. La métallogénie des black shales

Les black shales représentent, du point de vue de leurs propriétés chimiques, un environnement particulièrement approprié pour le piégeage de minéralisations variées. Les boues riches en MO (= black shale) deviennent un réservoir des éléments traces et du soufre pendant la sédimentation. Elles sont le siège du piégeage d'une très grande variété d'éléments (Salpeteur, 2006) :

- des métaux de base : Cu, Pb, Zn, Ni, …
- des métaux précieux : Au, Ag, Eléments du Groupe du Platine (EGP), …
- des éléments rares : W, Sn, U, Ge, Se, Re, Mo, Tl, V, REE (Terres Rares), …
- d'autres matières premières : graphite, phosphate, …

Les métaux accumulés n'atteignent cependant des concentrations économiquement valorisables que dans des conditions très particulières, par exemple quand les sédiments sont enrichis en métaux par une activité hydrothermale sous-marine.

Les gisements d'importance économique se sont formés grâce à des processus de remobilisation diagénétiques, métamorphiques ou par des infiltrations sous des conditions tectoniques et structurales favorables. La plupart de ces gisements sont de type polygénétique.

La métallogénie des environnements anoxiques donne des informations sur les gisements génétiquement associés à des black shales. Ces informations sont brièvement résumées ci-après, dans une revue générale des processus menant à la formation de ce type de minerai (Figure I-3). La minéralisation dans les black shales, métamorphisées ou non, est très souvent connectée aux processus suivants : magmatisme, sédimentation, diagenèse, métamorphisme et altération supergène.

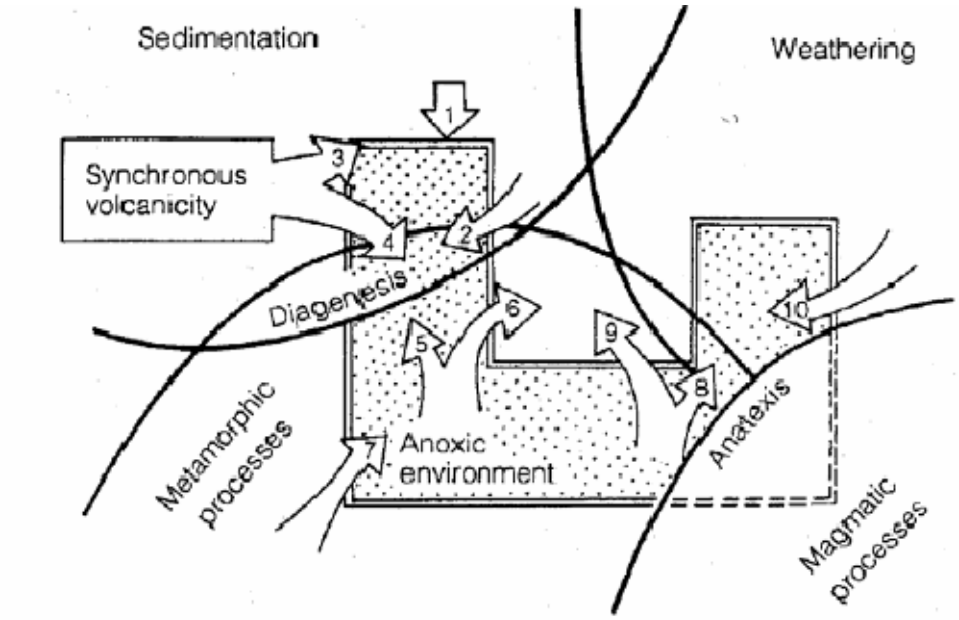


Figure I-3 : Représentation schématique de la métallogénie des environnements anoxiques. Les flèches indiquent les processus contribuant à l'origine des minerais. 1- Adsorption et précipitation à partir de l'eau de mer ; 2- Remobilisation des métaux par des circulations d'eaux et de saumures ; 3-4- Apports de métaux exhalatifs sous-marin ; 5- Remobilisation des métaux dans les black shales à cause d'un évènement métamorphique ; 6- Black shales comme source de métaux ; 7- Black shale comme environnement d'accueil pour les minerais métamorphiques ; 8- Remobilisation des métaux par des processus magmatiques ; 9- Black shales comme source de minéralisation dans les processus post-magmatiques hydrothermaux ; 10- Processus d'infiltration. (d'après Kribek, 1991 *in* Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 2006).

I-2. Les black shales du Kupferschiefer

I-2.1. Contexte général

Le Kupferschiefer[1] est une formation sédimentaire qui s'est mise en place au rythme des variations eustatiques affectant la mer du Zechstein, qui recouvrait le nord de l'Europe, au Permien. Il s'étend de l'Est de la Grande Bretagne jusqu'en Pologne, et traverse toute l'Allemagne (Figure I-4). La formation du Kupferschiefer *sensu lato* représente une épaisseur de 3 à 5 m, se développant en général dans des grès, des black shales et de la dolomie (Figure I-5). Elle est insérée dans une séquence sédimentaire globale de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur, qui se compose de la base vers le sommet (Figure I-5) : de conglomérats, de grès volcaniques blancs (Weissliegendes) puis de grès éoliens fins rouges (Rotliegendes) parfois surmontés d'un niveau dolomitique appelé « boundary dolomite », de black shales, et d'une

[1] Le terme « Kupferschiefer » signifie littéralement « shale lié à du cuivre » et provient de la nomenclature allemande de l'exploration minière du cuivre. Il est utilisé pour décrire les shales situés à la base des carbonates du Zechstein, mais aussi par abus de langage, tout le niveau contenant la minéralisation.

série évaporitique constituée de roches carbonatées à la base (dolomite, calcaire), puis d'évaporites (halite, gypse). Au sens strict, le Kupferschiefer représente une fine couche de black shale (Figure I-5) épaisse en moyenne de 80 cm (Maynard, 1983), contenant en moyenne 7 à 8% de C_{org} principalement d'origine marine et des concentrations en métaux très importantes : notamment 7,1% de Cu en moyenne (Piestrzyński et Sawlowicz ; 1999) et jusqu'à plus de 39,1% pour le Cu par endroit (Kucha *et al*., 1993 ; Kucha et Przybylowicz, 1999).

Ce dépôt suscite donc un intérêt majeur du fait des fortes teneurs en métaux qu'il contient (Cu, Pb, Zn, Ag, ± Au, EGP, …). C'est un gisement reconnu à Cu-Pb-Zn de taille mondiale qui a été exploité pendant près de 800 ans (Schreck *et al*., 2005) dans le Mansfeld (Allemagne), et qui est encore exploité dans l'Ouest de la Pologne (Lubin, Sieroszowice-Polkowice, Rudna) pour le cuivre, l'argent, le plomb et l'or notamment. La minéralisation d'intérêt économique est observée sur une épaisseur d'environ 2 à 3m, répartie dans les grès, les black shales et la dolomie.

Cette formation a été très étudiée depuis 50 ans, notamment par les allemands et les polonais, à des fins d'exploration minière. Les multiples études menées sur le Kupferschiefer ont permis une meilleure compréhension de son mode de genèse, l'identification des porteurs de métaux qu'ils soient organiques ou minéraux, et de préciser le rôle que la MO a pu jouer durant toute la durée de la mise en place du dépôt.

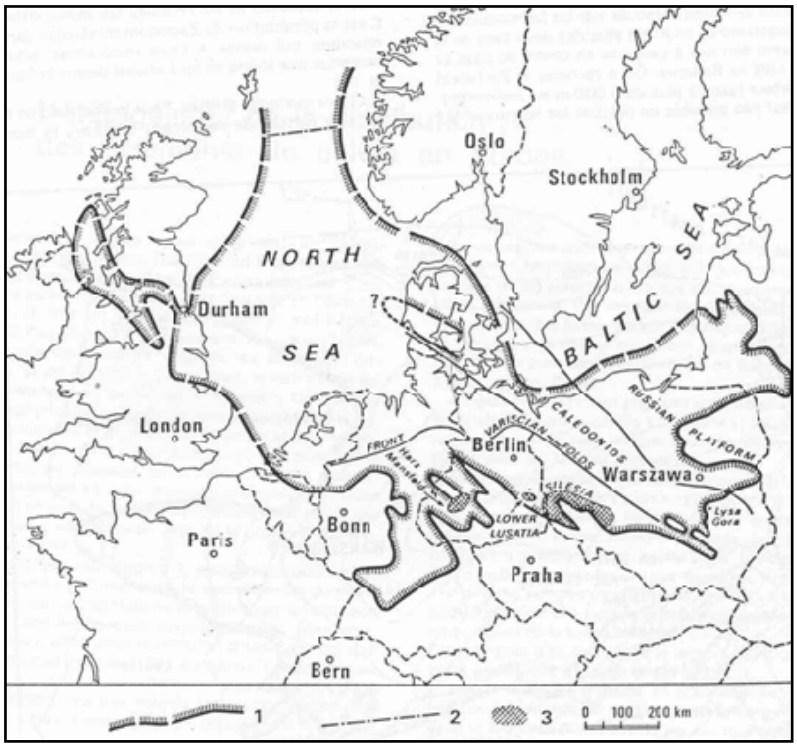


Figure I-4 : Cuivre des Shales Permien - Carte de l'extension actuelle des dépôts marins du Zechstein en Europe Centrale. 1) limite actuelle ou probable des dépôts du Zechstein ; 2) ligne limitant au nord l'aire prise pour le calcul de la superficie couverte par les shales ; 3) principales zones cuprifères. D'après J. Wyzykowski, 1971 et J. Rentzsch, 1974.

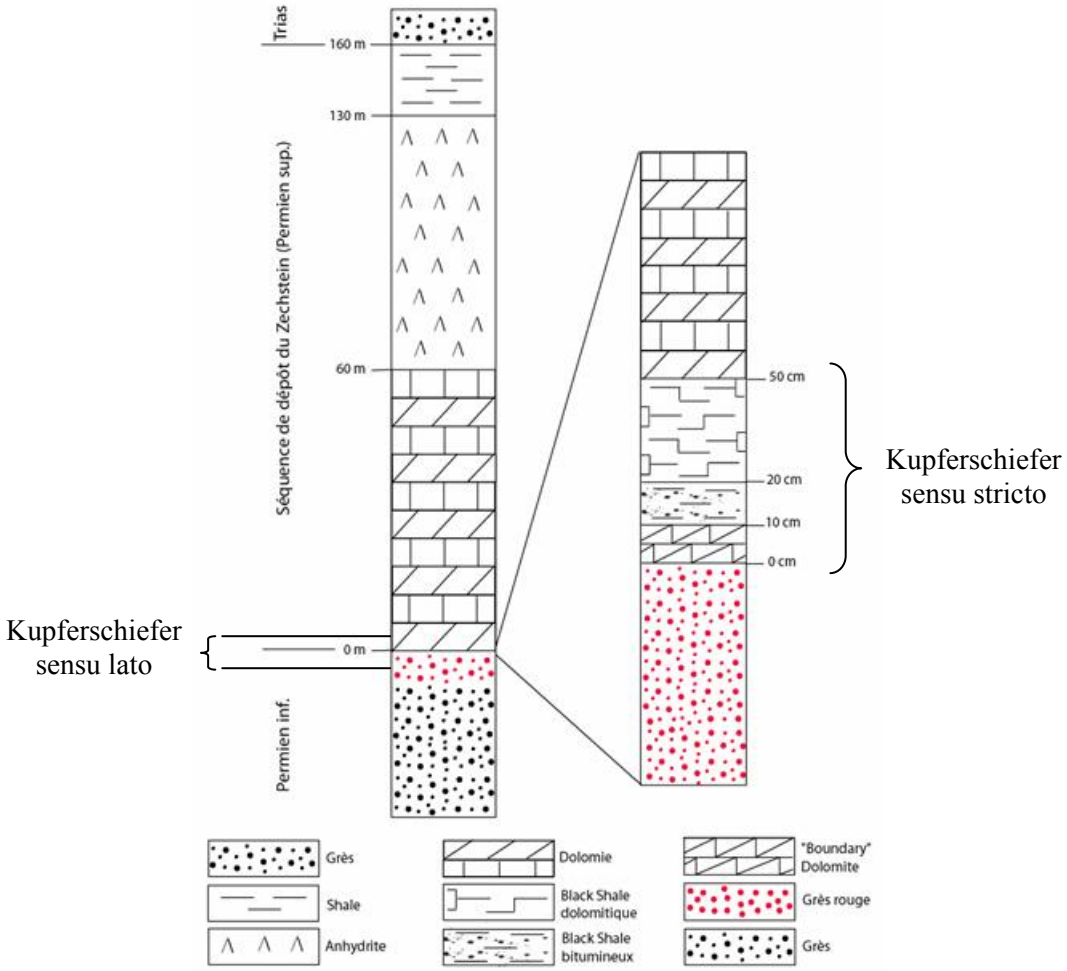


Figure I-5 : Colonne stratigraphique du Kupferschiefer polonais, mine de Lubin. D'après Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2006.

I-2.2. Conditions de dépôt et évolution du bassin du Kupferschiefer

I-2.2.1. Origine de la MO

Trois grands types de MO, peuvent être discriminés en fonction de paramètres géochimiques tels que l'indice d'hydrogène (IH en mg HC/g COT) et l'indice d'oxygène (IO en mg CO_2/g COT) fournis par la pyrolyse Rock-Eval (Figure I-6):

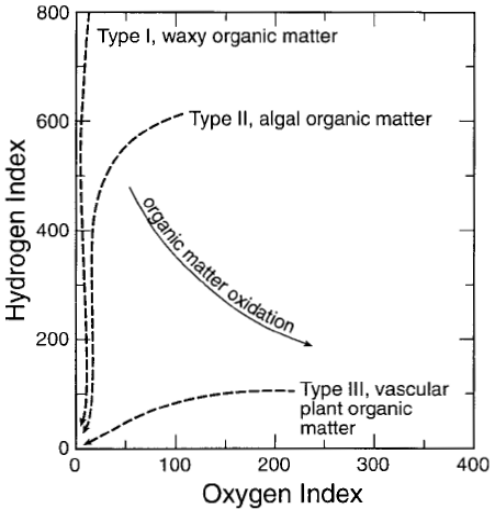


Figure I-6 : Variante du diagramme IH-IO de Van Krevelen des différents types de MO. La flèche indique le rôle de l'oxydation de la MO sur les paramètres IH et IO. D'après Espitalié *et al*. (1985).

- le type I, caractérisé par un fort IH et un IO faible, représente des MO d'origine lacustre riches en lipides (e. g. algues botryococcus) ;

- le type II, caractérisé par un IH intermédiaire et un IO faible, représente des MO d'origine marine, phytoplanctonique ;

- le type III, caractérisé par un IH faible et un IO fort, représente des MO d'origine continentale riches en composés ligno-cellulosiques (végétaux supérieurs).

Selon Sun et Püttmann (1997), les données géochimiques sur la MO des carbonates du Zechstein replacées dans un diagramme IH vs IO (Espitalié *et al.*, 1985), indiquent que la matière organique est de type III. En revanche, la MO des black shales du Kupferschiefer est plutôt de type II à III. D'après la géologie régionale, les carbonates du Zechstein étant déposés en environnement marin, son kérogène devrait être de type II. Une des raisons probables pour laquelle la MO paraît de type III, est une altération de la MO durant la sédimentation et/ou la diagenèse précoce, avec une contribution du carbonate des dolomies, très pauvres en MO, à l'IO (Katz, 1983). Une augmentation de la proportion des apports terrigènes lors de la mise en place des carbonates du Zechstein ne peut cependant pas être exclue.

La MO présente dans les échantillons des zones minéralisées proches de la Rote Fäule (front d'oxydation), se place dans le champ des kérogènes de type III. En revanche, la MO des échantillons de la zone riche en Pb-Zn se situe près du chemin typique de maturation du kérogène de type II. Cette différence de chemin de maturation, par rapport à un kérogène de type II, fut initialement interprétée comme étant liée à la présence de quantités variables de

détritus de plantes terrestres dans le Kupferschiefer par Wolf *et al*. (1989). Finalement, elle s'avère être le résultat d'un processus d'altération oxydative induit par la Rote Fäule (Bechtel *et al*., 2002).

L'étude du $\delta^{13}C$ de la MO du Kupferschiefer confirme ces différents points. En effet, sur l'ensemble du gisement, il varie entre –24 et –29‰ de la base vers le sommet des formations étudiées, ce qui correspond à des valeurs caractéristiques du carbone organique ancien (Paléozoïque ou plus jeune) produit par le phytoplancton et les bactéries photosynthétiques, avec une contribution mineure de plantes supérieures terrestres (Bechtel *et al*., 2001, 2002).

La diminution du $\delta^{13}C$ qui accompagne celle des teneurs en C_{org} vers le sommet des black shales a été attribuée à des variations du type d'apport de MO (Middelburg, 1991). En effet, la MO terrigène est caractérisée par des valeurs $\delta^{13}C$ d'environ –26‰ alors que la composition isotopique du plancton marin récent s'étend de –21 à –18‰ (Degens, 1969). La diminution de –24 à –29‰ de la base vers le top du profil pourrait donc refléter une augmentation des apports terrigènes pendant le dépôt du Kupferschiefer. Une variation majeure dans le type d'apport de MO pendant la sédimentation du Kupferschiefer est toutefois peu probable (Püttmann *et al*., 1989, 1990). Cette variation est en fait attribuée à la proximité de la Rote Fäule à la base du profil (Sun et Püttmann, 2001).

I-2.2.2. Environnement de dépôt

Au cours de la sédimentation du Kupferschiefer, l'environnement de dépôt s'est modifié. La distinction des caractéristiques de ces environnements (marin oxygéné ou euxinique ; eau douce) a été étudiée par de nombreux auteurs par l'intermédiaire de différents rapports (C_{org}/S, V/Cr) et diverses relations (S vs C_{org}, Fe vs C_{org}, $\delta^{13}C_{carb}$ vs C_{org}).

Selon Berner (1984), il existe une bonne corrélation entre le carbone organique et le soufre de la pyrite, notamment parce que dans les environnements riches en MO, les pyrites précipitent par processus de sulfato-réduction bactérienne (BSR). D'une manière générale, les valeurs du rapport C_{org}/S sont : voisines de 2,8 dans les sédiments marins, supérieures à 2,8 dans les sédiments lacustres et inférieures à 2,8 dans les sédiments euxiniques. Selon Sun et Püttmann (1997) ou Bechtel *et al*. (2001), sur l'ensemble d'un profil, le rapport C_{org}/S indique que la quasi totalité des échantillons se sont déposés sous des conditions marines normales à euxiniques. A la base d'un profil étudié par Bechtel *et al*. (2001), une valeur de C_{org}/S très élevée (≈ 7,59) pourrait être attribuée à une sédimentation de MO très abondante associée à de faibles teneurs en Fe en conditions euxiniques, le manque de Fe réactif limitant la

précipitation des sulfures dans ces environnements (Leventhal, 1983). Dans la section centrale, le rapport C_{org}/S a une valeur moyenne de 2,61 conforme à une sédimentation en environnement marin normal. Vers le sommet des black shales, il est inférieur à 1,6 indiquant un dépôt du Kupferschiefer et des carbonates du Zechstein sous des conditions semi euxiniques.

En combinant ces données dans des diagrammes de corrélation S vs C_{org}, Fe vs C_{org}, Sun et Püttmann (1997) et Bechtel *et al*. (2001) ont observé que les teneurs en Fe, S et C_{org} se corrèlent positivement sur presque l'ensemble du profil (Figure I-7). Selon Berner (1984), une telle relation va dans le sens d'un contrôle majeur de la disponibilité de la MO pour la formation de la pyrite par BSR dans les sédiments marins normaux (non euxiniques), où les sulfates dissous et les minéraux de fer sont abondants. A la base du profil, le processus est différent, avec des teneurs en C_{org} extrêmement élevées. Les teneurs élevées en carbone organique signalent qu'au début du dépôt du Kupferschiefer, le C_{org} était en excès et que la formation de la pyrite était limitée par la disponibilité du Fe ou par celle du SO_4^{2-} (Sun et Püttmann, 1997 ; Bechtel *et al*., 2001).

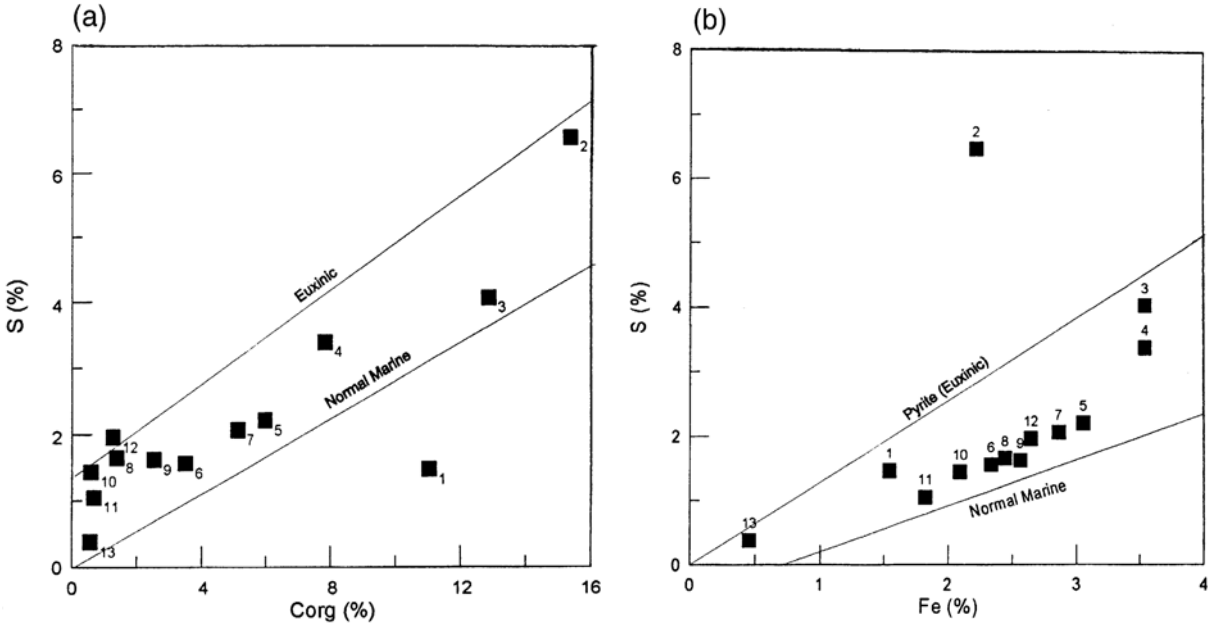


Figure I-7 : Diagrammes de corrélation des teneurs en soufre total en fonction (a) du Corg et (b) des teneurs en fer total. Les numéros indiqués représentent la position de l'échantillon dans le profil, 1 = base du profil jusqu'à 13 = sommet du profil. D'après Bechtel *et al*. (2001a).

Le diagramme de corrélation $\delta^{13}C_{carb}$ vs C_{org} (Figure I-8) confirme la mise en place du Kupferschiefer en environnement marin normal. La diminution de la teneur en C_{org} (15,7 à 0,6 %) s'accompagne d'une augmentation du $\delta^{13}C_{carb}$ (–3,9 à 4,1 ‰) de la base vers le sommet,

les valeurs de $\delta^{13}C$ positives des carbonates du Zechstein reflètent leur sédimentation en milieu marin.

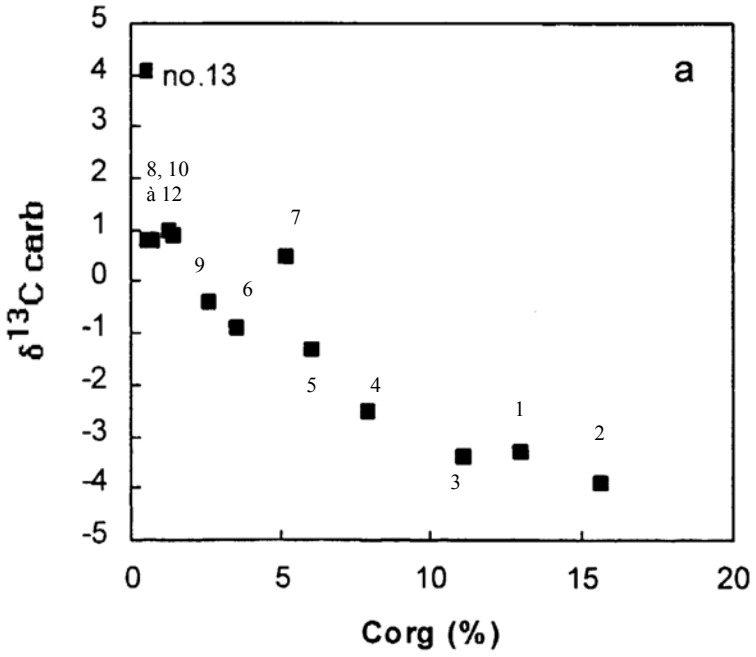


Figure I-8 : Diagramme de corrélation des valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ vs teneurs en C_{org} dans les échantillons du Kupferschiefer du bassin de Sangerhausen. D'après Bechtel *et al*. (2001a).

Le rapport V/Cr est considéré comme un bon indicateur paléoenvironnemental des environnements de dépôt (Stribrny et Puchelt, 1991). Un rapport inférieur à 2 correspondant à un dépôt en conditions oxydantes et un rapport supérieur à 2 à un dépôt en conditions anoxiques/euxiniques. Le rapport V/Cr est supérieur à 2 dans les black shales, indiquant qu'ils se sont déposés en conditions anoxiques/euxiniques. Les carbonates sus-jacents, quant à eux, montrent des valeurs inférieures à 2 indiquant un dépôt en environnement marin oxydant. Les valeurs supérieures à 4 de l'extrême base du profil, imposent des conditions strictement anoxiques/euxiniques au début du dépôt du Kupferschiefer (Sun et Püttmann, 1997), à moins que du V ait été introduit lors du dépôt de la minéralisation. Les teneurs en vanadium sont souvent corrélées avec le carbone organique, ce qui est compatible avec une accumulation de V par la MO pendant la sédimentation (Breit et Wantly, 1991) ou encore pendant la diagenèse précoce (Vine et Tourtelot, 1970).

I-2.2.3. Evolution thermique du bassin

L'étude du pouvoir réflecteur de la vitrinite (R_r) peut être utilisée pour estimer les températures maximales d'enfouissement des séries sédimentaires, par exemple grâce à une relation entre la température et le R_r telle que celle définie par Quigley *et al*. (1987). Parmi les

autres outils qui peuvent être utilisés pour étudier l'évolution thermique d'un bassin sédimentaire, on peut citer l'indice des méthylphénanthrènes (MPI 1) défini par Radke (1988).

Dans le bassin de Sangerhausen en Allemagne, la valeur moyenne de la réflectance de la vitrinite dans le Kupferschiefer est de 0,82%, les valeurs étant comprises entre 0,80% et 0,95% du sommet vers la base. L'étude des valeurs de R_r et du MPI 1 sur l'ensemble d'un profil a permis à Sun et Püttmann (1997, 2000) et Bechtel *et al*. (2001), grâce à la relation température - R_r, de déterminer des paléo températures maximales d'enfouissement dans le Kupferschiefer de l'ordre de 120-130°C.

I-2.2.4. Modification des conditions redox

Des paramètres tels que la réflectance de la vitrinite (R_r), l'indice des méthylphénanthrènes (MPI 1), les paramètres géochimiques IH, IO et Tmax, le rapport $\delta^{13}C$ de la matière organique, le rapport des phénanthrènes par rapport aux méthylphénanthrènes (Ph/ΣMePh), sont aussi autant d'indicateurs sensibles aux variations de conditions redox.

Les valeurs de R_r évoluent de 0,80% à 0,95% vers la base du Kupferschiefer, alors que MPI 1 varie de 0,73 à 0,48. L'augmentation du paramètre Rr et la diminution de MPI 1 vers la base du profil peut s'expliquer par la percolation de fluides oxydants, qui sont connus pour leur capacité à altérer le kérogène (Sun et Püttmann, 1997).

La percolation de fluides hydrothermaux influe aussi sur la composition de la MO soluble des sédiments. Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques alkylés étant plus réactifs à l'oxydation que les hydrocarbures aromatiques, une baisse relative des méthylphénanthrènes par rapport aux phénanthrènes est observée (Püttmann *et al*., 1988, 1989). Ceci se traduit par une baisse de MPI 1 et une hausse du rapport Ph/ΣMePh, montrant l'oxydation de la base du profil (Sun et Püttmann, 1997).

La diminution du paramètre IH vers les faciès oxydés de la Rote Fäule traduit une perte en hydrogène de la MO. Cette baisse a été expliquée comme le résultat d'une altération oxydative du Kupferschiefer par le front d'oxydation (Püttmann *et al*., 1990 ; Sun *et al*., 1995 ; Bechtel *et al*., 2002). Ce phénomène de dégradation de la MO par des eaux salines oxydantes se traduit aussi par l'augmentation des valeurs de Tmax dans et à proximité immédiate de la Rote Fäule. Plus on s'éloigne de cette zone, plus le Tmax diminue et plus les valeurs d'IH augmentent ce qui traduit une moindre altération.

La relation entre l'enrichissement en ^{13}C de la matière organique, la zonation des métaux, et la distance par rapport à la Rote Fäule, argumentent pour une libération préférentielle des constituants organiques riches en ^{12}C pendant la compaction des sédiments,

par migration des hydrocarbures formés pendant la diagenèse, et pendant l'altération oxydative de la MO, comme l'indique la géochimie organique globale (Bechtel *et al*., 2002). L'oxydation du Kupferschiefer a provoqué une perte de n-alcanes à chaînes moyennes à longues de la MO, accompagnée de réactions de déméthylation des hydrocarbures aromatiques (Püttmann *et al*., 1989, 1990 ; Bechtel *et al*., 2000, 2001b). Des expériences de simulation thermique en laboratoire menées par Arneth et Matzigkeit (1986), ont montré que les groupes méthyles et les atomes de carbone à liaisons C-H sont des sites préférentiels à ^{12}C dans les substances organiques. De plus, selon Hoefs (1987) les n-alcanes font partie des composés isotopiquement les plus légers de la MO. Conformément à cela, à proximité de la Rote Fäule la MO résiduelle du Kupferschiefer est enrichie en ^{13}C. Cet enrichissement souligne l'oxydation de la MO qui a accompagné le processus de minéralisation, celui-ci ne pouvant pas seul causer la perte en ^{12}C (Bechtel *et al*., 2002).

Bechtel *et al*. (2002) se sont intéressés au comportement du $\delta^{13}C$ des carbonates du Kupferschiefer. Ils ont constaté que l'enrichissement de la MO en ^{13}C vers la Rote Fäule s'accompagnait de valeurs plus négatives du $\delta^{13}C_{carb}$. Cette corrélation négative entre $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{13}C_{carb}$ indique une formation des carbonates à partir du CO_2 isotopiquement léger produit par l'oxydation de la MO.

I-2.2.5. Lien entre la MO et la minéralisation

L'étude de la MO est susceptible de fournir des informations sur les processus de mise en place des sulfures. Les valeurs de R_r sont indirectement indicatrices du processus mis en jeu pour la précipitation des sulfures. Ainsi, la MO du bassin de Sangerhausen possède un R_r moyen de 0,82%, une valeur plus élevée (0,95%) étant observée à la base (Sun et Püttmann, 1997). Selon la relation température/Rr de Quigley *et al*. (1987), le maximum théorique de température atteint dans le Kupferschiefer aurait donc été de l'ordre de 130°C. Cette température a pu permettre la mise en place de la minéralisation à la faveur d'un développement de sulfato-réduction thermochimique (TSR), ce processus pouvant, d'après Krouse *et al*. (1988) et Machel *et al*. (1995), se produire à des températures minimum de 100-140°C.

Dans la partie basale du profil étudié par Sun et Püttmann (1997), la MO ne présente pas de texture et est assimilée à des bitumes. Elle présente un pouvoir réflecteur de 0,8 à 1,2%. Elle s'observe en remplissages de pores et fractures. Dans le milieu et au sommet du profil les valeurs de R_r qui sont inférieures à 0,7% correspondraient à des migrabitumes (Landis et Castaño, 1995). Selon Machel (1989), la sulfato-réduction bactérienne (BSR) se

produit pendant la sédimentation et la diagenèse précoce, jusqu'à des températures d'environ 85°C, équivalentes à des valeurs de R_r de 0,2-0,3%. Considérant le temps de formation des migrabitumes (R_r > 0,3%) et des pyrobitumes (R_r > 0,7%), les sulfures ne pourraient pas s'être formés par BSR sous une température d'environ 130°C (R_r = 0,9%) dans le bassin de Sangerhausen (Sun et Püttmann, 1997, 2000).

Des observations au microscope électronique à transmission (MET) ont permis de remarquer l'absence de pyrites framboïdales dans les sections fortement minéralisées. Dans ces zones, de nombreux autres sulfures apparaissent en remplissage de fractures et pores. Ce remplissage de sulfures s'est mis en place après la formation des pyrobitumes (ou migrabitumes), car les pyrobitumes sont remplacés par ces sulfures (Sun et Püttmann, 1997).

L'étude des données de géochimie moléculaire a mis en évidence des relations entre les fractions hydrocarbonées et la minéralisation telles que l'évolution du rapport Phénanthrène/Me-phénanthrènes évoqué précédemment. Sun et Püttmann (2000) ont remarqué, vers la base des black shales, que les n-alcanes à longue chaîne (n-C_{12} à n-C_{38}) sont de moins en moins abondants et que leurs homologues à chaîne plus courte sont plus abondants, alors que les teneurs en Cu augmentent. Cette modification qualitative de distribution des n-alcanes et sa relation avec les variations de la teneur en Cu, indique que la perte des longues chaînes d'alcanes vers la base de la section est bien associée à la formation des sulfures de cuivre. Le plus probable est que les alcanes aient servi de donneur d'hydrogène à la TSR pour réduire le SO_4^{2-} en H_2S, requis pour la précipitation des sulfures de Cu (Sun et Püttmann, 2000).

Sun et Püttmann (2000) ont également observé un enrichissement en hydrocarbures poly-aromatiques soufrés (S-HAP) avec l'augmentation des teneurs de cuivre, indiquant un lien probable entre le processus de minéralisation en cuivre et la sulfuration des hydrocarbures. Alternativement, les S-HAP du Kupferschiefer pourraient être issus des niveaux du Carbonifère sous-jacents, en supposant que les eaux salines ayant circulé dans le bassin aient transporté le cuivre et les S-HAP en même temps (Püttmann et Goßel, 1990).

I-2.3. Minéraux identifiés dans le minerai

I-2.3.1. Dans les black shales

Les black shales sont essentiellement constitués d'argiles du type illite, 0,3 à 30% de MO formant par endroit des lentilles de charbon sapropélique, des carbonates riches en Fe (calcite et dolomite), avec parfois de la glauconite (phengite), du quartz et des feldspaths détritiques, de la

pyrite framboïdale, des phosphates de calcium, et des lentilles de sulfures de cuivre développées en remplacement de la matrice des black shales. Le nombre de métaux piégés dans cette formation est impressionnant. La répartition des métaux n'est cependant pas homogène : les teneurs en métaux (Cu, Pb, Zn, V, Mo, Ni, Co, As, Ag et parfois Hg, Au, U) les plus importantes sont observées à la base des black shales (Kucha et Przybylowicz, 1999), là où les teneurs en MO sont en général les plus importantes. Les minéraux intéressants les plus communs sont : chalcocite, digénite, covellite, bornite, chalcopyrite, pyrite, énargite –Cu_3AsS_4-, tennantite, Ag natif, stromeyerite, galène, sphalérite, cobaltite-gersdorffite – (Co, Ni)AsS-, castaingite -$CuMo_2S_5$- (Piestrzynski *et al*., 2002).

I-2.3.2. Dans la matrice argilo-organique

La matrice argilo-organique des black shales est constituée de grains micrométriques d'illite et de montmorillonite, mélangées avec du quartz détritique et des phosphates de Ca. Elle peut englober des agrégats minéraux (Au natif, covellite, arséniures de Pd-Ni-Co, castaingite, sulfures de Bi, TiO_2) avec parfois d'autres métaux associés tels que : U, Fe, V, Zn, Zr, Rb (Kucha *et al*., 1993).

Selon Kucha et Przybylowicz (1999), la matrice des black shales est enrichie en éléments tels que V, Fe, Co, Ni, Cu, As et Mo ; V et Ni sous forme d'étioporphyrines, et un peu de Pt-Pd-Au (Au sous forme d'électrum ou dans des arséniures de Pd ; Pd dans des arséniures et arséniates ; Pt dans arséniures de Pd-Au, oxydes ou arséniates). Les éléments comme Pd, Pt et As peuvent être liés aux kérogènes, Au aux bitumes ou en micro-inclusions d'or métallique, alors que la présence d'uranium dépend des micro-inclusions de thucholite, uraninite ou brannérite.

I-2.3.3. Dans le niveau à thucholites

Le niveau de thucholites a été observé à la base des black shales, mais n'est présent que très localement. Les thucholites correspondent à une mixture d'hydrocarbures, de sulfures et d'uraninite UO_2. Dans la matrice, les éléments majeurs sont l'uranium et le silicium, avec des teneurs plus ou moins importantes en palladium, platine et or (Kucha et Przybylowicz, 1999). La présence d'uraninite est responsable de fortes radiations γ auxquelles l'or est souvent rattaché (Kucha *et al*., 1993).

L'or forme des composés spécifiques et des inclusions métalliques sub-microscopiques (Kucha et Przybylowicz, 1999). Il est présent dans les thucholites sous forme de solution solide continue Ag-Au (électrum) ou en trace dans les arséniures de Pd ou Ni-Co, les tellurures, associé à la MO comme composé organo-métallique et petites inclusions dans

les lentilles de phosphates de Ca-Fe. Selon Kucha *et al*. (1993), la présence de l'or dans le niveau à thucholites est contrôlée par la limite entre la Rote Fäule et la zone réduite à sulfures. Le palladium se retrouve sous forme d'arséniures ou sulfo-arséniures de Ni ou Co associés à de la MO, alors que le platine est lié à la MO (Kucha *et al*., 1993).

Dans le niveau à thucholites, d'autres métaux et minéraux sont observés, notamment de l'or natif, des sulfures et séléniures de bismuth, de la brannérite (U, Ca, Ce)(Ti, $Fe)_2O_6$, des inclusions de composés à Ni-Pt fixés à des noyaux pyrroliques déjà associés à du plomb, de la clausthalite –PbSe- ou en substitution dans des sulfures de Cu-Bi (Kucha *et al*., 1993 ; Kucha et Przybylowicz, 1999).

I-2.3.4. Dans la Rote Fäule

La Rote Fäule est un faciès de roches stériles colorées de rouge par les oxy-hydroxydes de fer : hématite -Fe_2O_3-, goethite -FeO(OH)- et lépidocrocite -FeO(OH)-. Elle est légèrement discordante par rapport à la stratigraphie du dépôt (3 à 4° maximum). Elle se situe en limite du minerai riche en sulfures (pyrite à Cu-Pb-Zn) et s'est mise en place sous ou dans les black shales.

Par endroit, des taches d'hématite sont présentes dans la zone à Cu, en limite de la Rote Fäule à sulfures. Celles-ci sont caractérisées (Kucha et Przybylowicz, 1999) par :

(1) des intercroissances en forme de petits vermicules (= myrmékites) d'hématite dans les bordures des grains de chalcocite, bornite, digénite et chalcopyrite;

(2) un remplacement de minéraux ferreux formant la roche (calcite, dolomite, micas, glauconite, phosphates) par des sulfures;

(3) de l'hématite recoupant des veinules de chalcopyrite, recoupant elles-mêmes le niveau principal à sulfure de cuivre. Les sulfures à Cu-Fe sont alors substitués par l'hématite et la goethite, accompagnés d'une génération simultanée de covellite. Ce processus est associé à une introduction de clausthalite, Au métal, arséniures de Pd et arséniates;

(4) des paragenèses à gypse – hématite - nicollite ((NiAs)-Ag) remplissant les fractures dans les grès, la « boundary » dolomite et les shales. L'hématite forme des halos extensifs autour des fractures.

I-2.3.5. Dans la zone de transition

Le long de l'interface redox, au niveau de la limite entre influences oxydantes et réductrices, se produisent des variations de conditions physico-chimiques qui permettent la précipitation de divers métaux et minéraux (Kucha et Przybylowicz, 1999).

Du côté réduit de l'interface, il est possible de constater l'existence de : covellite, arséniures de Ni-Co, castaingite, sulfures de Cu-Bi, Bi natif, graphite, électrum, nombreux arséniures de Pd et parfois de thucholite. Du côté oxydé en revanche, la minéralisation est différente. Elle est composée : d'hématite, Au natif, alliages Au-Pd ou Au-Pb, Pb natif, clausthalite, sobolevskite –PdBi-, arséniates de Pd ($PdAsO_4$ et Pd_2AsO_4), kérogène relique, et de traces de covellite et chalcopyrite.

Dans la zone dite de transition, à l'interface redox, dans la mine de Lubin-Sieroszowice, Piestrzyński *et al*. (2002) ont décrit une paragenèse minéralisée avec de nombreux sulfures (covellite, chalcocite, bornite, chalcopyrite, tennantite, digénite, yarrowite -Cu_9S_8-, spionkopite –$Cu_{1,4}S$- et galène), de l'or natif, de l'électrum, de l'or lié à du mercure, de l'hématite, avec parfois des arséniures de Pd-Co, du tetra-auricupride -AuCu- et de la clausthalite. Trois types de minéralisation à or ont été distingués dans la zone de transition :

(1) l'or en trace dans les minéraux à Ag-Cu;

(2) l'or présent sous forme d'électrum, associé à des thucholites (anomalie-γ), arséniures de Pd, alliages Pt-Au, sobolevskite, boracite -$Mg_3B_7O_{13}Cl$-, phosphates, sulfures de Bi et soufre natif;

(3) l'or très pur (95% Au) accompagné d'un peu de Pt-Pd, associé à l'électrum, l'hématite et la covellite, ainsi qu'à d'autres sulfures de Cu en plus petites quantités.

Des études menées au niveau de l'interface redox dans le Kupferschiefer, ont montré que : (1) les métaux de faible solubilité dans les saumures (Au, Pd, Pt, REE) étaient plus abondants dans la Rote Fäule et la zone de transition entre la Rote Fäule et le Kupferschiefer (Bechtel *et al*., 1999 ; Oszczepalski *et al*., 2002), et (2) les concentrations en métaux de plus forte solubilité (Ag, Cu, Pb, Zn, Co, Re) sont plus importantes dans le Kupferschiefer que dans la Rote Fäule (Bechtel *et al*., 1999 ; Oszczepalski *et al*., 2002).

I-2.3.6. Dans les roches carbonatées

Les roches carbonatées d'origine organogénique, représentées par les calcaires et les dolomies situés au-dessus des black shales, présentent des minéralisations à électrum, alliages Au-

Pt ou Au-Pb, sobolevskite, Pd natif, clausthalite, ankérite et glauconite lorsqu'elles se trouvent dans le faciès oxydé du front d'oxydation. Lorsqu'elles situent dans le faciès réduit, des quantités non négligeables de covellite, digénite, chalcocite ont été décrites (Kucha, 1981).

I-2.4. Mode de genèse du gisement

Le remplissage du bassin du Zechstein au Permien Supérieur fait suite à un long épisode d'altération continentale aboutissant au dépôt de grès rouges. Cette phase est caractérisée par la dégradation d'un manteau d'altérites, en partie latéritique, et le remplissage de paléochenaux fluviatiles importants, correspondant à la mise en place syngénétique de « red beds » à U, V et Pb-Zn. Commence ensuite la transgression de la Mer du Zechstein, dans un contexte de petits bassins charbonneux péricontinentaux et de lagunes (cf. Figure I-2_4), associée à un volcanisme aérien, qui forme, dans les biseaux transgressifs en marge continentale, des minéralisations stratiformes de fluorine et barytine. Suit enfin en plate-forme continentale, après le dépôt des black shales riche en MO d'origine marine lors du maximum transgressif, la séquence évaporitique de dolomie - calcite, anhydrite, halite du Zechstein.

Les minéralisations observées dans le gisement du Kupferschiefer se seraient mises en place en plusieurs étapes d'après des études menées dans le bassin de Sangerhausen en Allemagne (Sun *et al*., 1995 ; Sun et Püttmann, 1997, 2000 ; Bechtel *et al*., 2001a). La première étape est marquée par la précipitation de pyrites primaires, framboïdales ou automorphes, dans la matière organique pendant la sédimentation et/ou au début de la diagenèse précoce. Ces pyrites ont précipité à partir des ions Fe^{2+} présents dans l'eau de mer et de la production d'H_2S par réduction des sulfates marins par les bactéries sulfato-réductrices. Le processus de sulfato-réduction bactérienne (BSR) peut s'exprimer selon la relation suivante (Sun et Püttmann, 1997) :

$$2\ CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow 2\ HCO_3^- + H_2S + \text{biomasse} \qquad (1)$$

Les évaporites sus-jacentes aux black shales, et plus particulièrement la halite, se sont lentement dissoutes après leur dépôt au cours des processus diagénétiques, contribuant alors à un apport permanent de fluides riches en Cl^- et à la mise en place de circulations hydrothermales au sein du bassin. Les températures maximales de ces solutions ont été estimées à 130 - 140°C (Speczik et Püttmann, 1987 ; Osczepalski, 1999) d'après les paléo-températures maximales de 80 à 140°C atteintes durant le maximum d'enfouissement au Trias (Osczepalski, 1989 ; Piestrzyński et Wodzicki, 2000 ; Bechtel *et al*., 2001b, 2002 ; Pasava *et al*., 2003). A cette période, la profondeur estimée du Kupferschiefer était de 2000m (Jowett, 1987 ; Blundel *et al*., 2003). Afin que ces fluides aient un pouvoir important de lixiviation et de transport des métaux, il était nécessaire en premier lieu qu'ils s'acidifient. Selon Warren

(1999), l'acidification des eaux hydrothermales fut une étape essentielle. Celle-ci s'est réalisée grâce à divers processus tels que l'oxydation de la pyrite, la décomposition de la MO, la présence d'acides humiques ou la précipitation de silicates magnésiens (smectites ou chlorites) dans la partie centrale du bassin du Zechstein (Kucha et Pawlikowski, 1986). Les circulations hydrothermales ont alors pu lessiver les charbons Carbonifère, les redbeds et les grès du Rotliegendes (détritus volcaniques) sous-jacents pour s'enrichir en hydrocarbures légers (CH_4, Jowett, 1992) et en métaux, qu'elles ont transportés sous forme de complexes chlorurés (Jowett *et al*., 1987 ; Oszczepalski et Rydzewski, 1997). Ces fluides riches en métaux et réchauffés par le gradient géothermique jusqu'à des températures proches de 200°C dans les zones fracturées (Blundel *et al*., 2003) ont percolé vers le haut de la séquence où l'épaisse couche de dolomie, qui constitue la base du niveau d'évaporites, a joué le rôle de barrière imperméable. Ces derniers se sont ainsi retrouvés piégés au-dessous, au niveau des black shales riches en MO et/ou des grès fins éoliens du Weissliegendes.

La teneur en MO non négligeable de 7 - 8% en moyenne et la proximité de ces formations avec les évaporites, créèrent un contexte favorable au développement de conditions réductrices. Lorsque les fluides sont arrivés au contact de cet environnement réducteur pendant la diagenèse, deux processus se sont mis en place pour permettre l'accumulation des métaux et notamment du cuivre :

1- le remplacement de la pyrite (PR) permet le remplacement du Fe de la pyrite par Cu pour former des sulfures de cuivre selon la relation simplifiée suivante (Haynes, 1986) :

$$2\ FeS_2 + 4\ Cu^+ + 3\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Cu_2S + 2\ Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 4\ H^+ \qquad (2)$$

2- la réduction thermochimique des sulfates (TSR) permet la formation d'H_2S grâce à la réaction entre les hydrocarbures (HC), produits par la maturation thermique de la MO ou apportés par l'hydrothermalisme, et les sulfates présents initialement dans les fluides et/ou produits pendant la réaction (2), selon la relation simplifiée (Machel *et al*., 1995) :

$$HC + SO_4^{2-} \rightarrow HC\ altérés + bitumes\ solides + HCO_3^- + H_2S + chaleur \qquad (3)$$

L'H_2S ainsi formé est alors utilisé pour précipiter les métaux dissous dans les fluides sous forme de sulfures selon les réactions suivantes dans le cas du cuivre (Sun et Püttmann, 2000) :

$$H_2S + 2\ Cu^+ \rightarrow Cu_2S + 2\ H^+$$

$$H_2S + Cu^{2+} \rightarrow CuS + 2\ H^+$$

La zone à l'interface entre les fluides « oxydants » et les black shales « réducteurs » est donc devenue le siège d'un changement de propriétés redox, se traduisant par la création d'un front d'oxydation appelé Rote Fäule. Ce dernier, qui est légèrement discordant, par rapport à la stratigraphie (de 3 à 4°) se caractérise : (i) par sa couleur rouge due à la présence d'oxy-hydroxydes de Fe (hématite et goethite), (ii) une minéralisation à métaux précieux (Au, Pt, Pd, Se), (iii) des sulfates (gypse), et (iv) un appauvrissement en MO lorsqu'il pénètre dans le niveau de black shale (Oszczepalski 1999 ; Piestrzyński *et al*. 2002). D'après Warren (1999), c'est le long maintien dans le temps de cette interface redox qui est à l'origine de la formation du gisement du Kupferschiefer.

I-2.5. Les mines de Lubin et Polkowice (Pologne)

I-2.5.1. Présentation

Les mines de Lubin et Polkowice appartiennent au gisement de black shales riches en MO et en métaux de base, notamment cuivre, du Kupferscheifer. Ces black shales couvrent près de 54.5% de la surface de la Pologne (Piestrzyński et Sawlowicz 1999). Ces deux mines se situent dans la partie sud-ouest de la Pologne entre deux structures géologiques importantes : le bassin Nord Sudétique et le pli monoclinal anté-Sudétique (Figure I-9). Elles font partie du plus grand gisement de cuivre d'Europe, qui est aussi l'un des plus grands du monde de par ses importantes réserves en cuivre : plus de 31Gt Cu et environ 80Mt Ag.

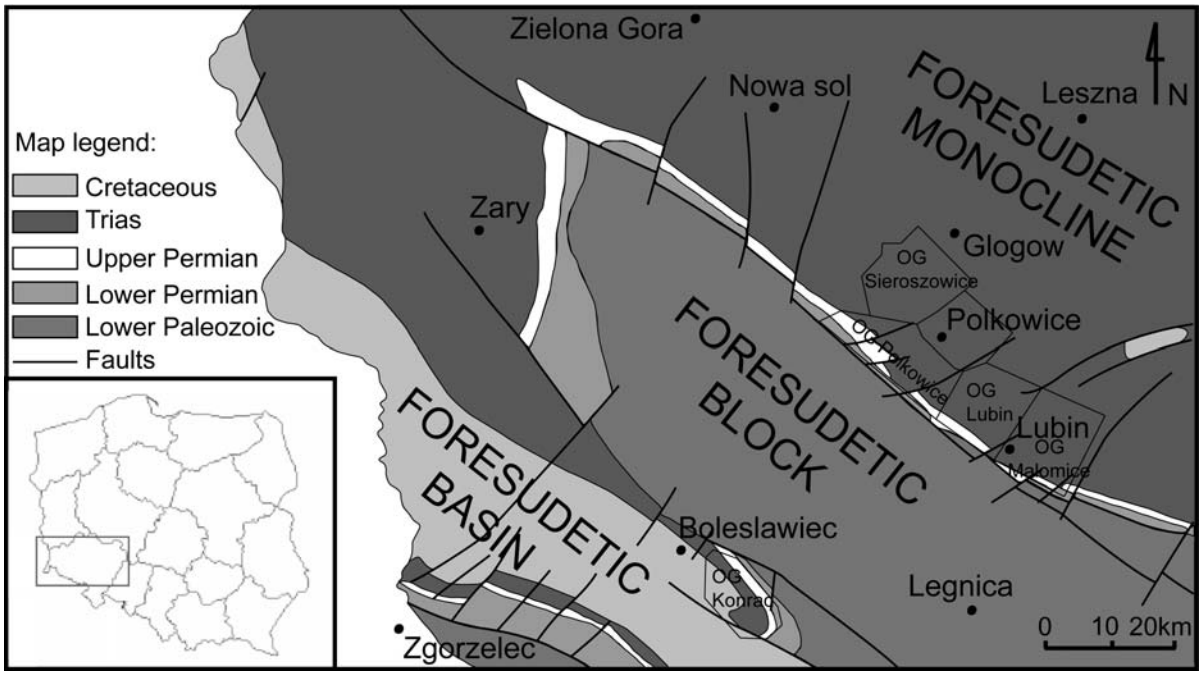


Figure I-9 : Carte géologique simplifiée du SW de la Pologne, localisation des mines de Lubin et Polkowice.

Le minerai, de type polymétallique laminé, se situe dans des formations sédimentaires, et se compose de minéralisations principalement sulfurées, à métaux de base (Cu, Pb, Zn,…) et à métaux rares et précieux (Au, Ag, EGP,…). L'activité minière est actuellement réalisée par KGHM Cuprum, principalement dans le pli monoclinal anté-sudétique à proximité de Lubin. L'activité minière a été abandonnée dans le bassin Nord Sudétique (mine de Konrad) pour des raisons économiques, et plus particulièrement en raison de la baisse des réserves.

Le gisement de Lubin a été découvert par des géologues polonais en 1967. Il se trouve dans la Province de la Silésie Inférieure entre les villes de Lubin et Glogow (Figure I-9). Cette zone s'appelle le District à Cuivre de Lubin-Glogow (LGOM). La minéralisation à Cu se rencontre à une profondeur de 600m au SW de la zone, jusqu'à 1200m dans la partie NE. Elle a été explorée jusqu'à une profondeur de 1600m, mais la profondeur actuelle d'extraction du minerai est comprise entre 600 et 1100m. La variation de profondeur du minerai résulte du pendage des couches (3-4° vers le NE). Les formations d'âge Paléozoïque et Mésozoïque plongeant vers le NE sont recouvertes par des formations d'âge Cénozoïque (Paléogène et Néogène) horizontales et d'environ 200m d'épaisseur.

I-2.5.2. Le niveau de black shale

La formation hôte du gisement de black shale est liée à la transgression de la mer du Zechstein. Les shales riches en cuivre ont une épaisseur faible, variable, comprise entre 30 et 60cm, rarement de plus de 1m (Figure I-10). Ils constituent des unités lithologiques cycliques qui incluent plusieurs faciès (cf. Figure I-5) : black shales, shales silteux gris foncé, shales dolomitiques silteux ou shales marneux (Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 2006).

Dans la majorité des zones, la séquence débute par des black shales bitumineux, à l'aspect huileux et avec une MO fine. Il s'agit d'une roche fragile, foliée et avec des marques de glissement à la surface des lamines. Cette roche possède les teneurs en C_{org} les plus élevées (> 10%) de la séquence, et une épaisseur d'environ 25cm au maximum.

Juste au-dessus se présentent en général des black shales silteux, avec des joints visibles plus fins à la base que vers le sommet de la séquence. Ce sont des roches noires plus compactes que les black shales bitumineux sous-jacents, possédant des teneurs en C_{org} plus faibles (< 10%), une lamination planaire discontinue et très fine (< 0,03mm) constituée de minéraux argileux et parfois de micrite. Les lamines sont séparées par une épaisse matrice constituée de minéraux stériles (carbonates, quartz, feldspaths,…), contenant des matières organiques, d'où l'apparence sombre de la matrice, et argileuses. La proportion de minéraux stériles dans la roche est supérieure à 70%. La teneur en détritus non dolomitiques (quartz,

feldspaths,…) est faible (> 10%). Il n'y a pas d'agrégats de quartz, de grains carbonatés ou de traces d'érosion, ni même de bioturbation, laissant supposer une probable anoxie du milieu de dépôt. Ce niveau a une épaisseur variable pouvant atteindre jusqu'à quelques dizaines de centimètres.

La partie supérieure de la séquence est composée de shales ou marnes dolomitiques silteux, possédant généralement de 5 à 7% de C_{org} et une lamination lenticulaire ou ondulée parallèle plus grossière (0,03mm à 0,06mm). La présence de joints est cependant moins marquée que dans le niveau inférieur. La couleur de cette roche est plus claire, dans les gris foncés à cause de moindres teneurs en MO. La part de la matrice sombre est plus faible que dans les shales silteux (50 à 70%). Une caractéristique majeure est la présence de granules carbonatées (0,05 à 0,15 mm de diamètre), composées d'une microsparite dolomitique ou de dolomite-calcite, agrégées dans les lamines carbonatées ou plus rarement dispersées dans la matrice sombre. L'épaisseur de ce niveau peut atteindre jusqu'à quelques dizaines de centimètres.

I-2.5.3. La minéralisation

La minéralisation se développe de la partie supérieure des grès rouge (redbed) d'âge Permien inférieur, jusqu'à la séquence marine carbonatée du Zechstein d'âge Permien supérieur au toit (Oszczepalski, 1999). L'épaisseur du minerai varie selon les zones considérées entre 0,5m et 20m. La partie la plus riche de ce minerai demeure néanmoins le fin niveau de black shale (Piestrzyński et Sawlowicz, 1999) déposé entre les grès de base et la séquence carbonatée sus-jacente (Figure I-10).

La minéralisation au sein du bassin du Zechstein est zonée (Figure I-10). Selon Bechtel *et al*. (2001c), trois zones de minéralisation sont reconnues dans les séries sédimentaires du Zechstein en fonction de leur éloignement par rapport à la Rote Fäule : une minéralisation à Cu/Ag, une minéralisation à Pb/Zn et une minéralisation pyritique « stérile ». Le gisement du Kupferschiefer au sens large est constitué d'une minéralisation dominante à sulfures de cuivre (chalcocite -Cu_2S-, covellite -CuS-,…), sulfures de Cu-Fe (bornite -Cu_5FeS_4-, chalcopyrite -$CuFeS_2$-,…), pyrite -FeS_2-, galène -PbS-, sphalérite -ZnS-, métaux natifs (Cu, Ag) et minéraux argentifères (ex : stromeyerite –AgCuS-). Cette minéralisation principale est accompagnée de sulfures mineurs, arséniures, sulfosels, thiosulfates, arséniates, alliages de métaux nobles (Au, Ag, Hg, Pb) (Piestrzyński *et al*., 2002).

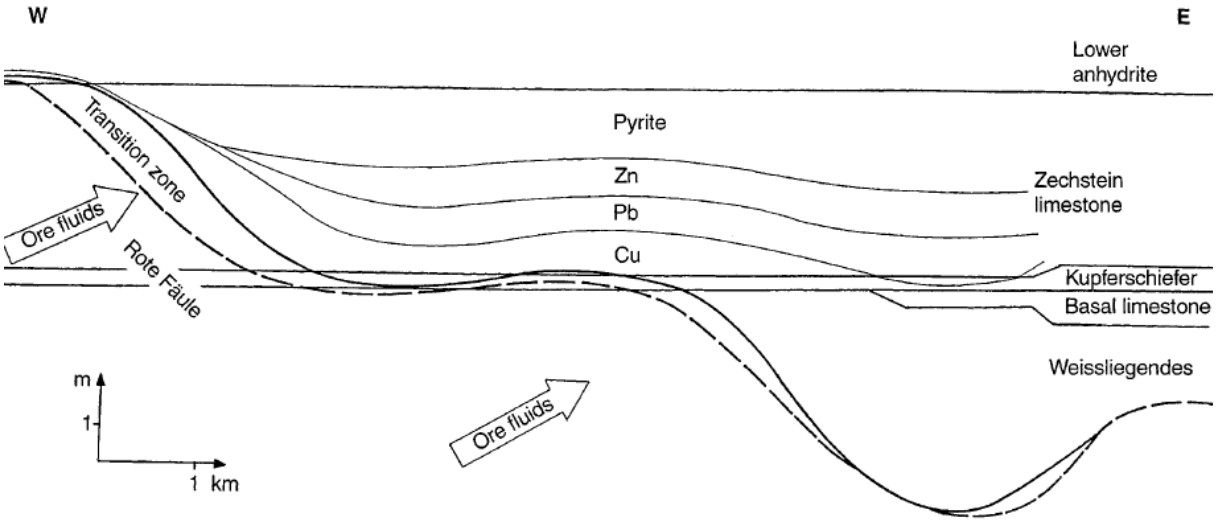


Figure I-10 : Section schématique de la série minéralisée du Kupferschiefer montrant la Rote Fäule oxydée, la zone de transition et la zonation des métaux en respectant les strates encaissantes. D'après Oszczepalski (1999).

I-2.6. Synthèse

Le Kupferschiefer, gisement sédimentaire polymétallique stratiforme riche en MO (7-8%), Cu (7%) et Ag (< 200ppm, données KGHM-Cuprum), s'est mis en place pendant la transgression de la mer du Zechstein au Permien. L'abondance de MO d'origine marine dans les black shales ainsi que la présence des évaporites du Zechstein à leur contact supérieur ont été des facteurs déterminant pour la mise en place du minerai. La dissolution des évaporites a permis : (i) la génération et la circulation de fluides dans le bassin sédimentaire, (ii) la lixiviation de métaux du substratum et des grès et (iii) leur transport. La MO a quant à elle contribué à la création d'un environnement réducteur favorable à la précipitation des sulfures, soit par BSR pendant la sédimentation et la diagenèse précoce, soit par TSR pendant la diagenèse plus tardive.

Le gisement du Kupferschiefer est polygénique. La minéralisation primaire, essentiellement pyritique (framboïdale ou automorphe), s'est développée dans la MO des black shales pendant la sédimentation et la diagenèse précoce par un processus de BSR. La minéralisation secondaire à sulfures de métaux de base (Cu, Pb, Zn, Ni,…) et précieux (Ag, Au, EGP,…), s'est mise en place sous l'action des processus de PR et TSR. La MO, et plus particulièrement les hydrocarbures produits par sa maturation, ont joué un rôle prépondérant dans la TSR, permettant la réduction en H_2S des sulfates produits par PR (cf. I-2.3.2) et présents dans les saumures, et la précipitation des métaux dissous dans les saumures sous forme de sulfures (chalcocite, bornite, galène…). Un front d'oxydation caractérisé par la

présence abondante d'oxy-hydroxydes de fer, est observé par endroit. Il marque la limite entre les fluides chauds oxydants riches en métaux et le milieu réducteur. La minéralisation à sulfures de métaux de base est plutôt associée au faciès réduit, alors que les métaux précieux sont associés au faciès oxydé.

Même si l'origine polygénétique du gisement ne fait aucun doute, la minéralisation d'intérêt économique semble tout de même être essentiellement d'origine épigénétique.

I-3. Les schistes noirs de Talvivaara

I-3.1. Contexte général

Les schistes noirs de Talvivaara sont d'âge Protérozoïque (1,96 - 1,97 Ga). Ils sont associés à une ceinture ophiolitique appelée « Kainuu Schist Belt » (Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 1991; Loukola-Ruskeeniemi, 1995 ; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Cette ceinture est étroite et présente une vague forme de « S », de 200km d'extension en direction N-S et 40km de large en direction E-W (Einsalo *et al*., 2007). Les schistes noirs se localisent dans la zone de Kainuu-Outokumpu à l'Est de la Finlande, dans le Bouclier Fennoscandien, à la limite entre les terrains d'âge Archéen et Protérozoïque (Figure I-11), où ils peuvent être suivis sur des centaines de kilomètres. Les schistes noirs de cette zone et du Nord sont en général plus étendus, et plus riches en carbone, soufre et métaux lourds que ceux situés au Sud et à l'Ouest (Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Dans l'Est de la Finlande, les schistes noirs riches en carbone et soufre se localisent dans la partie nord de la Carélie, située entre 0 et 100km à l'est de la suture entre le substratum Archéen et le domaine d'arc insulaire Svécofennien (1,93 - 1,80 Ga) à l'Ouest. Enclavés dans les métasédiments caréliens, de nombreux corps ophiolitiques de métaserpentinites et métapéridotites serpentinisées sont présents correspondant à des lherzolites, harzburgites et dunites. Ces roches ultrabasiques sont seuls ou associés à des roches gabbroïques ou basaltiques datées à 1,95-1,97 Ga (Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Un de ces corps, le complexe ophiolitique de Jormua daté à 1,95 Ga, s'est formé en contexte d'ouverture océanique et s'est mis en place pendant un stage précoce de l'orogenèse Svécofennienne (Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Les serpentinites d'Outokumpu, quant à elles, représentent des péridotites d'un manteau dunitique à harzburgitique et forment la base de plusieurs nappes chevauchantes majeures d'après la structure géologique régionale (Loukola-Ruskeeniemi, 1999).

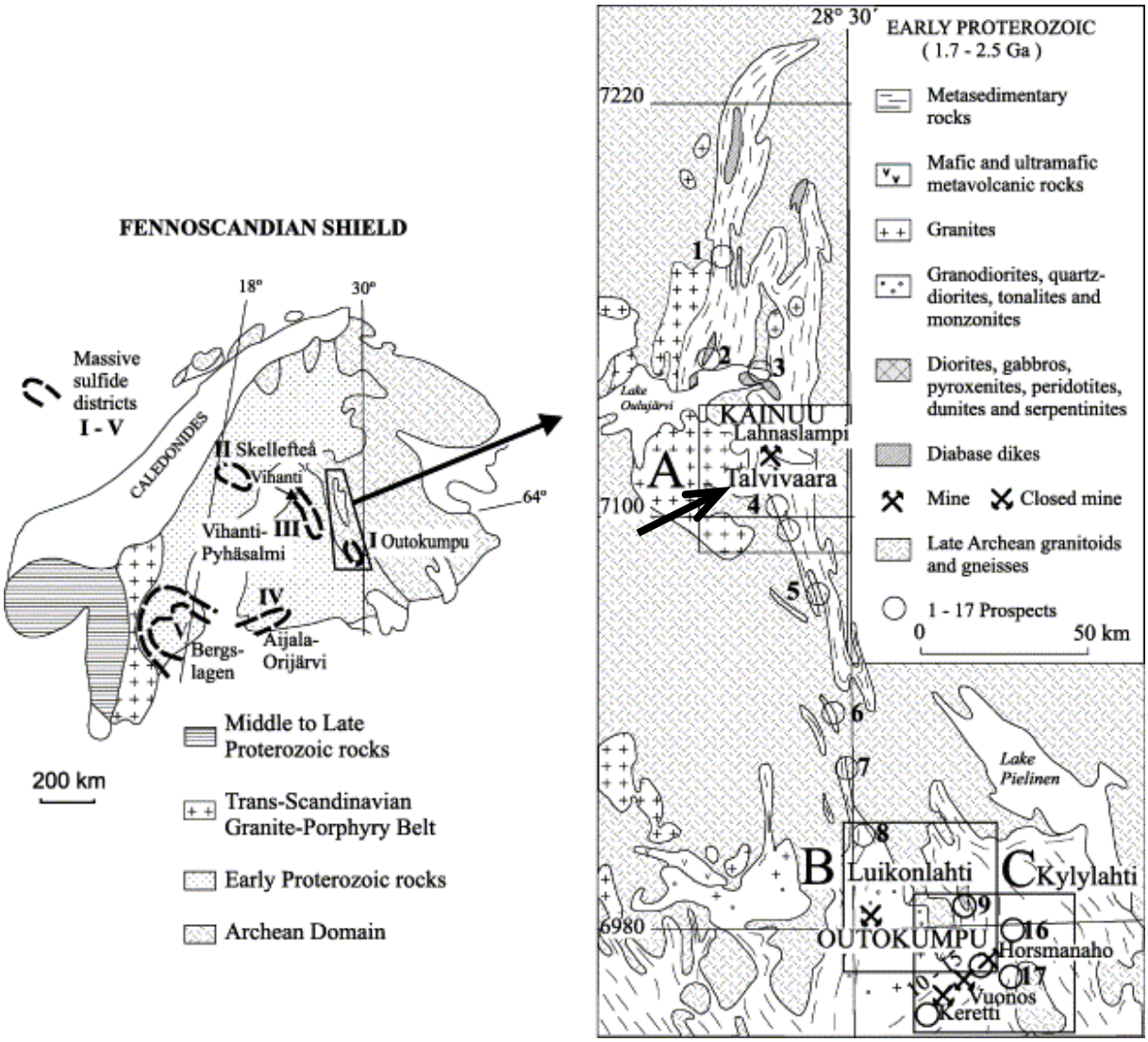


Figure I-11 : Carte géologique générale de la zone de Kainuu - Outokumpu dans le Bouclier Fennoscandien. Districts à sulfures massifs : I = Outokumpu; II = Skellefte; III = Vihanti- Pyhäsalmi (gisement de Zn-Cu-Pb de Vihanti); IV = Aijala-Orijärvi; V = Bergslagen. Prospects de la ceinture schisteuse de Kainuu: 1 = Puolanka; 2 = Melalahti; 3 = Jormua, Lahnaslampi = mine de talc; 4 = schistes noirs à Ni-Cu-Zn de Talvivaara; 5 = Alanen; 6 = Pappilanmäki et Korpimäki; 7 = Ruukinsalo. Prospects et mines closes dans le district d'Outokumpu: 8 = Losomäki, Luikonlahti = mine de Co-Zn-Ni; 9 = Miihkali; 10 = Viurusuo; 11 = mine de Cu-Co-Zn de Kereti; 12 = Kaasila; 13 = Kalaton; 14 = mine de Cu-Zn-Co de Vuonos; 15 = Sukkulansalo, Horsmanaho = mine de talc; 16 = Kylylahti; 17 = Sola. (A) Lahnaslampi – Talvivaara, (B) Luikonlahti – Kokka, (C) Outokumpu – Kylylahti. D'après Airo et Loukola-Ruskeeniemi (2004).

I-3.2. Origine des schistes noirs de Talvivaara

I-3.2.1. L'environnement de dépôt

Approche géochimique

Zeibig *et al.* (1989) considèrent la concentration moyenne de bore (B) comme un indicateur de paléo-salinité dans les schistes noirs. Ils ont défini le rapport suivant :

$$([B] / [Al_2O_3])*10^4$$

Selon ces auteurs, les valeurs de ce rapport permettraient de définir trois types d'environnements de dépôt : (i) sédimentation continentale < 1 ; (ii) sédimentation marine > 1,7 ; et (iii) sédimentation en milieu saumâtre pour une valeur intermédiaire.

A Talvivaara, les teneurs en B sont supérieures à 100 ppm sur l'ensemble du gisement. Le rapport $([B] / [Al_2O_3])*10^4$ moyen des schistes noirs, calculé par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), varie entre 2,4 et 4,8, confirmant ainsi une sédimentation en domaine marin.

Les valeurs de $\delta^{13}C$ mesurées dans les schistes noirs et les skarns par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) varient dans les deux faciès entre –24 et –27 ‰, ce qui, selon Schidlowski (1987), confirmerait une origine de la MO sédimentaire vraisemblablement dérivée d'algues eucaryotes. De plus, la pauvreté relative en cérium (Ce) de ces schistes noirs serait aussi considérée comme une autre caractéristique probable de sédiments déposés en milieu marin (Loukola-Ruskeeniemi, 1995).

Etude des EGP

Les teneurs en EGP normalisées aux chondrites (Figure I-12), mesurées par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) soulignent l'analogie des schistes noirs du Protérozoïque récent de Talvivaara, avec des black shales paléozoïques décrits en Chine et au Canada (Coveney *et al*., 1992 ; Hulbert *et al*., 1992) ainsi que des black shales protérozoïques de République Tchèque (Pasava, 1993). Les faibles teneurs en iridium (Ir) et le fort rapport Pd/Ir observés dans les schistes noirs, sont caractéristiques des laves en coussin que l'on peut rencontrer dans les zones d'épanchement actives, au niveau des planchers océaniques (Hertogen *et al*., 1980), ce qui suggère une probable mise en place des schistes noirs en contexte d'ouverture océanique.

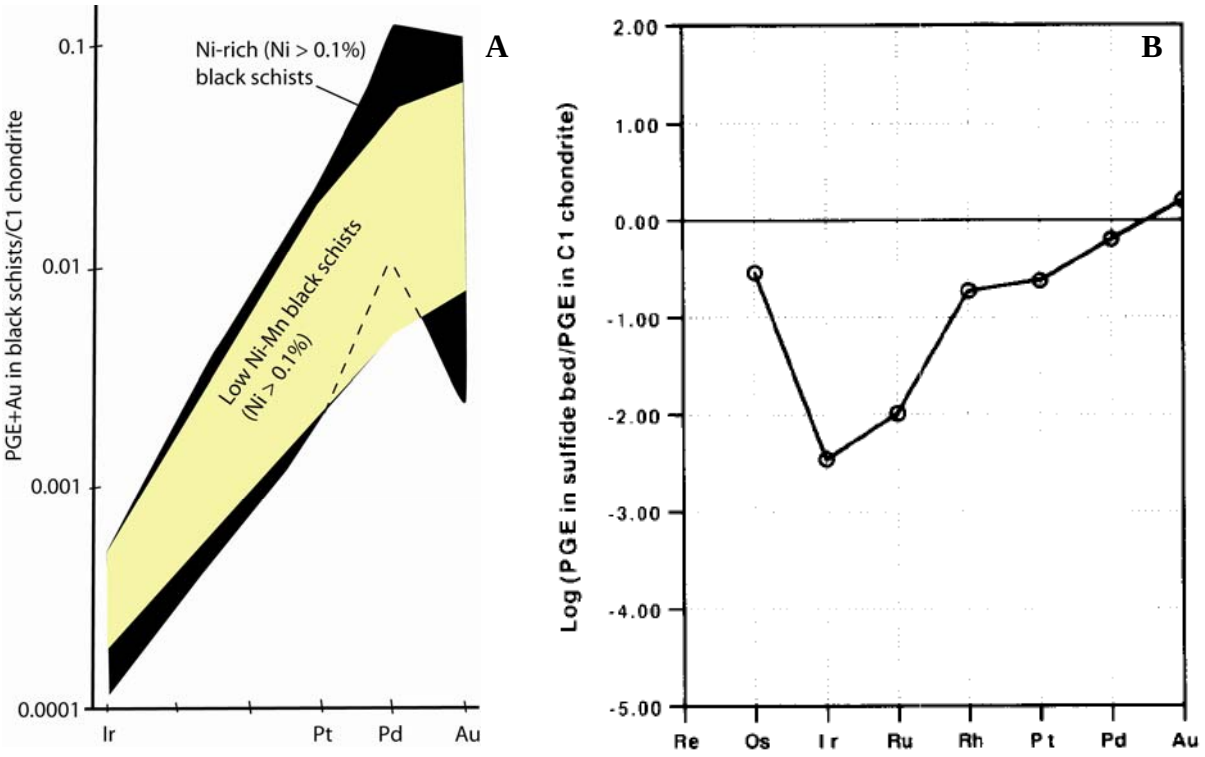


Figure I-12 : Evolution A- de Ir-Pt-Pd-Au des schistes noirs de Talvivaara (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996) et B- de Re-EGP-Au dans les niveaux de sulfures à Ni-Mo-As des black shales Cambrien Chinois (Coveney *et al*., 1992), normalisés aux données de la chondrite C1 de Wasson (1985).

Degré de pyritisation

Le calcul du degré de pyritisation (DOP) effectué sur des roches anciennes permet de caractériser leur environnement de dépôt. Il est obtenu à partir de la relation suivante définie par Berner (1970):

$$DOP = [Fe_{pyrite} / (Fe_{pyrite} + Fe_{réactif}{}^{2})]$$

Selon Raiswell *et al*. (1988), il est possible de réaliser une classification des sédiments selon leur environnement de dépôt à partir de cette relation : (i) DOP < 0,42 correspondant à une sédimentation en milieu oxygéné, (ii) 0,46 < DOP < 0,80 à une sédimentation dans un milieu pauvre en oxygène, et (iii) 0,55 < DOP < 0,93 à un environnement de dépôt anoxique où l'H_2S était présent de manière temporaire ou permanente (milieu euxinique).

Dans le gisement de Talvivaara, le degré de pyritisation des schistes noirs et des skarns varie de 0,56 à 0,99, suggérant un environnement de dépôt anoxique à euxinique (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Il existe toutefois une inconnue majeure : l'impact du

[2] Le fer réactif correspond au fer soluble dans HCl.

métamorphisme et/ou d'apports hydrothermaux qui auraient pu influer sur la quantité de Fe disponible et donc sur le degré de pyritisation (Loukola-Ruskeeniemi, 1995; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

I-3.2.2. Les fortes concentrations en carbone organique

Au Protérozoïque, vers 1,96-1,97 Ga, au moment de la sédimentation des black shales, le Bouclier Fennoscandien se situait à 20° de latitude Nord, soit au niveau des zones tropicales actuelles (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Les eaux de mer de surface étaient chaudes, favorisant ainsi le développement d'une profusion de vie, notamment planctonique. De même, les eaux du fond océanique étaient chaudes, permettant l'épanouissement d'une vie abondante, particulièrement près des évents hydrothermaux. De plus, selon le degré de pyritisation (Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), l'environnement de dépôt était alors anoxique ce qui favorise une meilleure préservation de la MO. Ceci signifie donc qu'à cette époque régnaient des conditions idéales : abondante production de MO, et conditions de préservation suffisamment favorables, pour accumuler de grandes quantités de carbone organique. Celles-ci seraient donc à l'origine des 7-8 % de carbone graphitique que l'on observe dans les schistes noirs actuels de Talvivaara.

I-3.2.3. La source des métaux

Les boues originelles, riches en MO et S, se sont accumulées dans un bassin constitué par les roches basiques voire ultrabasiques de la Kainuu Schist Belt, parallèlement à l'axe d'extension des fonds marins (Loukola-Ruskeeniemi, 1995). Ces roches, desquelles sont probablement issus les fluides hydrothermaux, sont enrichies en Cr-Ni-Cu. Or à Talvivaara, les minéralisations observées sont à Ni-Cu-Zn. Dobretsov *et al.* (1992) suggèrent que les compositions, des fluides hydrothermaux et donc des minéralisations associées, aient dû changer au cours du temps.

I-3.3. Evolution du gisement de Talvivaara

I-3.3.1. Evolution géodynamique

Après la mise en place des boues riches en MO et S dans les fonds océaniques, celles-ci ont subi des processus diagénétiques, métamorphiques et tectoniques. Ces trois types de processus ont affecté de manière diverse la transformation des black shales en schistes noirs dans la région de Talvivaara, ainsi que les minéralisations qui leur étaient associées.

Au cours de la diagenèse, les sédiments ont libéré de grandes quantités de fluides. Ces fluides ont permis le transport et donc la redistribution du soufre au sein même des black shales, ainsi qu'une re-concentration de certains métaux, notamment : Mn, Ni, Co, Fe, P, V, Cu, Zn et U dans des niveaux spécifiques (Wallace *et al*., 1988 ; Pruyers *et al*., 1993).

Pendant la reprise tectonique des black shales, des sulfures primaires se sont trouvés remobilisés. Une seconde génération de sulfures s'est alors formée dans les plans de schistosité, les charnières de plis, les fractures, et entre les éléments de brèches (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Les black shales ont également été considérablement épaissis pendant cette déformation tectonique, pour atteindre une épaisseur maximale avoisinant 400m (Simonen, 1980).

Les phénomènes métamorphiques induits par l'activité tectonique et la mise en place des complexes ophiolitiques, ont participé à l'altération des sulfures et à la graphitisation de la MO, contribuant ainsi à la transformation des black shales en schistes noirs et à la précipitation de la trémolite (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

L'impact de ces trois processus s'exprime aussi à travers la composition isotopique du carbone. Selon Donnelly et Jackson (1988), la MO primaire se caractérise par des valeurs de $\delta^{13}C$ de l'ordre de –30 à –32‰, alors que la MO altérée présente des valeurs de $\delta^{13}C$ plus élevées. Les valeurs de $\delta^{13}C$ mesurées dans le gisement de Talvivaara se situent effectivement entre –24 et –27‰ dans les schistes noirs, et de –23 à –24‰ dans les skarns (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996), marquant bien une altération de la MO des sédiments par des processus tardifs. Ces résultats confirment ainsi la dégradation de la MO des black shales pendant l'enfouissement et les processus hydrothermaux, dégradation qui a pu être accentuée durant le métamorphisme (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

I-3.3.2. Hydrothermalisme

Les analyses géochimiques réalisées dans le gisement de Talvivaara ont permis de mettre en évidence des indices prouvant l'impact de processus hydrothermaux ayant affecté les schistes noirs.

Etude du soufre

Les teneurs en S sont élevées (> 7%) dans les schistes noirs et les skarns, tout comme les rapports S/C. De plus, les valeurs isotopiques du soufre ($\delta^{34}S$) observées dans les grains de pyrites et pyrrhotites disséminés sont négatives ($-3‰ < \delta^{34}S < -7{,}1‰$), et sont donc

interprétées par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) comme étant typiques d'une minéralisation syngénétique liée à une activité hydrothermale. Les valeurs franchement positives (0‰ < $\delta^{34}S$ < +20,8 ‰), déterminées dans les sulfures des filons, veines minéralisées et recristallisations, seraient caractéristiques d'une minéralisation issue de solutions hydrothermales remontant dans le sédiment (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Cette hypothèse est confortée par des compositions isotopiques du soufre des sulfures équivalentes à celles de gisements polymétalliques récents, comme ceux qui se forment actuellement en Mer Rouge (Blum et Puchelt, 1991).

Les terres rares

Les Terres Rares présentent des anomalies positives en Eu avec un appauvrissement en Terres Rares légères, qui ont été interprétés comme des indices de venues hydrothermales dans les schistes noirs de Talvivaara (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a ; Loukola-Ruskeeniemi, 1995 ; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Selon Loukola-Ruskeeniemi (1995), les fluides auraient eu la même composition chimique que les eaux riches en Mn des sites hydrothermaux actuels (Campbell *et al.*, 1988). Au voisinage des volcans de Tahiti et Macdonald (volcan sous-marin du Pacifique Sud), Stuben *et al*. (1992) ont aussi mis en évidence des anomalies en Eu dans des panaches d'eau hydrothermale, présentant des teneurs en Mn, CH_4, Fe, Zn, Ni élevées ; Olivarez et Owen (1989) ont également décrits ce genre d'anomalie en Eu dans les fluides hydrothermaux des fonds marins.

Autres éléments

Selon Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), les enrichissements en Ni et Mn des schistes noirs possédant des intercalations de skarns, seraient probablement aussi dus à la remontée de solutions hydrothermales dans les sédiments de Talvivaara. Selon ces auteurs, ce phénomène aurait fonctionné de manière analogue aux processus hydrothermaux qui se produisent de nos jours dans les Galapagos. L'appauvrissement en Na des schistes noirs riches en Ni constitue également une marque caractéristique d'une altération hydrothermale (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

Les teneurs élevées en Hg (7,5 ppm max.) et Au (170 – 180 ppb max.), ainsi qu'en métaux de base (Ni-Cu-Zn > 0,8%) et en Mn (> 0,8%), constitueraient d'autres indices en faveur d'apports hydrothermaux (Loukola-Ruskeeniemi, 1991b). En effet, ces teneurs indiquent que des fluides enrichis en métaux ont percolé à travers ou à proximité des

sédiments riches en MO. Cette MO aurait permis le piégeage des métaux, de manière analogue à ce qui peut être observé dans les sédiments récents déposés en contexte de ride océanique (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a).

Les enrichissements hydrothermaux

Comme cela a été souligné ci-dessus, les sédiments déposés dans le bassin de Talvivaara ont probablement été enrichis par des éléments apportés par des fluides hydrothermaux. Ceci est souligné par leur comparaison avec les schistes noirs intercalés dans les micaschistes de la région d'Outokumpu, ou encore avec les black shales Nord Américains décrits par Vine et Tourtelot (1970). En effet, les teneurs élémentaires moyennes des black shales Nord Américains ne possédant pas d'enrichissements hydrothermaux avérés : $C_{graph.}$ < 2%, S < 2%, Cu < 0,02%, Zn < 0,03%, Ni < 0,02% et Mn < 0,06% ; sont beaucoup plus faibles que celles observées dans les schistes noirs de Talvivaara : $C_{graph.}$ > 7%, S > 7%, Ni ≈ 0,23%, Cu ≈ 0,14%, Zn ≈ 0,53% et Mn ≈ 0,35%. Néanmoins, les teneurs et le nombre de métaux présents sont tout de même bien plus faibles que ce qui a été observé dans les black shales de Lubin (Kupferschiefer), qui contiennent en moyenne 7-8% Cu, 200-300ppm Ag, mais également Co, Ni, Pb, Zn.

I-3.3.3. Minéraux identifiés dans le minerai

Le minerai de Talvivaara est classé en cinq types structurellement différents (Figure I-13) : disséminé, brèche, veine, rubané et skarn-trémolite (Augé *et al*., 2006).

Dans les schistes noirs

D'après Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), les principaux minéraux de gangue des schistes noirs sont le quartz, les plagioclases, la biotite/phlogopite, la trémolite et le graphite. Ils sont associés à des minéraux accessoires comme chlorite, muscovite, microcline, sphène, apatite, grenat (spessartite), épidote, rutile, magnétite, ilménite, chromite et goethite.

Les sulfures les plus communs observés à Talvivaara sont : la pyrite -FeS_2- (automorphe ou sphéroïdale) et la pyrrhotite -$Fe_{(1-x)}S$[3]-. Ces deux espèces sont présentes sous forme de minéralisations primaires fines (< 0,01mm) ou en recristallisations secondaires plus grossières (> 0,2mm), toutes deux disséminées. Ces minéraux sont associés la plupart du temps, à quatre autres sulfures : alabandite –MnS-, sphalérite –ZnS-, chalcopyrite -$CuFeS_2$- et pentlandite -$(Fe,Ni)_9S_8$-. Ces sulfures sont le plus souvent finement disséminés ou en grains plus

[3] Pour la pyrrhotite, x = 0 à 0.2

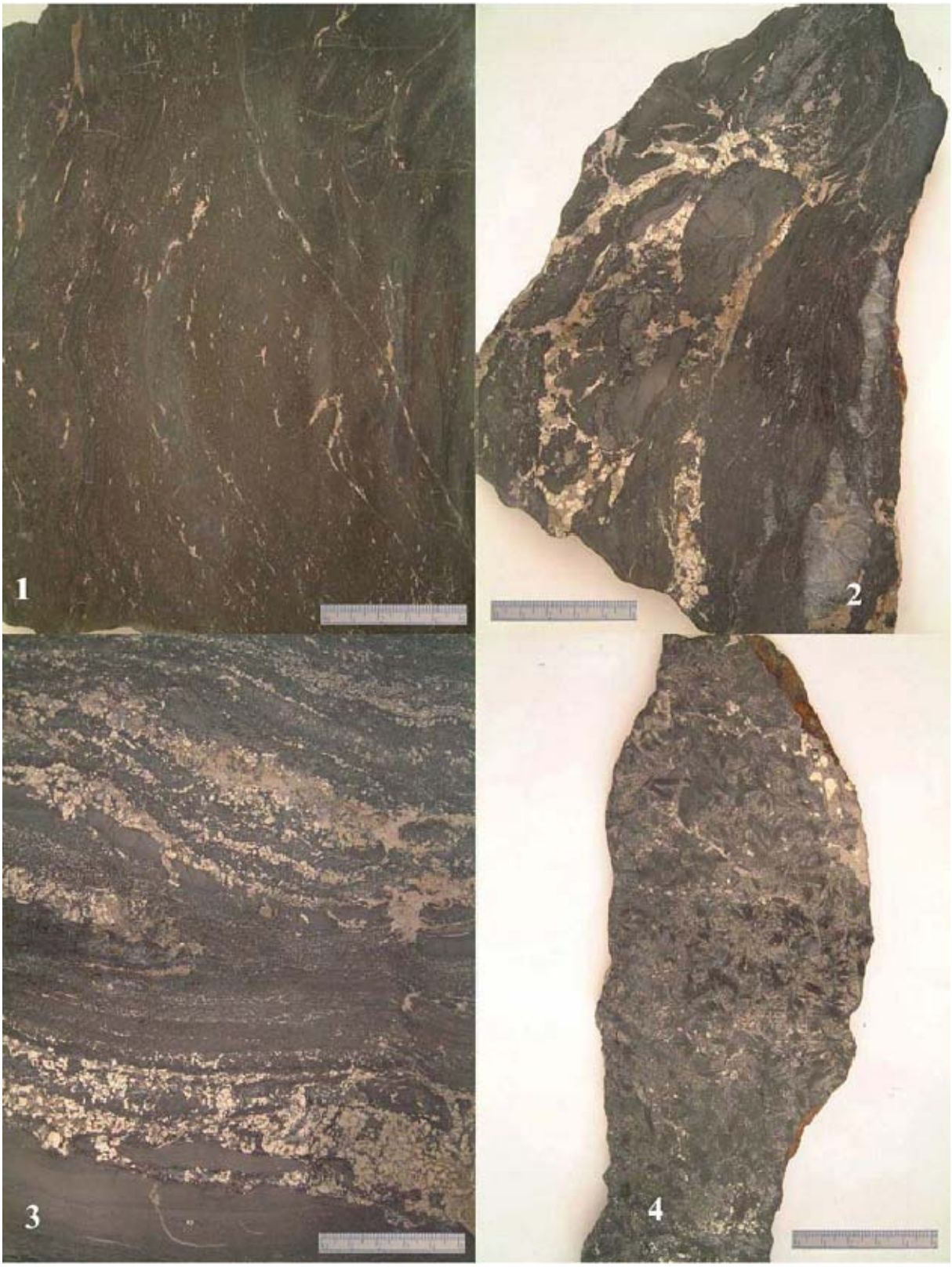


Figure I-13 : Les différents types de minerai observés dans le gisement de Talvivaara. 1- disséminé, 2- brèche, 3- rubané, 4- skarn-trémolite. (Augé *et al*., 2006)

grossiers, dans les schistes noirs ou dans des veines de quartz minéralisées à pyrite-pyrrhotite. Ils peuvent également être observés sous forme d'intercroissances, d'inclusions et/ou d'exsolutions (aciculaires ou en flammes) dans les différents sulfures.

D'autres sulfures plus rares, comme la galène –PbS-, l'ullmanite –NiSbS-, la stannite -Cu_2FeSnS_4- et la molybdénite -MoS_2- ont également été décrits à Talvivaara.

Dans les skarns

Tout comme les schistes noirs, les skarns ont une minéralogie variée. D'après Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), les principaux minéraux constitutifs de la matrice sont : graphite, trémolite, diopside, uvarovite, grenat (spessartite), calcite.

Les sulfures majoritaires des skarns sont encore une fois la pyrite et la pyrrhotite, associées à sphalérite, chalcopyrite, alabandite et pentlandite. La minéralisation se présente de la même manière que dans les schistes noirs, en disséminations fines ou grossières, et en veines.

Des roches à diopside sont intercalées par endroit dans les skarns. Ces roches contiennent un minéral peu commun dans le gisement de Talvivaara et que l'on ne retrouve nul par ailleurs: la scheelite ($CaWO_4$).

La pyritisation des métaux en traces

Les conditions anoxiques à euxiniques de l'environnement de dépôt, déterminées par le degré de pyritisation, sont favorables au piégeage des métaux traces dans les sulfures de Fe, et plus particulièrement dans les grains de pyrite. Ce phénomène est appelé pyritisation des métaux traces (Huerta-Diaz et Morse, 1992). L'étude menée par Billon *et al*. (2001), sur les sédiments anoxiques de la baie d'Authie (Berk, France) a montré une co-précipitation de sulfures de Cd, Cu, Zn, Ni avec une adsorption de Mn sur la pyrite, et, des teneurs significatives en Mn et plus faibles en Cd, Cu, Zn et Ni dans les pyrites. Cette étude montre que certains métaux traces (Hg, Ni, Cu, Co, Mn, Pb, Zn et Cd) peuvent également être incorporés dans la structure des pyrites présentes dans des sédiments anoxiques.

Composition chimique des sulfures

Les compositions chimiques ont été déterminées à la microsonde dans des veines à pyrite, pyrrhotite, sphalérite et chalcopyrite, et sur des grains fins (< 0,01mm) de pyrite et pyrrhotite par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996).

Les teneurs mesurées en Co et Ni diffèrent selon le minéral considéré, i.e. pyrites grossières ou sphéroïdales fines, ou encore grains de pyrrhotite. Selon Loukola-Ruskeeniemi (1995), les pyrites sphéroïdales contiennent plus de Ni et moins de Co que les pyrites grossières. D'après les analyses à la microsonde réalisées par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), les pyrites sphéroïdales renferment de 0,3 à 0,5 % Ni et de 0,05 à 0,15 % Co. En revanche, les pyrites grossières, recèlent de 0 à 0,3 % Ni et 0,05 à 0,3 % Co. Les assemblages pyrite-pyrrhotite des schistes noirs pauvres en Ni-Mn montrent de plus faibles teneurs en Ni et Co que ceux des schistes noirs riches en Ni (Loukola-Ruskeeniemi, 1995). Les concentrations en Co mesurées dans les pyrrhotites sont inférieures à 0,1 % et varient de 0,1 à 0,4 % pour Ni (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

Outre Fe, S, Co, et Ni, d'autres éléments ont aussi été détectées dans les grains de pyrite et pyrrhotite : Cu, Zn, Pb, Hg, Se, As, Sb, Ag et Au. Les résultats présentés par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) montrent que la teneur en Cu est inférieure à 0,05 % dans chacun des sulfures. Les concentrations en Pb, Zn et Hg sont en général inférieures à 0,2 %, exceptés dans certains grains grossiers de pyrrhotite qui contiennent jusqu'à 0,4 % Zn.

Les teneurs maximales en Se et Au mesurées dans des petites pyrites sphéroïdales sont de 0,07 %, alors que dans la pyrrhotite la teneur maximale en Au atteint 0,3 %. La concentration maximale de Sb est de 0,04 % dans les pyrrhotites comme dans les pyrites. Enfin, la teneur maximale en As atteint 0,5 % dans les pyrites sphéroïdales finement cristallisées.

I-3.4. Mode de genèse du gisement

Les schistes noirs de Talvivaara ont pour origine des dépôts turbiditiques épais de boues très riches en MO d'origine marine et en soufre (Figure I-14), comme en attestent les valeurs moyennes élevées en carbone (> 7% C) et en soufre (> 8% S) des schistes noirs (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Ils se seraient déposés il y a environ 1,96 - 1,97 Ga (Simonen, 1980)**,** à la fin d'une phase tectonique très active sur le fond d'un océan ou d'une mer en cours de formation, au sein de bassins de rifting. Les rapports isotopiques du carbone ($\delta^{13}C$[4] = –24 à –27‰) sont équivalents aux valeurs du $C_{org.}$ des sédiments marins récents (Schidlowski, 1987 ; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). L'appauvrissement en Ce des schistes noirs de Talvivaara, que l'on observe également dans les sédiments actuels déposés au niveau des rides océaniques, est une signature typique de conditions marines (Loukola-

[4] $\delta^{13}C = [(^{13}C/^{12}C)_{ech.} - (^{13}C/^{12}C)_{ref.}] / (^{13}C/^{12}C)_{ref.}$

Ruskeeniemi, 1995), et les valeurs du degré de pyritisation[5], variant entre 0,85 et 0,99, indiquent quant à elles une sédimentation dans un milieu anoxique ou euxinique (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

Les black shales originels ont donc été déposés dans un milieu marin anoxique, présentant une activité hydrothermale. Les horizons enrichis en Ni et en Mn, sont intercalés avec des skarns noirs formées par la transformation métasomatique de roches carbonatées lors du métamorphisme. Les minéraux carbonatés de la roche initiale se transforment en silicates grâce à l'apport d'éléments tels que Si, Al ou Fe. Les skarns de Talvivaara résultent probablement en partie de la précipitation de solutions hydrothermales dans les sédiments, à l'instar des processus rencontrés de nos jours dans les champs hydrothermaux des Galapagos (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). D'autres évidences tendent à soutenir cette hypothèse, comme les valeurs franchement positives des rapports isotopiques du soufre ($\delta^{34}S$[6] jusqu'à +20,8‰) déterminées dans les sulfures dans les filons, les veines minéralisés et charnières de plis, ou encore, les anomalies positives en Eu comme celles décrites par Stuben *et al*. (1992) ou Olivarez et Owen (1989) dans les fluides hydrothermaux des fonds marins actuels et l'appauvrissement en Terres Rares légers dans les skarns et schistes noirs (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a ; Loukola-Ruskeeniemi, 1995 ; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

[5] Le degré de pyritisation correspond au rapport [Fe_{pyrite} / (Fe_{pyrite} + $Fe_{réactif}$)]. Selon Raiswell *et al*. (1988), il permet de classer les sédiments d'âge Dévonien à Crétacé selon leur environnement de dépôt. Le degré de pyritisation est (1) inférieur à 0,42 lorsque les sédiments se sont déposés en milieu oxygéné, (2) compris entre 0,46 et 0,80 lorsque les sédiments se sont déposés dans un milieu pauvre en O_2 et (3) compris entre 0,55 et 0,93 lorsque les sédiments se sont déposés en milieu anoxique ou euxinique avec présence temporaire ou permanente d'H_2S.

[6] $\delta^{34}S = [(^{34}S/^{32}S)_{ech.} - (^{34}S/^{32}S)_{ref.}] / (^{34}S/^{32}S)_{ref.}$

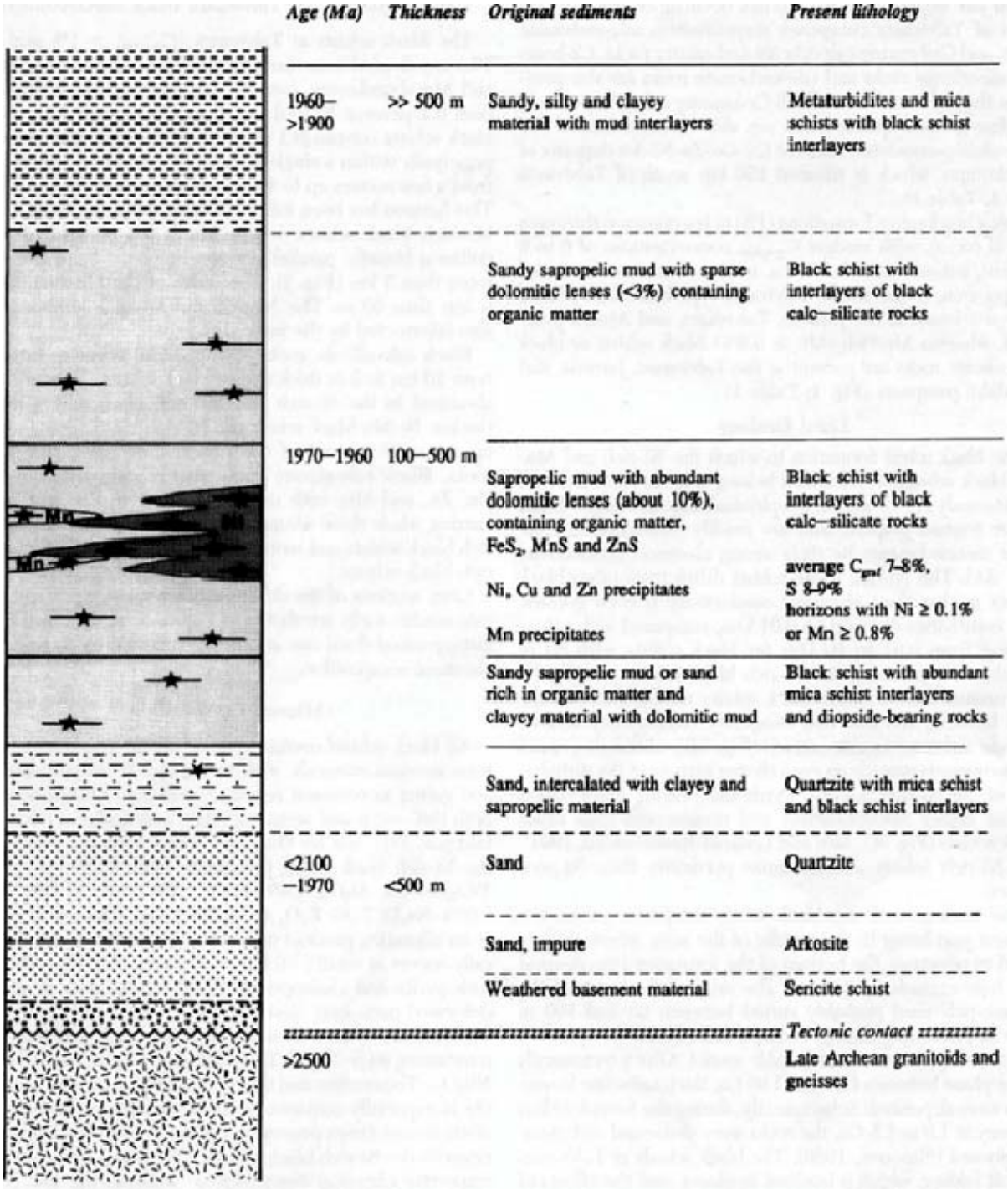


Figure I-14 : Modèle stratigraphique de la zone de Talvivaara. Les contacts marqués par une ligne pointillée ne sont pas exposés. Les lentilles dolomitiques sont représentées par des lignes avec une étoile. Les âges sont des évaluations basées sur des comparaisons lithologiques avec d'autres prospects d'âge radiométrique connu (Koistinen, 1981; Kontinen, 1989). D'après Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996).

Un enrichissement en métaux de l'eau de mer dû à des venues de fluides hydrothermaux amène à considérer diverses possibilités. D'abord, le fluide exhalatif devait être plus léger que l'eau de mer, donc susceptible de monter vers la surface et disperser les métaux sur une grande surface. Les métaux contenus auraient alors pu se fixer plus tard sur les fonds sous-marin, avec les restes de plancton et autres organismes (Figure I-15a).

Une autre possibilité serait que le fluide hydrothermal ne soit pas arrivé dans les eaux de surface mais simplement à un niveau de densité identique à celle de ce fluide (Figure I-15b). Les métaux auraient alors, comme dans le cas précédent, pu être distribués sur une grande zone.

Le troisième cas de figure serait d'imaginer un fluide hydrothermal plus dense que l'eau de mer, qui n'ait donc jamais pu remonter dans la colonne d'eau, mais qui aurait migré alors au fond de la mer (Figure I-15c).

Une quatrième hypothèse serait que les fluides hydrothermaux se soient dissipés dans les environs des évents hydrothermaux sous le fond de la mer et que les métaux se soient distribués dans les sédiments non encore consolidés (Figure I-15d).

Les possibilités c) et d) ou une combinaison des deux semblent plus probables à Talvivaara que a) et b), parce que la zone contenant la minéralisation à Ni-Cu-Zn se présente sous forme d'horizons dans les schistes noirs avec Ni+Cu+Zn ≤ 0,8%. Si a) et b) avaient eu lieu, la minéralisation à Ni-Cu-Zn aurait été disséminée dans le bassin entier ou du moins sur une très grande étendue. Il est possible qu'un horizon riche en Ni-Cu-Zn de 10-20 m d'épaisseur à l'origine, déposé dans le bassin entier, ait pu être déformé de telle manière qu'il apparaisse maintenant comme une unité plus épaisse. Il est aussi concevable que pendant le plissement, une migration des métaux ait pu se produire entre les horizons de black shales riches en métaux et les horizons de black shales « normaux », effaçant les différences lithologiques originelles.

L'enrichissement en Ni-Cu-Zn dans les schistes noirs de Talvivaara pourrait être dû également à des fluides dérivés d'eau de mer lixiviant des basaltes et/ou des roches ultrabasiques ou à une décharge de fluides riches en métaux de base issus de fractures profondes. Les quantités précipitées de Ni, Cu et Zn à Talvivaara auraient cependant nécessité un grand volume de roches sources (Loukola-Ruskeeniemi, 1992).

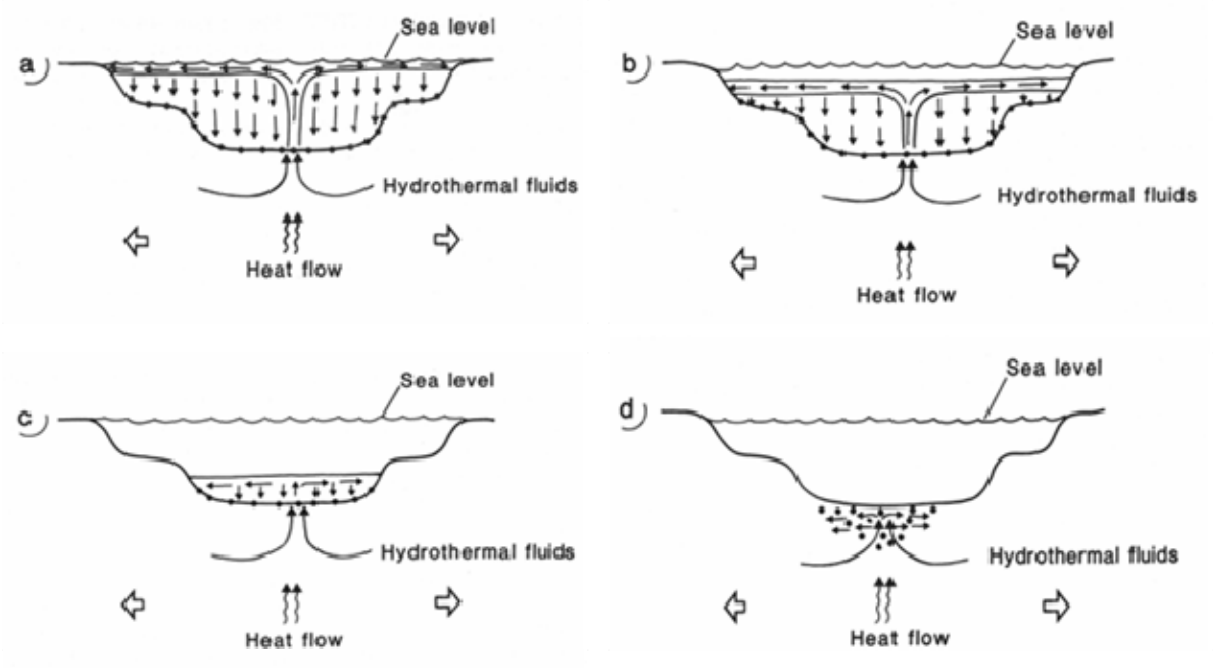


Figure I-15 : Quatre modèles pour la formation des boues riches en Ni-Cu-Zn. Si les concentrations élevées en Ni-Cu-Zn étaient présentes pendant le dépôt, alors l'eau de mer contenait de fortes concentrations de ces métaux. Trois mécanismes possibles ont été évoqués : a) les fluides hydrothermaux étaient plus légers que l'eau de mer et sont remontés vers la surface ; b) les fluides sont remontés jusqu'à ce qu'ils atteignent un équilibre densimétrique avec l'eau de mer, contribuant à un transport latéral stratifié ; c) les fluides ont migré près du fond océanique. Une quatrième possibilité serait que d) les fluides hydrothermaux aient diffusé dans les sédiments sous le fond de la mer. (Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 2007)

Une fois déposés, les black shales ont été déformés, épaissis et métamorphisés pendant l'orogénèse Svécocarélienne (1,9 - 1,8 Ga). L'étude de la graphitisation de la MO des schistes noirs ainsi formés suggère un pic de métamorphisme atteignant le faciès des schistes verts (ex : Jormua, T = 480 à 530°C et P = 2 à 4 kbar), voire le faciès inférieur à moyen des amphibolites (ex : Talvivaara, T = 640 à 650°C et P = 2 à 4 kbar) (Loukola-Ruskeeniemi, 1999). L'épaisseur des schistes noirs est estimée entre 20 et 400m, mais représente de 120 à 150m en général (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a). Les reliquats des complexes ophiolitiques sont observables au niveau de failles situées le long de la marge ouest de la « Kainuu Schist Belt » (Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 1991; Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Ils sont souvent associés à un assemblage de roches méta-sédimentaires constitué de serpentinites plus ou moins altérées, quartzites et skarns qui affichent des caractéristiques communes avec les sédiments recouvrant les fonds océaniques au niveau des rides actuelles (Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 1991). Les niveaux de schistes noirs les plus riches en métaux sont le plus souvent liés aux serpentinites (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

I-3.5. Le gisement de Talvivaara

I-3.5.1. Présentation

Le gisement à Ni-Cu-Zn de Talvivaara fut découvert par le Service Géologique de Finlande en 1977, pendant une campagne de cartographie détaillée du socle (Ervamaa et Eino, 1980 ; *In* Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 2006). Il appartient actuellement à une compagnie junior : Talvivaara Mining Company Ltd. Ce gisement se situe dans la localité de Sotkamo dans la province de Kainuu, entre les lacs Kolmisoppi et Kuusilampi (Figure I-16). Les réserves sont estimées à 338 Mt de minerai, encaissé dans des black shales métamorphisés, avec des teneurs de Ni+Cu+Zn > 0,8%. Les teneurs moyennes estimées sont de 0,27% Ni, 0,14% Cu et 0,55% Zn (Loukola-Ruskeeniemi et Airo, 2007).

I-3.5.2. Les schistes noirs

La formation de schistes noirs de Talvivaara s'étend sur 20km de long en direction N-S, 1-2km de large en direction E-W et a une épaisseur maximum de 400m (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). La minéralisation (Ni+Cu+Zn > 0,8%) ne représente en revanche que 10 km de long. Elle est incluse dans un schiste noir dit de « gangue » (Einsalo *et al*., 2007) qui ne contient pas de teneurs suffisamment élevées pour être considéré comme du minerai. Un trait caractéristique du gisement de Talvivaara est la présence de schistes noirs riches en Mn, avec plus de 0,8% Mn dans un horizon de 3km de long et 50m de large, parallèle à l'horizon riche en Ni-Cu-Zn (Figure I-16).

Selon Loukola-Ruskeeniemi (1995), le minerai de schiste noir peut être classé en trois sous-groupes en fonction de sa géochimie: (1) des schistes noirs pauvres en Ni-Mn (Ni < 0,1 %; Mn < 0,8 %), (2) riches en Ni et pauvres en Mn (Ni ≥ 0,1 %; Mn < 0,8 %) et (3) pauvres en Ni et riches en Mn (Ni < 0,1 %; Mn ≥ 0,8 %). Par ailleurs, il existe un quatrième type de schistes noirs, en intercalations dans des micaschistes. La comparaison réalisée par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), entre les schistes noirs de Talvivaara et ces intercalations, a montré que même les schistes noirs pauvres en Ni-Mn possédaient des teneurs anormalement élevées en C, S, Ni, Cu et Zn.

Une autre caractéristique de ce gisement est l'intercalation de niveaux de skarns noirs de 10cm à 3m d'épaisseur dans les schistes noirs, avec une teneur en Ca excédant 3,5% et des anomalies en Ni, Cu, Mn, Zn. Il s'avère que ces niveaux de skarns sont moins abondants dans les schistes noirs pauvres en Ni-Mn que dans les deux autres types (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

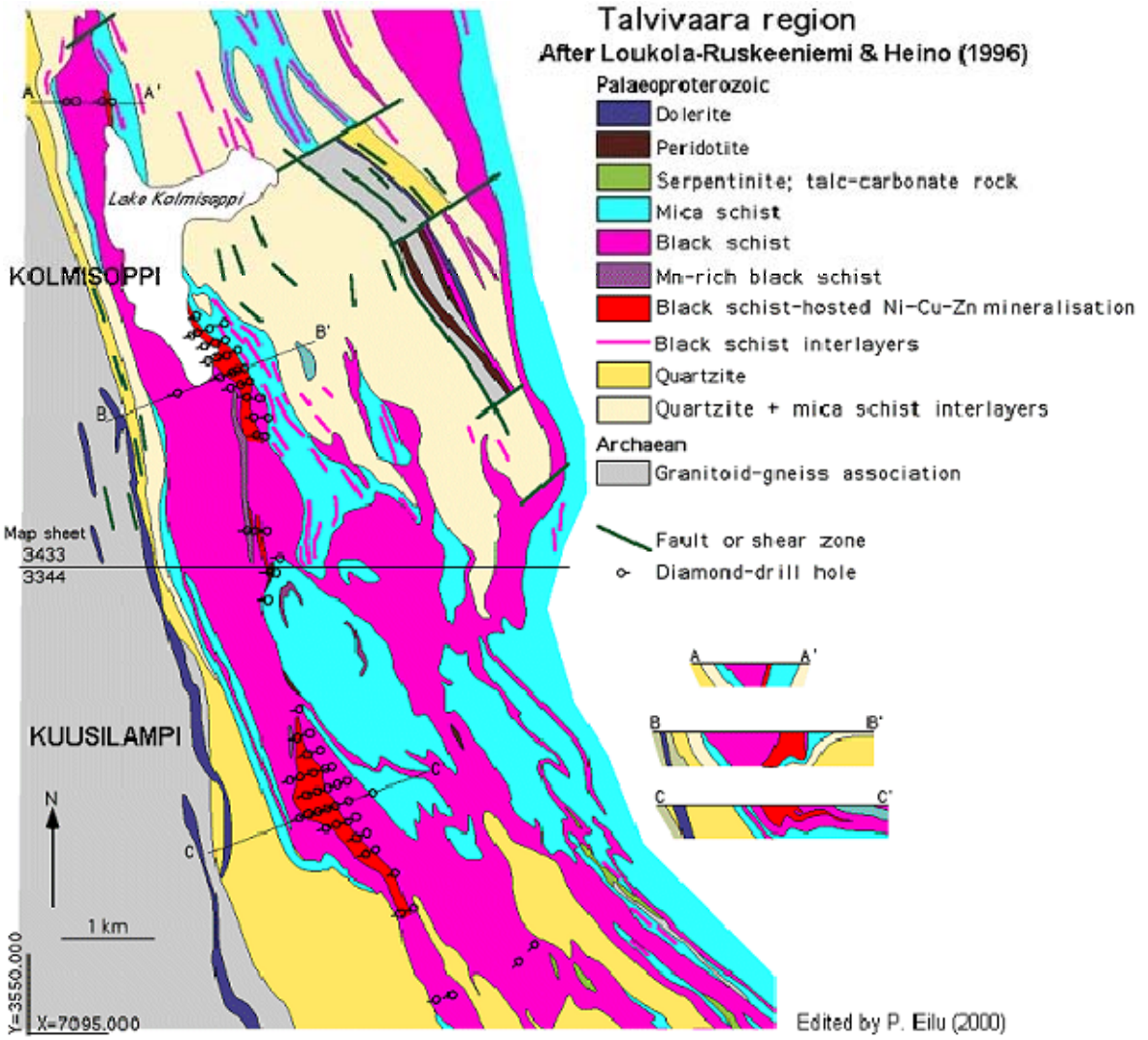


Figure I-16 : Carte géologique de la région de Talvivaara.

I-3.6. Synthèse

Les précurseurs des schistes noirs se sont déposés en contexte d'ouverture océanique. Les conditions climatiques dues à leur situation au voisinage des Tropiques au Protérozoïque (1,96-1,97 Ga), étaient favorables à une forte productivité primaire phytoplanctonique. Les conditions marines, anoxiques à euxiniques, qui régnaient à l'époque au niveau de la ride, constituaient un facteur favorable supplémentaire à une accumulation importante de C_{org}, et à la création d'un environnement réducteur. L'activité hydrothermale intense, induite par le rift, a permis un apport de métaux de base (Ni, Cu, Zn, …), qui, dans ces conditions, ont précipité sous forme de sulfures une minéralisation primaire finement disséminés dans les black shales à pyrite-pyrrhotite dominante, associée à alabandite-sphalérite-chalcopyrite-pentlandite

mineure. L'origine hydrothermale des métaux est confirmée par la présence : (i) de soufre isotopiquement lourd dans les sulfures (–7,1 à +20,8 ‰), (ii) d'anomalies positives en Eu, (iii) et d'intercalations de skarns enrichies en Ca, Mg, F, P, Ag et appauvris en Terres Rares légers ; comparables aux gisements polymétalliques des environnements hydrothermaux actuels (Guyamas, Galapagos, Mer Rouge). L'anoxie ou l'euxinie des eaux profondes a également permis la pyritisation de métaux traces (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, …).

La fermeture du rift, lors de la formation du Bouclier Fennoscandien (1,8 – 1,9 Ga), entraîna un épaississement et une déformation des black shales. Les conditions métamorphiques (T = 640 à 650°C et P = 2 à 4 kbar) associées à la mise en place de complexes ophiolitiques ont favorisé la graphitisation de la MO, provoquant la transformation des black shales en schistes noirs. La minéralisation primaire disséminée s'est trouvée en partie remobilisée, permettant la précipitation de sulfures secondaires plus grossiers disséminés, dans les plans de schistosité, dans les fractures et les charnières de plis, sans variations notables de leur composition chimique. La contribution des roches ultrabasiques dans des apports secondaires en Ni-Cu-Zn dans les fluides durant cette période est très probable.

Chapitre II

MATERIELS ET METHODES

II-1. Caractérisation minéralogique

II-1.1. Microscopie optique

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type Leica DM RXP, utilisé en lumière réfléchie pour l'identification des minéraux opaques (sulfures, oxydes,…), et en lumière transmise pour la reconnaissance des minéraux transparents (minéraux de gangue : calcite/dolomite, quartz, mica…).

Le microscope est équipé d'une caméra numérique couplée au logiciel Leica QWin v3 qui nous a permis de réaliser une quantification de la proportion de sulfures des échantillons par analyse d'image. Le principe consiste à mesurer la surface occupée par les sulfures dans les sections ou lames minces polies de roches à partir de photos prises sous objectif x10, de façon aléatoire sur au moins 50 plages par échantillon, afin que l'abondance relative calculée des sulfures soit la plus représentative possible. Cependant, cette méthode ne tient pas compte des différentes espèces de sulfures, ni du volume qu'elles occupent.

II-1.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Des observations minéralogiques et des analyses qualitatives de minéraux ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) GEOL 6100 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Cette méthode a principalement été utilisée : (i) pour confirmer la nature des sulfures identifiés en microscopie photonique, (ii) pour identifier les éléments à analyser à la microsonde électronique pour l'étude des sulfures et (iii) pour rechercher la présence éventuelle de minéraux, de très petite taille notamment, susceptibles de contenir des métaux rares ou précieux non visibles en microscopie optique.

II-1.3. Microsonde Electronique SX50

La microsonde électronique CAMECA SX50 équipée de 5 spectromètres, a été utilisée pour réaliser des analyses chimiques ponctuelles tant sur les phases minérales, que sur la matière organique (MO), pour détecter la présence éventuelle d'éléments piégés dans ces phases et notamment, dans la MO.

Le programme des éléments à analyser à la microsonde électronique SX50 a donc été prédéfini par l'analyse au MEB. Les analyses ont été effectuées selon les conditions standards : tension d'accélération de 20kV, intensité du courant de 20nA, aussi bien sur les minéraux que sur la MO. L'utilisation de la microsonde pour le dosage des éléments traces

dans la MO particulaire est très peu référencée, mais a déjà été utilisée dans le cas du Kupferschiefer pour le dosage des ET dans les thucolites (Kucha *et al*., 1993, 1998), ou dans les kérogènes de roches mères dans les formations de La Luna et Querecual (Vénézuela) (Lo Monaco *et al*., 2007). Le Tableau II-1 résume les principales conditions analytiques pour les éléments dosés et les limites détections calculées par C. Gilles (BRGM), dont le principe est détaillé en annexe. Il est important de préciser que l'absence de standard de MO présentant des teneurs connues en métaux pour la calibration de la microsonde est problématique. Le standard utilisé pour le carbone a donc été le diamant, par conséquent, les résultats présentés ultérieurement sur la MO devront être pris à titre indicatif.

Dans les analyses présentées par ailleurs dans ce mémoire, les éléments analysés à la microsonde électronique possédant des teneurs inférieures à la limite de détection ont été notés > l.d.

Eléments	Standard	Raie	$t_{comptage}$ (s)	t_{fond} (s)	l.d. (% pds)
Cu	Métal	Kα	20	10	0,02
Fe	Pyrite	Kα	10	5	0,01
S	Pyrite	Kα	10	5	0,01
Pb	Galène	Mα	10	5	0,07
Zn	Sphalérite	Kα	10	5	0,01
Co	Métal	Kα	20	10	0,01
Ni	Métal	Kα	20	10	0,01
Mn	$MnTiO_3$	Kα	10	5	0,03
As	AsGa	Lα	10	10	0,07
Ag	Métal	Lα	20	10	0,02
Au	Métal	Mα	20	10	0,05
Sb	Stibine	Lα	20	10	0,03
Se	Métal	Lα	20	10	0,06
Mo	Métal	Lα	20	10	0,07
V	Vanadinite	Kα	10	5	0,04
C	Diamant	Kα	10	5	

Tableau II-1 : Paramètres de calibration de la microsonde électronique SX50 pour les analyses quantitatives multiéléments. Les limites de détections (l.d.) ont été calculées par C. Gilles (BRGM).

La taille généralement très faible des sulfures (< 50µm) dans les échantillons de traitements métallurgiques, nous a contraints à employer la microsonde comme méthode de quantification par « comptage de point » pour l'étude des sulfures. Afin d'optimiser les quantifications, chaque échantillon a préalablement été séparé par liqueur dense (bromoforme,

d = 2,89), le but étant de concentrer les sulfures dans la fraction lourde (d > 2,89) afin de les séparer des éléments de la matrice, concentrés dans la fraction légère (d < 2,89). Cependant, les échantillons étant finement broyés (< 80µm) pour les traitements métallurgiques, la faible granulométrie imposait d'effectuer les séparations par centrifugation. En outre, afin de limiter les espaces entre les grains de sulfures, le concentré de minéraux lourds a été compacté à l'aide d'une presse hydraulique (c/o M. Bény, CNRS) afin d'obtenir des pastilles qui ont ensuite servi à confectionner des sections polies. Comme on peut le constater sur la Planche II-1, ce mode opératoire permet d'obtenir un concentré « massif ». Enfin, des surfaces de 6mm x 4mm de côté ont été définies sur les pastilles, puis analysées à la microsonde avec un pas de 200µm, nous permettant d'obtenir 600 points. Malgré cette méthode, moins de 30% des analyses étaient exploitables, mais pas forcément significatives (i.e. total des éléments différent de 97 – 103% poids), pour l'identification des minéraux et leur quantification.

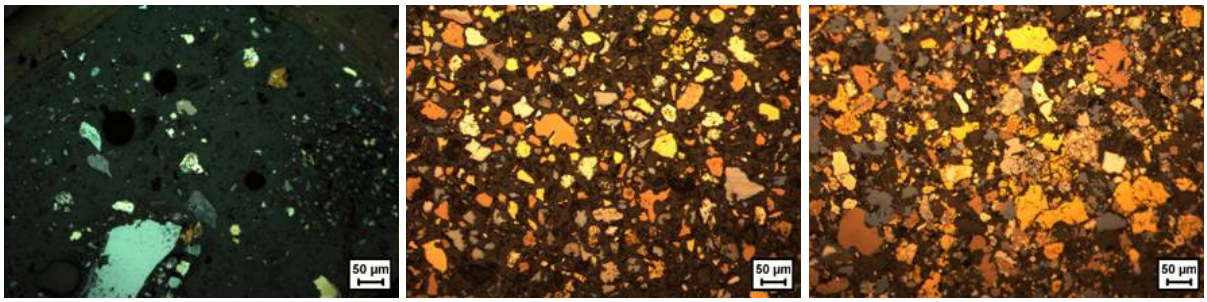


Planche II-1 : Photos de sections polies de l'échantillon LC prises au microscope en lumière réfléchie, avec de gauche à droite : LC avant préparation au bromoforme, fraction de minéraux lourds non compactée, fraction de minéraux compactée à la presse hydraulique.

II-1.4. Analyses chimiques

L'analyse ICP-MS a été effectuée au BRGM sur les échantillons de roche totale, sur les fractions lourdes obtenues après séparation au bromoforme et sur les échantillons utilisés pour les biotraitements. Elle a consisté en une digestion de la roche par les acides, suivie de la mesure de la concentration des ions ainsi mis en solution. La perte au feu des échantillons a été mesurée après chauffage à 1000°C pendant 1h. Cette méthode a été utilisée pour le dosage des éléments traces pour tous les échantillons pré-cités, mais aussi pour le dosage des éléments des terres rares dans le cas des profils échantillonnés dans les mines de Lubin et Polkowice (Kupferschiefer).

Les fractions légères (d < 2,89) enrichies en MO des échantillons LBS et LC (cf. Chapitre I) avant et après biolixiviation en mode batch, ou encore après flottation du minerai de Talvivaara (« Cleaner tailings »), ont aussi été analysées par ICP-MS au BRGM, mais après un traitement spécifique. Ainsi, les fractions légères, riches en MO et en minéraux de la gangue (i.e. carbonates, silicates), ont tout d'abord subi un traitement tri-acide (HF, HNO_3, HCl) pour dissoudre les silicates, les carbonates et les petits sulfures associés, et obtenir un résidu riche en MO. Une partie du résidu carboné obtenu après ce traitement a été solubilisé et analysé par ICP-MS. L'autre partie a subi un grillage à 900°C afin de détruire le matériel carboné (i.e. la MO), susceptible de résister aux traitements spécifiques. Après solubilisation, le résidu de calcination a aussi été analysé par ICP-MS. Ainsi, les résultats d'analyse ICP-MS sans ou après grillage ont pu être comparés pour tester la présence de métaux liés à la MO. Cette approche a précédemment été utilisée par Gatellier et Disnar (1989) pour mettre en évidence l'or piégée dans la MO d'échantillons du prospect de Viges (Creuse, France).

L'analyse des éléments du groupe du platine (EGP) a été effectuée après une pré-concentration des échantillons dans des pastilles de nickel, dans les laboratoires Service Géologique Tchèque à Prague par J. Pasava. Les EGP ont été analysés par ICP-MS à la Faculté des Sciences de l'Université Charles (Prague) par V. Strnad. Un matériel de référence certifié, WMG-1 (gabbro minéralisé), a été utilisé comme standard pour les EGP.

II-2. Caractérisation de la MO

II-2.1. Microscopie optique

II-2.1.1. Analyse des palynofaciès

Cette méthode correspond à une analyse quantitative et qualitative de la fraction organique particulaire des roches. L'analyse optique de cette fraction s'effectue après une série d'attaques acides (HCl, HF), réalisées dans le but de dissoudre les principales phases minérales (carbonates et silicates) initialement présentes dans les échantillons. Le concentré organique résiduel (kérogène) est placé entre lame et lamelle pour une observation sous le microscope, en lumière transmise.

Une quantification relative par surface a été réalisée pour chaque type de particule organique observée sur les lames. Le comptage des particules s'est fait sous objectif x50 à sec, à l'aide d'une grille de comptage présente dans l'un des oculaires d'un microscope Leica

DMR XP, comportant des mailles élémentaires de 10µm. Le comptage est considéré comme significatif lorsqu'au moins 200 unités de surface sont comptabilisées, le pourcentage d'erreur devenant alors inférieur à 5% (Noël, 2001).

II-2.1.2. Réflectance de la MO

Cette méthode correspond à la mesure de la réflectivité des particules organiques (macéraux) constituant la MO. Un macéral est un « équivalent organique d'un minéral » dans une roche, « c'est un constituant microscopique élémentaire de MO qui peut être reconnu par sa taille forme, sa morphologie, sa réflectance et sa fluorescence » (Stopes, 1935).

Il s'agit d'un des paramètres de rang les plus classiques des matières organiques terrestres (Teichmüller, 1958 ; Alpern, 1967 ; Robert *in* « Kerogen », 1980 ; Copard, 2002). La réflectance de la vitrinite est l'indicateur le plus communément utilisé pour évaluer le degré de maturité atteint par la MO des roches sédimentaires. En effet, la réflectance de la MO (Rr exprimé en %), et plus particulièrement celle de la vitrinite (Ro), augmente continûment avec la maturité thermique. Ainsi, la mesure de la réflectance de la MO constitue donc une méthode clé pour la reconstitution de l'histoire thermique des bassins sédimentaires.

Trois groupes principaux de macéraux sont classiquement distingués : (i) la liptinite (ou exinite) qui se caractérise par une forte fluorescence UV dans les jaunes ou verts et une faible réflectance, est typique des kérogènes de type I et II (i.e. respectivement d'origine lacustre et marine) ; (ii) la vitrinite est peu ou pas fluorescente sous la lumière UV et présente une réflectance modérée ; elle est le macéral le plus commun et correspond à un kérogène de type III (i.e. charbons notamment) ; (iii) l'inertinite n'est pas fluorescente et montre une réflectance très élevée ; elle résulte d'une oxydation précoce de débris de plantes terrestres et correspond donc aussi à un kérogène de type III.

La réflectance de la MO a été mesurée directement sur les sections polies de roches du profil LUP2 du Kupferschiefer et sur des concentrés densimétriques obtenus avec du bromure de zinc (d = 2,2) d'échantillons de black shale broyés et de middling utilisés lors des essais de traitements métallurgiques. Les mesures ont été réalisées selon la méthode standard élaborée par l'International Commity of Coal Petrology (ICCP, 1993), avec un microscope Leica DMR XP équipé d'un monochromateur et d'un photomètre émettant une lumière monochromatique de longueur d'onde λ = 546 nm. La fraction de vitrinite a été calibrée avec un minéral standard (diamant, Ro = 1,234%) et mesurée à l'aide d'un objectif à immersion d'huile x50. Au moins 100 mesures de réflectance sont nécessaires pour obtenir une valeur moyenne représentative de Ro d'un échantillon donné. Cependant, les particules de vitrinite étant peu

abondantes dans les black shales du Kupferschiefer, la réflectance a principalement été mesurée sur les particules de liptinites altérées (i.e. métabituminites) ainsi que de rares vitrinites.

II-2.2. Méthodes géochimiques

II-2.2.1. Pyrolyse Rock-Eval 6

Cette méthode a été mise au point par l'Institut Français du Pétrole (IFP) et permet d'obtenir une caractérisation géochimique globale et rapide de la MO de roches sédimentaires (Espitalié *et al*., 1977 ; Espitalié, 1985).

Le principe du Rock-Eval 6 consiste à pyrolyser les échantillons broyés en programmation de température selon la méthode standard en roche totale (« Bulk Rock »), i.e. une augmentation linéaire de la température de 30°C.min^{-1} de pyrolyse de 300 à 650°C sous atmosphère inerte (N_2), suivie d'une oxydation de 400 à 750°C. Elle permet une analyse quantitative des composés hydrocarbonés et oxygénés libérés durant la pyrolyse, puis durant l'oxydation du résidu carboné.

L'intégration des courbes d'émission des composés libérés durant la montée de température, lors des phases de pyrolyse (Figure II-1) et d'oxydation, permet de calculer les paramètres et indices suivants :

(1) S1 représente les composés hydrocarbonés (HC) libres dans l'échantillon avant pyrolyse et libérés, en phase de pyrolyse, au cours du palier initial de température à 300°C ;

(2) S2 correspond aux HC produits par craquage du kérogène durant la montée de la température de pyrolyse ;

(3) S3a et S3'a sont les quantités de CO_2 et CO libérées lors de l'augmentation de température de pyrolyse jusqu'à 400°C et 500°C respectivement. S3b et S3'b sont les quantités restantes de CO_2 et CO déterminées à partir de 400 et 500°C respectivement, et jusqu'au maximum de température du four de pyrolyse.

(4) « Tpeak » représente la température du four au sommet du pic S2. Il permet d'obtenir le Tmax, qui correspond à la valeur du Tpeak diminuée de 40°C dans le but de pouvoir comparer le Tmax mesuré avec les précédentes versions de pyrolyseur Rock-Eval.

(5) S4a et S4'a correspondent aux quantités de CO_2 et CO libérées depuis le début de la phase d'oxydation et respectivement jusqu'à 650°C et la température maximale du cycle analytique. En effet, au-delà de 650°C, le CO_2 est supposé produit à partir des carbonates qui n'ont pas été décomposés pendant la pyrolyse.

Ces paramètres sont ensuite utilisés, par un logiciel intégré dans une station informatique connectée au pyrolyseur, pour calculer des paramètres analytiques opérationnels, dont les principaux sont la teneur en Carbone Organique Total (COT) et le Carbone minéral (Cmin) exprimés en %, l'Indice d'Hydrogène (IH) exprimé en mg HC/g COT, l'Indice d'Oxygène (IO) exprimé en mg CO_2/g COT.

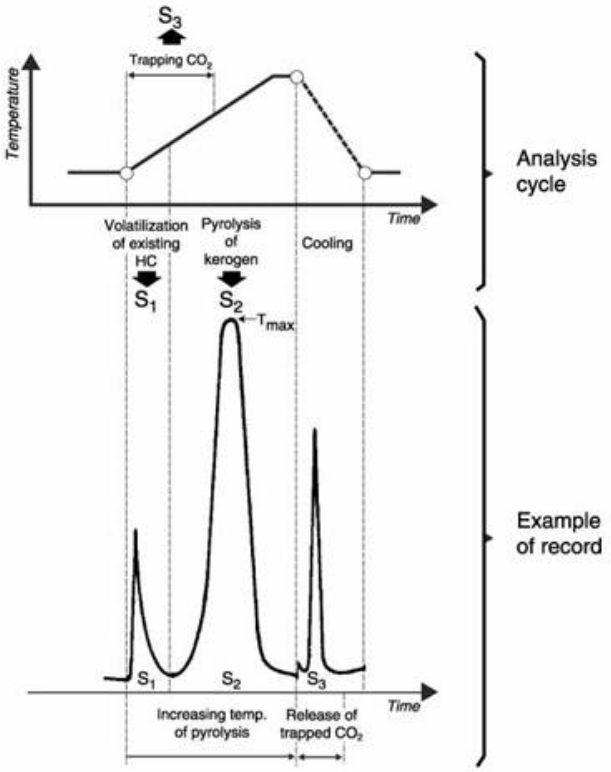


Figure II-1 : Exemple d'enregistrement obtenu pendant une analyse en pyrolyse Rock-Eval et définition des principaux paramètres (S1, S2, S3 et Tmax).

II-2.2.2. Leco CNS

L'analyseur Leco® CNS 2000 permet de déterminer simultanément les teneurs totales en C, N et S d'échantillons de roche séchés et broyés, sans traitement préalable (i.e. décarbonatation), avec une approximation sur les valeurs de 0,05 à 0,5% pour chaque élément, en fonction de la masse de la prise d'essai. L'échantillon préalablement pesé est placé dans une nacelle qui est introduite dans un four où il subit une combustion à 1100°C dans une atmosphère d'oxygène pur. Les gaz de combustion sont collectés dans une colonne de ballast de 4,5 litres et sont acheminés dans les détecteurs, dans lesquels C et S sont détectés par absorption IR sous forme de CO_2 et SO_2, et N_2 par conductivité thermique.

II-2.3. Caractérisation des hydrocarbures

Tous les résultats concernant la caractérisation des hydrocarbures, qui seront traités dans ce mémoire, ont été obtenus lors d'un stage Master I réalisé par Sabrina Bernard au sein de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO).

II-2.3.1. Extraction et séparation des hydrocarbures

Avant la séparation et l'identification des composés hydrocarbonés (HC) par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC-MS), ils doivent être extraits des échantillons de roches broyées et séparés en fractions saturés, aromatiques et polaires (résines et asphaltènes). Cela a été effectué en utilisant 5g d'échantillon réduit en poudre dans lequel un standard interne (squalane dilué dans du toluène) a préalablement été incorporé. Les HC ont ensuite été extraits avec 20 ml de $CHCl_2$, et filtrés sur papier filtre de cellulose. Le sédiment a été rincé une seconde fois avec la même quantité de solvant. L'extrait et les solutions de rinçage ont été combinés et désulfurés avec une feuille de cuivre selon la réaction simple : $Cu_{métal} + S_{MO} \rightarrow CuS$. Ceci aboutit à la formation d'un enduit noir à la surface du cuivre. Ensuite, le solvant est évaporé, et après pesage, l'extrait total sec est redissout dans du dichlorométhane (< 1 ml) et versé dans 30 à 50 ml de pentane pour précipiter les HC les plus lourds (asphaltènes). Les HC plus légers (i.e. Résines + Aromatiques + Saturés = RAS) sont restés dans le solvant.

Les asphaltènes sont récupérés par dissolution dans CH_2Cl_2 et la fraction RAS par simple évaporation du pentane. Les RAS sont ensuite séparés par colonne chromatographique de silice (activée par chauffage à 120°C pendant 1h), par trois élutions successives réalisées avec des solvants de polarité croissante : (1) l'heptane pour les HC saturés, (2) l'heptane-toluène (2:1) pour les HC aromatiques et (3) du méthanol pour les résines. Les trois fractions obtenues sont alors séchées et pesées pour le calcul du bilan massique et les analyses GC-MS.

II-2.3.2. Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Les analyses GC-MS ont été effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse ThermoFinnigan TRACE-Polaris GCQ à l'ISTO. Le chromatographe en phase gazeuse est muni d'une colonne capillaire Rtx®-5Sil MS d'une longueur de 30m et de 0,32mm de diamètre interne, avec un film polymère d'une épaisseur de 0,25µm, et 5m de colonne de garde. Les conditions d'utilisation de la GC étaient les suivantes : maintien de la température 40°C pendant 1 minute, suivi d'une augmentation de 40 à 120°C à 30°C.min^{-1}, puis de 120 à 300°C à 3°C.min^{-1} avec un palier final isotherme à

300°C pendant 30 minutes. L'échantillon a été injecté en splitless (i.e. la totalité de l'échantillon vaporisé passe dans la colonne capillaire), avec l'injecteur à une température de 280°C. Le gaz vecteur utilisé était l'hélium. Le spectromètre de masse fonctionnait en mode d'ionisation électronique avec une énergie d'ionisation de 70eV et scannée de 50 à 650 Dalton. Pour l'analyse, les fractions saturées et aromatiques ont été diluées dans 600µl d'heptane dont 2,5µl ont été injectés.

Le solvant et les HC injectés sont volatilisés et passent dans la colonne capillaire, où ils sont transportés par le gaz vecteur et séparés. L'arrivée de chaque composé organique dans le détecteur correspond à la présence d'un pic sur le chromatogramme, et dépend de sa température de volatilisation. Les molécules neutres atteignent le spectromètre de masse où elles sont bombardées par un faisceau d'électrons accélérés. Ceci entraine une accumulation d'énergie dans les molécules, qui peut entrainer la rupture de certaines liaisons et donner naissance à des fragments chargés. Un ion moléculaire se forme par simple perte d'un électron ; une fraction de ces molécules ionisées se fragmente pour donner naissance à des ions fragments de masse inférieure à l'ion moléculaire dont ils sont issus. Les ions alors formés sont accélérés par un champ électrique puis déviés par un champ magnétique. La récolte sélective des ions permet d'établir un spectre de masse spécifique pour chaque composé organique, à partir duquel on peut identifier les composés correspondant aux différents pics du chromatogramme.

Les analyses GC-MS ont été effectuées sur les fractions séparées d'HC saturés et aromatiques, mais également sur les bitumes non séparés pour une meilleure comparaison avec un travail antérieur de Püttmann *et al.* (1988).

Dans les fractions d'HC saturés les principaux composés recherchés sont : (i) les alcanes (C_nH_{2n+1}) qui produisent une série d'ions de masse m/z 57, 71, 85, 99 et 113 ; (ii) les hopanes (Figure II-2) qui produisent un ion spécifique m/z 191 ; et (iii) les stéranes (Figure II-3) dont l'ion spécifique est de 217.

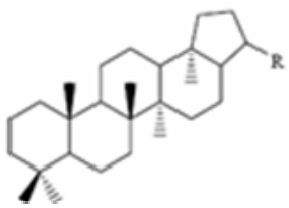


Figure II-2 : Molécule d'hopane avec R = -H, -CH_3, -i-C_3H_7 à -i-$C_{13}H_{27}$.

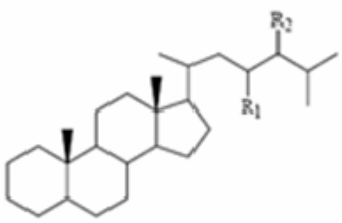


Figure II-3 : Molécule de stérane avec R1 = -H, -CH_3 et R2 = -H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7.

Parmi les composés, les principaux recherchés sont : (i) le naphtalène ($C_{10}H_8$) qui a une masse spécifique de 128 (Figure II-4), (ii) le phénanthrène ($C_{10}H_{14}$) qui a une masse spécifique de 178 (Figure II-5), et (iii) les méthyl-phénanthrènes.

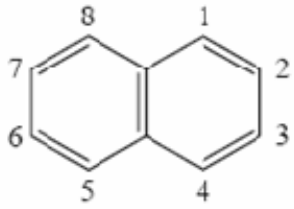


Figure II-4 : Molécule de Naphtalène.

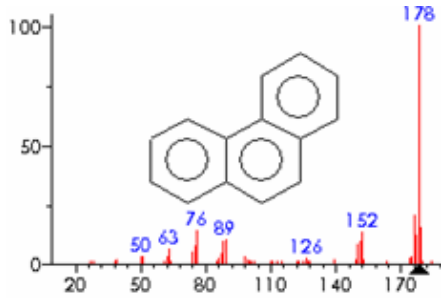


Figure II-5 : Spectre de masse de la molécule de phénanthrène.

II-3. Les traitements métallurgiques

II-3.1. Les biotraitements

Pour la lixiviation bactérienne, deux grands types de procédés sont testés en laboratoire et utilisés à l'échelle industrielle : les procédés statiques et les procédés dynamiques. Le choix de l'une ou de l'autre méthode dépend essentiellement des caractéristiques du minerai à traiter et de la valeur du métal à extraire.

Il est important de noter que pour toutes les méthodes de biolixiviations appliquées sur les deux types de minerai, aucun test n'a été effectué dans les mêmes conditions (T, pH, temps) mais sans bactéries, afin de comparer les effets purement chimiques de l'impact des bactéries notamment les cinétiques de dissolution des minéraux métalliques.

II-3.1.1. Procédés statiques

Le principe général consiste à faire percoler des solutions aqueuses à travers la masse de substrat sulfuré solide contenant les métaux à extraire. Quatre variantes sont appliquées à l'échelle industrielle (D'Hugues, 1996) : (i) la biolixiviation d'amas ou « Dump leaching », (ii) la biolixiviation en tas ou « heap leaching », (iii) la biolixiviation en bac ou « vat leaching », (iv) la biolixiviation en place ou « *in situ* leaching ». Dans le cadre du projet européen Bioshale, la biolixiviation en tas a été appliquée pour le traitement du minerai de schistes noirs de Talvivaara.

La biolixiviation en tas : le cas de Talvivaara

L'utilisation de cette méthode de biolixiviation sur le minerai de Talvivaara était un pilote test. Le principe consiste à arroser, avec une solution de lessivage (pH = 1,8) qui va percoler à travers la masse minérale, un tas de minerai broyé possédant une granulométrie de 8mm. La solution aqueuse, chargée en oxygène dissous, permet le développement des bactéries acidophiles (méso- et thermophiles, prélevées sur le site) au sein du tas, la dégradation des sulfures et la solubilisation des métaux (D'Hugues, 1996).

La dimension, la fabrication et la composition du tas font l'objet d'études précises ayant pour objectifs une véritable optimisation des processus de biolixiviation. Les dimensions du tas de Talvivaara sont d'environ 8 mètres de haut pour 30 mètres de large et 60 mètres de longueur (Riekkola-Vanhanen, 2007). Les bords sont inclinés et, la base est étanchéifiée par une couche de 300mm de roche broyée et une géomembrane, comprenant un film géosynthétique en polyéthylène haute densité de 2mm d'épaisseur associé une couche d'argile. Ce niveau imperméable est protégé de chaque côté par une épaisseur 100mm de sable. Le tout est recouvert par une couche drainante de 500mm d'épaisseur.

Les conditions de mise en place du tas permettent de contrôler facilement le débit et la percolation de la solution lixiviante, et favorisent l'aération du dépôt par convection et par diffusion de l'air. Le contrôle de la ventilation du tas permet d'éviter des montées de températures excessives provoquées par le caractère exothermique des réactions d'oxydation (D'Hugues, 1996).

La définition des paramètres permettant une biolixiviation en tas efficace a été très bien étudiée par de multiples auteurs (Van Zyl, 1983 ; Baratt et McElroy, 1990 ; Barrett *et al*., 1993 ; Pantelis et Ritchie, 1993). Cette technique est utilisée sur des minerais à faible teneur en métaux (D'Hugues, 1996) : e.g. Ni, Cu, Zn à Talvivaara. Néanmoins la récupération des métaux reste lente et peut nécessiter de quelques semaines à plusieurs mois (Morin, 1995b). A Talvivaara, le traitement du tas a duré environ 18 mois.

II-3.1.2. Procédés dynamiques

Ce procédé consiste à confiner la réaction dans des réacteurs agités et aérés. Le minerai traité est finement broyé (< 100 μm) afin d'augmenter la surface réactionnelle disponible pour les bactéries. Le minerai est alors mis dans une solution aqueuse acide enrichie en éléments nutritifs et forme ainsi une pulpe, dont le teneur maximale en solide est généralement limitée à 20%, préalablement inoculée par des bactéries adaptées au substrat sulfuré (D'Hugues, 1996).

Un système d'agitation-aération permet d'assurer un mélange homogène des phases liquide et solide, ainsi qu'une bonne dispersion de la phase gazeuse. L'air injecté apporte l'oxygène et le gaz carbonique nécessaires aux réactions de transformations minérales et biologiques. Au cours de la biolixiviation, le pH et la température sont contrôlés et régulés à des valeurs optimales pour la croissance des micro-organismes (D'Hugues, 1996).

A l'échelle industrielle, le remplacement de la pulpe biolixiviée par de la pulpe fraîche se fait en continu, selon le principe de chemostat. Les paramètres de la réaction sont ainsi maintenus dans un état stable. La détermination du temps de résidence des particules est un critère important pour la mise en œuvre d'une unité de biolixiviation en continu.

Dans le procédé dynamique, l'optimisation et la maîtrise des nombreux paramètres de culture permettent d'obtenir des cinétiques de mise en solution des métaux plus rapides que lors des traitements statiques. Le traitement en réacteur nécessite néanmoins de nombreuses étapes de mise au point et la mise en œuvre d'une technologie beaucoup plus élaborée. C'est pourquoi, pour des raisons de rentabilité, il concerne essentiellement les minerais riches et les métaux à haute valeur ajoutée.

II-3.1.3. Biolixiviation en culture discontinue ou « batch »

Les premiers essais sont menés en culture discontinue (batch) dans des réacteurs de 2 litres placés sur table d'agitation. Sur un minerai donné, ce dispositif expérimental est utilisé pour la sélection et l'adaptation des cultures bactériennes, mais également pour l'étude et l'optimisation de différents paramètres de culture comme le pH, la solution nutritive, la granulométrie du solide et la température.

Minerai de Talvivaara

Le minerai de Talvivaara, broyé à 50µm, a été traité en réacteur agité de 2 litres sous aération passive (air ambiant), en présence d'H_2SO_4 (pH = 1,5 - 1,7). La biolixiviation est réalisée à l'aide d'une culture bactérienne thermophile (culture VS2 et milieu de croissance défini selon Salo-Zieman *et al*., 2006) à 66 - 68°C. Le traitement s'est effectué à 10 ou 15% de suspension solide, sur des durées variables de 13 à 19 jours (Tableau II-2).

Echantillon	t (jours)	T (°C)	pH	Pulpe (%)
BioE	19	67	1,6-1,7	15
BioF	13	66	1,6	10
BioG	15	66	1,6	15

Tableau II-2 : Conditions expérimentales pour trois tests de biolixiviation réalisés par GTK.

Minerai de Lubin

LBS et LC 2005 ont été biolixiviés pendant 5 jours dans des réacteurs de 2 litres avec agitation (400 tours.min^{-1}) et aération (120 L.h^{-1}, air enrichi de 1% de CO_2), en présence de H_2SO_4 (pH ≈ 1,7). L'acidification est d'abord destiné à détruire les carbonates, puis à maintenir le pH pour le bon développement du « BRGM – Bioshale bacteria consortium », dont les principaux organismes bactériens sont : *Leptospirillum ferriphilum*, *Acidithiobacillus caldus* et appartenant au genre *sulfobacillus*. Sans cette acidification, l'augmentation de pH provoquée par la dissolution des carbonates inhiberait la croissance des bactéries. Le traitement a été réalisé à 42°C, à 10% de suspension solide. Le milieu nutritif utilisé qui est dérivé du milieu 9K déterminé par Silverman et Lundgren (1959) et se nomme 0Km (composition standard : 3,7 g.L^{-1} de $(NH_4)_2SO_4$, 0,8 g.L^{-1} de H_2PO_4, 0,52 g.L^{-1} de $MgSO_4$, $7H_2O$ et 0,48 g.L^{-1} de KOH).

Des biotraitements ont également été menés à l'Université de Technologie de Wroclaw (Pologne) par Zygmunt Sadwoski, sur des hydrocarbures extraits de black shales de Lubin par un dispositif de type Soxhlet. Les biotraitements ont été effectués dans des réacteurs de 37cm de hauteur et 5cm de diamètre. La souche bactérienne utilisée est l'actinomycète *Streptomyces setonii*, reconnu pour bien dégrader certains types de composés organiques des charbons (Z. Sadowski, com. pers.). Le premier test de biolixiviation appliqué a été réalisé en deux étapes : (i) les HC ont été laissés pendant 14 jours dans un réacteur à pH = 7, puis (ii) le résidu obtenu a ensuite été laissé pendant 14 jours dans un réacteur à pH = 2.

Un second test de biolixiviation des hydrocarbures a été effectué selon les mêmes conditions, mais cette fois dans volume plus restreint (erlenmeyer).

II-3.1.4. Biolixiviation en culture continue

Les cinétiques de mise en solution des métaux obtenues en culture continue sont généralement plus rapides que celles atteintes en culture discontinue (Pinches *et al*., 1988 ; Hansford et Miller, 1993 ; Morin, 1995a). En effet, le fonctionnement en continu permet de limiter l'accumulation de produits inhibiteurs dans la biopulpe et favorise l'adaptation progressive des souches bactériennes aux conditions de culture.

En règle générale, plusieurs réacteurs seront disposés en cascade, répartissant les réactions chimiques et biologiques sur plusieurs étapes. Cette configuration favorise le développement des bactéries dans le premier réacteur où les teneurs en produits de réaction inhibiteurs de la croissance seront plus faibles (D'Hugues, 1996).

Pour la biolixiviation en continu, la détermination du temps de séjour (volume utile / débit d'alimentation) sera fonction de plusieurs paramètres tels que la biodégradabilité du minerai, sa teneur en sulfure et le degré d'attaque nécessaire pour libérer le métal des sulfures (Morin, 1995b). De plus, compte tenu de la relation directe existant entre la vitesse d'alimentation et la vitesse de croissance des bactéries, le temps de rétention choisi devra permettre d'éviter le lessivage de la population bactérienne (Leveau et Bouix, 1993).

A l'échelle industrielle, l'importance du premier réacteur, en termes de croissance microbienne et de lessivage, est prise en compte dans la configuration des unités de biolixiviation. Elle se traduit par la mise en place de plusieurs réacteurs en parallèle à ce niveau ou par l'augmentation de sa taille par rapport aux autres réactions de l'unité (Gormely et Branion, 1989).

Minerai de Lubin : pilote 1

LC 2006 a été traité au sein d'une unité pilote composée de 4 réacteurs en acier en série (1 x 50 litres suivi par 3 x 20 litres, Figure II-6), de rapport hauteur/diamètre égal à 1. Ces réacteurs sont disposés en cascade, de sorte que la pulpe passe de l'un à l'autre, par débordement. Les bioréacteurs qui sont connectés à un condenseur pour prévenir une évaporation excessive, sont tous équipés du même système de mélange (BROGIM® - BRGM/MRM) fixé sur un arbre rotatif. L'échantillon nourricier est préparé à part et forme une pulpe à forte densité (20 à 30% pds.pds^{-1} d'eau), tout comme le milieu nutritif enrichi. Les deux sont ensuite pompés et injectés en continu dans le premier réacteur. Les conditions expérimentales initiales appliquées aux réacteurs sont décrites ci-dessous (Tableau II-3), avec le milieu nutritif 0Km et le consortium bactérien du BRGM.

A cause de rendements plus faible du pilote (90% de Cu) par rapport aux tests préliminaires en batch (> 95% de Cu), le quatrième réacteur (R4) a été déconnecté du pilote pour être utilisé en mode batch. Le but étant de voir si le taux d'extraction des métaux peut être amélioré en augmentant la durée du traitement dans le réacteur R4, de 1,6 à 5 jours.

Inoculum	Solide (%)	T (°C)	pH	Réacteur	Temps de résidence (jours)	Taux d'agitation (tr.min^{-1})	Aération (L.h^{-1})	CO_2 (%)	O_2 (%)
BRGM-Bioshale (issue de la culture en batch)	10	42	1,4	R1	3,3	350	2000	1	21
				R2	1,6	390	900		
				R3	1,6	390	700		
				R4	1,6	390	500		

Tableau II-3 : Conditions opératoires initiales pour la première campagne du pilote continu.

Minerai de Lubin : pilote 2

La seconde campagne de biolixiviation continue, est réalisée avec 3 réacteurs de 20 litres disposés en série et en cascade. Les conditions initiales de traitements étaient celles reportées dans le Tableau II-4, avec une diminution de l'aération par rapport au pilote 1 pour abaisser le potentiel redox et favoriser la dissolution de la chalcopyrite (Pinches *et al*., 2001a, 2001b). Cependant le rendement de récupération du cuivre était faible (< 90%). La chalcopyrite étant connue pour être difficilement lixiviable, et de plus abondante dans le concentré initial. Les conditions opératoires du second pilote ont donc été à nouveau modifiées pour tenter d'améliorer la lixiviation de la chalcopyrite. La proportion du milieu nutritif a été divisée par 3. L'agitation et l'aération ont été diminuées dans le réacteur 2, respectivement à 250 tours.min^{-1} et 100 L.h^{-1} afin de limiter la croissance bactérienne ; il en a été fait de même pour le réacteur 3 (250 tours.min^{-1} et 100 L.h^{-1}).

Inoculum	Solide (%)	T (°C)	pH	Réacteur	Temps de résidence (jours)	Taux d'agitation (tr.min^{-1})	Aération (L.h^{-1})	CO_2 (%)	O_2 (%)
					conditions initiales				
BRGM-Bioshale (issue de la culture en batch)	15	42	1,6	R1	3,3	390	500	1	21
				R2	1,6	390	400		
				R3	1,6	390	400		
					nouvelles conditions				
	15	42	1,6	R2	1,6	250	100	1	21
				R3	1,6	250	100		

Tableau II-4 : Conditions opératoires initiales pour la seconde campagne du pilote continu.

Figure II-6 : Unité de biolixiviation du pilote continu (BRGM).

II-3.2. Les traitements hydrométallurgiques

II-3.2.1. Lixiviation sous pression

La lixiviation sous pression des middlings de Lubin a été effectuée à l'Université de Technologie de Wroclaw (Pologne) par Tomasz Chmielewski, dans des solutions d'H_2SO_4 (2 à 5%), à des températures de 100 à 180°C, et avec une pression d'oxygène variant de 2 à 10 atm (Tableau II-5). La durée de lixiviation était de 210 minutes, le rapport solide/liquide étant de 1/10. L'échantillon initial de middling a préalablement été lixivié avec de l'H_2SO_4 pour une destruction totale des carbonates, provoquant une faible mise en solution des métaux, avant le lancement des expériences de lixiviation sous pression.

Echantillons	Paramètres de la lixiviation sous pression					
	T (°C)	pO_2 (atm.)	$P_{tot.}$ (atm.)	$[H_2SO_4]$ (%)	Solide en suspension (g)	Masse de solides secs (g)
PL/1/10	100	5	10	5,0	182,5	100,0
PL/2/10	120	5	10	5,0	182,5	100,0
PL/7/09	140	5	13	5,0	182,5	100,0
PL/8/09	140	10	23	5,0	182,5	100,0
PL/9/09	140	7,5	18	5,0	182,5	100,0
PL/10/09	140	2,5	8	5,0	182,5	100,0
PL/11/09	140	5	13	2,0	182,5	100,0
PL/12/09	140	5	13	3,0	182,5	100,0
PL/13/09	140	5	13	4,0	182,5	100,0
PL/14/09	160	5	16	5,0	182,5	100,0
PL/15/09	180	5	18	5,0	182,5	100,0

Tableau II-5 : Conditions expérimentales des tests de lixiviation sous pression appliqués aux middlings de Lubin.

II-3.2.2. Lixiviation avec des saumures

Le processus de lixiviation avec des saumures a été réalisé par Tecnicas Reunidas (Madrid, Espagne) sur les résidus enrichis en Ag et Pb, produits au BRGM selon la technologie PLINT (Frias *et al*., 2002), dans le but d'extraire les deux métaux précités. Le traitement se fait par l'intermédiaire d'anions chlorés (NaCl/HCl), dans des conditions acides (pH =1) et à température modérée (T = 80 - 90°C), pendant 3h ou 6h. Le principe de cette méthode se fonde sur la stabilité élevée de Na_3AgCl_4, qui précipite dans les conditions appliquées.

II-4. Echantillonnage

Les deux cibles identifiées dans le cadre du projet Européen Bioshale, les black shales du Kupferschiefer et les schistes noirs de Talvivaara, présentent donc plusieurs intérêts : (i) des teneurs en carbone d'origine organique élevées, (ii) un état de maturité très différent (MO peu mature à Lubin et hypermature à Talvivaara), (iii) des quantités de métaux considérables, et (iv) des minéralisations différentes.

Afin de mieux comprendre les processus de concentration des métaux en liaison avec la MO, des échantillons ont été prélevés *in situ* dans les deux gisements, dans le but (i) de caractériser le contenu organique en termes quantitatif et qualitatif (origine de la MO, degré d'évolution thermique, indices d'altération), (ii) de réaliser un inventaire des minéraux constituant le minerai, (iii) de préciser la distribution des métaux et de la MO dans les gisements et (iv) d'évaluer la contribution de chaque faciès dans les échantillons spécifiques utilisés pour les biotraitements.

Le même travail de caractérisation sera réalisé sur des échantillons spécifiques avant et après différents traitements métallurgiques, qui seront détaillés dans le Chapitre II « Méthodologie ». Le but sera de suivre le comportement de la minéralisation et de la MO pendant les traitements appliqués, dans l'optique de rendre compte de l'efficacité de ces-derniers pour la récupération des métaux, ainsi que de vérifier si la MO a un rôle pénalisant dans les procédés impliqués.

II-4.1. Le Kupferschiefer polonais

II-4.1.1. Les échantillons prélevés en mine

Les échantillons de la mine de Lubin ont été prélevés en janvier 2005 dans des galeries en cours d'exploitation. Les trois faciès minéralisés, représentés par les grès, les black shales et les dolomies, ont été échantillonnés selon deux profils (Figure II-7, A et B). Le profil LUP1 fait environ 70cm d'épaisseur. Il est constitué de la base vers le sommet d'un échantillon de grès d'environ 10cm, surmonté par 8 échantillons de black shales couvrant une épaisseur totale de 45 à 50cm, puis par 2 échantillons de dolomie de 10cm chacun. Le profil LUP2 fait environ 110cm d'épaisseur. Il est constitué à la base d'un échantillon de dolomie (« boundary » dolomite) d'environ 10cm, surmonté de 8 échantillons de black shales représentant une épaisseur totale de 35 à 40cm, puis de 3 échantillons de dolomie, dont 2 pris immédiatement au-dessus et 1 autre prélevé à environ 50cm du niveau de black shales. Un profil type (grès = lgg5-S, black shale = lgg5-BS, dolomie = lgg5-D) a aussi été fourni en complément par KGHM Cuprum.

Les échantillons de la mine de Polkowice ont été prélevés par KGHM Cuprum en juin 2005. Le profil POL1 est constitué de 6 échantillons de black shales dolomitiques et représente une épaisseur de 40cm environ (Figure II-7, C). Cette mine n'était pas une cible pour KGHM Cuprum, mais notre but est de comparer ce site avec la mine de Lubin, en termes de minéralisations et de caractéristiques de la MO.

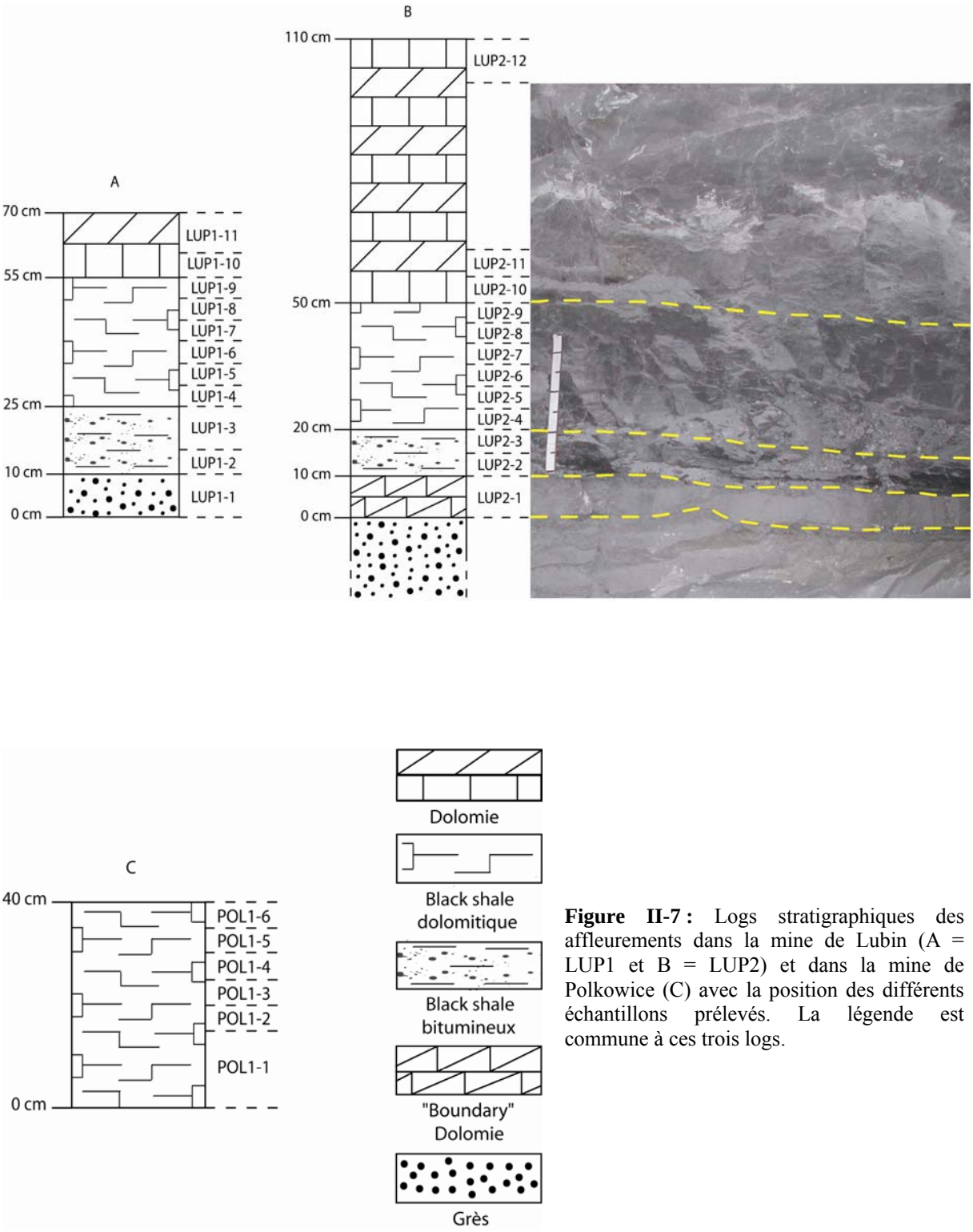


Figure II-7 : Logs stratigraphiques des affleurements dans la mine de Lubin (A = LUP1 et B = LUP2) et dans la mine de Polkowice (C) avec la position des différents échantillons prélevés. La légende est commune à ces trois logs.

II-4.1.2. Les échantillons spécifiques

Le minerai tout venant et le black shale

Le minerai tout venant de la mine de Lubin, constitué du mélange des trois horizons minéralisés (grès, black shales, dolomies), contient environ 1-1,5% Cu et plus de 100g/t Ag. Les teneurs de ces métaux valorisables sont cependant bien plus élevées dans la fraction des black shales (5 - 10% Cu et 300 - 350g/t Ag). Les black shales consistent en un matériel argilo-dolomitique saturé en substances organiques et contenant des sulfures finement disséminés. Le niveau de black shales dans le gisement est peu épais et représente simplement 11% de la quantité totale de minerai (Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 2006). Il contient néanmoins 64% des métaux valorisables (Cu, Ag et certains métaux non-ferreux comme Pb, Zn, Co, Ni) et 60% de la valeur potentielle du gisement. D'ailleurs, un échantillon prélevé sélectivement dans le niveau de black shale par KGHM Cuprum avait les caractéristiques suivantes : 6,7% $C_{org.}$ 8,6% Cu et 340 g/t Ag.

Le concentré et les middlings

La compagnie KGHM Polska Miedz traite le minerai tout venant (i.e. grès, black shale et dolomie) par flottation et produit un concentré enrichi en sulfures (« copper concentrate », Figure II-8) dans lequel Cu et Ag sont les métaux les plus valorisables. La flottation sélective du minerai, réalisée pour séparer la minéralisation des shales, n'est cependant pas complètement efficace. Un produit intermédiaire appelé middlings, correspondant au résidu de la première étape de flottation (« cleaning flottation », Figure II-8), est assimilé à des « mixtes » (i.e. minéraux stériles associés à des sulfures). Cet échantillon contient encore de grande quantité de Cu (2,0 – 2,5%) et Ag (200g/t), ainsi que 9% de MO. Les quantités élevées de C_{org} suggèrent que les middlings seraient un « résidu » de la fraction de black shales.

Trois échantillons nous ont finalement été donnés par KGHM Cuprum pour être utilisés dans les procédés métallurgiques : (1) un échantillon composite de la totalité du niveau de black shales (LBS) extrait sélectivement, (2) un échantillon de concentré (LC) et (3) un échantillon de middlings (LM).

Un quatrième et dernier échantillon sera étudié. Il s'agit d'hydrocarbures extraits du niveau de black shale à Wroclaw University of Technology (Pologne). Ces hydrocarbures seront traités par biotechnologies car ils présentent des quantités significatives de V, Fe, Co,

Ni, Cu, As et Mo, avec V et Ni sous forme d'éthioporphyrines (Kucha *et al*., 1993). Ils pourraient même contenir Au et Pt selon Kucha et Przybylowicz (1999).

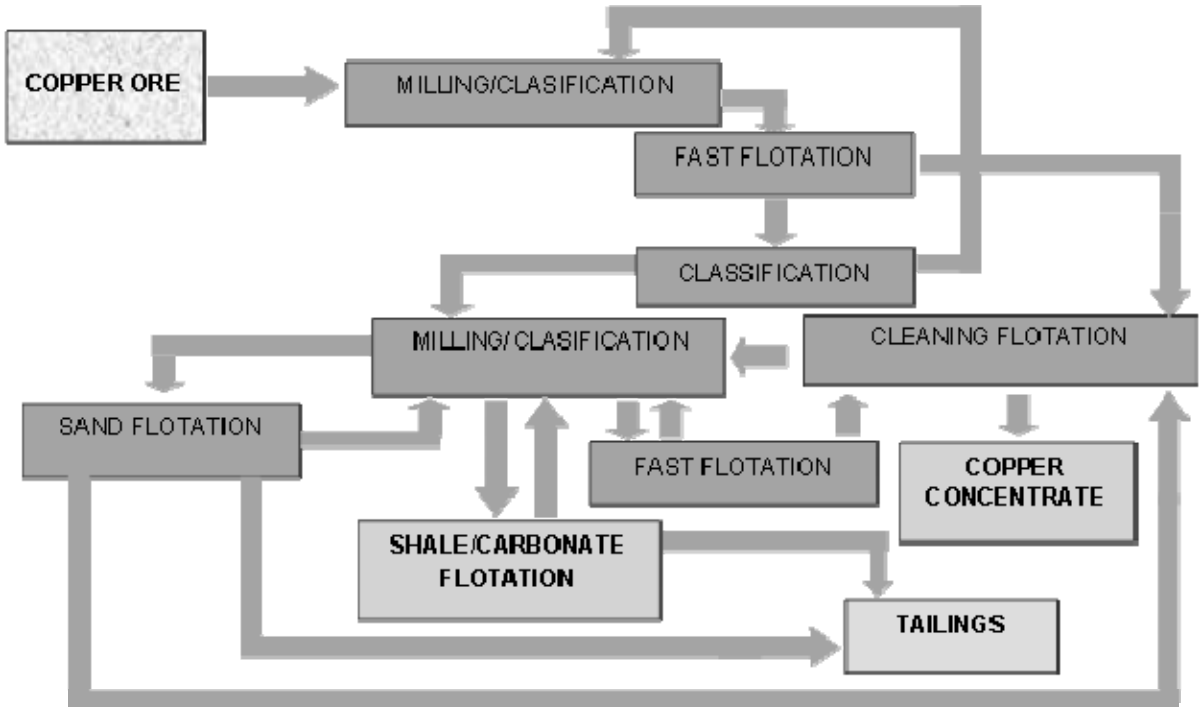


Figure II-8 : Schéma de principe simplifié d'une cellule de flottation dans un concentrateur de la mine de Lubin (données KGHM Cuprum, A. Grotowski).

II-4.2. Les schistes noirs de Talvivaara

II-4.2.1. Les échantillons prélevés dans le gisement de Talvivaara

Les échantillons de Talvivaara ont été prélevés en mai 2005 sur un site en cours d'exploitation, après dévégétalisation (Figure II-9.1), dans les schistes noirs à Ni-Cu-Zn au nord du profil B-B' indiqué sur la Figure I-14. L'échantillonnage a permis d'obtenir la majorité des faciès minéralisés décrits dans la partie **I-3.3.3**, à savoir : 3 échantillons de schistes noirs riches en Ni, 1 échantillon de schistes noirs riches en Mn et 2 échantillons de skarn.

Les échantillons TAL1 et TAL2 proviennent d'un horizon riche en Ni. La minéralisation, principalement à pyrrhotite-pyrite, est finement disséminée dans les schistes noirs. Elle apparaît également dans la schistosité (Figure II-9.2), les zones plissées (Figure II-9.3) et les fractures, résultant probablement de processus de remobilisation secondaire pendant des phénomènes tectono-métamorphiques.

L'échantillon TAL3 est issu d'un horizon riche en Mn (Figure II-9.4). La minéralisation est ici encore à pyrrhotite-pyrite dominante, associée avec de l'alabandite. Elle est finement disséminée, mais peut aussi se présenter sous forme de brèches.
L'échantillon TAL4 correspond à un « nodule » de skarn piégé dans les schistes noirs (Figure II-9.5). Il ne contient aucune minéralisation visible.

Les échantillons TAL5 et TAL6 proviennent eux aussi d'un horizon riche en Ni, marqué par la présence d'intercalations de skarn (Figure II-9.6). Le skarn (TAL5) contient une minéralisation majeure à pyrrhotite-pyrite, finement disséminée ou en remplissage de fractures et de pores intergranulaires. Le schiste noir (TAL6) se caractérise par la présence de trémolite dans les plans de schistosité et une nouvelle fois par une minéralisation majeure à pyrrhotite-pyrite.

II-4.2.2. Les échantillons spécifiques

Le minerai tout venant

Le minerai de Talvivaara (TAL-ore) est constitué de schistes noirs riches en Ni-Cu-Zn, avec parfois une contribution des skarns et des schistes noirs riches en Mn. Ce minerai est très enrichi en C et S (> 7% en moyenne), ainsi qu'en certains métaux de base (Ni-Cu-Zn > 0,8%). Il contient 0,26 % Ni, 0,14 % Cu et 0,53% Zn ainsi que 0,02 % Co, 0,35 % Mn, 10 % Fe, 630 ppm V, 102 ppm Mo et 2,6 ppm Ag (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a; Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 1991; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Le soufre se retrouve presque exclusivement dans les sulfures qui représentent 21% de la masse totale des schistes noirs (Marja Riekkola-Vanhanen, com. pers.). La fraction des sulfures se compose majoritairement de pyrrhotite et de pyrite, associées à alabandite, chalcopyrite, sphalérite et pentlandite, principalement.

Le concentré

Un concentré du minerai de Talvivaara (TAL-conc) obtenu par flottation a également été produit. Si la teneur en C y reste équivalente à celle du minerai (7,7%), les teneurs en S et métaux majeurs augmentent de manière significative. Le concentré de Talvivaara contient 32,9% S, 0,66% Ni, 0,67% Cu, 1,67% Zn, 0,09% Co, 0,85% Mn et 35,0% Fe. Les sulfures constituant le minerai sont identiques à ceux présents dans le minerai.

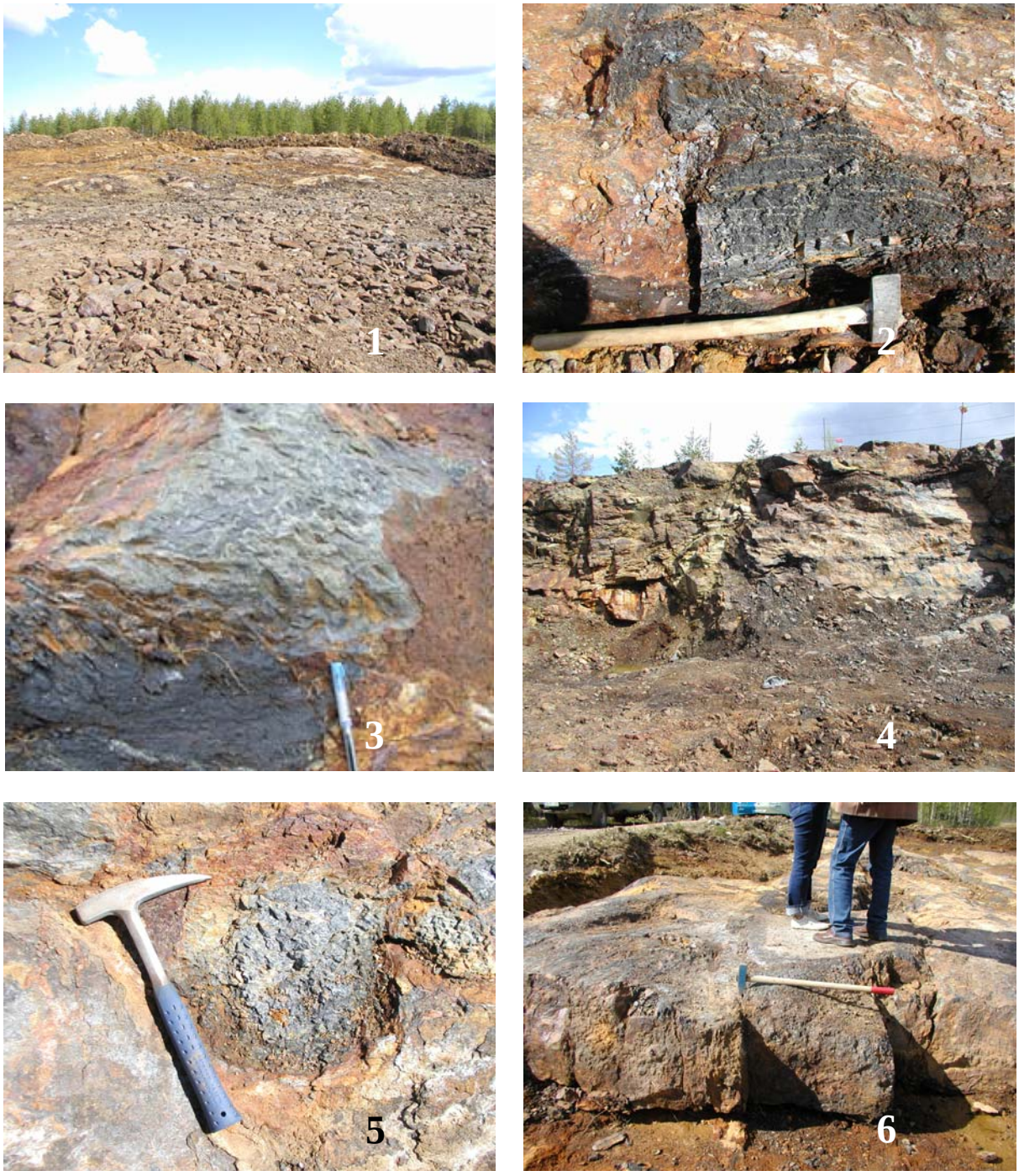


Figure II-9 : Photographies du gisement de Talvivaara. 1- Vue générale des schistes noirs après dévégétalisation, juste avant l'exploitation. Aspect des échantillons à l'affleurement : 2- minéralisation de pyrrhotite-pyrite dans la schistosité, 3- minéralisation de pyrrhotite-pyrite dans les plis ; 4- affleurement du niveau de schistes noirs riche en Mn, 5- nodule de skarn dans les schistes noirs, 6- intercalation de skarn dans les schistes noirs.

Chapitre III

CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DU KUPFERSCHIEFER (POLOGNE)

Suite au Chapitre I qui consistait en un bref aperçu des travaux antérieurs réalisés sur la MO, la géochimie élémentaire et la minéralogie dans le Kupferschiefer, qui ont permis de déterminer les conditions de mise en place et l'évolution du gisement, ainsi que la répartition de la minéralisation. Ce chapitre présente la caractérisation du minerai du Kupferschiefer.
La première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation d'échantillons prélevés en mine, d'un point de vue organique et minéralogique. Le but est de mettre en évidence un éventuel lien entre l'abondance et l'état de maturité de la MO, et, l'abondance des métaux et leur spéciation, ainsi que le rôle de la MO dans le processus de minéralisation.

La seconde partie sera consacrée à la caractérisation des échantillons utilisés pour les traitements bio-hydrométallurgiques, en replaçant leurs caractéristiques (organique et métallogénique) dans le contexte des travaux antérieurs.

III-1. Les échantillons *in situ* des mines de Lubin et Polkowice

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, de nombreuses études ont déjà été menées sur le gisement du Kupferschiefer. Elles ont permis de définir les paléo-conditions de formation du gisement, son évolution au cours du temps et la répartition de la minéralisation. Dans cette partie, l'objectif visé est simplement de caractériser le contenu organique et minéralogique des différents faciès (grès, black shale, dolomie) constituant le minerai afin de mettre en évidence le lien éventuel entre, d'une part, la quantité et l'état de maturité de la MO, et d'autre part, la minéralisation (quantité, type, forme). Cette étude préalable permettra, dans la partie suivante (III-2.), de mieux comprendre la composition (minéralogique et organique) des échantillons utilisés pour les traitements minéralurgiques, notamment le concentré et les middlings définis dans le Chapitre II.

L'attention sera principalement portée sur les profils LUP2 de Lubin et POL1 de Polkowice, les profils LGG5 (profil type) et LUP1 de Lubin servant d'appui pour la caractérisation des différents faciès. Notons que les échantillons de LUP1 étaient trop peu abondants pour des analyses détaillées.

III-1.1. Caractérisation métallogénique

III-1.1.1. Géochimie globale

Eléments traces et terres rares

L'étude de la distribution des éléments dans le profil LUP2 de Lubin montre qu'ils ne sont présents qu'à de faibles teneurs dans la « boundary » dolomie (LUP2/1) et les dolomies du sommet du profil (LUP2/10 à LUP2/12) : <1% Cu, <2% S, <100 - 200 ppm de As, Co, Ni, Ag. Au contraire, les échantillons de black shales (LUP2/2 à LUP2/9), présentent jusqu'à 7,5% S, 14,4% Cu, et plusieurs centaines de ppm de As, Co, Ni, Ag, Pb, Zn, V (Figure III-1). Les teneurs en terres rares (REE) sont en général faibles dans les black shales (< 10 ppm), à l'exception de Ce, La, Nd, Y dont les teneurs varient entre 12 et 50 ppm. Les plus fortes teneurs en métaux sont observées dans LUP2/2, l'échantillon basal du niveau de black shales ; elles ont tendance à diminuer vers le sommet (Figure III-1). De plus, les teneurs en V et en REE ne montrent pas d'enrichissement particulier dans les black shales, ces éléments semblent donc très liés. Cependant on note une légère augmentation des teneurs en Ni - Co - As dans l'échantillon LUP2/5, ainsi qu'une forte augmentation des teneurs de S - Cu - Ag dans l'échantillon LUP2/8 et en Pb - Zn dans LUP2/9.

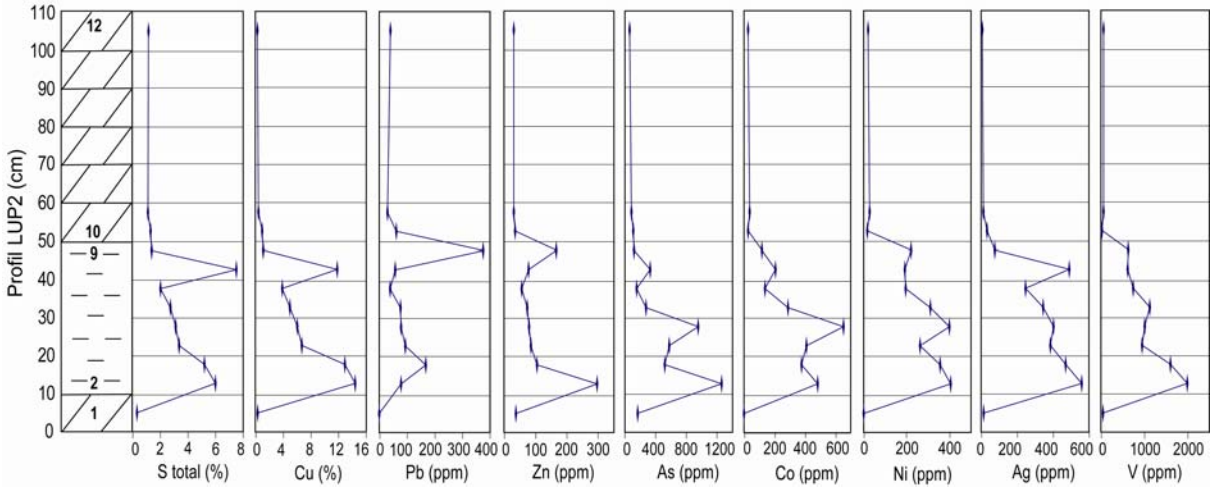


Figure III-1 : Evolution des teneurs en métaux, du soufre et de l'arsenic dans le profil LUP2.

Les black shales de Polkowice (POL1) sont en général beaucoup moins riches en métaux que ceux de la mine de Lubin, à l'exception de Pb (< 400 ppm dans LUP2 et quelques milliers de ppm dans POL1) et de Zn (< 300 ppm dans LUP2 et < 700 ppm dans POL1).

Contrairement à ce que l'on observe à Lubin, les teneurs ne montrent aucune tendance significative dans le profil de Polkowice (Figure III-2). La plupart des éléments se trouvent en quantités équivalentes à celles rencontrées dans les dolomies du profil de Lubin : moins de 1% de Cu et S, et en général moins de 100 ppm de Co, Ni et Ag. Seules les teneurs en V semblent équivalentes à celles observées dans les black shales de Lubin. Les échantillons de Polkowice présentent deux autres caractéristiques qui les distinguent de ceux de Lubin : des teneurs plus importantes en Au (2 à 9 ppm) ainsi qu'en terres rares (Tableau III-1). Il est intéressant de noter aussi que les plus fortes teneurs en REE sont observées dans POL1/3 (Tableau III-1), qui est l'échantillon le moins riche en métaux et soufre, mais le plus riche en V (Figure III-2). A Polkowice, les éléments S et Cu, ainsi que Zn et As semblent très liés, tout comme V et les REE.

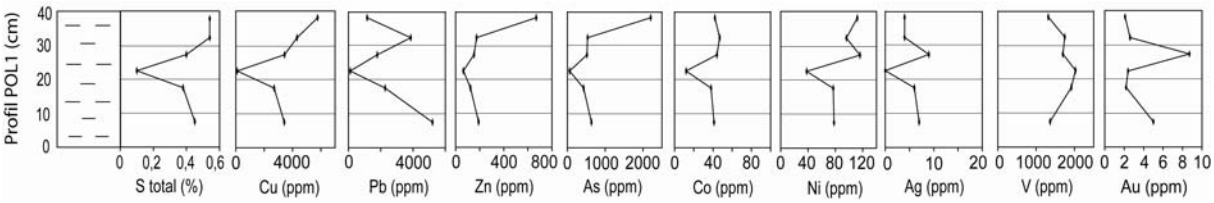


Figure III-2 : Evolution des teneurs en métaux, du soufre et de l'arsenic dans le profil POL1.

(ppm)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
LUP2/2	50	2,9	1,3	1,1	4,6	0,5	26	0,2	23	6,3	5,1	0,6	0,2	18	1,1
LUP2/3	49	3,2	1,6	1,1	4,7	0,6	26	0,2	23	6,2	5	0,7	0,2	19	1,3
LUP2/4	45	3,1	1,6	1	4,3	0,6	23	0,2	20	5,5	4,2	0,6	0,2	17	1,4
LUP2/5															
LUP2/6	41	3,1	1,5	1	4,4	0,6	21	0,2	21	5,3	4,5	0,6	0,2	16	1,4
LUP2/7															
LUP2/8	27	2,1	1,2	0,6	2,7	0,4	13	0,2	13	6,5	2,7	0,4	0,2	12	1,2
LUP2/9	32	2,4	1,3	0,7	3,1	0,5	15	0,2	15	4,2	3,1	0,5	0,2	13	1,2
POL1/1	69	6,4	2,9	3	10	1,1	36	0,3	45	10	11	1,4	0,4	34	2,4
POL1/2	76	6,3	2,9	2,7	10	1,2	42	0,4	44	11	11	1,4	0,4	33	2,5
POL1/3	**89**	**10**	**4,6**	**4,4**	**15**	**1,8**	**41**	**0,5**	**66**	**15**	**16**	**2,2**	**0,6**	**53**	**3,8**
POL1/4	78	6,3	3,1	2,7	10	1,2	41	0,4	46	11	11	1,4	0,4	34	2,6
POL1/5	74	6,4	3	2,7	10	1,2	40	0,4	45	11	11	1,4	0,4	34	2,5
POL1/6	68	6,9	2,9	3,2	11	1,2	33	0,3	49	11	12	1,6	0,4	37	2,3

Tableau III-1 : Géochimie des Terres Rares dans les échantillons de black shales des profils de Lubin (LUP2) et de Polkowice (POL1).

Eléments du groupe du platine (EGP)

Les teneurs des EGP sont plutôt faibles dans le profil LUP2 de Lubin, souvent inférieures au seuil de détection (Tableau III-2). Les teneurs maximales en Pt et Pd sont de 3,2 et 4,1 ppb respectivement, Ir et Ru sont inférieures à la limite de détection. La plupart des teneurs en rhénium varient entre 0,2 et 5,2 ppb, avec toutefois un pic important à 60,9 ppb de Rh observé dans l'échantillon LUP2/2 et une légère augmentation dans l'échantillon LUP2/8. Ces valeurs plus élevées coïncident avec les enrichissements en Cu et Ag décrits auparavant, suggérant une corrélation Cu - Ag - Rh.

Les black shales de Polkowice sont beaucoup plus riches en EGP que leurs homologues de Lubin. A l'exception de Rh dont les teneurs (0,17 - 0,57 ppb) sont plus faibles qu'à Lubin, tous les autres EGP montrent des teneurs relativement élevées, et plus particulièrement le platine et le palladium, dont les valeurs varient entre 102 et 793,3 ppb de Pt et entre 17,6 et 266,2 ppb de Pd (Tableau III-2). Les teneurs les plus élevées en Pt et Pd sont observées dans l'échantillon POL1/3, le moins riche en métaux de base mais le plus riche en V et en REE. De plus, l'évolution des teneurs en ces éléments (e.g. Pt, Pd, V et REE) dans le profil semblent similaires. Elles augmentent de la base jusqu'à l'échantillon POL1/3, puis diminuent, témoin de leur bonne corrélation.

(ppb)	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru
LUP2/1	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,42	< 10
LUP2/2	< 2,0	4,09	< 0,1	60,92	< 10
LUP2/3	< 2,0	2,83	< 0,1	5,16	< 10
LUP2/4	< 2,0	< 2,0	< 0,1	2,18	< 10
LUP2/5	3,22	2,36	< 0,1	3,68	< 10
LUP2/6	< 2,0	2,43	< 0,1	4,34	< 10
LUP2/7	< 2,0	< 2,0	< 0,1	2,04	< 10
LUP2/8	< 2,0	< 2,0	< 0,1	5,18	< 10
LUP2/9	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,80	< 10
LUP2/10	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,88	< 10
LUP2/11	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,40	< 10
LUP2/12	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,24	< 10
POL1/1	181,50	34,14	0,27	0,31	3,17
POL1/2	229,70	40,55	0,38	0,29	3,77
POL1/3	793,30	266,24	0,59	0,57	3,01
POL1/4	637,40	129,84	0,75	0,44	3,32
POL1/5	433,70	74,82	0,49	0,19	2,32
POL1/6	102,00	17,64	0,11	0,17	3,56

Tableau III-2 : Géochimie des EGP dans les échantillons des profils de Lubin (LUP2) et de Polkowice (POL1). Données obtenues par J. Pasava dans Loukola-Ruskeeniemi *et al*. (2006).

III-1.1.2. La minéralogie

Composition chimique de la minéralisation

Les principaux minéraux porteurs de métaux identifiés dans les échantillons de la mine de Lubin sont des sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, covellite) ou mixte cuivre – fer (bornite, chalcopyrite), de la pyrite, de la cobalto-gersdorffite, de la tennantite et de la galène.

Les sulfures de cuivre de type chalcocite –Cu_2S- (Cc) et digénite –Cu_9S_5- (Dg) sont les plus riches en Cu. Ils sont susceptibles de porter des teneurs en Fe et des traces d'Ag (Tableau III-3). La covellite –CuS- (Cv), moins riche en Cu, contient des teneurs en Fe et des traces d'Ag à l'instar de la chalcocite et de la digénite (Tableau III-3). Il existe une grande variété de sulfures de cuivre, qui ont des compositions qui varient entre la chalcocite et la covellite, et leur distinction par la chimie n'est pas évidente. Nous avons donc décidé de considérer les analyses donnant des compositions de Cu_2S à $Cu_{1,5}S$ comme des Cc/Dg et celles de $Cu_{1,5}S$ à CuS en Cv, ceci afin de faciliter l'étude des quantifications réalisées à la microsonde sur les minerais utilisés pendant les traitements minéralurgiques.

La bornite –Cu_5FeS_4- (Bn), sulfure mixte à Cu-Fe riche en Cu, peut également contenir quelques traces d'Ag (Tableau III-3). En revanche, la chalcopyrite –$CuFeS_2$- (Ccp) ne contient pas d'éléments en trace (Tableau III-3).

La pyrite –FeS_2- (Py) est un sulfure de fer qui contient des traces de Co – Ni – As, et de Cu (Tableau III-3).

Les trois derniers minéraux, e.g. cobalto-gersdorffite, tennantite et galène, sont présents dans les échantillons sous forme de petites inclusions micrométriques dans les sulfures de cuivre précités. Ainsi, par exemple, plus de 2% poids de Cu ont été analysés pour Cbt-Gdf et Gn (Tableau III-3). Les sulfosels de la série cobaltite –CoAsS- gersdorffite – NiAsS- (Cbt-Gdf) sont des porteurs de Ni et Co, dont la somme des deux éléments dépasse 30% poids (Tableau III-3). La tennantite est un sulfosel polymétallique riche en Cu (≈ 45% poids) qui contient également As, Zn et Fe, et parfois Sb et Ag (Tableau III-3).

	% poids											% atomique									
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,01	0,03	0,07	0,01	0,01	0,02	TOTAL										
Cc	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag		Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
n = 1	79,21	0,26	21,10	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	100,59	65,26	0,24	34,46	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.
Dg	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag		Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
n = 1	78,30	0,61	21,15	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,19	< l.d.	0,34	100,61	64,40	0,57	34,47	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,17	< l.d.	0,16
Cv	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag		Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
n = 1	65,99	0,52	33,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,10	99,66	49,92	0,45	49,57	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05
Bn	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag		Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
n = 1	62,40	10,32	25,42	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,06	< l.d.	0,63	98,83	49,93	9,40	40,32	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	0,30
Ccp	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag		Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
n = 1	34,65	29,17	34,37	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,19	25,48	24,41	50,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
Py	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag		Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
n = 1	0,40	46,00	52,86	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	0,04	< l.d.	< l.d.	99,37	0,25	33,21	66,48	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	0,02	< l.d.	< l.d.
Cbt-Gdf	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag		Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
n = 1	2,34	0,29	18,46	0,24	0,12	< l.d.	46,23	24,92	7,25	< l.d.	99,85	2,05	0,29	32,14	0,07	0,10	< l.d.	34,43	23,59	6,89	< l.d.
Tn	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag		Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
n = 1	45,39	0,43	27,62	< l.d.	5,95	0,05	18,71	0,04	< l.d.	0,23	98,41	36,97	0,40	44,60	< l.d.	4,71	0,02	12,93	0,04	< l.d.	0,11

Tableau III-3 : Compositions chimiques des sulfures obtenues à la microsonde électronique SX50 dans les échantillons du profil LUP2, exprimées en % poids.

La minéralisation à Lubin

La minéralisation est dominée par deux types de sulfures : Cu-Fe-S (chalcopyrite, bornite) et Cu-S (chalcocite, digénite, covellite) (Figure III-3). L'assemblage chalcocite-digénite-bornite est en général présent comme grains composites disséminés dans les black shales, et plus rarement dans les grès et dolomies. L'association chalcopyrite-bornite est souvent associée à la digénite et la covellite dans d'abondantes veinules à gangue carbonatée, qui recoupent la lamination des black shales ou les dolomies (Planche III-1A et 1B). Cette même association est parfois observée dans la lamination (Planche III-1C et 1D), probablement comme remplissage inter-laminaire tardif, ou formant plus rarement des disséminations dans la matrice des black shales. La minéralisation est complétée par : (i) d'abondantes pyrites framboïdales et automorphes (Planche III-1E et 1F), souvent remplacées par des sulfures de cuivre ou mixtes Cu-Fe dans les grès et les black shales ; (ii) des cobalto-gersdorffites en remplacement de pyrites primaires dans les grès et black shales, ou en inclusions (<5 μm) dans les sulfures de cuivre ; et (iii) des traces de tennantite dans LUP2/2 et de galène dans LUP2/9 (Figure III-3).

La minéralisation n'est pas répartie de façon uniforme dans les black shales. Elle est plus abondante à la base (LUP2/2 à LUP2/4), où les teneurs en métaux sont plus élevées, et la proportion a tendance à diminuer vers le sommet (Figure III-4).

Cette minéralisation de la mine de Lubin a été datée par méthode géochronologique Re-Os à 240 ± 3,8 Ma par Pasava *et al*. (2007), ce qui montre que l'enrichissement en métaux est d'origine diagénétique tardif à épigénétique (Jowett, 1986, Pasava *et al*., 2007).

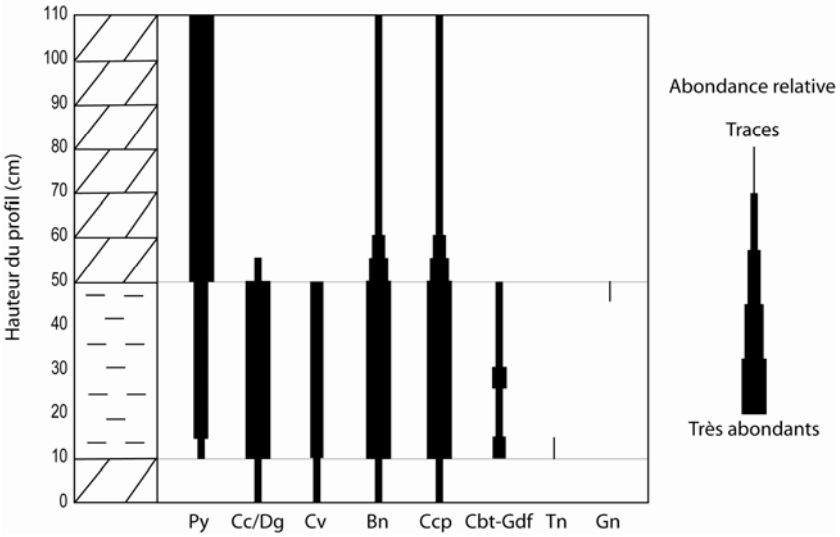


Figure III-3 : Répartition et abondance relative des sulfures identifiés dans le profil LUP2 de la mine de Lubin.

La matrice des black shales

La matrice des black shales se compose principalement de particules de MO disséminées en général allongées, arrondies à sub-arrondies (Planche III-1G et 1H), de carbonates (dolomie, calcite), quartz, phyllosilicates et de quelques feldspaths. Trois sortes de matrices ont été identifiées (Planche III-2B et 2C) : (i) une matrice minérale constituée d'un mélange de carbonates et de silicates, avec des MO soulignant les limites de grains, (ii) une matrice à MO dominante composée de longs filaments brun-noirs, créant une lamination dans la matrice minérale, et (iii) une matrice avec une proportion équivalente de MO et de minéraux (carbonates, silicates). La plupart des associations à sulfures de Cu-Fe décrits auparavant se trouvent dans les matrices minérales et organique-minérales, mais peuvent aussi être associées à la MO (Planche III-2A et Planche III-2D). La matrice organique contient principalement de la pyrite, souvent framboïdale et de taille variable (<5 μm à 20 μm), qui lui est intimement liée (Planche III-2B). Cependant celle-ci est parfois remplacée par des sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, bornite), surtout vers la base du profil.

Les grès et dolomies

La distribution de la minéralisation est très différente entre les niveaux de grès et dolomie, et les black shales (Figure III-3). Les grès à ciment carbonaté de la base (LGG5-S) du profil de référence, correspondant à un niveau sous-jacent à l'échantillon LUP2/1, possèdent une minéralisation majeure à bornite-chalcocite-digénite, à laquelle s'associent quelques chalcopyrites, tennantites et de très petites arsénopyrites (1-2μm). La dolomie basale (LUP2/1) contient de rares disséminations de chalcopyrite-bornite-digénite de petite taille, et pas de pyrites. Localement, des veines de carbonates tardives contenant le plus souvent de la chalcopyrite sont observables, parfois en association avec de la bornite, de la digénite et/ou de la covellite. Les échantillons situés au-dessus des black shales (LUP2/10 à LUP2/12) possèdent une minéralisation différente, et variable selon l'éloignement des black shales :

- LUP2/10, localisé immédiatement au-dessus des black shales, contient des pyrites framboïdales ou automorphes disséminées et des assemblages mixtes à chalcopyrite-bornite-chalcocite-digénite dans la matrice carbonatée. Il possède également deux types de veines carbonatées minéralisées : (i) à bornite-digénite associée à des disséminations de bornite-digénite ou bornite-chalcocite dans la matrice proximale, et (ii) à chalcopyrite-bornite-digénite associée à des disséminations de chalcopyrite-bornite. La covellite n'a pas été observée dans cet échantillon.

- LUP2/11 est très riche en pyrites disséminées, parfois associées à de la chalcopyrite dans des pores colmatés par la précipitation de carbonates. Ces pores sont quelquefois entourés d'un assemblage bornite-chalcopyrite qui peut également être rencontré sous forme de petites disséminations. La covellite est absente dans cet échantillon, comme les sulfures de type chalcocite-digénite.

- LUP2/12 est caractérisé par de nombreuses disséminations de pyrite. Des agrégats de pyrites framboïdales apparaissent en remplissage de pores, entourés par des carbonates. Des petits grains composites de bornite-chalcopyrite sont observables sous forme disséminée.

Notons que l'échantillon LGG5-D du profil type, niveau de dolomie équivalent aux échantillons LUP2/10 à LUP2/12, contient des sulfures de type chalcocite, digénite, bornite, chalcopyrite et pyrite, mais aussi de la tennantite.

La minéralisation à Polkowice

A l'exception de la pyrite qui est absente, les porteurs de métaux identifiés à Lubin sont aussi présents à Polkowice. Néanmoins, un certain nombre de minéraux complètent la paragenèse minéralisée, tels que : la clausthalite –PbSe- (Cl), l'électrum –AuAg- (El) et la betchtinite –$Cu_{10}(Fe, Pb)S_6$- (Bet). Les analyses de ces minéraux à la microsonde électronique n'a pas toujours été évidente compte de leur taille souvent inférieure à 5µm (Planche III-2F, 2G, 2H). Ainsi, les résultats présentés dans le Tableau III-4 ne doivent être considérés qu'à titre indicatifs. Certains minéraux bien identifiés au microscope comme la chalcopyrite ou la bornite n'ont pas été analysés à la microsonde.

Les sulfures sont moins abondants qu'à Lubin (Tableau III-4) et disséminés dans les black shales. Des assemblages à chalcocite-digénite-bornite (± chalcopyrite-cobaltite-gersdorffite) sont décrits, parfois associés avec de la tennantite et de la galène. Contrairement à Lubin, ces deux derniers minéraux peuvent être aussi abondants que les sulfures de cuivre (Planche III-2F et 2G). La galène montre des traces de sélénium, ainsi que de fréquentes inclusions de clausthalite –PbSe- (Planche III-2F, Tableau III-4). Les échantillons contiennent également des alliages Au-Ag (électrum), qui se présentent en inclusions dans différents types de sulfures. Ces inclusions d'électrum sont généralement de petites tailles (<5µm), et de composition moyenne $Ag_{0,5}Au_{0,5}$. De grandes variations de composition chimique ont toutefois été observées à la microsonde électronique, dans un grain d'environ 20µm (Planche III-2H), les teneurs en Au variant entre 56 et 76% poids (Tableau III-4). Les teneurs les plus élevées en Au ne sont pas localisées dans la bordure du grain (comme fréquemment observé dans les grains d'or des placers), mais sont distribuées de manière aléatoire dans le grain.

Un minéral peu commun dans les échantillons de Polkowice a été observé, il s'agit de la betchtinite. Elle contient notamment du cuivre, du fer et du plomb, mais également de l'argent et du sélénium (Tableau III-4). Ce minéral est toujours associé à de la galène et de la bornite (Planche III-2H).

Il est à noter également que les sulfures de cuivre et la tennantite peuvent contenir des traces d'argent (Tableau III-4).

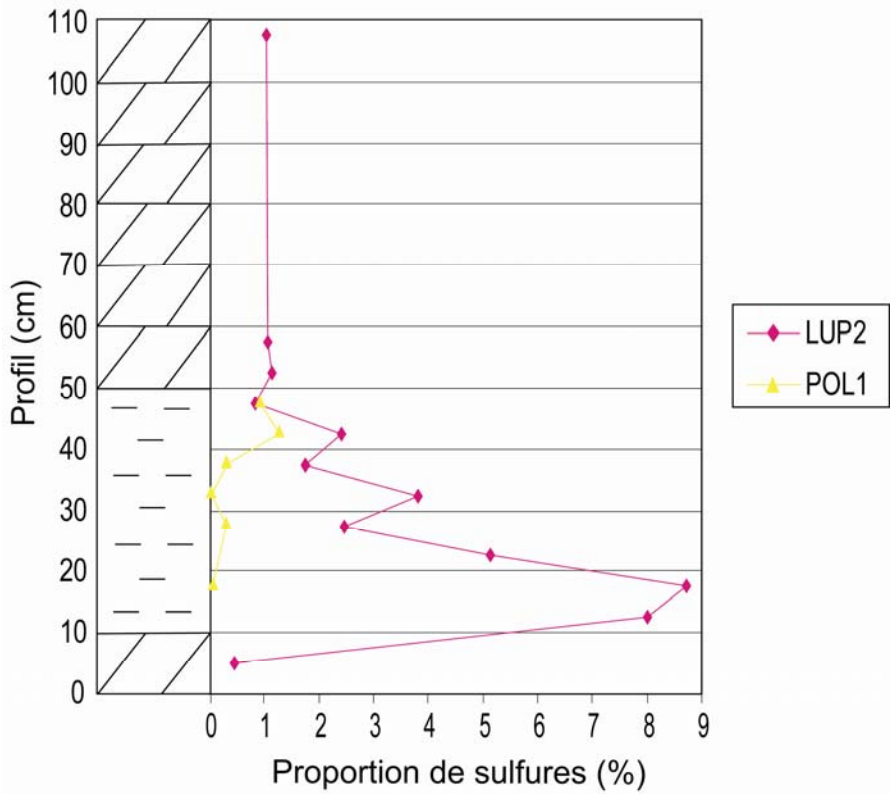


Figure III-4 : Evolution de la proportion de sulfures dans le profil 2 de Lubin (LUP2) et le profil 1 de Polkowice (POL1).

	% poids												
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,01	0,03	0,07	0,01	0,01	0,02	0,05	0,06	TOTAL
Dg	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	
n = 1	76,92	0,09	20,92	0,08	0,07	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	98,24
Cbt-Gdf	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	
n = 1	4,83	1,10	18,91	0,53	0,23	0,11	45,13	6,66	18,68	0,21	< l.d.	2,43	98,82
Tn	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	
n = 1	43,29	1,14	26,56	2,04	5,67	0,14	19,61	0,06	< l.d.	0,03	< l.d.	0,98	99,51
Gn	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	
n = 1	0,86	0,48	13,23	85,10	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,34	100,01
Cl	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	
n = 1	0,82	0,57	4,50	76,84	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,10	19,37	102,20
El-1	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	
n = 1	0,28	0,00	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	43,89	56,30	< l.d.	100,50
El-2	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	
n = 1	0,19	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	25,20	76,48	< l.d.	101,89
Bet.	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	
n = 1	58,40	9,14	23,77	7,14	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,11	< l.d.	0,71	99,29

	% atomique											
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se
n = 1	64,68	0,09	34,87	0,02	0,06	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se
n = 1	4,64	1,20	28,42	0,16	0,22	0,06	36,80	6,91	19,44	0,12	< l.d.	1,88
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se
n = 1	35,71	1,07	43,42	0,52	4,55	0,06	13,72	0,05	< l.d.	0,01	< l.d.	0,65
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se
n = 1	1,58	1,01	48,38	48,14	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,50
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se
n = 1	1,65	1,31	17,98	47,53	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,06	31,44
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se
n = 1	0,62	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	58,26	40,92	< l.d.
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se
n = 1	0,49	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	37,35	62,07	< l.d.
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se
n = 1	49,07	8,74	39,60	1,84	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,05	< l.d.	0,48

Tableau III-4 : Compositions chimiques des sulfures obtenues à la microsonde électronique SX50 dans les échantillons du profil POL1, exprimées en % poids.

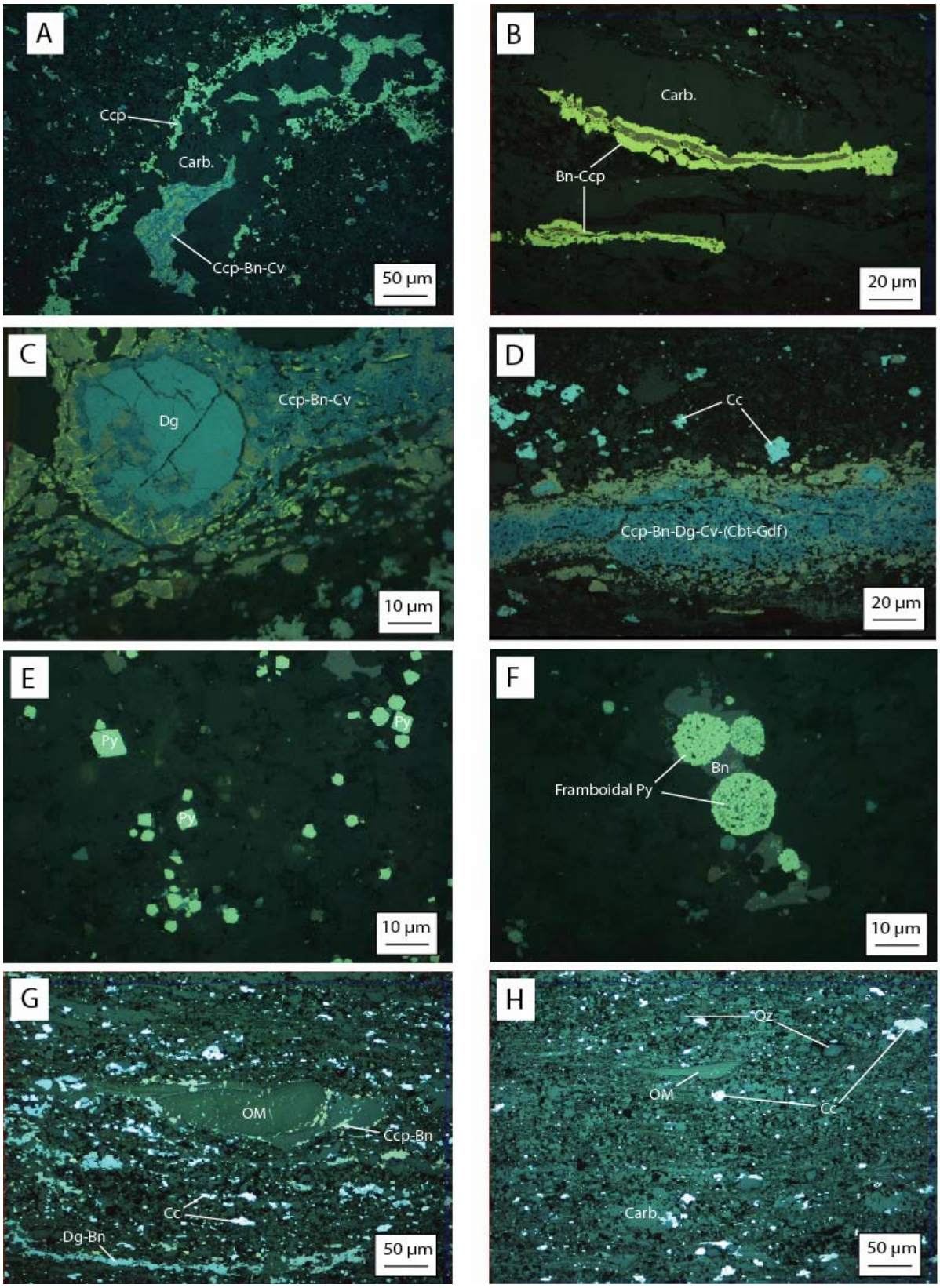


Planche III-1 : Photos prises au microscope optique en lumière réfléchie : A) Veine carbonatée dans LUP2/10 à chalcopyrite (Ccp), bornite (Bn) et covellite (Cv) ; B) Veine carbonatée dans LUP2/6 à Ccp-Bn ; C) Grain grossier de Dg dans niveau minéralisé à Ccp-Bn-Cv de LUP2/6 ; D) Niveau minéralisé à Ccp-Bn-Dg-Cv et cobalto-gersdorffite (Cbt-Gdf), et chalcocite (Cc) disséminées dans la matrice de LUP2/6 ; E) Pyrites (Py) automorphes dans LUP2/12 ; F) Py framboïdales associées à Bn dans LUP2/12 ; G) et H) Particules de MO et minéralisation disséminée de Ccp, Bn, Dg, Cc.

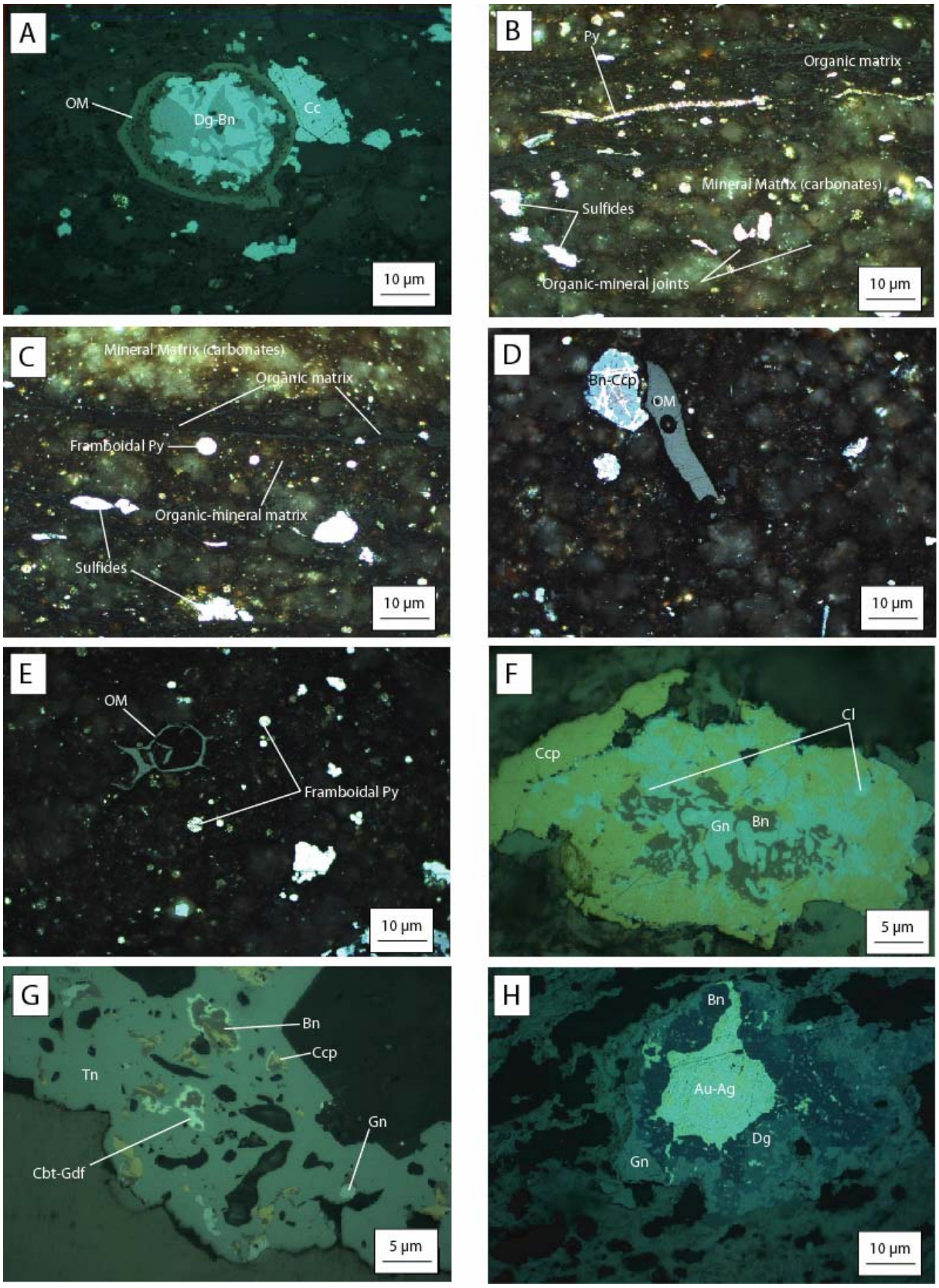


Planche III-2 : Photos prises au microscope optique en lumière réfléchie sous objectif à sec (Lubin : A et Polkowice : F, G, H), et sous objectif à immersion d'huile (Lubin : B, C, D, E). A) Grain grossier mixte à Bn-Dg dans une particule de MO de LUP2/6 ; B) et C) Les différentes matrices identifiées des black shales dans LUP2/8 ; D) et E) Particules de MO oxydée associées à des sulfures dans LUP2/4 ; F) Grain composite de Ccp, Bn, galène (Gn), et clausthalite (Cl) dans POL1/2 ; G) Inclusions de Cbt-Gdf-Bn-Ccp-Gn dans une tennantite (Tn) dans POL1/2 ; H) Grain d'électrum (Au-Ag) dans un grain composite à Bn-Dg-Gn dans POL1/5.

III-1.2. Caractérisation de la MO

III-1.2.1. La pyrolyse Rock-Eval 6

Dans les profils étudiés des mines de Lubin et Polkowice, le COT[7] des échantillons varie entre 0,1 et 13,7% (Tableau III-5). Les grès ont un COT faible (0,13 et 0,14%). Les dolomies sont plus riches en MO (de 0,14 à 2,89% COT), et même si le COT est en général inférieur à 0,5%, les valeurs peuvent dépasser 1% dans les échantillons situés immédiatement au sommet des black shales : 1,11% dans LUP2-10 et 2,89% dans LUP1-10. Les black shales constituent la partie la plus riche en MO, le COT variant entre 1,42 et 13,7%. A Lubin, les valeurs de COT varient entre 5,25% et 13,7%, et ont tendance à diminuer de la base vers le sommet du niveau dans les profils LUP1 et LUP2 (Figure III-5), comme cela a précédemment été décrit par Püttmann *et al.* (1989, 1990) et Sun *et al.* (1995). En revanche, dans le profil de Polkowice, les valeurs sont plus faibles (1,42 à 3,33%) et ne présentent aucune tendance en fonction de la profondeur (Figure III-5).

Les quantités d'hydrocarbures produites pendant la pyrolyse (S2) varient de 0,08 à 38,63 mg HC/g de roche (Tableau III-5). A Lubin, le S2 est généralement très faible dans les grès et dolomies (< 0,5 mg HC/g de roche), alors qu'il est très élevé dans les black shales (> 10 mg HC/g de roche) en raison d'une MO abondante et plus riche en H que dans les deux faciès précités. Comme le COT, le signal S2 a tendance à diminuer du mur vers le toit des black shales (Figure III-5). Les black shales de Polkowice montrent cependant un S2 beaucoup plus faible (Figure III-5), avec des valeurs inférieures à 1 mg HC/g de roche (0,17 à 0,63 mg HC/g de roche).

L'IH varie entre 12 et 361 mg HC/g COT sur l'ensemble des profils (Tableau III-5). Dans les grès les valeurs sont faibles (≈ 60 mg HC/g COT), comme, en général, dans les dolomies (13 à 93 mg HC/g COT) exception faite de l'échantillon de dolomie le plus riche en MO (LUP1/10 = 174 mg HC/g COT). Dans les black shales, l'IH est très variable (12 à 361 mg HC/g COT). Cette différence est très marquée si l'on compare les deux sites. A Lubin, les valeurs sont élevées (108 à 361 mg HC/g COT), et ont tendance à augmenter vers le sommet (Figure III-5). En revanche, à Polkowice, les valeurs sont très faibles et très homogènes (10 à 20 mg HC/g COT).

[7] Les valeurs de COT inférieures à 0,2% ne donnent pas de valeurs fiables de Tmax et d'IH en général, à cause des faibles quantités d'hydrocarbures libérés (S2) pendant la pyrolyse.

L'IO varie entre 1 et 357 mg CO_2/g COT (Tableau III-5). Les grès montrent des valeurs très élevées (> 150 mg CO_2/g COT), alors que les dolomies présentent des valeurs variables (14 à 231 mg CO_2/g COT) mais dans l'ensemble relativement faible (< 100 mg CO_2/g COT). Dans les black shales, aussi bien de Lubin que de Polkowice, l'IO est très faible (< 31 mg CO_2/g COT). Les valeurs semblent néanmoins plus élevées à Polkowice (11 à 31 mg CO_2/g COT) qu'à Lubin (< 10 mg CO_2/g COT), comme l'illustre la Figure III-5.

Le Tmax varie entre 347 et 539°C (Tableau III-5). En ne considérant que les valeurs significatives (i.e. celles des échantillons dont le COT est supérieur à 0,2%), les valeurs de Tmax sont homogènes à Lubin quelque soit le faciès considéré et évoluent entre 431 et 440°C. En revanche, dans les black shales de Polkowice, le Tmax est beaucoup plus élevé (517 – 539°C).

Echantillon	Lithologie	profil (cm)	Tmax (°C)	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO_2/g COT)	S2 (mg HC/g roche)
Lubin - Profil 1							
LUP1/11	Dolomie	60-70	443	0,25	40	80	0,10
LUP1/10	Dolomie	55-60	437	2,89	174	14	5,02
LUP1/9	Black shale	50-55	437	5,25	247	8	12,97
LUP1/8	Black shale	45-50	437	5,53	247	7	13,64
LUP1/7	Black shale	40-45	437	7,36	250	5	18,38
LUP1/6	Black shale	35-40	437	8,64	279	3	24,14
LUP1/5	Black shale	30-35	437	7,30	278	4	20,31
LUP1/4	Black shale	25-30	437	8,27	269	2	22,28
LUP1/3	Black shale	15-25	438	12,78	166	3	21,27
LUP1/2	Black shale	10-15	436	9,83	108	6	10,58
LUP1/1	Grès	0-10	428	0,13	62	154	0,08
Lubin - Profil 2							
LUP2/12	Dolomie	100-110	437	0,47	13	43	0,06
LUP2/11	Dolomie	55-60	437	0,21	67	95	0,14
LUP2/10	Dolomie	50-55	436	1,11	30	18	0,33
LUP2/9	Black shale	45-50	440	5,27	361	4	19,04
LUP2/8	Black shale	40-45	438	5,26	278	4	14,64
LUP2/7	Black shale	35-40	440	5,93	344	3	20,38
LUP2/6	Black shale	30-35	440	7,70	344	3	26,46
LUP2/5	Black shale	25-30	439	8,31	348	2	28,94
LUP2/4	Black shale	20-25	440	7,92	297	3	23,55
LUP2/3	Black shale	15-20	434	9,77	276	8	27,01
LUP2/2	Black shale	10-15	439	13,70	282	1	38,63
LUP2/1	Dolomie	0-10	506	0,14	93	143	0,13
Lubin - Profil type							
lgg5-d	Dolomie		431	0,26	35	231	0,09
lgg5-bs	Black shale		438	7,79	270	8	21,05
lgg5-s	Grès		347	0,14	57	357	0,08
Polkowice - Profil 1							
POL1/6	Black shale	35-40	525	1,60	12	31	0,19
POL1/5	Black shale	30-35	524	2,52	14	11	0,35
POL1/4	Black shale	25-30	539	2,15	13	16	0,28
POL1/3	Black shale	20-25	532	1,42	12	20	0,17
POL1/2	Black shale	15-20	518	3,33	19	13	0,63
POL1/1	Black shale	0-15	517	2,14	13	28	0,27

Tableau III-5 : Données de pyrolyse Rock-Eval 6 des échantillons des profils de Lubin et Polkowice.

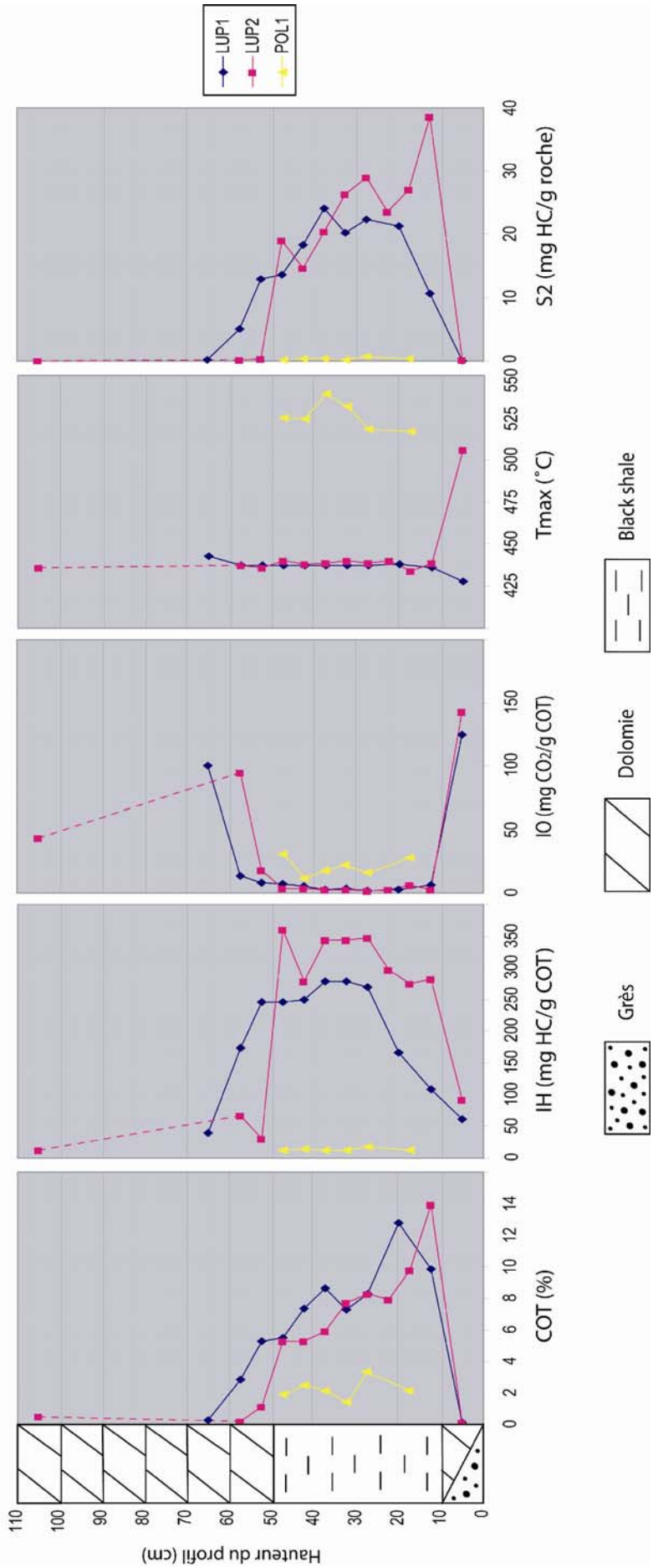


Figure III-5 : Evolution des paramètres Rock-Eval 6 au sein des profils de Lubin (LUP1 et LUP2) et Polkowice (POL1).

Les paramètres Rock-Eval (IH, IO, Tmax) nous ont permis de positionner les échantillons des profils de Lubin et Polkowice dans des diagrammes classiques afin de déterminer l'origine et l'état de maturité de la MO qui les compose (Figure III-6 et Figure III-7).

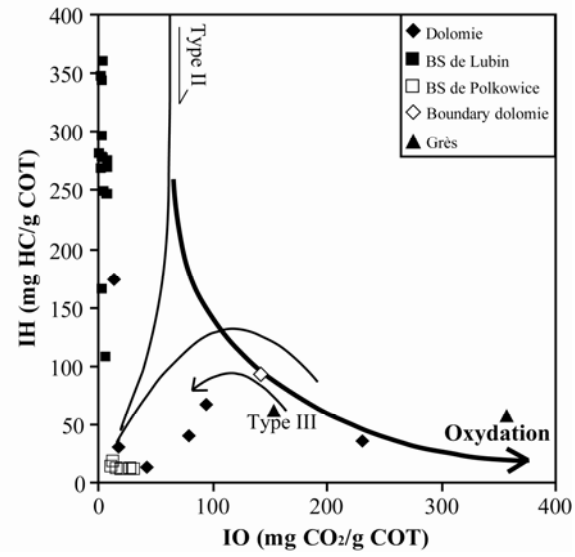


Figure III-6 : Diagramme IH – IO pour la détermination de l'origine de la MO. Les flèches indiquent les évolutions génétiques. D'après Espitalié *et al*. (1985).

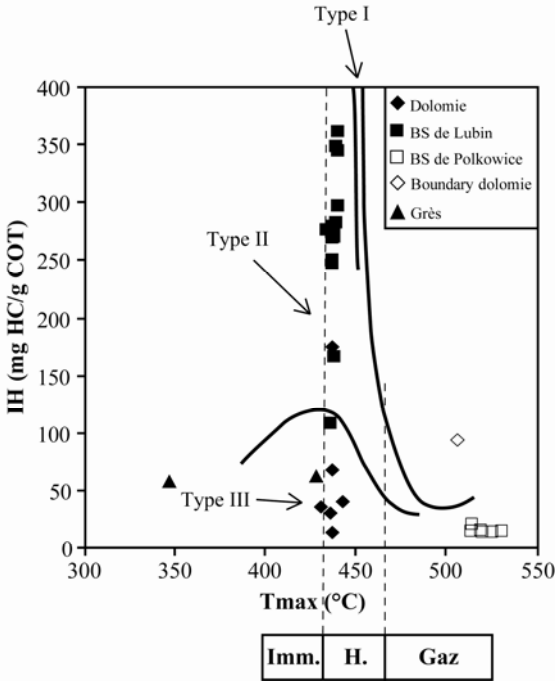


Figure III-7 : Diagramme IH – Tmax montrant l'évolution des différents kérogènes en fonction de leur maturité thermique.

D'après la Figure III-6, la MO contenue dans les grès et les dolomies a des caractéristiques typiques de kérogènes issus de plantes terrestres (type III), à l'exception de l'échantillon de dolomie le plus riche en COT (LUP1-10) qui se localise dans le champ des kérogènes de type II. Les black shales de Lubin et Polkowice sont composés d'une MO d'origine marine (type II), mais présentent des états de maturité différents. Les échantillons de Lubin riches en COT, avec des IH et S2 élevés, et de faibles Tmax, ont des caractéristiques typiques d'une MO peu mature et bien préservée de type II ou d'un mélange II-III, se situant au début de la fenêtre à huile (Figure III-7). Au contraire, les black shales de Polkowice, appauvris en COT, avec de faibles IH et S2, et des Tmax et IO plus élevés, ont des caractéristiques d'une MO plus mature, se situant à la fin de la fenêtre à gaz (Figure III-7). Les différences observées, tant du point de vue quantitatif que qualitatif, entre la MO des black shales de Lubin et de Polkowice sont probablement dues au passage des fluides hydrothermaux dans la zone de Polkowice. Ces fluides auraient favorisé la maturation de la

MO et donc la production d'hydrocarbures, puis le transport de ces derniers, expliquant ainsi les différences géochimiques observées. Il est possible que ces fluides aient atteint la base des black shales des profils LUP1 et LUP2 de Lubin, puisque malgré le COT élevé des échantillons, leurs IH semblant anormalement faibles (Figure III-5). L'échantillon LUP2-8, localisé au sommet du profil 2, se caractérise également par une valeur d'IH anormalement faible, probablement causée par une altération contemporaine à sa mise en place ou par exemple, par une altération tardive due à une introduction très localisée de fluides hydrothermaux.

III-1.2.2. L'analyse CNS

Le carbone total ($C_{tot.}$) mesuré dans les profils varie entre 2,07 et 13,11% (Tableau III-6). Les grès ont un $C_{tot.}$ faible dans le profil type (LGG5-S = 2,07%) et très élevé dans LUP1/1 (11,18%). Les valeurs fortement positives (>> 10) du rapport $C_{tot.}$/COT permettent de dire que le carbone est principalement d'origine minérale, les grès possédant probablement un ciment carbonaté, plus abondant dans LUP1/1 que dans LGG5-S. Les dolomies ont un $C_{tot.}$ élevé (6,86 à 10,34%), comme le rapport $C_{tot.}$/COT (> 2,7) en général supérieur à 7, caractéristique là encore d'une très faible contribution du carbone organique. Les black shales de Lubin montrent un $C_{tot.}$ encore plus élevé (7,81 à 13,11%). Les valeurs sont souvent un peu surévaluées par rapport au COT comme l'attestent les valeurs faiblement supérieures à 1 du rapport $C_{tot.}$/COT (Tableau III-6), qui montrent une faible contribution des minéraux carbonatés. Les black shales situés à la base du niveau, dans les profils LUP1 et LUP2, présentent cependant un rapport $C_{tot.}$/COT légèrement inférieur à 1 (Tableau III-6), supposant une contribution de carbone presque exclusivement d'origine organique. Les valeurs du rapport dans les black shales de Lubin ont tendance à augmenter vers le sommet du niveau : 0,9 à 1,5 dans LUP1 et 0,96 à 1,88 dans LUP2. Ceci montre qu'il y a eu une diminution relative des apports de MO par rapport aux apports en carbonates au cours de la sédimentation. Les black shales de Polkowice ont un $C_{tot.}$ plus faible qu'à Lubin (4,32 à 7,43%), avec une contribution carbonatée importante ($1,58 < C_{tot.}/COT < 4,65$), probablement consécutive au lessivage de ces black shales par des fluides hydrothermaux, comme cela a été évoqué dans la partie précédente.

Le soufre total ($S_{tot.}$) mesuré dans les échantillons de Lubin varie entre 0 et 3,95%. Les valeurs sont très faibles dans les grès (≤ 0,01%), dolomies (0,02 à 0,23%) et black shales de Polkowice (< 0,1%). Elles sont plus élevées dans les black shales de Lubin (0,13 à 3,95%). Le soufre présent dans ces échantillons est principalement lié aux sulfures.

L'azote total ($N_{tot.}$) mesuré dans les profils est plutôt faible et varie entre 0 et 0,34%. La MO d'origine aquatique (phytoplancton, algues,…), majoritaire dans nos échantillons, est riche en protéines, et contient plus d'azote que la MO terrigène (plantes vasculaires terrestres) riche en cellulose et pauvre en protéines (Meyers et Lallier-Vergès, 1999). Les composés organiques azotés (peptides, protéines) sont cependant très rapidement dégradés ou minéralisés pendant la diagenèse par des dégradations microbiennes et/ou enzymatiques (Berwick *et al*., 2007). Une partie de cet azote peut néanmoins être incorporé dans des fractions plus stables (Knicker et Skjemstad, 2000), comme par exemple des constituants hétérocycliques de type pyrrole, identifiés dans des sédiments algaires anciens (Knicker *et al*., 1996b), pouvant expliquer les faibles teneurs de nos échantillons. Le $N_{tot.}$ est en général très faible dans les grès et dolomies (≤ 0,03%), à l'exception de l'échantillon de « boundary » dolomie LUP2/1 dans lequel la teneur en azote atteint 0,34%. Les faibles teneurs en N des grès et dolomies confirmeraient les données de Rock-Eval et suggèreraient une contribution de MO d'origine terrestre plus importante. Le cas de LUP2/1 est un peu différent, N ne provient probablement pas uniquement de la MO car la teneur est plus de deux fois supérieure au COT (0,14%). Les black shales de Lubin sont plus riches en N que les grès et les dolomies, et montrent des teneurs variant de 0 à 0,28%, avec une tendance à diminuer de la base vers le sommet dans LUP1 et LUP2. Ces valeurs confirment l'origine aquatique de la MO constituant les black shales, avec une probable contribution croissante de MO terrigène vers le sommet, et montrent également le caractère peu mature du kérogène comme l'indique la Figure III-8 extraite de Durand (2003). Cependant, la contribution organique terrigène est tout de même relativement faible dans l'ensemble, et ne suffit pas expliquer une telle disparité des teneurs en N entre la base et le sommet du profil LUP2. L'alternative envisageable pourrait être une contribution plus importante de minéraux contenant de l'azote (nitrates, phosphates, sulfates,…) à la base du profil.

Les teneurs quasi nulles des black shales de Polkowice (≤ 0,01% N) confirment le caractère plus mature de la MO qui les compose.

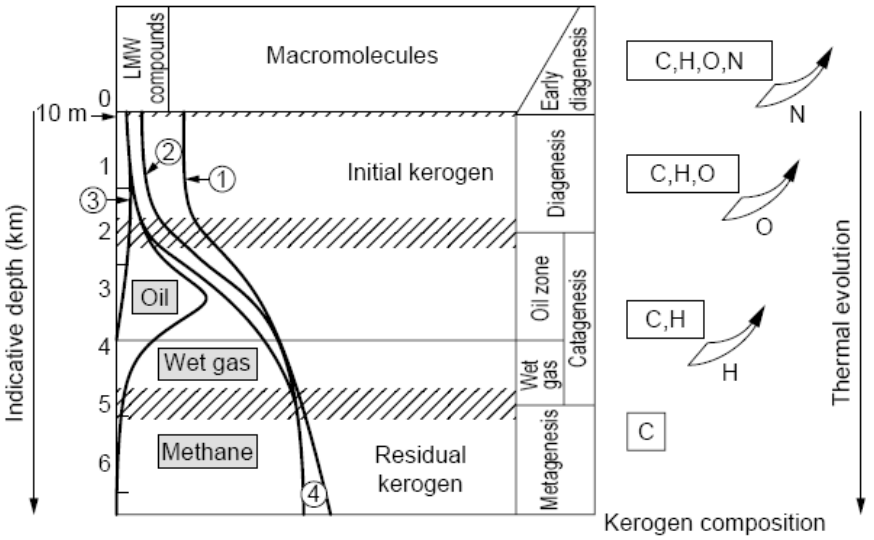


Figure III-8 : Représentation schématique de la formation de bitume et de gaz à partir de kérogène en fonction de la profondeur. 1) composés oxygénés de faible poids moléculaire ; 2) résines et asphaltènes ; 3) biomarqueurs ; 4) pyrobitumes insolubles (coke) formés à partir de bitumes en conséquence de la formation de gaz. D'après Durand (2003).

Echantillon	Lithologie	Profil (cm)	Masse (g)	$C_{tot.}$ (%)	$S_{tot.}$ (%)	$N_{tot.}$ (%)	$C_{tot.}$ / COT
Lubin - Profil 1							
LUP 1/11	Dolomie	60-70	0,072	7,51	0,05	0,00	30,03
LUP 1/10	Dolomie	55-60	0,069	7,81	0,04	0,03	2,70
LUP 1/9	Black shale	50-55	0,077	7,87	0,15	0,05	1,50
LUP 1/8	Black shale	45-50	0,084	9,11	0,24	0,07	1,65
LUP 1/7	Black shale	40-45	0,085	9,12	0,44	0,11	1,24
LUP 1/6	Black shale	35-40	0,119	10,34	0,59	0,16	1,20
LUP 1/5	Black shale	30-35	0,101	9,65	0,39	0,11	1,32
LUP 1/4	Black shale	25-30	0,162	10,07	0,78	0,15	1,22
LUP 1/3	Black shale	15-25	0,163	11,27	2,70	0,28	0,88
LUP 1/2	Black shale	10-15	0,157	8,88	1,82	0,24	0,90
LUP 1/1	Grès	0-10	0,207	11,18	0,00	0,01	86,00
Lubin - Profil 2							
LUP 2/12	Dolomie	100-110	0,096	7,52	0,23	0,00	16,00
LUP 2/11	Dolomie	55-60	0,102	6,86	0,18	0,00	32,66
LUP 2/10	Dolomie	50-55	0,081	8,53	0,17	0,00	7,69
LUP 2/9	Black shale	45-50	0,063	9,93	0,22	0,02	1,88
LUP 2/8	Black shale	40-45	0,067	7,81	3,95	0,00	1,49
LUP 2/7	Black shale	35-40	0,089	10,15	0,13	0,08	1,71
LUP 2/6	Black shale	30-35	0,070	10,55	0,35	0,03	1,37
LUP 2/5	Black shale	25-30	0,076	11,13	1,25	0,07	1,34
LUP 2/4	Black shale	20-25	0,069	9,80	1,22	0,05	1,24
LUP 2/3	Black shale	15-20	0,234	12,32	2,81	0,26	1,26
LUP 2/2	Black shale	10-15	0,064	13,11	3,82	0,19	0,96
LUP 2/1	Dolomie	0-10	0,079	10,34	0,02	0,34	73,86
Lubin - Profil type							
lgg5-D	Dolomie		0,173	7,90	0,07	0,00	30,39
lgg5-BS	Black shale		0,010	10,82	0,16	0,10	1,39
lgg5-S	Grès		0,153	2,07	0,01	0,01	14,77
Polkowice - Profil 1							
POL 1/6	Black shale	35-40	0,067	7,43	0,03	0,00	4,65
POL 1/5	Black shale	30-35	0,052	4,84	0,07	0,00	1,92
POL 1/4	Black shale	25-30	0,038	5,25	0,05	0,00	2,44
POL 1/3	Black shale	20-25	0,053	4,32	0,01	0,00	3,04
POL 1/2	Black shale	15-20	0,035	5,25	0,05	0,00	1,58
POL 1/1	Black shale	0-15	0,073	6,69	0,02	0,01	3,13

Tableau III-6 : Données obtenues au Leco CNS pour les profils de Lubin et Polkowice.

III-1.2.3. Caractérisation des hydrocarbures extractibles

Le bilan de masse

Les extraits totaux des échantillons de Lubin sont hétérogènes (Tableau III-7). LUP2/1 et LUP2/10 montrent des quantités d'extraits (385,71 et 64,86 mg d'extrait total/g COT respectivement) plus élevées que les échantillons de black shales (27,53 à 31,2 mg d'extrait total/g COT). Cette différence est due à des COT plus faibles dans les dolomies par rapport aux black shales, compatibles avec leur emplacement d'origine dans le profil échantillonné. En fait, LUP2/1 a été prélevé à proximité du front d'oxydation (juste en-dessous du niveau de black shale), alors que LUP2/10 a été pris dans les dolomies situées juste au sommet des black shales. A l'opposé, il y a seulement de légères variations dans les proportions de matériel organique extractible entre tous les échantillons de black shales riches en COT. Ces échantillons ont donné des quantités de bitume relativement faibles, cohérentes avec la faible maturité de leur MO.

Les composés de haut poids moléculaire (asphaltènes) sont les composants dominants voire exclusifs des échantillons pauvres en COT : LUP2/1 et LUP2/10 (100% et 53,3% respectivement). La présence exclusive d'asphaltènes dans la dolomie basale LUP2/1 peut être une conséquence d'une altération par des fluides hydrothermaux responsables de la mise en place du minerai. Les hydrocarbures (HC) saturés et aromatiques ont très probablement été lessivés ou altérés à la faveur de cet évènement. A l'inverse, la dolomie sus-jacente LUP2/10, qui contient des proportions notables d'HC saturés et de résines, a été moins affecté par les circulations de fluides.

Les black shales (LUP2/2 à 9) ont une composition en HC assez différente des dolomies. Ils ne contiennent que 11,7 à 20,7% d'asphaltènes, à l'exception de LUP2/2 qui contient jusqu'à 42% de ces produits lourds. Comme nous l'avons déjà supposé pour l'échantillon sous-jacent LUP2/1, une telle proportion d'asphaltènes dans l'échantillon prélevé dans la base des black shales LUP2/2, peut aussi être conséquente et indicative d'une altération provoquée par des circulations hydrothermales et/ou la mise en place du minerai.

Une autre différence par rapport aux dolomies est l'abondance d'HC aromatiques, dont la proportion varie de 22,1% à 40,8%. Les résines et HC saturés sont très importants en proportion, avec 16,8% à 30% de résines et 14% à 38,3% d'HC saturés pour les black shales.

Les black shales de Polkowice ont donné des quantités de bitume plus élevées que les échantillons de black shales de Lubin, à savoir entre 29,91 à 59,15 mg d'extrait total/g COT.

Les extraits totaux sont caractérisés par la prédominance des asphaltènes (i.e. 67,5% à 100%, Tableau III-7). De façon cohérente avec les données de pyrolyse Rock-Eval (faibles COT, forts Tmax,…), la forte proportion d'asphaltènes dans les échantillons de Polkowice fournit une indication supplémentaire sur la maturité élevée de leur MO. Cette maturité élevée est très probablement due à des circulations hydrothermales plus chaudes que celles responsables de la mise en place du minerai à Lubin.

A cause des faibles quantités d'HC extraits des échantillons de Polkowice et du degré de maturité élevé qu'ils ont atteint, leurs fractions d'HC saturés et aromatiques n'ont pas été analysées en GC-MS.

Echantillons	Lithologie	COT %	mg d'extrait total / g COT	Saturés %	Aromatiques %	Résines %	Asphaltènes %
Lubin - Profil 2							
LUP 2/10	Dolomie	1,11	64,86	26,7	0	20	53,3
LUP 2/9	Black shale	5,27	30,93	19,7	40,8	24	15,5
LUP 2/8	Black shale	5,26	29,47	31,2	26	22,1	20,7
LUP 2/7	Black shale	5,93	31,2	38,3	25,5	24,5	11,7
LUP 2/5	Black shale	8,31	28,28	27,4	37,2	16,8	18,6
LUP 2/4	Black shale	7,92	27,53	14	38	30	18
LUP 2/2	Black shale	13,68	29,97	18	22,1	17,9	42
LUP 2/1	Dolomie	0,14	385,71	0	0	0	100
Polkowice - Profil 1							
POL 1/6	Black shale	1,60	37,5	0	0	0	100
POL 1/3	Black shale	1,42	59,15	nd	nd	nd	67,5
POL 1/1	Black shale	2,14	29,91	12,8	5,1	7,7	74,4

Tableau III-7 : Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC de certains échantillons du profil 2 de Lubin et du profil 1 de Polkowice. (nd = non déterminé).

La séparation des hydrocarbures : analyses GC-MS

Les chromatogrammes obtenus à partir des fractions d'HC saturés de tous les échantillons (Figure III-9) montrent une série de pics sur un massif couramment appelé « UCM » (Unresolved Complex Mixture). Les pics dominants élevés et régulièrement espacés sont les n-alcanes ordinaires, tous présents en proportion relativement importante. En revanche, l'UCM est dû à un ensemble de composés très nombreux et individuellement trop peu abondants pour former des pics chromatographiques résolus. Dans la fraction saturée,

l'UCM est composé d'HC cycliques et/ou ramifiés. En règle générale, la présence d'un UCM bien marqué dans les chromatogrammes des HC saturés, est souvent symptomatique de la mise en œuvre d'un processus de biodégradation qui affecte préférentiellement les n-alcanes (Disnar et Héroux, 1994), mais dans le cas présent, l'altération oxydative liée au dépôt de la minéralisation doit évidemment être envisagée.

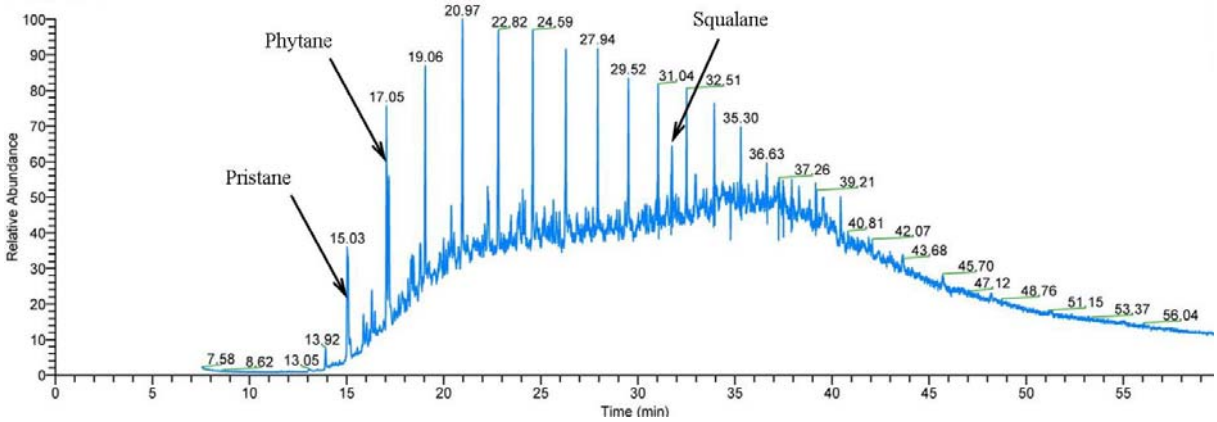


Figure III-9 : Exemple de chromatogramme des HC saturés obtenu à partir de l'échantillon LUP2/4.

Les n-alcanes peuvent être identifiés grâce au standard interne (le squalane, qui apparaît entre le nC_{26} et le nC_{27}), mais aussi aux isoprénoïdes pristane (Pr) et phytane (Ph) qui éluent juste après le nC_{17} et le nC_{18} respectivement. Pour une meilleure évaluation de leurs distributions, les n-alcanes et isoprénoïdes (Pr, Ph et squalane) ont été examiné par le suivi de leurs ions spécifiques (Figure III-10). Pour tous les échantillons, le mode des n-alcanes est dans les nC_{15} – nC_{16} voire même plus faible (les homologues plus légers étant perdu au cours de l'évaporation du solvant pendant le traitement des échantillons). Les valeurs du rapport Pr/Ph proches de 2 dans les black shales indiquent un environnement de dépôt non anoxique. La présence d'hopanes et stéranes a été observée par le suivi de leur ion spécifique respectif, m/z 191 et m/z 217. Les hopanes, censés dérivés de lipides bactériens (Chaffee *et al.*, 1986), ont été retrouvés dans tous les échantillons de black shale (Figure III-11). A l'inverse, aucun stérane, supposés dérivés de stérols d'organismes supérieurs (plancton, algue,…), n'ont été trouvés en proportions suffisamment significatives pour être identifiés. Ces composés ont pu avoir été altérés pendant la genèse du minerai (Disnar et Héroux, 1994).

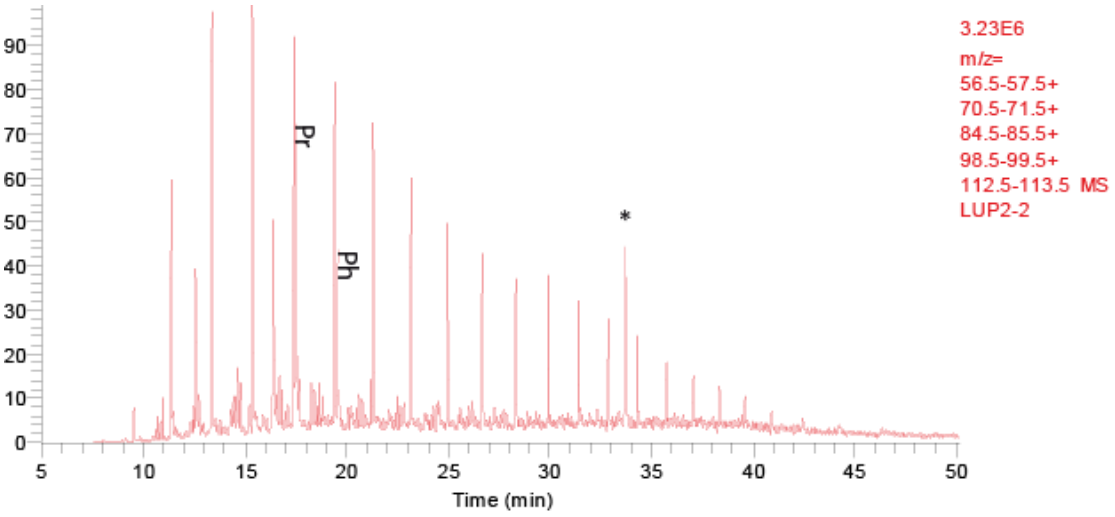


Figure III-10 : Exemple de distribution des n-alcanes et isoprénoïdes (Pr + Ph) (GC-MS ; surveillance des ions spécifiques m/z 57 + 71 + 85 + 99 + 113) ; échantillon LUP2/2. * = standard interne (squalane).

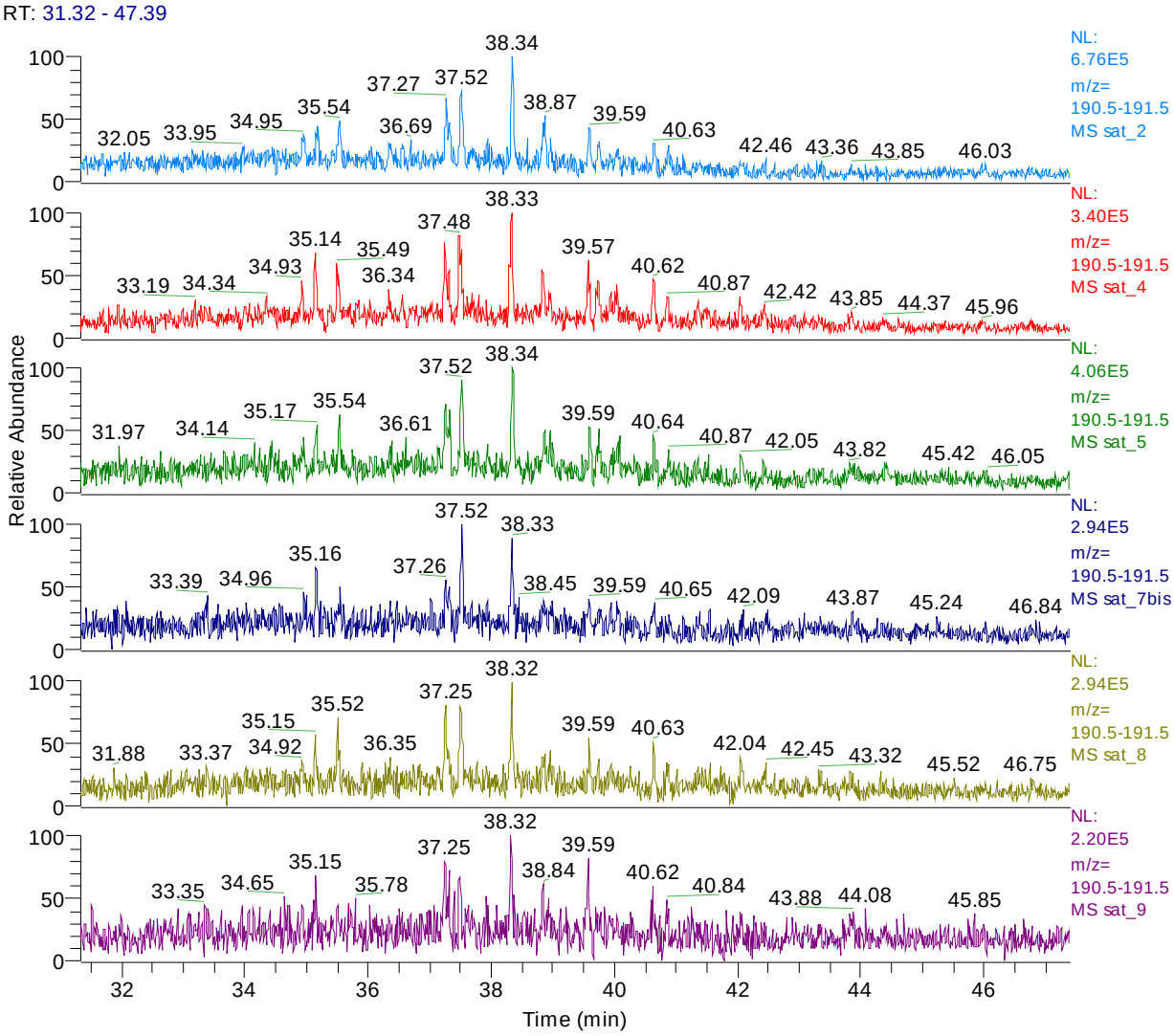


Figure III-11 : Distribution des hopanes dans les échantillons de black shales de la mine de Lubin (GC-MS ; surveillance de l'ion spécifique m/z 191). Echantillons (de la base vers le sommet) : LUP2/2, LUP2/4, LUP2/5, LUP2/7, LUP2/8, LUP2/9.

Un exemple de distribution des HC aromatiques est représenté sur la Figure III-12. Le suivi de l'ion spécifique des HC aromatiques permet d'identifier de nombreuses familles de composés typiques de cette fraction pour le niveau de maturité atteint par les échantillons analysés : naphtalènes, phénanthrènes, fluorènes, …

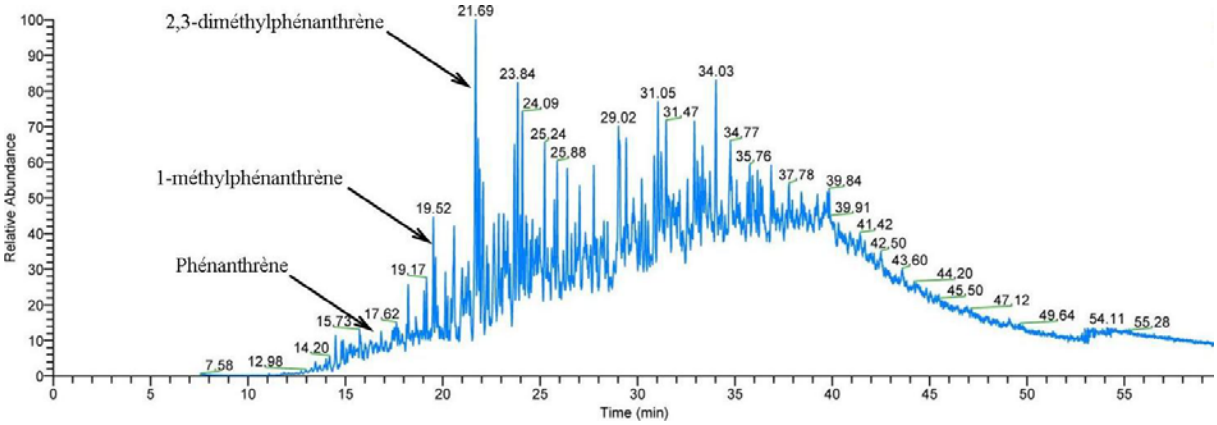


Figure III-12 : Exemple de chromatogramme d'HC aromatiques extraits des black shales du Kupferschiefer (GC-MS ; enregistrement du courant de l'ion total) ; échantillon LUP2/9.

Deux types de ces composés sont à mentionner. D'une part, la présence d'alkylbenzothiophènes, qui révèle que la MO a souffert d'un processus de sulfuration. Cependant, ce processus peut avoir eu lieu pendant la diagenèse précoce et n'est pas alors pas nécessairement lié au dépôt du minerai.

D'autre part, les phénanthrènes, qui sont utilisés pour calculer le rapport phénanthrène sur méthyl-phénanthrène (Phe/ΣMePhe), supposé révélateur d'une oxydation de la MO lors de la genèse d'un minerai (Püttmann *et al.*, 1988 ; Sun et Püttmann, 1997). La raison d'une telle interprétation est que l'oxydation pourrait entrainer la dégradation des méthyl-phénanthrènes par une attaque préférentielle des groupes méthyles, contribuant alors à la formation de phénanthrènes (Püttmann *et al.*, 1988). Les valeurs du rapport déterminés par ces auteurs, le long d'un profil du Kupferschiefer issu du Bassin de Sangerhausen, approchaient 0,70 près de la base du niveau de black shale et diminuaient jusqu'à 0,40 vers le sommet. Des résultats contrastés ont été obtenus avec les échantillons de Lubin, les valeurs du rapport qui augmentent rapidement à la base des black shales (de 0,08 dans LUP2/2 à 0,40 dans LUP2/5) et restent au-dessus de cette dernière valeur vers le sommet (Figure III-13), identiques à celles déterminées par Sun et Püttmann (1997) dans les niveaux correspondant du Bassin de Sangerhausen. Ainsi, la modification du rapport constatée dans les niveaux de base

des black shales est rigoureusement l'inverse pour les deux études comparées. En première approximation, il peut être admis qu'à Lubin, la diminution du rapport Phe/ΣMePhe à la base des black shales puisse être consécutive à une perte préférentielle de phénanthrène, peut être par lessivage à l'eau (Palmer, 1984) au moment de l'arrivée des fluides hydrothermaux pendant la diagenèse.

Le rapport Phe/Σ MePhe diminue sensiblement dans LUP2/2 (0,08) et de manière moins marquée dans LUP2/8 (0,33), dans les niveaux enrichis en cuivre (Figure III-13), impliquant une probable oxydation de la MO pendant la mise en place de la minéralisation sulfurée. Il est probable qu'une partie des HC produits dans LUP2/2 et les autres échantillons de la base du profil ait servi à la minéralisation par TSR au passage des fluides, et que l'autre partie ait été lessivée et transportée par les fluides à travers les black shales pour contribuer à la minéralisation des sulfures de Cu dans LUP2/8. Ce processus pourrait expliquer la faible altération de la MO de cet échantillon malgré des teneurs en Cu quasi similaires à celles contenues dans LUP2/2 : 14,1% Cu dans LUP2/2, 11,8% Cu dans LUP2/8.

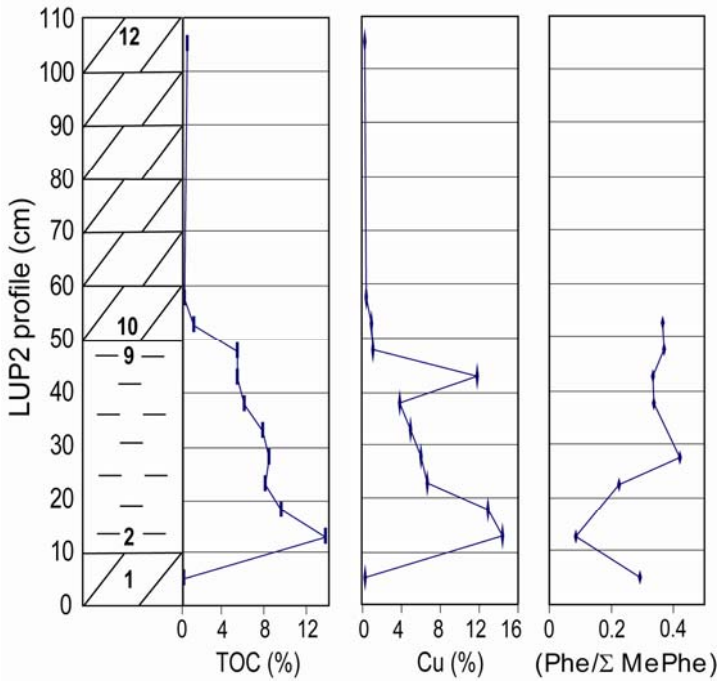


Figure III-13 : Evolution du COT (%), de la teneur en Cu (%) et du rapport Ph/ΣMePhe dans le profil 2 de Lubin.

III-1.2.4. La réflectance de la MO

Comme l'a décrit Koch (1997) pour le Kupferschiefer de la partie nord de l'Allemagne, la MO contenue dans les échantillons de LUP2 se compose majoritairement de

particules de bituminite d'origine algaire de faible réflectance du groupe des liptinites (> 90%), avec une contribution mineure allochtone, représentée par de rares particules de vitrinite et d'inertinite de plus forte réflectance. Les particules de vitrinite étant très rares, les mesures de réflectance (Rr) ont été réalisée sur l'ensemble de la MO particulaire *in situ* dans les dolomies pauvres en sulfures, ou à partir de concentrés densimétriques pour s'affranchir de l'effet de matrice minérale dans les black shales riches en sulfures.

La bituminite montre des valeurs de réflectance variant de 0,2% à 1,1-1,2%. Ce groupe macéral peut ainsi être subdivisé en deux groupes selon Koch (1997) : (i) les bituminites et (ii) les métabituminites. La majeure partie des particules de bituminite sont des filaments d'origine algaire, de faible réflectance (0,2 à 0,6% en général), soulignant la lithification dans les black shales (Planche III-3A). Elles sont accompagnées par des particules de métabituminites (Planche III-3B) poreuses de taille variable, présentant des réflectances plus élevées (0,7 à 1,1%). Ces métabituminites se retrouvent dans la porosité (Planche III-3C) ou associées à des sulfures (Planche III-3D). Les particules de vitrinite et inertinite sont de petite taille, anguleuses, avec des valeurs de réflectance plus élevées : 0,8 à 1,5% en général, parfois supérieures à 2% (Planche III-3E).

Un dernier type de particules, présentant des réflectances et des tailles du même ordre de grandeur que les vitrinites, non poreuses, est parfois associé avec les sulfures. Il pourrait s'agir de pyrobitumes (Landis et Castaño, 1995 ; Planche III-3F).

La réflectance moyenne Rr de la MO (métabituminite et vitrinite) évolue entre 0,86% (LUP2/1) à la base du profil et 0,72%[8] (LUP2/12) au sommet (Tableau III-8), synonyme d'une maturité plus élevée de la MO vers la base (Sun et Püttmann, 1997, 2000 ; Bechtel *et al.*, 2001). Les black shales présentent des valeurs de réflectance relativement homogènes (0,80 à 0,85%), mais diminuant de 0,85% dans LUP2/2 à 0,80% dans LUP2/9. Ces faibles valeurs sont caractéristiques d'une MO peu mature, comme suggéré par les valeurs de Tmax (436 – 440°C), et indiquent que la MO du profil LUP2 se situe au début de la fenêtre à huile. La relation établie par Barker et Pawlewicz (1994), entre l'évolution de la valeur moyenne du Rr et les températures maximales (T_M) atteintes pendant l'enfouissement (1) ou à la faveur de phénomènes hydrothermaux (2), nous permet d'établir que les échantillons auraient subi : (i) une température maximale d'enfouissement d'environ 120°C, et/ou (ii) l'influence de fluides hydrothermaux d'une température maximale avoisinant 130°C.

[8] Cette valeur est probablement anormalement faible, malgré la position plus haute dans le profil de cet échantillon de dolomie. Ceci peut être dû à un problème analytique, comme une baisse de l'intensité de la lampe au cours des mesures de réflectance.

$$(1)\ T_M = \frac{(\ln Rr + 1{,}68)}{0{,}0124} \qquad (2)\ T_M = \frac{(\ln Rr + 1{,}19)}{0{,}00782}$$

Les black shales de Polkowice contiennent principalement des résidus de filaments algaires oxydés et des métabituminites en remplissage de la porosité (Planche III-3G), présentant des réflectances plus élevées que dans la mine de Lubin (0,8 à 1,4%). Les particules de vitrinite et inertinite sont très rares (Planche III-3H). Le Rr mesuré sur les métabituminites est plus élevé qu'à Lubin (1,00% à 1,09%, Tableau III-8), ce qui confirme la maturité plus importante de la MO des échantillons de Polkowice. Dans ces gammes de réflectance, la bituminite commence à avoir le même comportement que la vitrinite pour la réflectivité et peut ainsi être assimilée comme telle (Koch, 1997). Ainsi, les valeurs de Rr suggèrent, d'après Barker et Pawlewicz (1994), que les températures maximales d'enfouissement auraient atteint environ 140°C, et que la température des fluides hydrothermaux était de l'ordre de 150 – 160°C.

Echantillons	Position (cm)	Rr sur MO particulaire (%)
Lubin – Profil 2		
LUP2/12	100 - 110	0,72
LUP2/11	55 - 60	0,83
LUP2/10	50 – 55	0,79
LUP2/9	45 – 50	0,80
LUP2/8	40 – 45	0,81
LUP2/7	35 – 40	0,81
LUP2/6	30 – 35	0,80
LUP2/5	25 – 30	0,82
LUP2/4	20 – 25	0,82
LUP2/3	15 – 20	0,81
LUP2/2	10 – 15	0,85
LUP2/1	0 – 10	0,86
Polkowice – Profil 1		
POL1/6	35 - 40	1,09
POL1/5	30 – 35	1,04
POL1/4	25 – 30	1,08
POL1/3	20 – 25	1,02
POL1/2	15 – 20	1,06
POL1/1	0 – 15	1,00

Tableau III-8 : Mesure de la réflectance moyenne de la MO sur les métabituminites et les vitrinites, dans les profils LUP2 de Lubin et POL1 de Polkowice.

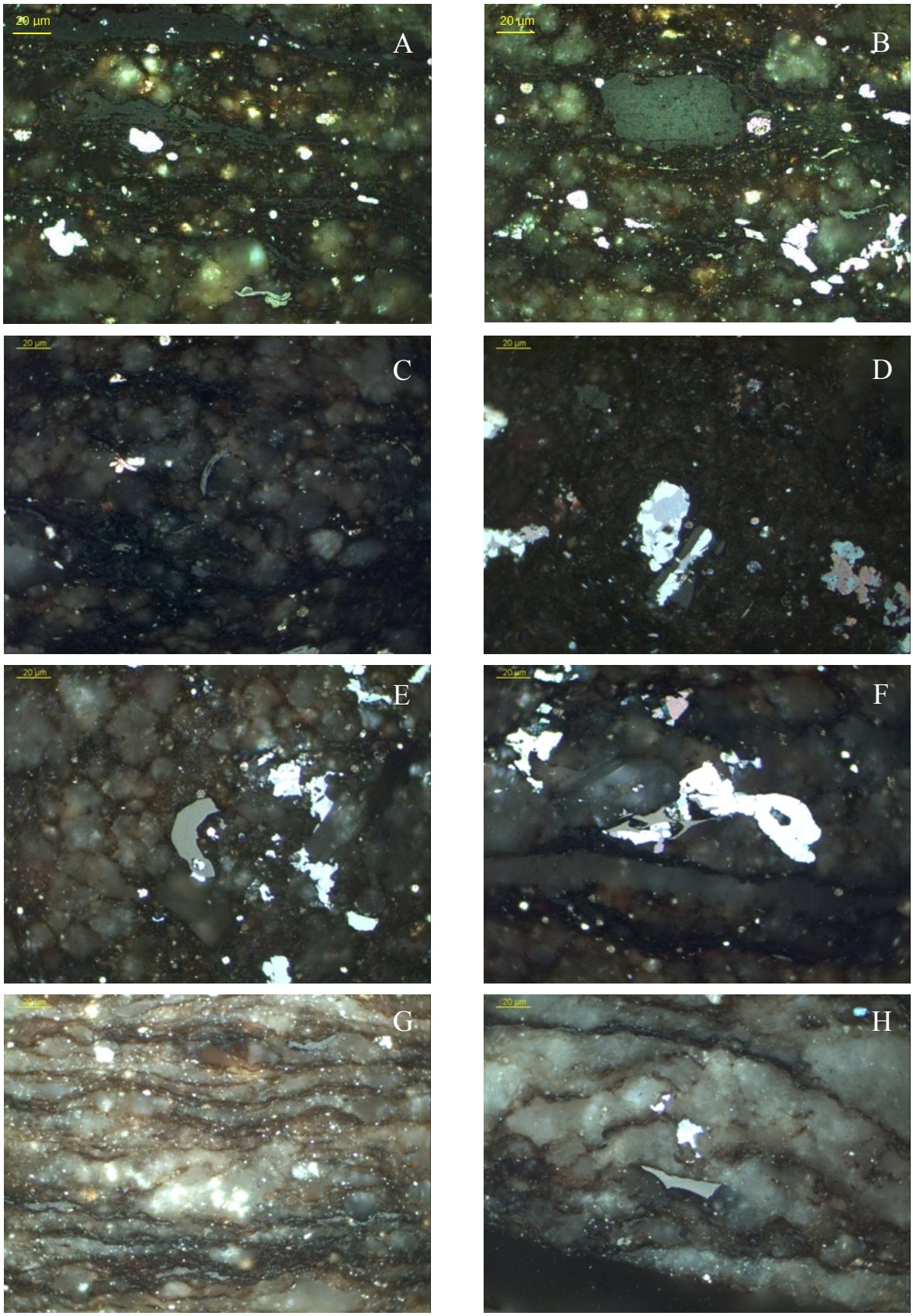


Planche III-3 : Photos de particules de MO prises en lumière réfléchie sous immersion d'huile dans les black shales de Lubin (A → F) et Polkowice (G – H). A- Filaments de bituminite (noir) soulignant le litage ; B- Particule de métabituminite ; C- Métabituminite dans la porosité ; D- Métabituminite associée à des sulfures ; E- Particule de vitrinite ; F- Vitrinite (ou pyrobitume ?) associé à des sulfures ; G- Reliques de filament de bituminite et métabituminite dans la porosité ; H- Particule de vitrinite.

III-1.2.5. Le palynofaciès

L'étude des palynofaciès a été réalisée afin d'étudier l'état de dégradation de la MO particulaire et de suivre l'évolution de la dégradation du contenu organique des échantillons du profil 2 de Lubin et du profil 1 de Polkowice.

Le contenu organique particulaire de nos échantillons a préalablement été classé selon des critères morphologiques et texturaux en deux ensembles distincts : les particules ayant des formes héritées encore identifiables (MO figurées) et celles issues de la dégradation de la MO dont les structures originelles ne sont plus visibles (MO amorphes).

La MO amorphe se compose de particules d'aspect floconneux ou granuleux, de couleur orangé à brun rouge. La MO amorphe orangé (MOAor) pourrait dériver d'un matériel d'origine bactérien ou planctonique (Planche III-4A). La MO amorphe rougeâtre (MOAR) a une origine marine. La couleur rouge parfois très prononcée, de certaines particules de MOAR comme celle montrée sur la Planche III-4B, est très probablement liée au processus de sulfuration. L'incorporation du soufre s'est réalisée pendant les processus de sulfato-réduction (BSR et TSR) par la MO en cours de maturation, pour former des hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (S-HAP ; Sun et Püttmann, 2000).

La MO figurée est constituée principalement par deux types de particules : des débris gélifiés (DG, Planche III-4C et 4D) et des débris opaques (DO, Planche III-4E). Les DG ont une couleur jaune orangée à brun rouge, des contours nets, et une texture homogène. Ils peuvent avoir plusieurs origines : (i) la gélification de l'intérieur des cellules des végétaux supérieurs (Tyson, 1995 ; Meyers et Lallier-Vergès, 1999), (ii) la gélification de résines végétales (Tyson, 1995), ou (iii) des petits fragments de MOAR. Les DO apparaissent de couleur noire, avec des contours anguleux à sub-anguleux ou arrondis. Ces particules opaques traduisent un état de maturation élevé du matériel organique qui a pu être provoqué par : (i) l'enfouissement, (ii) le passage de fluides hydrothermaux, ou (iii) la mise en place de la minéralisation. Il est aussi possible d'observer dans certains échantillons des spores et/ou pollen (Planche III-4F), un fragment de débris ligno-cellulosique dégradé (LCD, Planche III-4G) ou une pyrofusinite (Planche III-4H).

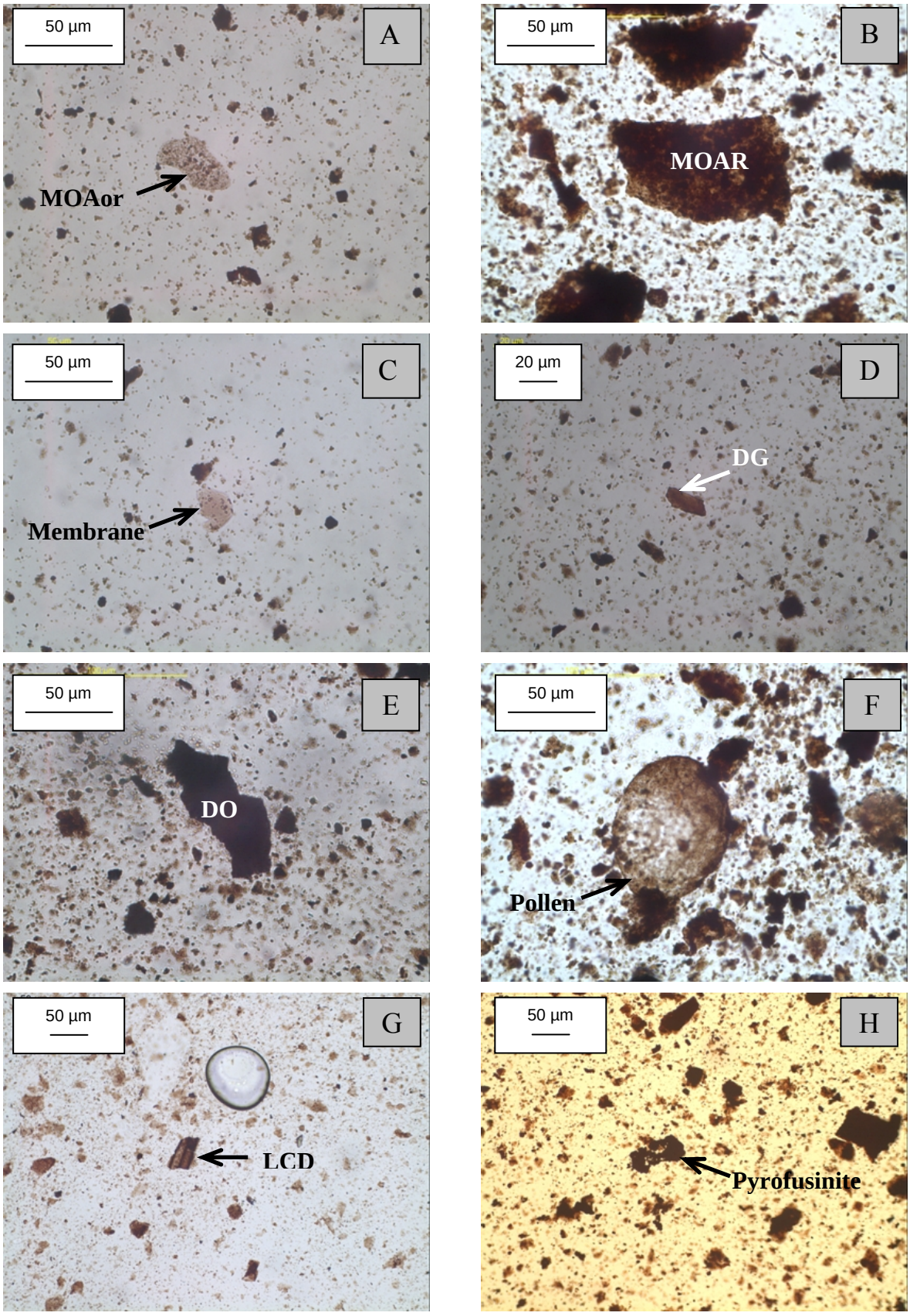


Planche III-4 : Photos de particules organiques observées au microscope après une préparation palynofaciès. A- MOAor ; B- MOAR ; C- Membrane ; D- DG ; E- DO ; F- Pollen ; G- Débris ligno-cellulosique dégradé ; H- Pyrofusinite.

Les deux classes de particules les plus abondantes sont les MOAR et les DO, qui représentent plus de 95% du contenu organique particulaire, tant à Lubin qu'à Polkowice (Tableau III-9). Les 5% restant sont eux répartis entre les MOAor, très rares et pas présentes dans tous les échantillons, et surtout les DG. Nous nous sommes intéressés de plus près à l'évolution des MOAR et DO, leurs proportions dans les profils n'étant pas homogènes.

A Lubin (Tableau III-9), la proportion de MOAR est plus faible dans les dolomies (< 20%) que dans les black shales (34,7 à 81%), et la classe majoritaire est constituée par les DO (79 à 80%). La MO des black shales est composée en général de MOAR majoritaire (54,8 à 81%) avec une contribution variable de DO (15 à 41,2%), à l'exception de LUP2/2 où les DO représentent 62,6%. L'évolution de la proportion de MOAR est particulière, celle-ci augmente globalement de LUP2/1 (17%) vers LUP2/9 (81,0%) avec une diminution importante dans LUP2/8 (54,8%), avant de chuter dans le niveau de dolomie sommitale (MOAR = 15,8%).

A Polkowice en revanche, ce sont les MOAR qui sont largement majoritaires (76,1 à 94%) comparées aux DO (4,3 à 21,8%). Comme dans les black shales de Lubin, la proportion de MOAR augmente alors que les DO diminuent de la base vers le sommet (Tableau III-9).

Echantillons	Lithologie	MOAor (%)	MOAR (%)	DG (%)	DO (%)
Lubin (profil 2)					
LUP2-10	Dolomie	2,6	15,8	2,3	79,3
LUP2-9	Black shale	0,0	81,0	4,0	15,0
LUP2-8	Black shale	0,0	54,8	4,0	41,2
LUP2-7	Black shale	0,0	77,7	2,7	19,6
LUP2-5	Black shale	0,0	61,4	3,4	34,3
LUP2-2	Black shale	0,0	34,7	2,6	62,6
LUP2-1	Dolomie	1,9	17,0	1,0	80,1
Polkowice (profil 1)					
POL1-5	Shale	0,0	89,7	4,8	5,5
POL1-3	Shale	0,0	94,0	1,7	4,3
POL1-1	Shale	0,0	76,1	2,1	21,8

Tableau III-9 : Résultats de comptage des palynofaciès des échantillons des mines de Lubin et Polkowice.

Bien que les Tmax soient beaucoup plus élevés à Polkowice (> 500°C) qu'à Lubin (430-440°C), les black shales des deux mines possèdent une majorité de MOAR. L'augmentation des MOAR vers le sommet des profils de Lubin et Polkowice (Figure III-14, Figure III-15) montre un état d'altération plus important de la MO de la base des black shales. L'échantillon LUP2/8 qui présente une baisse des MOAR par rapport aux DO, possède également une MO plus altérée que dans les échantillons voisins. Ces marques d'altération

sembleraient être en relation avec la circulation des fluides hydrothermaux et/ou la mise en place de la minéralisation à Cu, plutôt qu'avec un effet thermique dû à l'enfouissement.

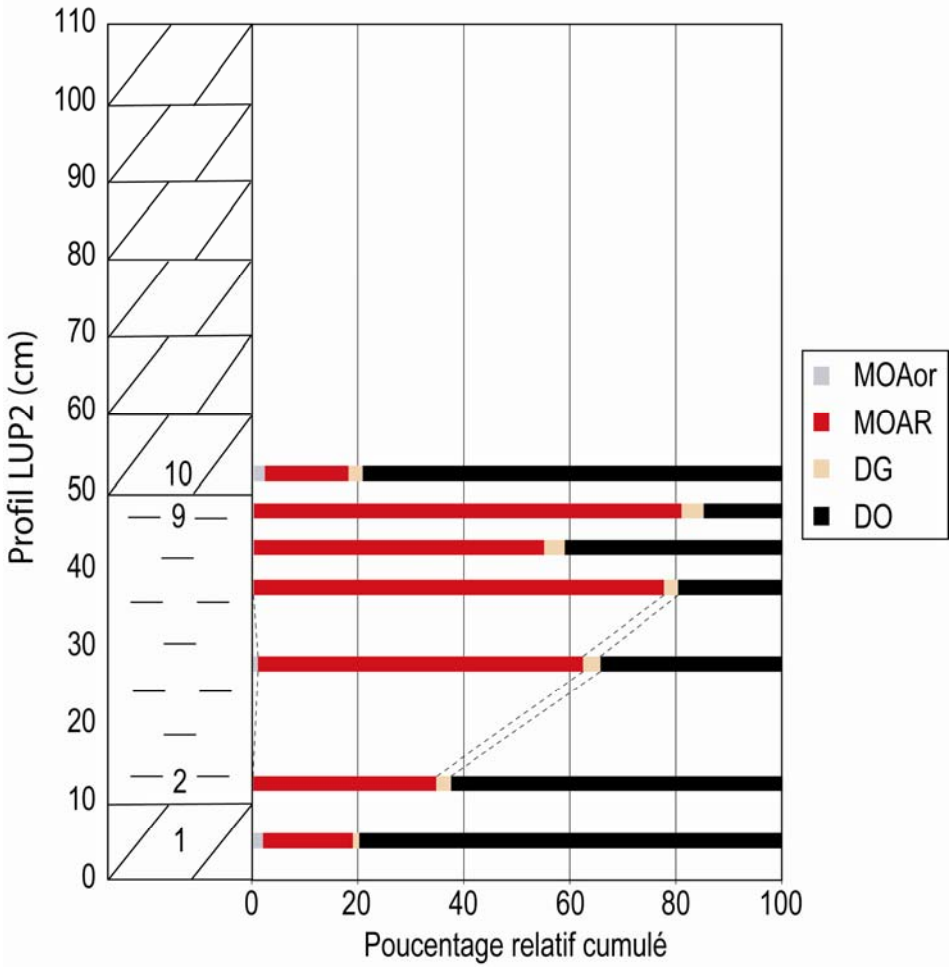


Figure III-14 : Evolution de la proportion des classes de MO particulaire dans le profil LUP2.

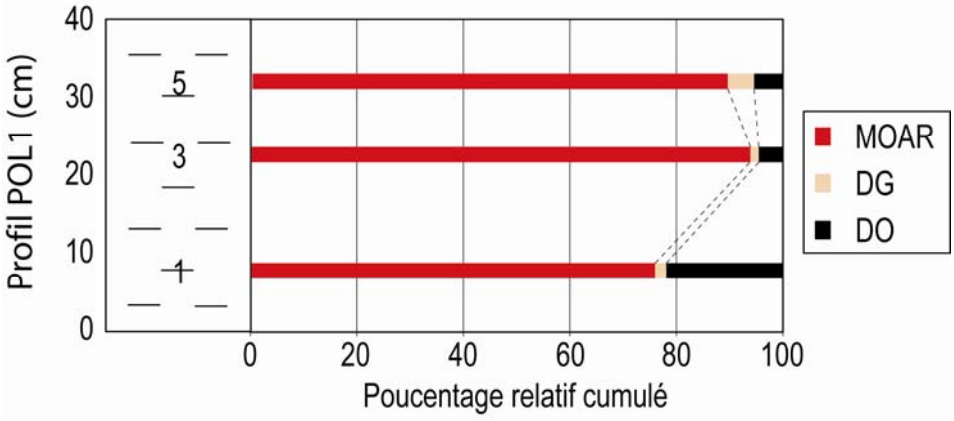


Figure III-15 : Evolution de la proportion des classes de MO particulaire dans le profil POL1.

III-1.3. Relation entre la MO et les métaux

III-1.3.1. Confrontation des données de géochimie

Le COT se corrèle bien avec les teneurs en métaux en général dans le profil LUP2, plus particulièrement le vanadium qui s'incorpore très bien dans les sédiments riches en carbone organique (Breit et Wanty, 1991). Les fortes valeurs de COT sont associées aux fortes teneurs en métaux, et ont tendance à diminuer vers le sommet du profil (Figure III-16). Le comportement des métaux est également en accord avec les teneurs en S. Cette corrélation entre COT, S et métaux, suggère une accumulation des métaux par processus de BSR pendant la formation du minerai de black shale (Sun et Püttmann, 1997). Toutefois, s'il avait eu lieu, ce processus aurait favorisé la formation de sulfures de cuivre sous forme framboïdale, comme l'a déjà décrit Sawlowicz (1990). A l'exception de pyrites framboïdales principalement présentes dans les filaments algaires, la minéralisation se présente sous forme finement disséminée ou en remplissage de fractures, indiquant plutôt un enrichissement en métaux de base d'origine diagénétique (Sun et Püttmann, 1997). Cette hypothèse est confirmée par l'évolution des paramètres Rock-Eval comme le COT et l'IH, et l'évolution du rapport Ph/ΣMePhe. Les black shales de la base, riches en MO (COT > 10%), montrent des IH anormalement faibles comparés aux autres échantillons de black shales (cf. Figure III-5). Ceci pourrait être dû à une altération par les fluides hydrothermaux quand ces derniers sont arrivés à la base des black shales, et ont déposé les minéraux cuprifères secondaires. Le cuivre a précipité sous forme de sulfures probablement à la faveur d'un processus de TSR (Machel *et al.*, 1995 ; Sun et Püttmann, 1997, 2000). La modification des conditions redox au contact entre les black shales (environnement réducteur), les grès et/ou dolomies sous-jacentes et les fluides (environnements oxydants), ont favorisé le processus de minéralisation, tout comme probablement l'effet de barrière perméable créé par les black shales. Les pics de Cu-S-Ag dans LUP2/8 ont sans doute la même origine, étant donné qu'il y a également une diminution de l'IH par rapport aux échantillons adjacents. En revanche, la légère augmentation des teneurs en Pb et Zn observée dans LUP2/9 n'a aucune influence sur la MO. Les teneurs en métaux étaient probablement trop faibles, comparées à celles impliquées dans les enrichissements en Cu, pour avoir un impact réel sur la qualité de la MO. Il est possible que l'enrichissement en Pb-Zn ait une origine liée aux dolomies sus-jacentes.

Contrairement au profil de Lubin, aucune corrélation n'apparaît entre le COT et les autres éléments traces dans le profil de Polkowice (POL1) d'après la Figure III-17. Ceci

semble être le résultat du lessivage de la MO (i.e. hydrocarbures) et des métaux des black shales de Polkowice par des fluides hydrothermaux plus chauds qu'à Lubin.

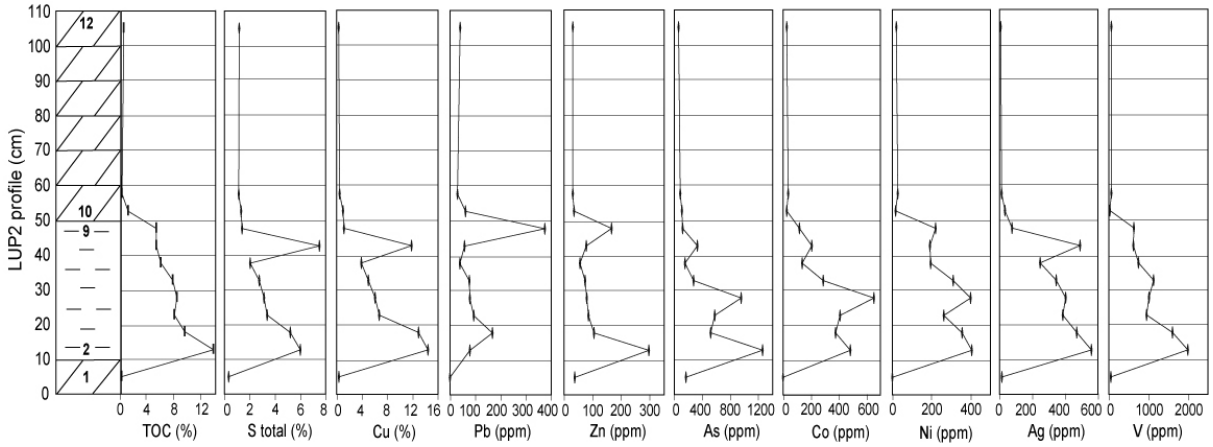


Figure III-16 : Distribution du COT du Cu et des principaux éléments traces dans le profil LUP2 de Lubin.

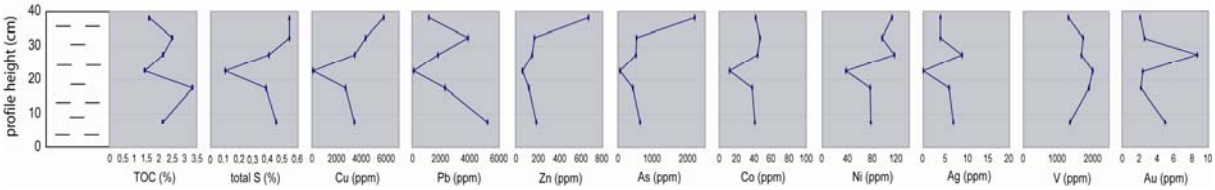


Figure III-17 : Distribution du COT et des principaux éléments traces dans le profil 1 de Polkowice.

III-1.3.2. La quantification des sulfures

Les sulfures ont été quantifiés par analyse d'images prises au microscope en lumière réfléchie, sur des sections ou lames minces polies des profils LUP2 et POL1, afin d'observer leur distribution. Les sections étant réalisées selon des coupes transversales de morceaux de roches de quelques centimètres, on peut considérer la surface occupée par les sulfures comme représentative du volume qu'ils occupent dans l'échantillon. Les proportions de sulfures varient énormément selon l'échantillon considéré. Elles varient entre 0,47 et 8,73% volumique dans le profil LUP2, et sont beaucoup plus faibles dans POL1, 0,02 à 1,29% (Figure III-18).

Les dolomies, que ce soit de la base ou du sommet du profil LUP2, sont moins minéralisées (0,47 à 1,15%) que les black shales (0,83 à 8,73%). Le niveau de black shales montre des proportions de sulfures décroissantes de la base vers le sommet en accord avec les données géochimiques, et surtout avec les variations du COT (Figure III-18).

Les black shales de Polkowice, bien que moins riches en sulfures que leurs homologues de Lubin, montrent des proportions légèrement croissantes vers le sommet du profil. Malgré tout, il faut relativiser cette évolution, car les proportions de sulfures mises en jeu sont très faibles. Néanmoins, d'après la Figure III-18, il semblerait qu'à Polkowice, la proportion de sulfures présente dans les échantillons soit, comme à Lubin, directement liée à la teneur en COT.

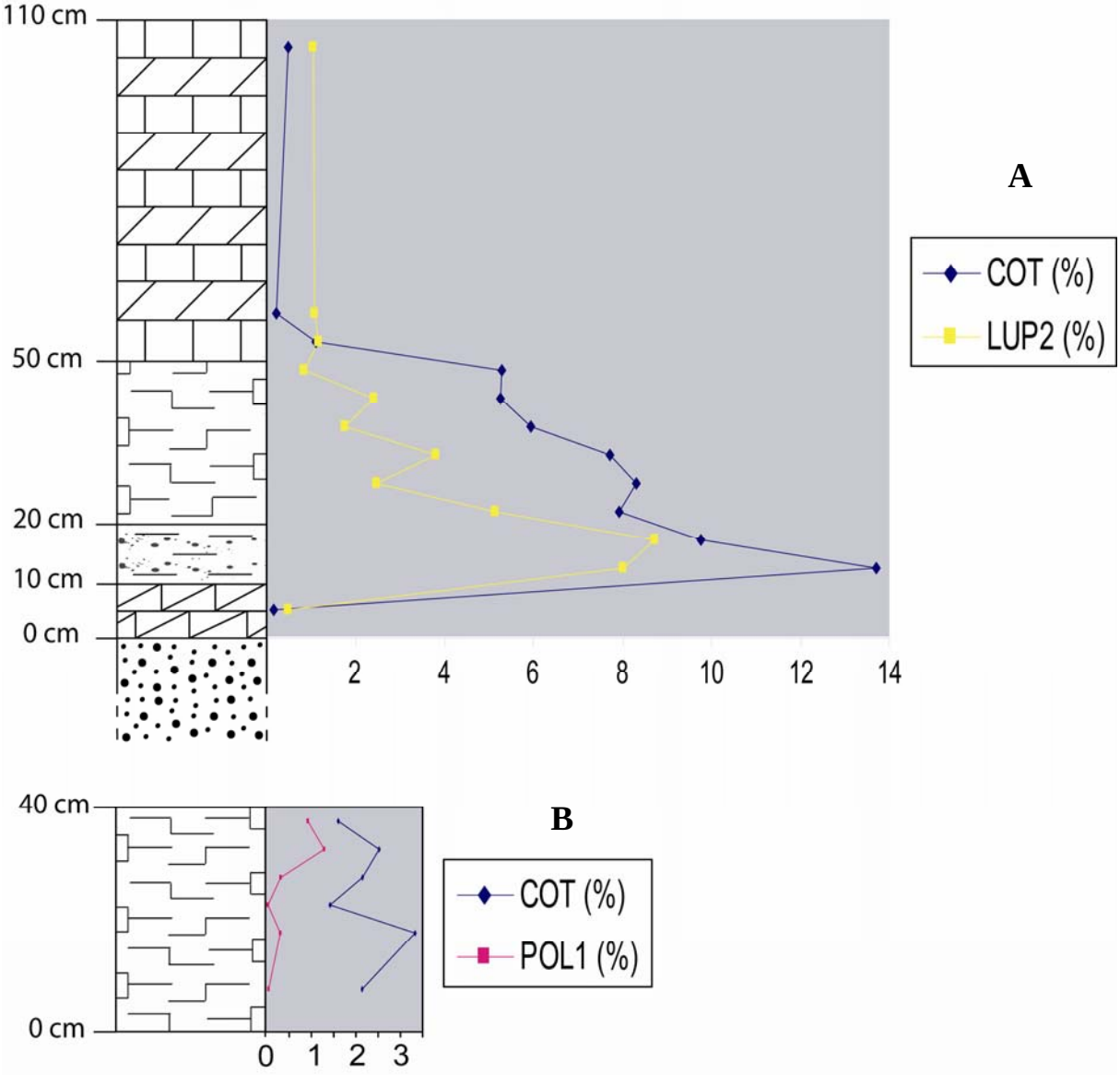


Figure III-18 : Diagramme représentant l'évolution de la proportion de sulfures dans les profils LUP2 de Lubin (A) et POL1 de Polkowice (B).

III-1.3.3. Les métaux présents dans la MO particulaire

Peu d'éléments traces ont une affinité avérée pour la MO (Copard, 2002). Pour tenter d'évaluer si des métaux sont associés à la MO dans le Kupferschiefer, des tests à la microsonde électronique ont été réalisés sur des particules de bituminite et de vitrinite dans deux échantillons prélevés en mine. Les analyses ont été effectuées sur des zones en prenant soin qu'elles ne contenaient pas de sulfures apparents. Cependant, le faisceau d'électrons est très pénétratif dans ce type de matériel, des microsulfures englobés dans la MO ont donc parfois pu être analysés, mais les analyses montrant une présence avérée de sulfures n'ont pas été prises en compte. LUP2/5 a été sélectionné parce qu'il contient une grande diversité de métaux, en quantité importante, et qu'il ne parait pas avoir été affecté par d'éventuelles circulations hydrothermales. A l'inverse, POL1/4 contient des quantités faibles de métaux et a probablement été lessivé par des fluides hydrothermaux. De plus, il présente les teneurs les plus élevées en Au des échantillons de Polkowice.

Les bituminites analysées dans LUP2/5 contiennent en moyenne 1,8% de S (Tableau III-10). Les plus fortes teneurs ont été observées dans les bituminites (2 à 3%). Les métabituminites sont plus pauvres, les teneurs moyennes en soufre ne dépassant guère 1%. Les particules de vitrinite, de ce même échantillon, contiennent en moyenne 1,2% de S, les valeurs pouvant varier de 0,6 à 1,9-2,0%. La MO originelle n'étant pas spécialement riche en S, il est probable que cet élément ait été assimilé à partir de l'H_2S environnant, pendant la diagenèse, par les bitumes en cours de formation pour donner des hydrocarbures poly-aromatiques soufrés (S-HAP, Sun et Püttmann, 2000).

Les particules de MO analysées contiennent également certains métaux comme Cu, Fe, Ni, Co et V en teneurs supérieures aux limites de détection. Les teneurs varient entre 0 et 0,8% Cu, 0 et 0,7% Fe, 0 et 1% Ni, 0 et 0,2% Co, et, 0 et 0,2% V (Tableau III-10). Quelques teneurs ponctuelles d'Ag ont également été détectées.

Les métabituminites de POL1/4 sont également très riches en soufre, la teneur moyenne atteignant 3,1%, dans une gamme de teneurs variant de 1,5% à 4,7% S (Tableau III-11). Elles contiennent aussi des métaux en traces, avec des teneurs moyennes significatives en Fe (0,1%) et V (0,2%), ainsi que des teneurs locales en Zn, et plus rarement en Cu, Co, Ni et Au (Tableau III-11).

	% poids										% atomique								
l.d.	0,02	0,01	0,01		0,07	0,01	0,02	0,01	0,04										
LUP2/5	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V	TOTAL	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V
bituminite (n = 24)	0,14	2,56	0,10	89,08	< l.d.	0,03	< l.d.	0,13	0,11	92,14	0,03	1,06	0,02	98,62	< l.d.	0,01	< l.d.	0,03	0,03
	0,34	2,32	< l.d.	87,92	< l.d.	0,02	< l.d.	0,04	< l.d.	90,63	0,07	0,98	< l.d.	98,76	< l.d.	0,00	< l.d.	0,01	< l.d.
	0,79	2,39	0,23	84,12	< l.d.	0,18	< l.d.	0,12	< l.d.	87,83	0,17	1,03	0,06	96,47	< l.d.	0,04	< l.d.	0,03	< l.d.
	0,25	2,38	0,36	85,83	< l.d.	0,11	< l.d.	0,06	0,07	89,07	0,05	1,01	0,09	97,42	< l.d.	0,03	< l.d.	0,02	0,02
	0,19	2,75	0,16	90,10	< l.d.	0,03	0,11	0,09	0,05	93,47	0,04	1,13	0,04	98,57	< l.d.	0,01	0,01	0,02	0,01
	0,26	2,44	0,09	89,11	< l.d.	0,15	< l.d.	0,07	0,08	92,20	0,05	1,01	0,02	98,27	< l.d.	0,04	< l.d.	0,02	0,02
	0,29	2,32	0,12	89,55	< l.d.	0,05	0,07	0,15	< l.d.	92,56	0,06	0,95	0,03	98,34	< l.d.	0,01	0,01	0,03	< l.d.
	< l.d.	1,65	0,31	81,85	< l.d.	0,14	0,03	0,15	< l.d.	84,13	< l.d.	0,73	0,08	96,17	< l.d.	0,03	0,00	0,04	< l.d.
	0,15	2,13	0,42	86,85	< l.d.	0,09	< l.d.	0,16	0,06	89,85	0,03	0,90	0,10	97,24	< l.d.	0,02	< l.d.	0,04	0,02
	0,20	2,25	0,66	89,52	< l.d.	0,13	0,03	0,09	0,11	92,99	0,04	0,92	0,15	97,56	< l.d.	0,03	0,00	0,02	0,03
	0,04	1,28	0,13	90,73	< l.d.	0,25	< l.d.	< l.d.	0,07	92,50	0,01	0,52	0,03	98,57	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	0,02
	0,10	1,19	0,19	91,67	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,08	93,23	0,02	0,48	0,04	99,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02
	0,10	0,66	0,21	92,00	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	93,02	0,02	0,26	0,05	97,68	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,06	1,28	0,11	93,40	< l.d.	0,16	< l.d.	0,02	< l.d.	95,03	0,01	0,07	0,00	99,79	< l.d.	0,01	< l.d.	0,00	< l.d.
	0,08	0,85	< l.d.	93,72	< l.d.	0,01	0,03	0,02	< l.d.	94,70	0,02	0,34	< l.d.	99,45	< l.d.	0,00	0,00	0,00	< l.d.
	0,16	0,58	0,17	95,15	< l.d.	0,13	0,03	< l.d.	< l.d.	96,22	0,03	0,23	0,04	98,72	< l.d.	0,03	0,00	< l.d.	< l.d.
	0,28	2,66	0,44	86,77	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	0,15	90,46	0,06	1,11	0,11	96,72	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	0,04
	0,23	2,32	0,04	90,95	< l.d.	0,25	0,12	0,13	0,05	94,08	0,05	0,94	0,01	98,39	< l.d.	0,06	0,01	0,03	0,01
	0,15	1,69	0,15	91,93	< l.d.	< l.d.	0,04	0,07	0,08	94,10	0,03	0,68	0,04	98,29	< l.d.	< l.d.	0,01	0,01	0,02
	0,25	2,26	0,06	92,27	< l.d.	0,09	< l.d.	0,11	0,09	95,12	0,05	0,91	0,01	98,84	< l.d.	0,02	< l.d.	0,03	0,02
	0,26	1,76	0,15	92,95	< l.d.	0,22	< l.d.	0,10	0,08	95,51	0,05	0,70	0,03	99,00	< l.d.	0,05	< l.d.	0,02	0,02
	0,13	1,53	0,05	93,90	< l.d.	0,15	< l.d.	< l.d.	0,04	95,79	0,03	0,61	0,01	99,17	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,01
	0,14	1,03	0,02	93,96	< l.d.	0,21	0,03	0,03	0,09	95,51	0,03	0,40	0,00	97,91	< l.d.	0,04	0,00	0,01	0,02
	0,13	0,95	0,08	94,66	< l.d.	0,07	0,06	0,03	0,06	96,03	0,03	0,37	0,02	99,43	< l.d.	0,02	0,01	0,01	0,01
Moyenne	0,20	1,80	0,19	90,33	< l.d.	0,12	0,05	0,09	0,08	92,87									
	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V	TOTAL	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V
vitrinite (n = 18)	0,11	0,89	0,04	93,05	< l.d.	0,29	0,03	< l.d.	< l.d.	94,40	0,02	0,36	0,01	99,44	< l.d.	0,06	0,00	< l.d.	< l.d.
	0,38	1,83	< l.d.	89,96	< l.d.	0,83	0,10	0,19	< l.d.	93,29	0,08	0,75	< l.d.	98,85	< l.d.	0,19	0,01	0,04	< l.d.
	0,03	1,93	0,02	92,38	< l.d.	0,79	< l.d.	0,16	< l.d.	95,31	0,01	0,77	0,01	98,96	< l.d.	0,17	< l.d.	0,04	< l.d.
	0,06	1,83	0,06	92,15	< l.d.	0,81	< l.d.	0,11	< l.d.	95,02	0,01	0,74	0,01	99,01	< l.d.	0,18	< l.d.	0,02	< l.d.
	0,17	1,87	0,08	91,76	< l.d.	0,85	0,03	0,07	0,09	94,92	0,04	0,76	0,02	98,89	< l.d.	0,19	0,00	0,01	0,02
	0,06	1,77	< l.d.	91,64	< l.d.	1,02	< l.d.	0,07	0,08	94,64	0,01	0,72	< l.d.	98,98	< l.d.	0,23	< l.d.	0,02	0,02
	0,20	0,85	0,04	92,54	< l.d.	0,30	0,04	0,05	< l.d.	94,01	0,04	0,34	0,01	99,07	< l.d.	0,07	0,00	0,01	< l.d.
	0,14	0,82	0,17	91,63	< l.d.	0,31	0,07	0,06	0,05	93,25	0,03	0,33	0,04	98,34	< l.d.	0,07	0,01	0,01	0,01
	0,15	0,90	0,07	94,87	< l.d.	0,27	< l.d.	0,06	< l.d.	96,32	0,03	0,35	0,02	99,49	< l.d.	0,06	< l.d.	0,01	< l.d.
	0,09	0,91	0,05	95,51	< l.d.	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,78	0,02	0,35	0,01	99,52	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,34	0,84	0,13	95,48	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,80	0,07	0,33	0,03	99,46	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,27	0,72	0,05	95,62	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	96,69	0,05	0,28	0,01	99,54	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.
	0,09	0,68	0,02	95,99	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,77	0,02	0,26	0,00	99,60	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,02	0,88	< l.d.	88,08	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	89,00	0,01	0,37	< l.d.	98,84	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,11	1,10	0,05	94,18	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,54	0,02	0,44	0,01	99,41	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,11	1,08	0,07	92,17	< l.d.	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	93,57	0,02	0,44	0,02	99,35	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,19	1,07	0,07	93,76	< l.d.	0,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,27	0,04	0,42	0,02	99,26	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,29	1,42	0,06	94,53	< l.d.	0,10	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,39	0,06	0,56	0,01	99,22	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.
Moyenne	0,16	1,19	0,07	93,07	< l.d.	0,39	0,05	0,10	0,08	95,09									

Tableau III-10 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon LUP2/5.

Les métaux et le soufre se seraient accumulés dans la MO principalement pendant les processus de BSR et TSR (Sun et Püttmann, 1997, 2000) durant la sédimentation et la diagenèse. La MO de Lubin immature contient plus de métaux piégés en quantités significatives que la MO très mature de Polkowice. Elle semble posséder une relativement grande diversité de groupements fonctionnels réactifs pour complexer les métaux. La MO plus mature de Polkowice a probablement perdu ces groupements fonctionnels plus labiles, et les métaux associés, pendant le passage des fluides hydrothermaux. Ceci nous laisse supposer, que les métaux présents dans le matériel organique résiduel seraient associés à des molécules plus stables, comme des cycles poly-aromatiques de type porphyrine. Notons enfin que certains éléments comme As ou Pb n'ont jamais été détectés dans la MO particulaire, ce qui pourrait témoigner d'une affinité moins grande de ces éléments vis à vis de la MO.

	% poids												
l.d.	0,01	0,01	0,01		0,07	0,02	0,07	0,01	0,01	0,02	0,05	0,04	
POL1/4	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	TOTAL
métabituminite (n = 19)	0,03	1,62	< l.d.	92,50	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	94,19
	< l.d.	1,57	0,03	92,70	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	94,32
	< l.d.	2,90	0,03	87,94	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,31	91,20
	0,04	2,84	0,07	87,80	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	0,46	91,22
	< l.d.	3,20	0,09	88,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,31	91,63
	0,06	2,92	0,14	87,73	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	0,02	< l.d.	0,37	0,06	91,30
	< l.d.	2,76	0,10	90,64	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	93,61
	0,04	2,58	0,07	88,38	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	91,12
	< l.d.	3,12	< l.d.	89,97	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,27	93,36
	< l.d.	3,09	0,04	89,73	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	0,22	93,10
	< l.d.	2,89	0,02	89,45	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,15	92,50
	< l.d.	3,06	< l.d.	89,65	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	92,81
	< l.d.	3,68	0,05	88,00	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,38	92,10
	0,08	3,66	0,09	87,27	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,32	91,43
	0,07	3,38	0,04	89,80	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,20	93,52
	< l.d.	3,50	0,05	88,57	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,34	92,47
	< l.d.	3,19	0,19	86,20	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,34	89,92
	< l.d.	4,67	0,24	81,89	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	0,01	< l.d.	0,45	< l.d.	87,33
	0,13	4,19	0,44	81,10	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	85,94
Moyenne	0,06	3,10	0,11	88,28	< l.d.	0,06	< l.d.	0,01	0,02	< l.d.	0,41	0,22	92,27

	% atomique											
	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V
	0,01	0,65	< l.d.	99,33	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01
	< l.d.	0,63	0,01	99,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	1,22	0,01	98,69	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	0,08
	0,01	1,20	0,02	98,65	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	0,12
	< l.d.	1,34	0,02	98,55	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,08
	0,01	1,23	0,03	98,68	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,00	0,01	< l.d.	0,03	0,02
	< l.d.	1,13	0,02	98,82	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03
	0,01	1,08	0,02	98,88	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01
	< l.d.	1,28	< l.d.	98,65	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07
	< l.d.	1,28	0,01	98,66	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	0,06
	< l.d.	1,20	0,00	98,76	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04
	< l.d.	1,26	< l.d.	98,71	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03
	< l.d.	1,54	0,01	98,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,10
	0,02	1,55	0,02	98,33	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09
	0,01	1,39	0,01	98,53	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	0,05
	< l.d.	1,46	0,01	98,44	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09
	< l.d.	1,37	0,05	98,50	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09
	< l.d.	2,09	0,06	97,80	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	0,03	< l.d.
	0,03	1,90	0,11	97,94	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02

Tableau III-11 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon POL1/4.

III-1.4. Synthèse

Les grès et dolomies de la mine de Lubin sont constitués d'une MO peu abondante (COT < 0,5% en général) de type II altérée avec une probable, mais faible, contribution d'origine terrestre (type III). Les teneurs en métaux ainsi que la quantité de minéralisation sont très faibles. Les minéraux qui composent la minéralisation sont essentiellement : la chalcocite/digénite, la bornite, la chalcopyrite et la tennantite, associés à des cobalto-gersdorffites et arsénopyrites dans les grès, et des pyrites abondantes dans les dolomies.

Les black shales riches en MO de la zone dite « réduite » de la mine de Lubin sont caractérisés par des COT élevés (5,3% à 13,7%), des IH élevés (250 à 350 mg HC/g COT), des IO très faibles (<10 mg CO_2/g COT) et des Tmax de 435-440°C, donc par une MO peu mature de type II. Le caractère peu mature est confirmé par des valeurs faibles de réflectance (Rr = 0,80-0,85%), des quantités d'extrait d'hydrocarbures élevées, possédant une fraction d'HC saturés abondante et riche en pristane et phytane. Ils auraient subi une température maximale d'enfouissement de l'ordre de 120°C, et/ou une température des fluides qui aurait atteint 130°C. Les métaux présents sont nombreux (Cu, Fe, Pb, Zn, Co, Ni, Ag, V, …) et très abondants, sous forme de sulfures et/ou piégés dans la MO pour la majorité d'entre eux. La minéralisation résultante est constituée principalement de sulfures de Cu (chalcocite, digénite, covellite), mixte Cu-Fe (bornite, chalcopyrite) et pyrite, associée avec des cobalto-gersdorffites, tennantites, galènes mineures. La pyrite, principalement framboïdale, s'est mise en place dans les filaments de bituminite, suggérant une origine synsédimentaire et/ou diagénétique précoce par sulfato-réduction bactérienne (BSR) selon Sun et Püttmann (1996, 1997). Les minéralisations à métaux de base sont datées à 240 Ma (Pasava *et al.*, 2007) et sont d'origine diagénétique tardive à épigénétique. Les teneurs en métaux et la proportion de sulfures, plus élevées au mur qu'au toit, se corrèlent bien au COT, suggérant un lien entre les concentrations métalliques et la quantité de MO. Cette hypothèse est confortée par l'étude qualitative de la MO qui montre : (i) des IH anormalement faibles, (ii) une augmentation de la proportion des MO particulaires opaques, et (iii) une diminution du rapport Ph/ΣMePhe, lorsqu'il y a des pics de minéralisation dans le profil LUP2. Ceci tend à montrer que la mise en place de la minéralisation a eu un impact sur la qualité de la MO. Les hydrocarbures primaires, produits pendant la diagenèse, ont probablement servi de donneurs de H^+ au processus de sulfato-réduction thermochimique (TSR) permettant la précipitation des sulfures de métaux de base (Machel *et al.*, 1995).

Les black shales pauvres en MO de la zone dite « oxydée » de la mine Polkowice sont caractérisés par des COT faibles (1,5 à 3,5%), des IH (< 20 mg HC/g COT) et IO (< 30 mg CO_2/g COT) très faibles, des Tmax élevés (520-530°C), donc par une MO très mature. Celle-ci est principalement constituée de métabituminites (Rr > 1%) en reliques, à laquelle ne s'associe apparemment aucune minéralisation. Le caractère très mature de la MO est également confirmé par des extraits d'hydrocarbures constitués en majorité de composés lourds (résines et asphaltènes). Ils auraient subi une température maximale d'enfouissement de l'ordre de 140°C, et la température de fluides aurait atteint 150-160°C. Le nombre des métaux piégés dans la MO et leurs teneurs sont beaucoup plus faibles qu'à Lubin. Cependant, outre les minéralisations à sulfures de Cu et/ou Fe, nous avons observé la présence d'électrum et de clausthalite, et de plus fortes proportions de tennantite, galène et cobalto-gersdorffite qu'à Lubin. Des métaux précieux ont également été décrits dans cette zone dans la littérature. Les teneurs en métaux ne montrent pas de corrélation avec le COT, en revanche, la proportion de sulfures semble bien être corrélée avec le COT. Le caractère plus mature de la MO, les plus faibles teneurs en métaux de base, la présence d'Au et Se, et la proportion accrue de sulfo-arséniures dans ces black shales seraient attribués à un lessivage des black shales par des fluides hydrothermaux très chauds (≈ 150°C), mais dont la température maximale a pu atteindre jusqu'à 200°C dans certaines zones (Blundel *et al.,* 2003). Ceci suggère une origine épigénétique, plus tardive que la minéralisation à Cu, de la minéralisation à métaux précieux.

III-2. Les échantillons spécifiques

Les échantillons spécifiques, tous définis dans le Chapitre I, correspondent à un niveau composite de black shales extraits de la mine de Lubin (LBS), deux échantillons de concentré de flottation (LC 2005 et LC 2006), les middlings (LM), ainsi que des hydrocarbures extraits des black shales. Ces échantillons ont fait l'objet des bio- et hydro-procédés. Ils seront ici, comme les échantillons *in situ*, caractérisés en termes de teneur en métaux, minéralisation et de MO (quantité et qualité). Les hydrocarbures traités par bioprocédés ne seront caractérisés que dans le Chapitre VI dévolu à cet aspect.

III-2.1. Caractérisation métallogénique

Dans cette partie, l'attention sera principalement focalisée sur les teneurs en métaux à valeurs économiques (Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Ag) et les éléments pénalisants comme As, ainsi que sur les phases porteuses de ces éléments.

III-2.1.1. Géochimie globale

Les différents échantillons ont été analysés par ICP-MS (Tableau III-12). De manière logique, il apparaît que LBS est le moins riche, LC le plus riche, et que LM a un potentiel intermédiaire. Le minerai tout venant (LROM = grès + black shale + dolomie) est utilisé pour la flottation afin de produire LC et LM. La variation observée des teneurs élémentaires dans le tout venant parait indiquer l'origine des métaux. En effet, certaines teneurs élémentaires (e.g. en Ag, $C_{org.}$, Co, Cu, …) semblent diminuer par effet de dilution avec l'apport des grès et des dolomies et donc suggèrent une présence quasi unique dans les black shales. En revanche, d'autres éléments comme Pb et Zn augmentent marquant un apport des grès et dolomie.

LBS est très riche en Cu (8,6%), $C_{org.}$, S (2,6%), Fe (0,98%) et V (1530 ppm). Les autres éléments intéressants ou pénalisants sont présents à des teneurs plus faibles, de l'ordre de quelques centaines de ppm maximum : Ag (340 ppm), As (206 ppm), Co (234 ppm), Ni (304 ppm), Pb (112 ppm) et Zn (10 ppm).

LC 2005 contient des teneurs très élevées en Cu (17,1%) et est également très riche en : Ag (910 ppm), As (4930 ppm), Co (1384 ppm), $C_{org.}$ (9,03%), Fe (6,4%), Ni (534 ppm), Pb (4,74%), S (12,5%), Zn (8330 ppm) et V (854 ppm). LC 2006 a une chimie légèrement différente, car il n'a pas le même minerai tout venant d'origine. Il est plus riche en Fe (7,1%), et moins riche par exemple en Cu (16,1%), Pb (2,95%), Zn (4700 ppm) et As (2900 ppm).

LM est très riche en $C_{org.}$ (9%), Cu (2,29%), Fe (2,3%), S (2,9%), Pb (1,35%), Zn (1280 ppm) et V (1268 ppm). Les autres éléments intéressants ou pénalisants sont présents à des teneurs plus faibles : Ag (237 ppm), As (922 ppm), Co (606 ppm) et Ni (372 ppm).

	LBS	LROM	LM	LC-2005	LC-2006
Ag (ppm)	340	100	237	910	840
As (ppm)	206	486	922	4930	2900
C org. (%)	6,7	1,23	9,0	9,03	8,2
Co (ppm)	234	174	606	1384	1070
Cu (%)	8,6	1,19	2,29	17,1	16,1
Fe (%)	0,98	0,97	2,3	6,4	7,1
Ni (ppm)	304	64	372	534	424
Pb (ppm)	112	3030	13500	47400	29500
S tot. (%)	2,56	0,91	2,96	12,5	12,1
V (ppm)	1530	190	1268	854	544
Zn (ppm)	10	618	1280	8330	4700

Tableau III-12 : Teneurs obtenues par ICP-MS des principaux éléments présents dans les échantillons avant traitements (LBS, LM, LC-2005 et LC-2006).

Le processus de concentration par flottation semble très efficace pour la majorité des éléments, dont la teneur augmente très nettement. Si certains métaux comme Ag, Cu ou Ni sont enrichis de 2 à 3 fois dans LC par rapport à LBS, d'autres éléments comme As, Co, Pb ou Zn connaissent un enrichissement bien plus important (Tableau III-12). L'augmentation très importante des teneurs de ces éléments ne provient *a priori* pas des black shales, mais pourrait avoir pour origine la contribution des grès et dolomies utilisés pour produire le concentré (Gouin *et al*., 2007). Seul exception, le vanadium, dont le teneur diminue. La diminution des teneurs en cet élément est difficile à expliquer. Peut être que les minerais utilisés pour produire les différents échantillons spécifiques n'ont pas été prélevés exactement dans la même zone. LM, premier résidu produit pendant la flottation du concentré, est quant à lui moins riche en Cu et Ag par rapport à LBS et LC, mais enrichi de nombreux éléments (As, Co, Fe, Pb, Zn) et en C_{org} par rapport à LBS.

III-2.1.2. La minéralogie

L'échantillon LBS contient 6,7% de $C_{org.}$, des carbonates (calcite/dolomie), du quartz, des minéraux argileux et quelques feldspaths peu nombreux comme éléments de la gangue. La minéralisation se présente sous forme de sulfures dans LBS et constitue environ 15% de la masse totale de l'échantillon. Les 15% de sulfures se répartissent selon 3 espèces majeures (Figure III-19) : chalcocite/digénite (90,5%), bornite (9%) et de rares cobalto-gersdorffites (0,6%), associées à des traces de pyrite, chalcopyrite et covellite sous forme de tout petits grains, difficiles à détecter avec la méthode de comptage de points utilisée pour ces quantifications.

Le concentré LC 2005 contient environ 9% de $C_{org.}$, des carbonates (calcite/dolomie) et des silicates (quartz, feldspaths, minéraux argileux) comme minéraux de gangue. La minéralisation se présente aussi sous forme de sulfures, dont la proportion atteint environ 27% de la masse de LC 2005, et se répartit en 11 espèces de sulfures de la manière suivante (Figure III-19) : chalcocite/digénite (24,4%), bornite (24,5%), chalcopyrite (20,6%), pyrite (8,3%), tennantite (8,3%), covellite (5,8%), sphalérite (3,3%), galène (2,7%), cobalto-gersdorffite (1,2%), minéraux d'Ag (0,7%) et minéraux de Pb (0,3%) indéterminés.

LC 2006 est plus riche en sulfures que LC 2005, puisque leur proportion atteint 45% de la masse totale. Les minéraux déterminés sont identiques à LC 2005, seules leurs proportions varient (Figure III-19). LC 2006 est relativement moins riche en sulfures de Cu, avec seulement 20% de chalcocite/digénite et 0,7% de covellite ; ainsi que de tennantite (2%), sphalérite (1,3%) et galène (0,7%). En revanche, la proportion des sulfures mixtes à Cu-Fe est

plus importante, et se compose de : 30,7% de bornite, 17,3% de chalcopyrite et 16% d'autres sulfures de ce type non distingués (idaite, nukundamite,…)

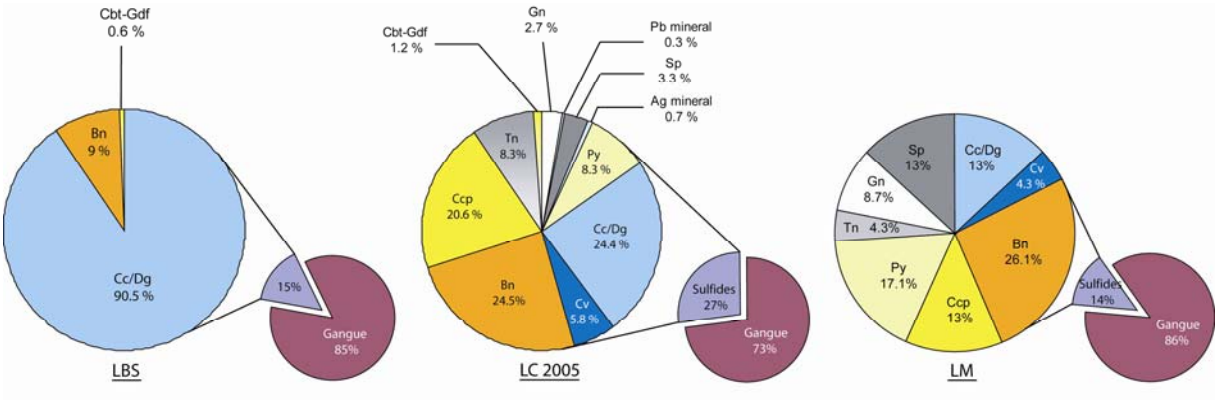


Figure III-19 : Résultats des quantifications de la fraction des sulfures pour LBS et LC (2005, 2006) fournis par KGHM-Cuprum en 2005. Le petit cercle montre la proportion massique des sulfures par rapport aux minéraux de gangue, le grand cercle donne la proportion de chaque sulfure de métaux de base recalculée à 100%.

Les middlings de Lubin (LM) contiennent environ 9% de $C_{org.}$, ainsi que tous les minéraux de gangue décrits auparavant dans LBS et LC (2005, 2006). La fraction de sulfures représente 14-15% de la masse totale de LM et se compose de bornite (26,1%), pyrite (17,1%), chalcocite/digénite (13%), chalcopyrite (13%), sphalérite (13%), galène (8,7%), covellite (4,3%) et tennantite (4,3%), avec des traces de cobalto-gersdorffite. La minéralogie des middlings est illustrée sur la Planche III-5.

Dans la globalité, la minéralogie des échantillons spécifiques reflète bien leur composition chimique. La majorité des métaux de base (Cu, Pb, Zn, Ni, Co,…) sont minéralisés principalement sous forme de sulfures. Seule une exception persiste, celle de Ag, pour lequel les minéraux d'argent ne sont pas très abondants, voire non identifiés. Ag apparaît principalement comme élément trace dans les autres sulfures, principalement ceux à Cu ou Cu-Fe. Les teneurs moyennes en Ag varient selon les échantillons de 530 ppm à 0,24% dans la chalcocite/digénite, 0,17 à 0,33% dans la covellite, 0,13 à 0,16% dans la bornite, 690 ppm à 0,12% dans la chalcopyrite, et, 270 ppm à 300 ppm dans la pyrite.

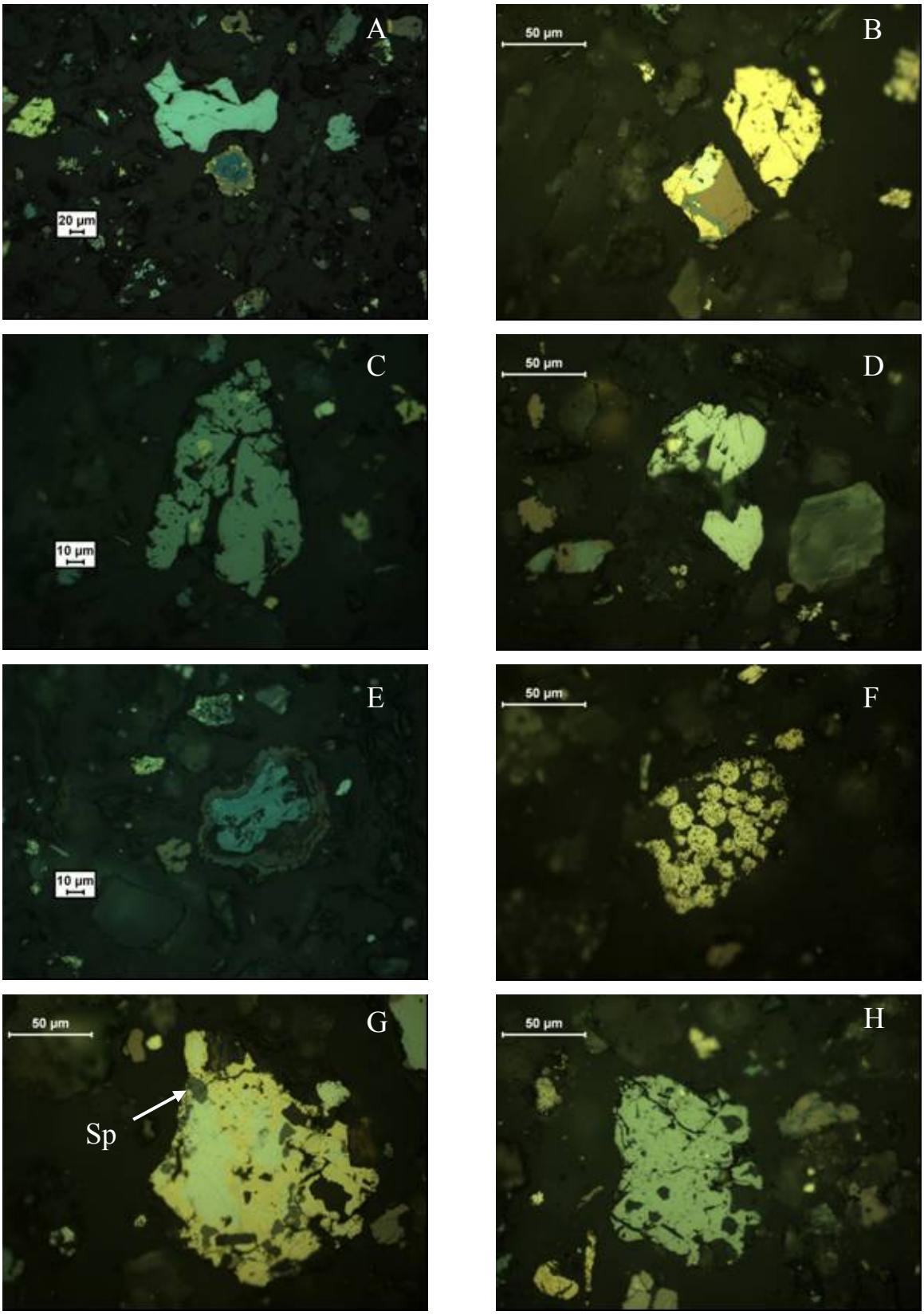


Planche III-5 : Photos des sulfures de l'échantillon LM prises en lumière réfléchie. A) Chalcocite (bleu clair) associée à un grain composite de covellite-bornite-chalcopyrite ; B) Grain composite de chalcopyrite-bornite-galène ; C) Tennantite avec des inclusions de chalcopyrite et galène ; D) Galène avec des arrachements triangulaires ; E) Covellite entourée par un oxyde complexe (Fe-Pb-Zn) ; F) Pyrites framboïdales ; G) Grain composite à chalcopyrite-galène-sphalérite-bornite ; H) Tennantite avec des petites inclusions de cobalto-gersdorffite (points blancs).

III-2.2. Caractérisation de la MO

III-2.2.1. La géochimie organique globale

La MO des échantillons LBS, LC et LM présente des caractéristiques Rock-Eval quasi similaires aux échantillons de black shales *in situ* décrits dans la partie III-1.2. Les valeurs de COT sont du même ordre de grandeur que le $C_{org.}$ mesuré en ICP-MS pour LBS (6,89%), LC 2006 (8,67%) et LM (9,19%[9]). En revanche, le COT est un peu sous-estimé pour LC 2005, dont la valeur est de 7,63%.

Les valeurs d'IH et d'IO replacées dans un diagramme IH – IO sont équivalentes à celles des échantillons du profil LUP2 (Figure III-20). A l'exception de LC 2005 dont l'IO atteint 47 mg CO_2/g COT, traduisant une contribution plus importante de MO oxydées probablement par l'hydrothermalisme, ces valeurs impliquent une contribution marine de la MO.

Les valeurs de Tmax varient entre 428°C et 432°C, et sont légèrement inférieures à celles des échantillons *in situ* (Tmax = 436 à 440°C). Elles matérialisent une MO moins mature dans les échantillons spécifiques. Ceci dénote d'une variabilité latérale assez rapide au sein du Kupferschiefer, très probablement dépendante de la proximité du front d'oxydation ou de la présence d'une zone de fracturation dans laquelle les fluides hydrothermaux ont circulé.

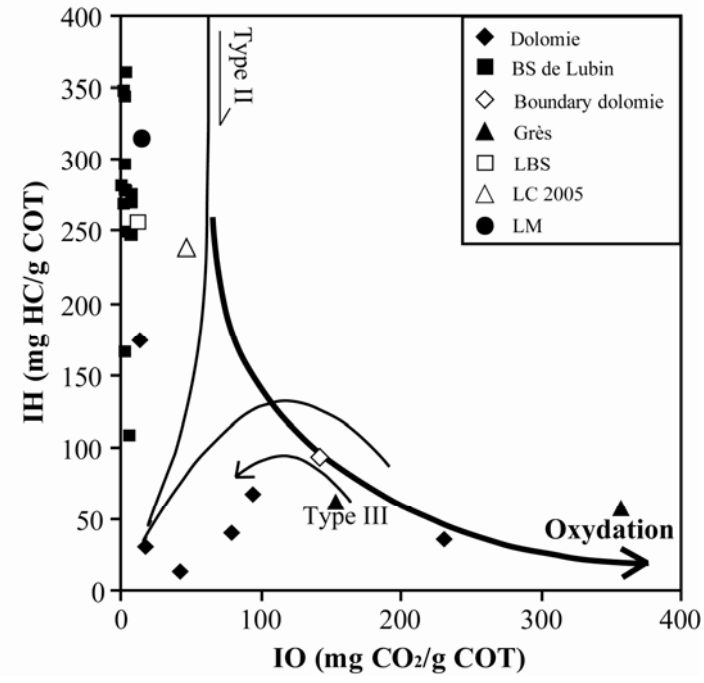


Figure III-20 : Diagramme IH-IO pour la détermination de l'origine de la MO. Les flèches indiquent l'évolution génétique de chaque type de MO. D'après Espitalié *et al*. (1985).

[9] Cette valeur de COT est une moyenne de deux analyses, l'une indiquant 8,32% et l'autre 10,06%.

III-2.2.2. La réflectance de la MO

La réflectance des particules de MO des échantillons LBS et LC 2005 montre des valeurs de Rr de 0,80% et 0,86% respectivement. Ces valeurs sont du même ordre que dans les échantillons de mine (0,80 à 0,86%), et sont typiques d'une MO peu mature qui est tout juste entrée dans la fenêtre à huile (Teichmüller et Durand, 1983). A l'inverse, le Rr mesuré dans LM est bien plus faible (0,73%) que dans LBS et LC 2005, montrant une contribution plus importante d'une MO très peu mature.

Le processus de flottation appliqué pour concentrer les métaux à partir des 3 faciès minéralisés semble réaliser une ségrégation, avec *a priori* un enrichissement en MO plus mature dans LC 2005 et en MO moins mature dans LM. Ces deux types de MO correspondent très probablement aux contributions des deux types de bituminites décrits par Koch (1997). LC 2005 semble être composé par plus de métabituminites présentant un Rr moyen de 0,70%, et les middlings par une bituminite dite « normale » qui possède un Rr de 0,51%.

III-2.2.3. La caractérisation des hydrocarbures

Les quantités d'hydrocarbure extraites de LBS et LC 2005 sont élevées (37,90 et 38,07 mg d'extrait total/g de COT respectivement), probablement à cause de l'immaturité de la MO des échantillons spécifiques. La composition de leurs extraits d'hydrocarbures est similaire (Tableau III-13) : faibles proportions d'asphaltènes (13,7% pour LBS, 12,7% pour LC 2005) et résines (16,3% pour LBS, 14,7% pour LC 2005), et, fortes proportions d'HC saturés (37,5% pour LBS, 42% pour LC 2005) et aromatiques (32,5% pour LBS, 30,6% pour LC 2005).

A l'inverse, LM montre des quantités d'hydrocarbures extraites plus faibles (28,13 mg d'extrait total/g de COT), du même ordre de grandeur que les échantillons de black shales de la mine de Lubin, ainsi qu'une composition différente (Tableau III-13). Malgré des proportions d'asphaltènes équivalentes à LBS et LC (10,4%), les HC saturés sont prédominants (86,4%). La proportion de résines est très faible (3,2%) et les d'HC aromatiques absents, marquant un caractère immature plus marqué de la MO de LM par rapport à celle des autres échantillons.

Echantillons	COT %	mg extrait total / g COT	Saturés %	Aromatiques %	Résines %	Asphaltènes %
LBS	6,89	38,07	37,5	32,5	16,3	13,7
LC	7,63	37,90	42	30,6	14,7	12,7
LM	8,32	28,13	86,4	0	3,2	10,4

Tableau III-13 : Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC des échantillons spécifiques LBS, LC 2005 et LM.

III-2.2.4. Le palynofaciès

L'étude des palynofaciès n'a été effectuée que sur les échantillons LBS et LM, et révèle un contenu organique particulaire similaire à celui des échantillons de black shales du profil LUP2. Les MOAR, DG et DO composent l'ensemble des particules.

Les proportions de chaque classe de particules sont identiques dans les deux échantillons (Tableau III-14). Les MOAR sont majoritaires et représentent 69,8% et 67,8% respectivement dans LBS et LM, les DO sont relativement abondants (25,4% dans LBS et 27,5% dans LM), enfin, les DG forment la classe la moins importante avec une proportion de 4,8% dans les deux échantillons. La composition et la répartition du contenu palynologique montrent que la MO présente dans les middlings provient principalement de la fraction black shales du minerai. Les proportions des différentes particules, avec la prédominance des MOAR, laisse entrevoir une fois encore, la faible maturité de la MO qui compose ces échantillons.

Echantillons	MOAor	MOAR	DG	DO
LBS	0,0	69,8	4,8	25,4
LM	0,0	67,8	4,8	27,5

Tableau III-14 : Proportions des classes de MO particulaire identifiées dans LBS et LM.

III-2.3. Relation entre la MO et les métaux

III-2.3.1. La MO et la minéralisation

LBS, LC et LM contiennent deux types de minéralisation : (i) une minéralisation « grossière » (> 10 µm) constituée de sulfures bien individualisés ou associés à des carbonates, et (ii) une minéralisation naturellement fine (< 10 µm) qui est en général intimement liée aux particules de MO.

Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à la minéralisation fine, qui se compose principalement de sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, covellite), mixte Cu-Fe (bornite, chalcopyrite), pyrite et cobalto-gersdorffite. Dans les trois échantillons, les minéralisations sont très largement associées aux particules de bituminite ou métabituminite. Elles se présentent très souvent dans la bituminite sous forme framboïdale. Il s'agit de pyrite dans la majorité des cas, quelquefois remplacée par des sulfures contenant du cuivre : chalcocite, digénite, chalcopyrite le plus souvent (Planche III-6A), ou de la cobalto-gersdorffite. Lorsque le remplacement est incomplet, les sulfures de cuivre apparaissent sur

les bordures des grains automorphes de pyrite, avec la pyrite résiduelle primaire au cœur. Les minéralisations peuvent être également arrondies à subarrondies, constituées par des sulfures de Cu ou mixte Cu-Fe (Planche III-6B), qui apparaissent aussi comme des remplacements de pyrite. Lorsque celui-ci est total, les grains de pyrites épigénisés en sulfures de Cu sont parfois cimentés par ces mêmes sulfures pour donner cet aspect arrondi.

Les minéralisations associées à la métabituminite sont à chalcocite, digénite, covellite, bornite et chalcopyrite. Elles apparaissent en général comme des inclusions dans ces particules organiques (Planche III-6C et 6D), suggérant une formation contemporaine à la mise en place des pyrobitumes.

Les vitrinites et inertinites ne sont quasiment jamais intimement liées à des sulfures (Planche III-7A, 7B, 7C). Néanmoins, il est possible de voir par endroit, des sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, bornite,…) précipiter dans la porosité de ces particules (Planche III-7D). Les vitrinites et inertinites dérivent majoritairement de plantes vasculaires terrestres (ICCP, 1998, ICCP, 2001 ; Durand, 2003), la porosité pourrait correspondre aux sections transversales des anciens vaisseaux conducteur de sève.

III-2.3.2. Les métaux présents dans la MO particulaire

L'analyse de la MO particulaire de l'échantillon LBS (Tableau III-15) montre que les bituminites (≈ 1,8% en moyenne) sont plus riches en S que les vitrinites (≈ 0,7% en moyenne). Les bituminites semblent plus riches que les vitrinites en Co et Ni (Tableau III-15), avec 0,12% Co (contre 0,04%) et 0,18% Ni (contre 0,07%). En revanche, Cu et Fe paraissent plus concentrés dans les vitrinites (0,29% Cu et 0,17% Fe) que dans les bituminites (0,24% Cu et 0,14% Fe). Zn et V ont été détectés ponctuellement dans des proportions significatives, et plus rarement Pb, Ag et Au.

L'analyse de la MO particulaire de l'échantillon LC (Tableau III-16) montre que les bituminites (2,2% en moyenne) sont encore une fois plus riches en S que les vitrinites (≈ 0,7% en moyenne). Les bituminites sont plus riches en métaux que les vitrinites (Tableau III-16), avec 0,33% Cu (contre 0,24%), 0,15% Fe (contre 0,13%), 0,08% Co (contre 0,02%), 0,11% Ni (contre 0,05%), et 0,1% V. D'autres métaux sont ponctuellement détectés dans des proportions significatives, comme Zn, Pb et Au.

	% poids													% atomique											
l.d.	0,01	0,01	0,01		0,07	0,02	0,07	0,01	0,01	0,02	0,05	0,04													
LBS	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	TOTAL	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V
bituminite (n = 15)	0,04	1,33	0,03	89,60	< l.d.	0,13	< l.d.	0,02	0,34	< l.d.	< l.d.	0,09	91,59	0,01	0,55	0,01	99,30	< l.d.	0,03	< l.d.	0,01	0,08	< l.d.	< l.d.	0,02
	< l.d.	1,32	< l.d.	89,18	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	0,37	< l.d.	0,20	0,07	91,23	< l.d.	0,55	< l.d.	99,32	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,08	< l.d.	0,01	0,02
	< l.d.	1,36	0,04	89,58	< l.d.	0,19	< l.d.	0,04	0,30	0,03	< l.d.	0,06	91,64	< l.d.	0,56	0,01	99,29	< l.d.	0,04	< l.d.	0,01	0,07	0,00	< l.d.	0,02
	< l.d.	2,84	0,11	88,06	< l.d.	0,21	< l.d.	0,11	0,18	< l.d.	< l.d.	0,07	91,65	< l.d.	1,19	0,03	98,65	< l.d.	0,05	< l.d.	0,03	0,04	< l.d.	< l.d.	0,02
	< l.d.	2,21	0,09	85,65	< l.d.	0,21	< l.d.	0,18	0,09	< l.d.	< l.d.	0,05	88,47	< l.d.	0,96	0,02	98,90	< l.d.	0,05	< l.d.	0,04	0,02	< l.d.	< l.d.	0,01
	< l.d.	2,04	0,35	85,00	< l.d.	0,28	< l.d.	0,21	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	88,03	< l.d.	0,89	0,09	98,88	< l.d.	0,06	< l.d.	0,05	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,08	2,61	0,01	89,32	< l.d.	0,21	< l.d.	0,15	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	92,55	0,02	1,08	0,00	98,79	< l.d.	0,04	< l.d.	0,03	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,03	2,47	0,11	88,97	< l.d.	0,18	< l.d.	0,24	0,12	< l.d.	< l.d.	< l.d.	92,13	0,01	1,03	0,03	98,82	< l.d.	0,04	< l.d.	0,05	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,51	< l.d.	91,56	< l.d.	0,07	< l.d.	0,01	0,03	0,04	0,20	< l.d.	92,43	< l.d.	0,21	< l.d.	99,75	< l.d.	0,01	< l.d.	0,00	0,01	0,01	0,01	< l.d.
	< l.d.	0,40	0,25	86,24	< l.d.	0,20	< l.d.	0,01	0,02	< l.d.	< l.d.	0,04	87,15	< l.d.	0,17	0,06	99,71	< l.d.	0,04	< l.d.	0,00	0,00	< l.d.	< l.d.	0,01
	< l.d.	0,52	0,41	81,95	< l.d.	0,60	0,08	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	83,58	< l.d.	0,24	0,11	99,51	< l.d.	0,14	0,01	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	2,22	0,06	89,51	< l.d.	0,17	< l.d.	0,15	0,20	< l.d.	< l.d.	< l.d.	92,31	< l.d.	0,92	0,02	98,95	< l.d.	0,04	< l.d.	0,03	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	2,32	0,17	88,65	< l.d.	0,34	< l.d.	0,18	0,27	< l.d.	< l.d.	0,07	92,03	< l.d.	0,97	0,04	98,79	< l.d.	0,07	< l.d.	0,04	0,06	< l.d.	< l.d.	0,02
	< l.d.	2,39	0,10	89,83	< l.d.	0,30	< l.d.	0,19	0,23	< l.d.	< l.d.	< l.d.	93,05	< l.d.	0,98	0,03	98,83	< l.d.	0,06	< l.d.	0,04	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	2,24	0,12	87,40	< l.d.	0,47	< l.d.	0,13	0,20	< l.d.	< l.d.	0,15	90,72	< l.d.	0,95	0,03	98,81	< l.d.	0,10	< l.d.	0,03	0,05	< l.d.	< l.d.	0,04
Moyenne	0,05	1,78	0,14	88,03	< l.d.	0,24	0,08	0,12	0,18	0,03	0,20	0,08	90,94												
vitrinite (n = 8)	< l.d.	0,93	0,23	81,70	< l.d.	0,27	< l.d.	0,05	0,11	< l.d.	< l.d.	0,14	83,44	< l.d.	0,42	0,06	99,37	< l.d.	0,06	< l.d.	0,01	0,03	< l.d.	< l.d.	0,04
	< l.d.	0,70	< l.d.	92,46	< l.d.	0,52	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	93,78	< l.d.	0,28	< l.d.	99,60	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,75	< l.d.	93,20	< l.d.	0,57	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	94,55	< l.d.	0,30	< l.d.	99,58	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,83	0,40	85,89	< l.d.	0,42	< l.d.	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	0,12	87,74	< l.d.	0,36	0,10	99,40	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,03
	0,05	1,02	0,16	89,68	< l.d.	0,27	< l.d.	0,03	0,07	< l.d.	< l.d.	0,06	91,40	0,01	0,43	0,04	99,43	< l.d.	0,06	< l.d.	0,01	0,02	< l.d.	< l.d.	0,02
	< l.d.	0,32	< l.d.	93,49	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	94,00	< l.d.	0,13	< l.d.	99,83	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,56	0,03	94,99	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,66	< l.d.	0,22	0,01	99,76	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,67	0,05	95,01	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,81	< l.d.	0,26	0,01	99,71	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
Moyenne	0,05	0,72	0,17	90,80	< l.d.	0,29	< l.d.	0,04	0,07	< l.d.	< l.d.	0,11	92,26												

Tableau III-15 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon LBS.

	% poids													% atomique											
l.d.	0,01	0,01	0,01		0,07	0,02	0,07	0,01	0,01	0,02	0,05	0,04													
LC	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	TOTAL	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V
bituminite (n = 10)	< l.d.	1,23	0,07	82,76	< l.d.	0,45	0,13	< l.d.	0,03	< l.d.	0,10	< l.d.	84,81	< l.d.	0,55	0,02	99,30	< l.d.	0,10	0,01	< l.d.	0,01	< l.d.	0,01	< l.d.
	< l.d.	1,12	0,11	88,26	< l.d.	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	89,74	< l.d.	0,47	0,03	99,45	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	2,10	0,19	82,75	< l.d.	0,28	< l.d.	0,09	0,16	< l.d.	< l.d.	0,11	85,73	< l.d.	0,94	0,05	98,85	< l.d.	0,06	< l.d.	0,02	0,04	< l.d.	< l.d.	0,03
	< l.d.	1,47	0,19	80,17	< l.d.	0,74	< l.d.	< l.d.	0,15	< l.d.	< l.d.	0,11	82,83	< l.d.	0,68	0,05	99,03	< l.d.	0,17	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	0,03
	< l.d.	2,69	0,18	86,67	< l.d.	0,20	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	89,89	< l.d.	1,15	0,04	98,74	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	2,83	0,15	88,57	< l.d.	0,23	0,07	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	0,11	92,09	< l.d.	1,18	0,04	98,67	< l.d.	0,05	0,01	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,03
	< l.d.	2,39	0,16	86,33	< l.d.	0,21	< l.d.	0,06	0,12	< l.d.	< l.d.	0,08	89,37	< l.d.	1,02	0,04	98,83	< l.d.	0,05	< l.d.	0,01	0,03	< l.d.	< l.d.	0,02
	< l.d.	2,82	0,13	87,64	< l.d.	0,31	< l.d.	0,11	0,08	< l.d.	< l.d.	0,06	91,14	< l.d.	1,19	0,03	98,66	< l.d.	0,07	< l.d.	0,03	0,02	< l.d.	< l.d.	0,02
	< l.d.	2,71	0,22	85,56	< l.d.	0,29	< l.d.	0,01	0,14	0,05	< l.d.	0,05	89,02	< l.d.	1,17	0,06	98,66	< l.d.	0,06	< l.d.	0,00	0,03	0,01	< l.d.	0,01
	< l.d.	2,62	0,12	85,87	< l.d.	0,41	< l.d.	0,13	0,09	< l.d.	< l.d.	0,14	89,46	< l.d.	1,13	0,03	98,66	< l.d.	0,09	< l.d.	0,03	0,02	< l.d.	< l.d.	0,04
Moyenne	< l.d.	2,20	0,15	85,46	< l.d.	0,33	0,10	0,08	0,11	0,05	0,10	0,10	88,68												
vitrinite (n = 9)	< l.d.	2,58	0,10	91,73	< l.d.	0,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,35	< l.d.	95,13	< l.d.	1,04	0,02	98,84	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.
	0,02	1,01	0,09	94,33	< l.d.	0,24	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,69	0,00	0,40	0,02	99,53	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,15	0,10	95,00	< l.d.	0,20	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,49	< l.d.	0,06	0,02	99,87	< l.d.	0,04	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,21	0,08	95,15	< l.d.	0,13	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,12	< l.d.	95,75	< l.d.	0,08	0,02	99,86	< l.d.	0,03	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	0,01	< l.d.
	< l.d.	0,26	0,04	85,88	< l.d.	0,18	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,39	< l.d.	0,11	0,01	99,84	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,25	0,11	85,28	< l.d.	0,20	0,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,93	< l.d.	0,11	0,03	99,81	< l.d.	0,04	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,24	0,38	83,65	< l.d.	0,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,47	< l.d.	0,11	0,10	99,75	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,09	1,03	0,06	88,76	< l.d.	0,22	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	90,22	0,02	0,43	0,02	99,48	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,04	0,76	0,24	80,15	< l.d.	0,48	0,13	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	81,83	0,01	0,35	0,07	99,44	< l.d.	0,11	0,01	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.
Moyenne	0,05	0,72	0,13	88,88	< l.d.	0,24	0,11	0,02	0,05	< l.d.	0,24	< l.d.	90,43												

Tableau III-16 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon LC.

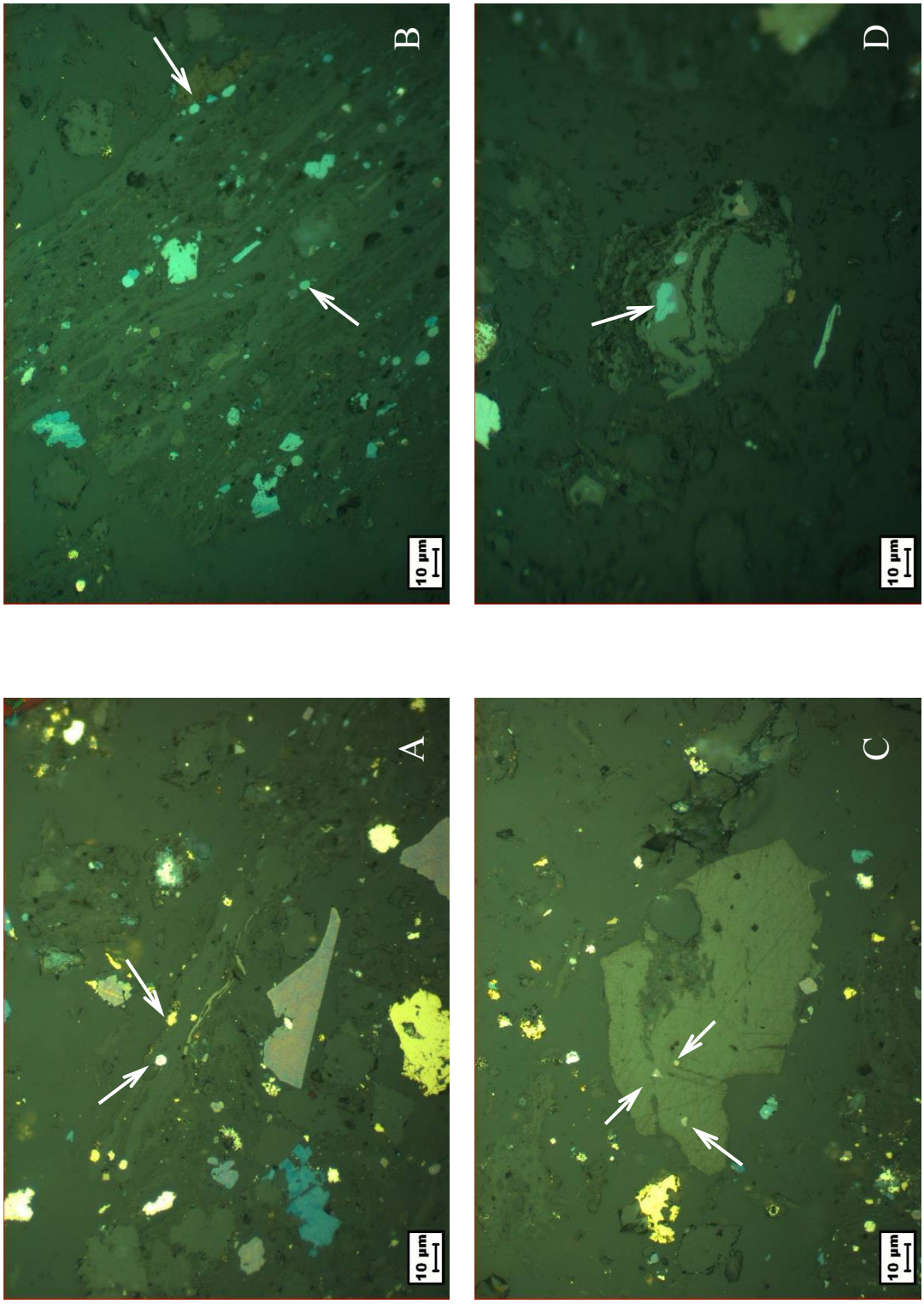


Planche III-6 : Photos de particules de bituminite prises au microscope en lumière réfléchie sous objectif à sec. A) Filament de bituminite associé à des framboïdes de pyrite et pyrite épigénisées en chalcopyrite (LC) ; B) Filament de bituminite associé à des grains de chalcocite/digénite (LM) ; C) Petits grains de bornite-chalcopyrite dans une métabituminite (LC) ; D) Grains de digénite-bornite dans une métabituminite (LBS).

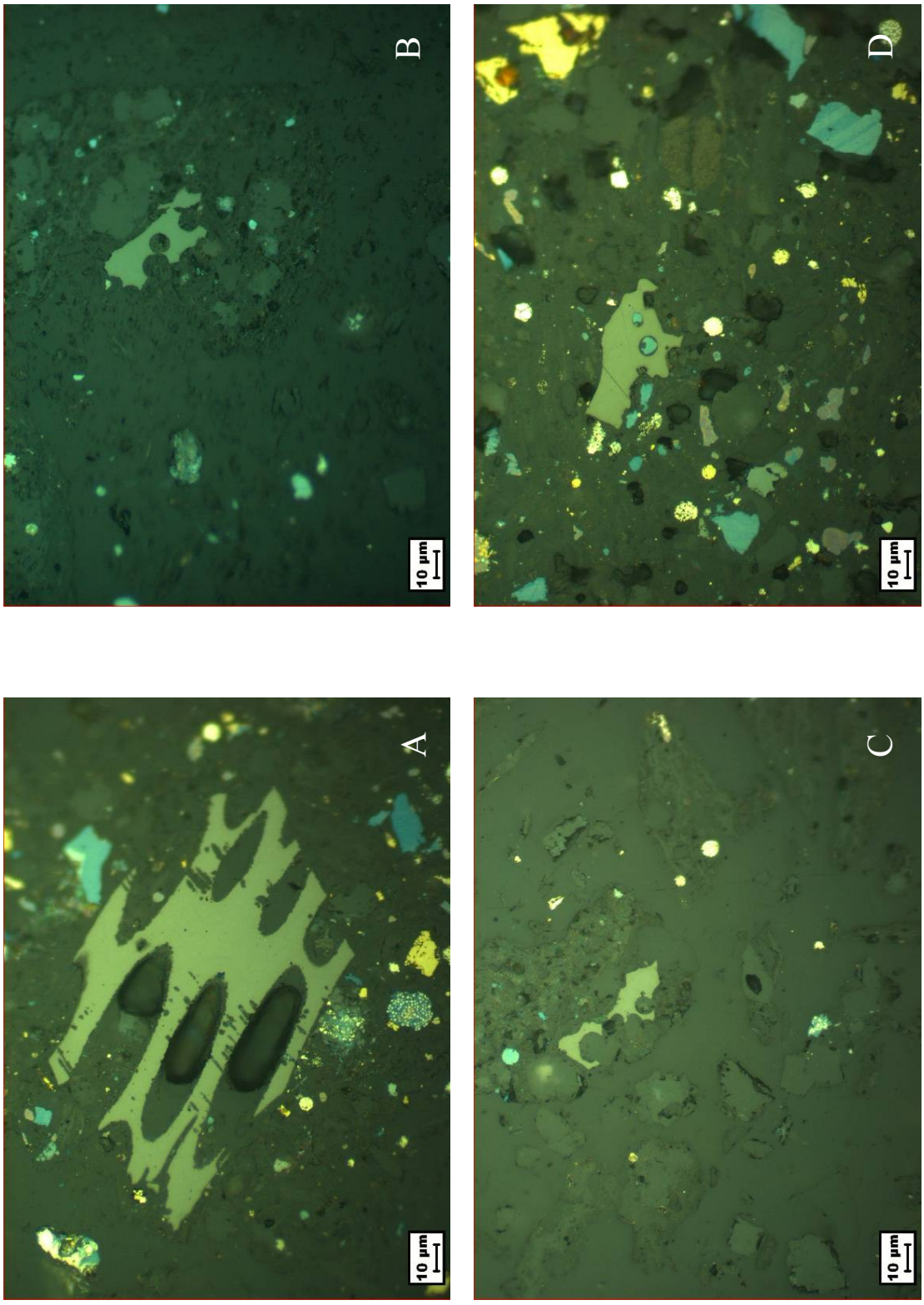


Planche III-7 : Photos de particules de vitrinite et inertinite, prises au microscope en lumière réfléchie sous objectif à sec, associées à aucune minéralisation : A) dans LC, B) dans LBS, C) dans LM ; D) Grains de digénite dans une vitrinite.

Dans les middlings avec environ 1,6% de S, la bituminite est à nouveau plus riche en cet élément que la vitrinite (≈ 0,9%, Tableau III-17). Certains métaux comme Fe, Cu, Co, Ni, et V sont présents à hauteur de 0,1 à 0,2% dans la bituminite, leurs teneurs étant plus faibles ou inférieures à la limite de détection dans la vitrinite. D'autres métaux, comme Zn, Pb, Ag et Au, sont plus rarement exprimés en proportions significatives dans les particules de MO.

	% poids												
l.d.	0,01	0,01	0,01		0,07	0,02	0,07	0,01	0,01	0,02	0,05	0,04	
LM	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	TOTAL
bituminite (n = 11)	< l.d.	2,64	0,15	86,87	< l.d.	0,13	< l.d.	0,14	0,13	< l.d.	< l.d.	0,13	90,19
	< l.d.	2,04	0,14	84,37	< l.d.	0,34	< l.d.	0,22	0,25	< l.d.	< l.d.	0,24	87,64
	< l.d.	1,20	0,02	88,85	< l.d.	0,24	< l.d.	0,05	0,25	< l.d.	< l.d.	0,11	90,78
	< l.d.	1,24	0,04	90,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	0,06	91,52
	< l.d.	1,19	0,23	87,96	< l.d.	0,06	< l.d.	0,08	0,15	< l.d.	< l.d.	0,05	89,76
	< l.d.	1,53	0,06	88,52	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	0,31	< l.d.	< l.d.	0,13	90,64
	< l.d.	1,47	0,01	88,50	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,31	0,03	< l.d.	0,12	90,44
	0,03	1,23	0,03	89,23	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	90,62
	< l.d.	0,76	0,02	92,93	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	0,33	< l.d.	0,22	0,05	94,42
	< l.d.	1,89	0,44	82,52	< l.d.	0,10	0,09	0,13	0,16	< l.d.	< l.d.	0,17	85,53
	0,05	2,37	0,25	85,56	< l.d.	0,12	< l.d.	0,07	0,19	< l.d.	< l.d.	0,20	88,82
Moyenne	0,04	1,60	0,13	87,76	< l.d.	0,15	0,09	0,11	0,22	0,03	0,22	0,13	90,46
vitrinite (n = 4)	< l.d.	1,13	0,11	93,45	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,06	0,04	< l.d.	0,06	94,91
	< l.d.	0,55	0,14	90,82	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,10	91,73
	< l.d.	0,79	0,11	94,44	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,51
	0,02	0,96	< l.d.	95,31	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,29
Moyenne	0,02	0,85	0,12	93,51	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	0,06	0,04	< l.d.	0,08	94,77

	% atomique											
LM	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V
bituminite (n = 11)	< l.d.	1,12	0,04	98,71	< l.d.	0,03	< l.d.	0,03	0,03	< l.d.	< l.d.	0,03
	< l.d.	0,90	0,04	98,81	< l.d.	0,08	< l.d.	0,05	0,06	< l.d.	< l.d.	0,07
	< l.d.	0,50	0,01	99,34	< l.d.	0,05	< l.d.	0,01	0,06	< l.d.	< l.d.	0,03
	< l.d.	0,51	0,01	99,43	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,02
	< l.d.	0,50	0,06	99,36	< l.d.	0,01	< l.d.	0,02	0,03	< l.d.	< l.d.	0,01
	< l.d.	0,64	0,01	99,22	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	0,03
	< l.d.	0,62	0,00	99,27	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	0,00	< l.d.	0,03
	0,01	0,51	0,01	99,45	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.
	< l.d.	0,30	0,01	99,57	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	0,07	< l.d.	0,01	0,01
	< l.d.	0,85	0,11	98,89	< l.d.	0,02	0,01	0,03	0,04	< l.d.	< l.d.	0,05
	0,01	1,02	0,06	98,76	< l.d.	0,03	< l.d.	0,02	0,04	< l.d.	< l.d.	0,06
vitrinite (n = 4)	< l.d.	0,45	0,03	99,49	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	0,01	0,01	< l.d.	0,02
	< l.d.	0,23	0,03	99,69	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03
	< l.d.	0,31	0,03	99,64	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
	0,00	0,38	< l.d.	99,62	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.

Tableau III-17 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon de middlings de Lubin.

La MO particulaire des trois échantillons spécifiques (LBS, LC, LM) a en général une teneur en soufre moyenne équivalente : 1,6% à 2,2% dans les particules de bituminite, et, 0,7% à 0,9% dans les particules de vitrinite. Du point de vue des teneurs en métaux, LBS montre des valeurs significatives en Fe, Cu et Ni pour la bituminite et la vitrinite, et en Co pour la bituminite. LC présente des teneurs significatives en Fe et Cu dans les bituminites et les vitrinites, et en Ni et V dans la bituminite. Enfin, LM dévoile des teneurs significatives en Fe et Cu dans la bituminite et la vitrinite, et en Ni et V (± Co) dans la bituminite.

La répartition des métaux observée dans la MO particulaire des échantillons spécifiques, pourrait s'expliquer par le phénomène de ségrégation évoqué plus tôt pendant les processus de flottation, les particules riches en Cu étant préférentiellement distribuées dans le concentré et les particules riches en Ni dans les middlings. Il est intéressant de noter la présence de V dans LC et LM, alors qu'on ne le retrouve pas de manière significative dans LBS. Ce constat suggèrerait que la MO contenant le vanadium pourrait être issue des niveaux de dolomies et/ou de grès.

III-2.4. Synthèse

Les échantillons spécifiques de la mine de Lubin sont caractérisés par des COT (6,5 à 9%) et IH (237 à 310 élevés mg HC/g COT) élevés, des IO (10 à 50 mg CO_2/g COT) et Tmax

(428 à 432°C) faibles, donc par une MO peu mature de type II, mais avec une contribution de MO de type III marquée par la présence de vitrinites et inertinites. Les faibles valeurs de réflectance (≤ 0,86%) et les quantités d'extrait hydrocarboné élevées confirment le caractère peu mature de la MO.

Les métaux présents sont nombreux (Cu, Fe, Pb, Zn, Co, Ni, Ag, V, …), tous très abondants dans le concentré. LM est plutôt enrichi en Fe, Pb, Zn, Co, alors que LBS est très riche en Cu et V. La plupart de ces métaux ont été détectés dans la MO, parfois dans des quantités significatives, notamment dans les particules de bituminite.

La minéralisation est globalement constituée de sulfures de Cu (chalcocite, digénite, covellite), mixte Cu-Fe (bornite, chalcopyrite), pyrite, cobalto-gersdorffite, tennantite, galène, avec de très rares minéraux argentifères non identifiés. LM et LC contenant la globalité des sulfures listés ci-avant, alors que LBS contient principalement chalcocite, digénite et bornite.

III-3. Conclusions

Le minerai du Kupferschiefer est composé de trois faciès minéralisés : des grès, des black shales et des dolomies. Les grès et les dolomies sont caractérisés par une MO peu abondante, majoritairement de type II oxydé (marin), et des teneurs faibles en métaux. La minéralisation se présente sous forme de sulfures de cuivre et de fer principalement, associés à des sulfo-arséniures de type tennantite (grès, dolomies) et arsénopyrite (grès), mais sans minéraux d'argent. Les black shales présentent deux faciès distincts :

1. Le faciès réduit est riche en MO d'origine marine (type II) peu mature avec une faible contribution de MO de type III, et riche en métaux de base (Cu, Ag, Co, Ni). Les minéralisations sont abondantes, à sulfures de cuivre et fer dominants, avec une contribution de cobalto-gersdorffite et tennantite à la base, et de galène vers le toit. Aucun minéral d'argent n'a été identifié dans ce faciès.

2. Le faciès oxydé contient une MO peu abondante mais très mature. Les teneurs en Cu, Ag, Co, Ni sont faibles, celles en Pb-Zn sont plus élevées, comme les teneurs en Au, Se et terres rares. Les minéralisations sont faibles, toujours à sulfure de cuivre et fer, mais avec une contribution accrue de sulfo-arséniures (cobalto-gersdorffite, tennantite), galène, alliage Au-Ag (électrum), séléniure de plomb (clausthalite).

L'enrichissement en métaux du gisement s'est produit selon trois phases. Tout d'abord, une minéralisation synsédimentaire à diagénétique précoce, qui se caractérise principalement par la présence de pyrites framboïdales dans la MO des black shales de Lubin, formées par processus de sulfato-réduction bactérienne (BSR). Cette minéralisation est datée à 250-260 Ma (Menning, 1995 ; Bechtel *et al.*, 2000 ; Brauns *et al.*, 2003). Dans un second temps, une minéralisation diagénétique tardive à épigénétique datée à 240 Ma (Pasava *et al*., 2007 ; Jowett, 1986) se met en place à Lubin, caractérisée par une minéralisation abondante à sulfures de cuivre et mixte Cu-Fe, en relation avec des circulations hydrothermales à 120-130°C. Enfin, une troisième phase de minéralisation à métaux précieux (Au, Se, …) d'origine épigénétique, observée dans les black shales de Polkowice, se dépose en relation avec des circulations hydrothermales plus chaudes qu'à Lubin (150-160°C).

La MO intervient à tous les niveaux dans la mise en place du Kupferschiefer. Elle a « permis » la précipitation des sulfures, en créant un environnement réducteur favorable à la réduction des sulfates en H_2S selon deux processus : la BSR, et la TSR durant laquelle les hydrocarbures produits pendant la diagenèse ont servi de donneurs d'électrons. Enfin, quelque soit son état de maturité, la MO a piégé des quantités importantes de soufre, et des quantités faibles mais significatives de métaux, tels que Cu, Fe, Ni, Co, V, au cours de son évolution diagénétique.

Les échantillons spécifiques LC et LM sont caractérisés par une MO quasi exclusivement issue du niveau de black shales. LBS montre les mêmes caractéristiques géochimiques (organique et élémentaire) que les black shales *in situ* que nous avons prélevés, la minéralisation identifiée étant à chalcocite, digénite, bornite. Dans LC et LM, les compositions géochimiques des éléments traces et minéralogiques suggèrent une origine multiple de la minéralisation. Les enrichissements importants en Pb-Zn et les proportions importantes de galène, sphalérite et tennantite supposent une contribution des grès et des dolomies.

La part des minéralisations argentifères est quasi inexistante dans nos échantillons. L'argent est observé en trace, parfois importantes, dans les sulfures de cuivre notamment. Cependant, KGHM Cuprum, compagnie minière exploitant le Kupferschiefer polonais qui nous a fourni ces échantillons, est pourtant le 3^{ième} producteur mondial d'Ag (≈ 1300t/an).

Chapitre IV

CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE TALVIVAARA (FINLANDE)

Les conditions environnementales et géodynamiques à l'origine de la minéralisation en métaux de base de ces schistes noirs riches en C et S, ainsi que le mode de genèse du gisement de Talvivaara ont déjà été évoquées dans le Chapitre I.

Ce chapitre présente une caractérisation du minerai de Talvivaara. La première partie est consacrée à la caractérisation d'échantillons prélevés en mine, d'un point de vue organique et minéralogique, afin d'évaluer le rôle de la MO dans le processus de minéralisation.

La seconde partie sera dédiée à la caractérisation des échantillons utilisés pour les traitements bio-hydrométallurgiques, en termes de minéralogie, qualité et quantité de MO, et de teneurs en métaux.

IV-1. Les échantillons prélevés *in situ*

Tout comme pour le gisement du Kupferschiefer, nous avons réalisé une caractérisation du contenu organique et des minéraux métalliques des différents faciès (schistes noirs et skarns) minéralisés afin : (i) d'évaluer l'état de maturité de la MO, (ii) d'identifier les métaux et leur spéciation, dans le but de mieux comprendre la composition des échantillons spécifiques utilisés pour les traitements bio-hydrométallurgiques.

N'ayant pas eu accès à des profils représentatifs de la succession des faciès constituant le minerai de Talvivaara, nous n'avons étudié que des échantillons prélevés dans les différents faciès décrits dans le Chapitre I. La description minéralogique des échantillons sera très succincte, du fait de leur non représentativité à l'échelle du gisement. Pour obtenir des informations plus précises sur la géochimie et la minéralogie des faciès présents dans le gisement de Talvivaara, il est recommandé de se référer aux travaux de Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996).

IV-1.1. Caractérisation minéralogique

Les principaux minéraux de gangue observés dans les schistes noirs et les skarns sont le graphite, le quartz, le feldspath plagioclase, la biotite/phlogopite et la trémolite.

Les métaux sont principalement exprimés sous forme de sulfures. La paragenèse et la composition chimique obtenue à la microsonde sont décrites dans le Tableau IV-1. La minéralisation se compose de : pyrrhotite (Po), pyrite (Py), chalcopyrite (Ccp), sphalérite (Sp), alabandite (Ala), pentlandite (Pn) et de très rares molybdénites (Mlb). Les échantillons prélevés à l'affleurement ont subi l'oxydation et l'altération météorique, ainsi les sulfures sont

généralement altérés. D'ailleurs, la marcassite, produite par l'altération de la pyrrhotite, est souvent observée mais n'a pas été analysée à la microsonde. Les grains de pyrrhotite, pyrite, marcassite ou alabandite sont fréquemment de taille supérieure à 50µm ; les autres types de sulfures sont en revanche plus petits (≤ 20µm). Nous noterons également la présence de quelques oxydes ou hydroxydes de fer, résultant de l'oxydation des pyrrhotites notamment.

La pyrrhotite, la pyrite (Planche IV-1F), la sphalérite et l'alabandite peuvent être présentes sous forme de grains grossiers ou fins disséminés dans les schistes noirs ou les skarns. Ces espèces sont aussi associées à d'autres sulfures, comme la chalcopyrite et la marcassite, pour former des assemblages à : (i) pyrrhotite, pyrite, sphalérite, chalcopyrite (Planche IV-1E), ou (ii) alabandite, chalcopyrite, marcassite ou pyrrhotite (Planche IV-1D). Les zones les plus soumises à l'altération supergène se caractérisent par de la marcassite en abondance, en remplacement de la pyrrhotite oxydée. Dans l'échantillon de skarn TAL5, la marcassite est associée à une baguette de molybdénite de 1 - 2µm (Planche IV-1C). Ce sulfure de molybdène n'a été observé que dans cet échantillon. Des grains de pentlandite (≈ 20µm) ont principalement été trouvés dans l'échantillon TAL3 où ils sont relativement abondants. La pentlandite est en général associée à de la pyrrhotite seule (Planche IV-1B) ou des assemblages pyrrhotite - chalcopyrite (Planche IV-1A), dans des grains grossiers ou de petites veines minéralisées.

Les analyses à la microsonde de grains de pyrrhotite et de pyrite ont mis en évidence la présence d'éléments traces (Tableau IV-1). La pyrrhotite analysée contient des teneurs significatives de Ni (0,54%), Ag (0,1%), As (0,1%) et Co (0,05%). Les pyrites en revanche sont plus riches en Co (1,1% en moyenne), les teneurs moyennes d'autres éléments traces sont de 0,1% pour As, 0,09% pour Pb, 0,02% pour Ni et 0,03% pour Ag.

Il est à noter également que l'alabandite et la sphalérite sont relativement riches en fer, et montrent des teneurs moyennes de 5,4 et 7,93% poids de Fe respectivement (Tableau IV-1).

	l.d.	Po n = 1	Py n = 28	Ala n = 1	Ccp n = 3	Sp n = 1	Pn n = 3	Mlb n = 1
Cu (%)	0,02	-	-	-	34,34	0,02	0,07	-
Fe (%)	0,01	57,16	44,79	5,42	28,72	7,89	18,65	1,21
S (%)	0,01	39,33	52,34	36,56	33,35	32,47	39,81	34,90
Pb (%)	0,07	-	0,09 (0 – 0,28)	-	0,05 (0 – 0,15)	0,10	0,06 (0 – 0,18)	0,12
Zn (%)	0,01	-	0,01 (0 – 0,08)	-	0,79 (0,33 – 1,20)	54,94	-	-
Sb (%)	0,03	-	-	-	0,01 (0 – 0,04)	-	0,01 (0 – 0,03)	0,12
As (%)	0,07	0,10	0,10 (0 – 0,74)	-	0,08 (0,06 – 0,10)	-	-	-
Co (%)	0,01	0,05	1,12 (0 – 2,67)	-	0,02 (0,01 – 0,03)	0,07	2,89 (2,20 – 3,73)	-
Ni (%)	0,01	0,54	0,02 (0 – 0,28)	-	-	-	33,50	0,45
Ag (%)	0,02	0,10	0,03 (0 - 0,14)	-	-	-	0,05 (0 – 0,10)	0,03
Au (%)	0,05	-	0,01 (0 – 0,08)	-	0,03 (0 – 0,08)	0,07	-	0,24
Se (%)	0,06	-	0,01 (0 – 0,08)	-	-	-	0,06 (0 – 0,09)	0,18
Mn (%)	0,03	-	-	57,29	-	-	-	-
Mo (%)	0,07	-	-	-	-	-	-	50,76
Total (% poids)		97,28	98,49	99,27	97,30	95,29	95,10	88,01

Tableau IV-1 : Compositions chimiques moyennes (exprimées en % poids) des sulfures identifiés dans les échantillons de la mine de Talvivaara, obtenues à la microsonde électronique SX50.

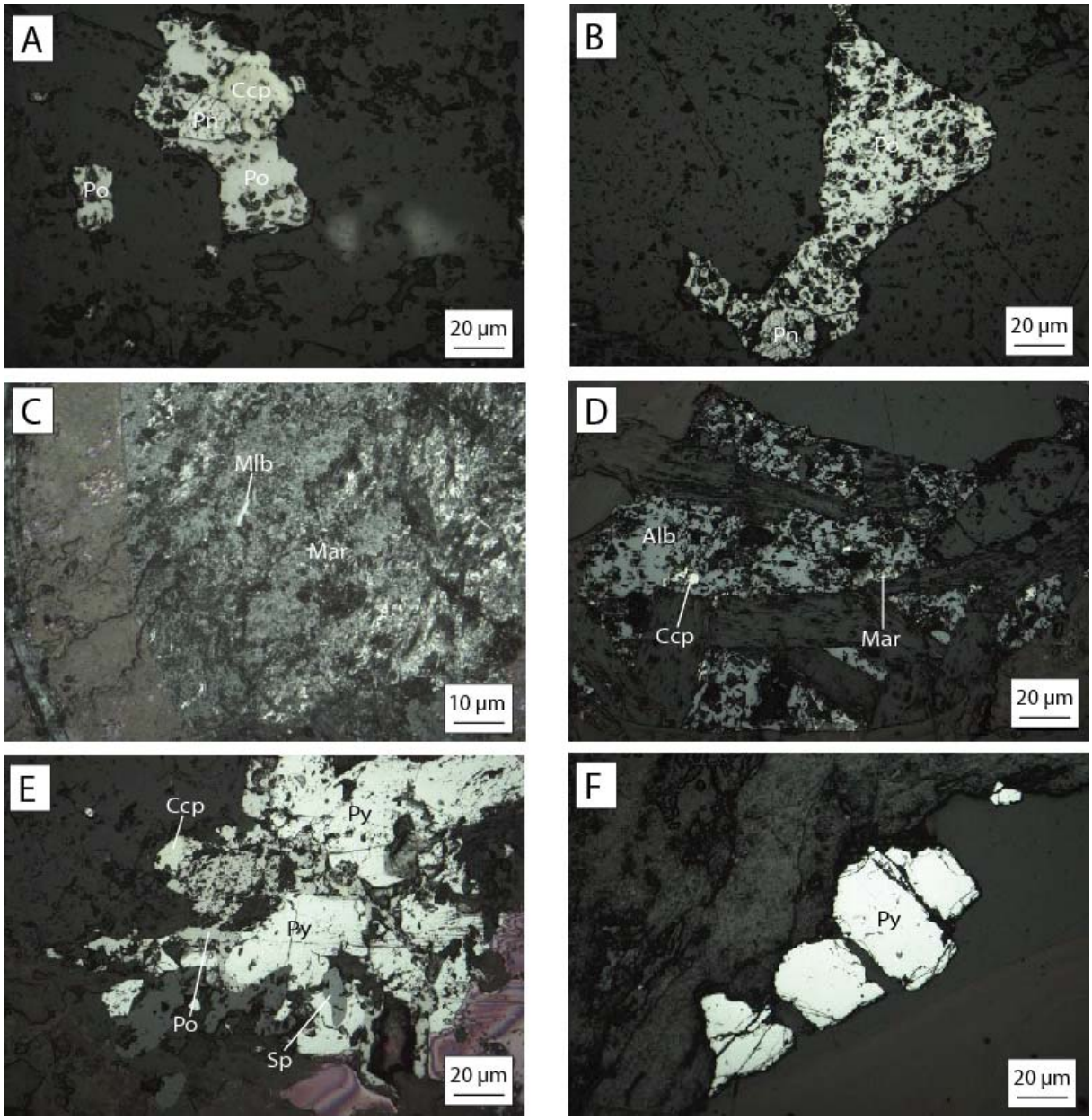


Planche IV-1 : Sulfures en général altérés, à l'exception de la pyrite, observés au microscope optique, en lumière réfléchie, dans les échantillons de Talvivaara. A. Grains de chalcopyrite (Ccp) et pentlandite (Pn) dans une pyrrhotite (Po) ; B. Grain de pentlandite (Pn) dans une pyrrhotite (Po) ; C. Baguette de molybdénite (Mlb) dans de la marcassite (Mar) ; D. Grain de chalcopyrite (Ccp) et marcassite (Mar) dans de l'alabandite (Alb) ; E. Grain composite de pyrite (Py), pyrrhotite (Po), chalcopyrite (Ccp) et sphalérite (Sp) ; F. Grains de pyrite (Py).

IV-1.2. Caractérisation de la MO

IV-1.2.1. La pyrolyse Rock-Eval 6

Les valeurs des paramètres Rock-Eval mesurés dans les échantillons de schistes noirs et skarns de Talvivaara sont globalement faibles, elles sont détaillées dans le Tableau IV-2.

Les valeurs de COT sont inférieures à 1% (0,21% à 0,96%). Dans les schistes noirs (TAL1, TAL2, TAL3, TAL6), les valeurs d'IH sont inférieures à 20 mg HC/g COT et celles d'IO à 50 mg CO_2/g COT. Dans les skarns (TAL4, TAL5), l'IH est du même ordre de grandeur que dans les schistes noirs (< 15 mg HC/g COT), mais les valeurs d'IO sont plus élevées, 143 et 146 mg CO_2/g COT respectivement pour TAL4 et TAL5. Ces plus fortes valeurs d'IO dans les skarns pourraient être liées à la présence de carbonates résiduels (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996), ou à l'oxydation de la MO provoquée par l'altération supergène.

Les quantités d'hydrocarbures, libres (S1) et produits pendant la pyrolyse (S2), sont presque nulles dans tous les échantillons, en accord avec leurs très faibles valeurs d'IH. Les valeurs du signal S1 qui varient de 0,02 à 0,1 mg HC/g de roche et celles de S2 qui évoluent entre 0,01 et 0,05 mg HC/g roche, soulignent un caractère pétroligène inexistant des schistes noirs de Talvivaara.

Les valeurs de Tmax (°C) qui varient entre 304°C et 480°C, et dénotent une MO immature à mature (milieu de la fenêtre à huile potentielle), sont incompatibles avec les autres indices de maturité des échantillons étudiés (e.g. IH) et leur histoire géologique. En vérité, ces valeurs de Tmax sont très certainement dues au craquage d'une fraction organique résiduelle (pyrobitumes ?) et non de kérogène (Espitalié *et al.*, 1985 ; Disnar, 1994), et ce, même à proximité d'une intrusion (Georges, 1992). Ces valeurs qui d'ailleurs sont déterminées à partir de pics S2 très faibles, ne sont donc pas significatives.

Ainsi, les très faibles valeurs de S2 et d'IH observées dans les schistes noirs attestent d'une importante maturité de la MO. Cette hypermaturité découle des processus métamorphiques occasionnés par la formation du Bouclier Fennoscandien (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996 ; Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Le métamorphisme a entraîné une accélération de la maturation de la MO, ainsi que de la production puis de la migration des hydrocarbures. En raison de cette maturité très élevée et d'ailleurs aussi de la quasi absence d'hydrocarbures, aucune caractérisation de la fraction hydrocarbonée n'a été entreprise sur ces schistes noirs.

Echantillons	Lithologie	COT (%)	Tmax (°C)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO_2/g COT)	S1 (mg HC/g roche)	S2 (mg HC/g roche)
TAL1	schiste noir	0,43	322	12	47	0,10	0,05
TAL2	schiste noir	0,26	480	8	28	0,01	0,02
TAL3	schiste noir	0,72	308	6	28	0,06	0,04
TAL4	skarn	0,21	346	14	143	0,02	0,03
TAL5	skarn	0,96	332	4	146	0,07	0,04
TAL6	schiste noir	0,74	304	1	41	0,02	0,01

Tableau IV-2 : Principaux paramètres de pyrolyse Rock-Eval obtenus à partir d'échantillons de Talvivaara.

Finalement, la MO hypermature des schistes noirs de Talvivaara présente des caractéristiques très différentes de celles décrites dans les black shales de Lubin (Kupferschiefer), en termes de quantité, de qualité et de maturité. En effet, à Lubin la MO est peu mature, et se caractérise par un COT beaucoup plus élevé (≈ 7% en moyenne) et un caractère pétroligène plus important (IH > 250 mg HC/g COT et S2 > 20 mg HC/g roche).

IV-1.2.2. L'analyse CNS (Leco)

Les teneurs en carbone total sont élevées et varient entre 7,5% dans TAL3 et 17,9% dans TAL1, indépendamment du faciès considéré (Tableau IV-3). Comparé au COT obtenu par pyrolyse Rock-Eval (<1%), le carbone total est nettement plus élevé. Comme nous l'avions envisagé dans le paragraphe précédent, le COT mesuré par la pyrolyse Rock-Eval est très fortement sous-évalué par rapport à la teneur en carbone organique des black shales originels du fait de l'hypermaturité de la fraction organique. A l'exception des skarns (TAL4 et TAL5) qui peuvent encore contenir des carbonates résiduels pouvant contribuer au carbone total (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996), le carbone total peut être assimilé au carbone graphitique produit lors du métamorphisme du carbone organique.

Le soufre total varie entre 0,1% (TAL4) et 14,0% (TAL6). Le soufre étant principalement lié aux sulfures, la teneur en soufre des échantillons reflète directement l'abondance de leur minéralisation. Ainsi, le skarn TAL4 serait pratiquement stérile, alors que l'échantillon de schiste noir TAL6 est très minéralisé.

Au total, les teneurs moyennes en C et S qui sont respectivement d'environ 12,6% et 9,5% s'accordent avec les valeurs supérieures à 7% mentionnées par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) pour les schistes noirs de Talvivaara.

Echantillons	Lithologie	C total (%)	S total (%)
TAL1	schiste noir	17,9	6,6
TAL2	schiste noir	9,1	12,2
TAL3	schiste noir	7,5	5,1
TAL4	skarn	14,2	0,1
TAL5	skarn	12,2	7,5
TAL6	schiste noir	15,7	14,0

Tableau IV-3 : Données de C total (%) et S total (%) obtenues par analyse au Leco CNS des échantillons de Talvivaara.

Le carbone des schistes noirs étant presque uniquement sous forme graphitique, les mesures de réflectance de la MO et l'analyse de palynofaciès ne présentaient aucun intérêt pour la caractérisation de la fraction organique et n'ont donc pas été réalisées.

IV-1.3. Relation entre la MO et les métaux

Les sulfures ont été quantifiés par analyse d'images au microscope en lumière réfléchie, sur des sections polies ou lames minces des profils LUP2 et POL1, afin d'observer leur proportion et leur distribution dans la roche.

Les échantillons montrent des proportions de sulfures très variables. Les skarns (TAL4 et TAL5), prélevés dans deux zones différentes, ne sont pas minéralisés de la même manière. Ainsi, TAL4 ne contient pas de sulfures, alors qu'il y en a des proportions notables dans TAL5 (4,3%). Les schistes noirs ne sont pas homogènes non plus du point de vue de la proportion des sulfures, celle-ci variant de 2,3% dans l'échantillon le moins minéralisé (TAL3) à 9,41% dans l'échantillon le plus minéralisé (TAL6).

D'après la Figure IV-1, les proportions de sulfures, ne montrent aucune corrélation ni avec les très faibles COT, ni avec les fortes valeurs de carbone total. En revanche, elles sont très bien corrélées avec les teneurs en soufre total, confirmant que le soufre est totalement ou presque sous forme de sulfures.

Le fait qu'il n'y ait pas de corrélation apparente entre la minéralisation et les teneurs en carbone dans nos échantillons, ne veut pas dire qu'à un moment donné, la MO n'a pas pu jouer un rôle dans la mise en place de cette minéralisation. En effet, même si nous n'en avons pas observé, des pyrites framboïdales ont été décrites dans les schistes noirs par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996). Leur présence résulte très probablement de l'activité de bactéries sulfato-réductrices durant la sédimentation des black shales précurseurs.

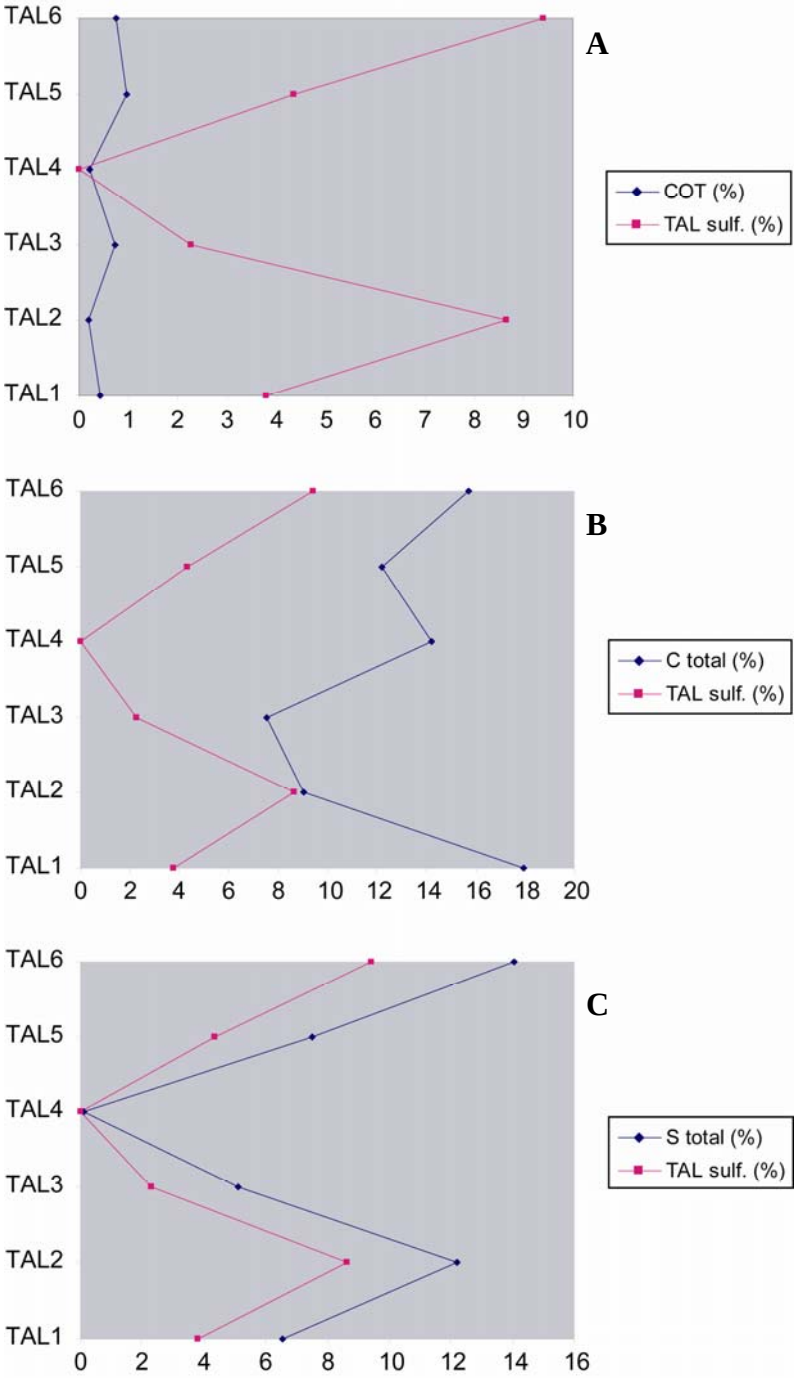


Figure IV-1 : Proportion de sulfures des échantillons de Talvivaara reportées en fonction : A) du COT ; B) du carbone total ; C) du soufre total.

IV-1.4. Synthèse

La minéralisation est dominée par les sulfures de fer (pyrrhotite, pyrite, marcassite), auxquels s'associent des sulfures mixtes de cuivre - fer (chalcopyrite) ou fer - cobalt - nickel (pentlandite), zinc (sphalérite), manganèse (alabandite), et de très rares molybdénites. Cette minéralisation se présente aussi bien dans les schistes noirs que dans les niveaux de skarns.

Les pyrrhotites et les pyrites contiennent des éléments traces. Les pyrrhotites sont enrichies en Ni, alors que les pyrites le sont en cobalt. D'autres éléments traces sont également présents à des teneurs moyennes significatives dans ces sulfures de fer, par exemple Ag, As et Co dans les pyrrhotites et As, Pb et Ni dans les pyrites.

La MO des schistes noirs de Talvivaara est hypermature et presque entièrement graphitisée, comme l'attestent de très faibles valeurs de COT (<1%) comparées au carbone total (> 7,5%). Les très faibles IH (< 15 mg HC/g COT) et S2 (≤ 0,05 mg HC/g roche) montrent également une absence de caractère pétroligène. Les hydrocarbures ont probablement été produits par craquage thermique de la MO puis ont migré pendant le métamorphisme.

L'abondance des minéralisations est indépendante des teneurs en carbone, qu'il soit organique ou graphitique, probablement à cause des remobilisations pendant les processus métamorphiques. En revanche, elle est très bien corrélée avec la teneur en soufre. Cependant, l'observation de pyrites framboïdales dans les schistes noirs (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996) souligne le rôle joué par la MO lors de la formation des sulfures de fer, probablement par l'intermédiaire du processus de BSR.

Les schistes noirs de Talvivaara sont très différents des black shales de Lubin. Tout d'abord au niveau de la MO, hypermature et entièrement graphitisée à Talvivaara, alors qu'elle est peu mature à Lubin. En second lieu, les teneurs et la diversité en métaux sont bien plus faibles à Talvivaara qu'à Lubin. Enfin, en termes de minéralisation, alors qu'à Talvivaara celle-ci est dominée par les sulfures de fer (pyrrhotite et pyrite), à Lubin, elle se compose principalement de sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, covellite) et mixte Cu-Fe (bornite, chalcopyrite).

IV-2. Les échantillons spécifiques

Les échantillons spécifiques, définis dans le Chapitre II, correspondent à un composite des niveaux de schiste noir et de skarn (TAL-ore), et un concentré (TAL-conc) obtenu à partir de la flottation du minerai composite. Il s'agira, comme pour les échantillons *in situ*, de les caractériser en termes de teneur en métaux, minéralisation et de MO (quantité et qualité).

L'échantillon TAL-conc est caractérisé dans cette partie à titre de comparaison avec l'échantillon TAL-ore, car il n'a pas été utilisé pour les tests de biotraitements.

IV-2.1. Caractérisation métallogénique

Dans cette partie, l'attention sera principalement focalisée sur les teneurs en métaux à valeur économique (Cu, Zn, Ni, …), ainsi que sur les phases porteuses de ces éléments.

IV-2.1.1. La géochimie globale

Les analyses géochimiques globales ont été réalisées par le Service Géologique de Finlande (GTK).

Le minerai de Talvivaara (TAL-ore) utilisé pour les traitements de biolixiviation contient de faibles teneurs en métaux (Tableau IV-4) : 0,30 % Ni, 0,23 % Cu, 0,57 % Zn pour les plus intéressants d'un point de vue économique, mais également 0,03 % Co, 13,1 % Fe, 0,81 % Mn. Les teneurs en S et C total sont relativement élevées, 9,9 % et 8,24 % respectivement.

Le concentré de Talvivaara (TAL-conc) est plus riche. Les teneurs de certains métaux doublent voire triplent par rapport à celles de TAL-ore (Tableau IV-4) : 0,66 % Ni, 0,67 % Cu, 1,67 % Zn, 0,09 % Co, 35 % Fe. Il en va de même du soufre dont la teneur atteint 32,9 %. Le carbone total et Mn ne varient pas de façon aussi remarquable, leurs teneurs respectives sont de 0,85 % Mn et 7,67 % C. Les autres éléments traces n'ont pas été analysés dans l'échantillon TAL-conc.

La concentration des métaux par flottation semble relativement efficace pour enrichir le minerai en métaux à forte valeur économique (Ni, Cu, Zn, Co). Néanmoins, les teneurs de ces métaux demeurent encore trop faibles pour que cette technique soit utilisée, d'où le choix de la biolixiviation en tas sur le minerai de Talvivaara (TAL-ore).

Elément	TAL-ore (%)	TAL-conc (%)
Ni	0,30	0,66
Cu	0,23	0,67
Zn	0,57	1,67
Co	0,03	0,09
Fe	13,14	35,00
Mn	0,81	0,85
S tot	9,9	32,90
C tot	8,24	7,67
Si		7,84
Al		1,93
Mg		0,70
Ca		1,22
Na		0,01
K		0,32
P		0,14
Autres	66,8	8,3
Total	100,0	100,0

Tableau IV-4 : Composition géochimique du minerai (TAL-ore) et du concentré (TAL-conc) de Talvivaara (données GTK). Les éléments traces ont été dosés par ICP-MS ou par Spectroscopie d'Absorption Atomique ; les majeurs ont été dosés par Fluorescence X ; C et S ont été dosés au Leco CS.

IV-2.1.2. La minéralogie

Nous n'avons pas étudié la composition minéralogique de la gangue de ces deux échantillons. Cependant, le Service Géologique Finlandais l'a fait dans le cadre du projet Bioshale (Tableau IV-5). Les principaux minéraux de la gangue de TAL-ore sont : le quartz (16,7 %), le plagioclase (10,3 %), la biotite/phlogopite (12,0 %), la trémolite (4,1 %), le graphite. Les minéraux accessoires sont : chlorite (1,4 %), muscovite (0,5 %), microcline (1,4 %), sphène, apatite (1,0 %), grenat (0,7 %), tourmaline, épidote, rutile, magnétite, ilménite, chromite et goethite. Le graphite apparaît sous forme de petits flocons (< 10µm), et sa teneur atteint 6,5 %.

Minéraux	TAL-ore (%)	Minerai utilisé pour la flottation (%)
	Moyenne (n = 2)	Moyenne (n = 4)
Quartz	16,69	15,24
Feldspath-K	1,39	1,78
Plagioclase	10,32	13,09
Trémolite	4,09	4,93
Biotite	12,01	16,41
Muscovite	0,45	0,54
Chlorite	1,35	2,02
Spessartite	0,69	0,43
Carbonate	0,00	0,01
Apatite	1,02	1,49
Pyrrhotite	***15,58***	***15,72***
Pyrrhotite altérée	***4,25***	***2,14***
Pyrite	***7,76***	***5,35***
Chalcopyrite	***0,50***	***0,84***
Pentlandite	***0,05***	***0,20***
Pentlandite altérée	***0,47***	***0,51***
Sphalérite	***1,05***	***1,09***
Alabandite	***1,79***	***0,98***
MnO_2	0,18	0,09
Titanite	0,76	0,87
Rutile	0,15	0,08
Magnétite	0,08	0,11
Chromite	0,00	0,15
Ilménite	0,00	0,02
Goethite	1,90	1,79
Graphite	0,00	0,02
Graphite + Minéraux	12,29	13,20
Autres	5,18	0,89
Total	100,0	100,0

Tableau IV-5 : Composition minéralogique du minerai de Talvivaara déterminée par GTK en combinant un MEB couplé à un EDX et une méthode automatique de comptage de point (XMOD-method).

La minéralisation se présente sous forme de sulfures dans TAL-ore et constitue environ 21 % en masse (Marja Riekkola-Vanhanen, pers. com.). Ces 21 % de sulfures se répartissent de la manière suivante[10] (Figure IV-2) : 61,8 % de pyrrhotite représentant 13,0 % de TAL-ore, 22,0 % de pyrite (4,6 %), 7,9 % d'alabandite (1,7 %), 3,7 % de chalcopyrite (0,8 %), 3,7 % de sphalérite (0,8 %), et 1,1 % de pentlandite (0,2 %).

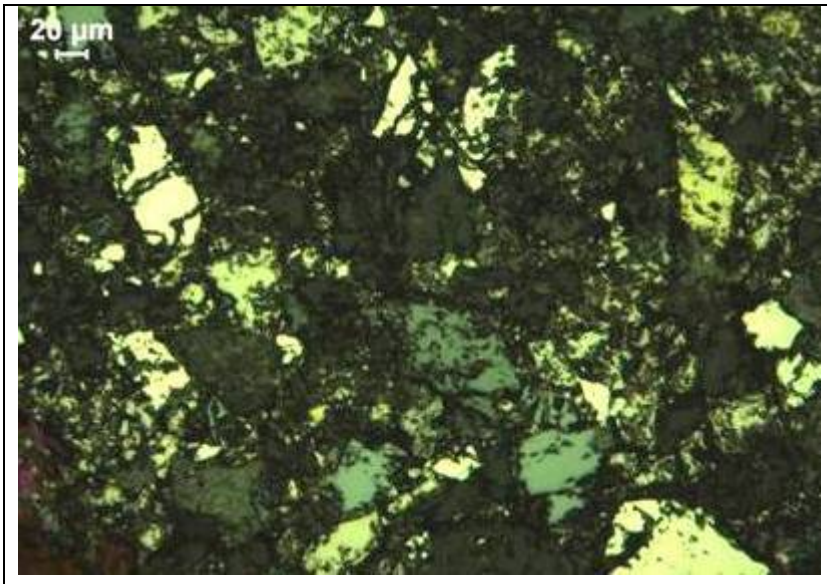


Figure IV-2 : Minéralogie de TAL-ore observée au microscope en lumière réfléchie après concentration des sulfures par liqueur dense.

Le minerai de Talvivaara devrait être exploité principalement pour les métaux les plus enrichis : Ni, Cu, Zn, mais aussi d'autres métaux comme Co par exemple. Les sulfures qui contiennent ces métaux sont : la pentlandite pour Ni, la chalcopyrite pour Cu et la sphalérite pour Zn. Ces métaux sont également présents comme éléments traces dans d'autres minéraux (Tableau IV-6). Le nickel se trouve principalement dans les pyrrhotites (0,4 % en moyenne), et les oxydes de fer contiennent en moyenne 0,1 % Ni et 0,1 % Cu. D'autres éléments traces ont été détectés dans TAL-ore, comme Pb, As, Co. Le plomb est en trace dans les pyrrhotites (0,1 % Pb), mais peut aussi être minéralisé sous forme de petites galènes inclues dans la chalcopyrite (Tableau IV-6) ; l'arsenic, dont les teneurs atteignent 0,1 % en moyenne, est principalement associé aux pyrites ; quant au cobalt, il est majoritairement contenu dans les pyrites (0,4 % Co en moyenne), mais également dans la pentlandite (2,75 % Co).

[10] Les proportions des sulfures que nous avons déterminées, par la méthode de comptage de points à la microsonde électronique, sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par GTK (Tableau IV-5) dans le cas des sulfures mineurs : 1,0 à 1,8 % d'alabandite, 0,5 à 0,8 % de chalcopyrite, 1,1 % de sphalérite, 0,5 à 0,7 % de pentlandite. Elles sont néanmoins plus faibles pour la pyrrhotite (17,9 à 19,8 %) et la pyrite (5,4 à 7,8 %). Les minerais analysés par GTK (26,8 % et 31,5 %) sont cependant plus riches en sulfures que le notre (21,0 %), ce qui pourrait expliquer les plus faibles proportions en pyrrhotite et pyrite de notre échantillon.

La sphalérite (ZnS) et l'alabandite (MnS) n'ont pas une composition simple. La sphalérite analysée possède 9,85 % Fe et 5,6 % Mn, et l'alabandite contient environ 5,2 % Fe (Tableau IV-6).

Le nickel est porté par la pentlandite et la pyrrhotite. Comme la proportion de pyrrhotite est élevée dans le minerai, cela signifie qu'une part importante de Ni est piégée dans ce sulfure. Une étude menée par GTK a montré que 32,5 % du nickel était lié à la pyrrhotite et 66,0 % aux minéraux nickélifères (pentlandite et violarite).

Le concentré de Talvivaara (TAL-conc) est produit par flottation du minerai TAL-ore. La paragenèse des minéraux constituant la gangue n'a pas été déterminée. Néanmoins, celle-ci ne devrait pas être très éloignée de celle déterminée dans TAL-ore, les proportions de chaque minéral de gangue devant tout simplement être plus faibles.

La contribution des sulfures dans le concentré n'a pas été quantifiée. Cependant, en se référant à l'analyse chimique, nous pouvons voir que la teneur en soufre est environ trois fois plus importante dans TAL-conc (32,9 % S) que dans TAL-ore (9,9 % S). Nous avons vu, dans la partie IV-1.3, que le soufre était presque exclusivement lié aux sulfures. Enfin, la composition de la fraction des sulfures du minerai et du concentré sont presque identiques : 70,6 % de pyrrhotite, 14,4 % de pyrite, 5,0 % de sphalérite, 3,9 % d'alabandite, 3,3 % de chalcopyrite et 2,9 % de pentlandite. De ce constat, nous pouvons supposer que la proportion des sulfures dans l'échantillon TAL-conc serait trois fois plus importante que dans TAL-ore, et avoisinerait les 63 %. Le concentré serait alors constitué par : 44,5 % de pyrrhotite, 9,1 % de pyrite, 3,2 % de sphalérite, 2,6 % d'alabandite, 2,1 % de chalcopyrite et 1,8 % de pentlandite.

La minéralogie du concentré est identique à celle du minerai, les éléments traces mesurés également (Tableau IV-7). Ainsi, la pyrrhotite possède des traces de Pb (0,1 à 0,3 %) et Ni (0,5 à 0,7 %) ; la pyrite contient principalement As (0 à 0,3 %) et Co (0,05 à 0,9 %), mais aussi plus ou moins de Pb, Ni et Cu ; la chalcopyrite renferme des traces de Pb, Co, Ga et Au.

La composition chimique de la sphalérite se caractérise une fois encore par la présence, en moyenne, de 7,8 % Fe et 3,8 % Mn, et par 4,9 % Fe pour l'alabandite.

	% poids														% atomique												
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,07	0,01	0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03														
TAL-ore	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Ccp (+Gn)	32,62	36,42	27,75	4,56	< l.d.	0,05	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	101,45	23,61	52,26	22,85	1,01	-	0,03	-	0,03	-	-	0,01	-	-
Ccp	32,79	34,45	27,43	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	94,71	24,73	51,50	23,54	-	-	-	0,01	0,01	-	-	-	-	-
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Sp	< l.d.	33,46	9,85	< l.d.	< l.d.	48,46	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	5,60	97,42	-	50,57	8,55	-	-	35,91	-	0,04	-	-	-	-	4,94
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Pn	< l.d.	32,33	27,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	2,75	0,25	< l.d.	32,48	< l.d.	0,24	95,06	-	48,04	23,04	-	-	-	-	2,22	0,12	-	26,35	-	0,21
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Ala	< l.d.	36,36	5,26	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	57,20	98,82	-	49,86	4,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45,77
Ala	< l.d.	36,56	5,20	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	56,94	98,81	-	50,13	4,09	-	-	-	-	0,04	-	-	0,04	-	45,56
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Po	0,04	39,04	57,43	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,39	< l.d.	< l.d.	97,14	0,03	54,01	45,61	0,05	-	-	-	0,02	-	-	0,29	-	-
Po	< l.d.	40,15	56,67	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	0,04	0,43	0,05	0,06	97,45	-	54,85	44,45	-	-	-	-	0,04	-	0,03	0,32	0,32	0,26
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Py	< l.d.	52,72	45,44	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,27	< l.d.	0,13	0,12	0,30	98,99	-	66,59	32,95	-	-	-	-	-	0,11	-	0,09	0,03	0,22
Py	< l.d.	52,64	45,16	0,20	< l.d.	0,32	< l.d.	0,61	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,20	99,27	-	66,40	32,70	0,04	-	0,20	-	0,42	0,06	-	-	-	0,15
Py	0,04	52,96	44,98	< l.d.	< l.d.	0,19	< l.d.	0,30	0,08	< l.d.	0,07	< l.d.	0,03	98,64	0,03	66,92	32,63	-	-	0,12	-	0,21	0,03	-	0,05	-	0,02
Py	< l.d.	52,95	44,97	0,31	0,10	0,12	< l.d.	0,47	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,92	-	66,88	32,61	0,06	0,06	0,07	-	0,32	-	0,01	-	-	-
Py	< l.d.	53,18	44,74	< l.d.	0,31	0,20	0,03	0,83	< l.d.	< l.d.	0,11	< l.d.	0,04	99,43	-	66,78	32,25	-	0,17	0,12	0,01	0,57	-	-	0,07	-	0,03
Py	< l.d.	52,89	44,52	< l.d.	0,11	0,16	< l.d.	0,62	0,28	< l.d.	0,01	< l.d.	0,10	98,68	-	66,89	32,32	-	0,06	0,10	-	0,42	0,12	-	0,01	-	0,07
Py	< l.d.	52,47	44,35	< l.d.	0,38	< l.d.	< l.d.	0,24	0,12	< l.d.	0,02	0,14	< l.d.	97,72	-	67,01	32,51	-	0,21	-	-	0,17	0,05	-	0,01	0,03	-
Py	0,18	52,66	44,28	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	0,37	0,32	< l.d.	0,07	< l.d.	0,07	98,05	0,12	66,98	32,34	-	-	-	0,04	0,25	0,14	-	0,05	-	0,05
Py	< l.d.	53,38	44,27	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	0,73	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,50	-	67,35	32,06	-	0,04	-	-	0,50	-	0,02	-	-	-
Py	< l.d.	53,67	45,36	0,13	0,10	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	99,40	-	67,04	32,53	0,02	0,05	-	-	-	-	-	0,00	-	-
Py	< l.d.	53,53	44,97	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	0,62	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	99,25	-	66,98	32,30	-	0,06	-	-	0,42	-	-	0,01	-	-
Py	< l.d.	53,24	44,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	0,03	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	0,89	98,40	-	67,04	31,93	-	-	-	0,01	0,01	-	-	0,01	-	0,56
Py	< l.d.	52,79	44,10	< l.d.	0,45	0,03	0,03	0,73	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	98,15	-	66,86	32,07	-	0,24	0,02	0,01	0,50	-	-	0,00	-	-
Py	< l.d.	54,11	43,87	0,13	0,30	< l.d.	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	98,69	-	67,79	31,55	0,02	0,16	-	-	0,11	-	-	0,08	-	-
Py	< l.d.	55,75	42,82	< l.d.	0,20	< l.d.	< l.d.	0,57	< l.d.	0,03	0,02	< l.d.	0,30	99,68	-	68,77	30,32	-	0,10	-	-	0,40	-	0,02	0,00	-	0,17
Py	< l.d.	53,33	44,91	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,14	98,54	-	67,28	32,53	-	-	-	0,03	0,03	-	-	-	-	0,11
Py	< l.d.	52,76	45,00	0,19	0,21	< l.d.	0,05	0,14	< l.d.	< l.d.	0,22	< l.d.	< l.d.	98,56	-	66,85	32,73	0,04	0,11	-	0,02	0,09	-	-	0,15	-	-
Py	< l.d.	52,97	44,27	0,21	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	< l.d.	0,11	97,71	-	67,43	32,35	0,04	-	0,02	-	-	-	-	0,08	-	0,08
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Oxyde Fe	0,09	0,80	44,74	0,18	< l.d.	0,07	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,12	< l.d.	0,72	46,74	0,16	2,95	94,81	0,10	-	0,13	-	0,05	-	-	0,25	-	1,55
Oxyde Fe	0,11	1,47	42,24	< l.d.	0,09	0,08	< l.d.	0,09	0,18	0,05	0,10	< l.d.	0,69	45,09	0,21	5,57	91,71	-	0,15	0,14	-	0,18	0,23	0,08	0,20	-	1,52

Tableau IV-6 : Compositions chimiques des principaux sulfures de TAL-ore mesurées à la microsonde électronique SX50.

	% poids														% atomique												
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,07	0,01	0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03														
TAL-conc	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Po	< l.d.	39,30	57,01	0,23	< l.d.	0,07	< l.d.	0,10	< l.d.	0,07	0,51	< l.d.	0,07	97,36	-	54,18	45,13	0,06	-	0,02	0,05	0,07	-	0,04	0,39	-	0,06
Po	0,45	39,66	57,67	0,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	0,04	0,66	< l.d.	0,04	98,73	0,31	54,00	45,08	0,04	-	-	0,04	0,02	-	0,03	0,49	-	0,04
Po	< l.d.	39,18	56,93	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	< l.d.	0,00	0,63	0,13	0,08	97,28	-	54,13	45,16	0,07	-	-	0,05	0,08	-	-	0,48	0,03	0,07
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Py	0,21	54,18	44,89	0,48	0,25	< l.d.	< l.d.	0,88	< l.d.	0,05	0,01	< l.d.	0,15	101,10	0,13	67,03	31,88	0,09	0,13	-	-	0,59	-	0,03	0,01	-	0,11
Py	< l.d.	52,77	45,56	0,37	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,67	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,37	-	66,49	32,95	0,07	-	-	-	0,46	-	-	-	-	-
Py	< l.d.	53,44	45,97	0,09	0,09	0,21	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,84	-	66,79	32,98	0,02	0,05	0,13	-	0,03	-	-	-	-	-
Py	< l.d.	52,58	44,71	0,08	0,08	0,03	< l.d.	0,58	0,21	< l.d.	0,07	0,07	0,04	98,43	-	66,71	32,57	0,02	0,05	0,02	-	0,40	0,09	-	0,05	0,02	0,03
Py	0,06	53,28	45,75	< l.d.	0,08	< l.d.	0,08	0,59	0,42	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,06	100,32	0,04	66,49	32,78	-	0,04	-	0,03	0,40	0,18	-	-	-	0,04
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Ccp	34,13	34,91	29,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	0,06	< l.d.	0,11	< l.d.	98,33	24,99	50,66	24,20	-	0,02	-	-	0,05	-	0,04	-	0,03	-
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Ala	0,06	36,40	4,46	0,21	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	57,35	98,47	0,04	50,21	3,53	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	46,16
Ala	< l.d.	35,72	4,88	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	57,03	97,63	-	49,74	3,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46,35
Ala	< l.d.	36,09	5,35	0,09	< l.d.	< l.d.	0,04	0,03	< l.d.	0,10	< l.d.	< l.d.	56,60	98,29	-	49,92	4,25	0,02	-	-	0,02	0,03	-	0,06	-	-	45,69
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Sp	0,20	33,71	8,28	0,19	< l.d.	51,51	< l.d.	0,02	0,32	0,04	< l.d.	0,08	4,29	98,63	0,15	50,69	7,15	0,04	-	37,99	-	0,01	0,16	0,02	-	0,02	3,76
Sp	< l.d.	34,07	9,41	< l.d.	< l.d.	51,08	< l.d.	0,03	0,10	< l.d.	0,03	< l.d.	4,12	98,83	-	50,83	8,06	-	-	37,37	-	0,02	0,05	-	0,02	-	3,58
Sp	0,07	33,45	8,59	0,29	< l.d.	50,48	< l.d.	0,01	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	4,19	97,29	0,05	50,89	7,50	0,07	-	37,66	-	0,01	0,11	-	-	-	3,72
Sp	< l.d.	33,70	8,68	0,15	< l.d.	50,76	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	4,81	98,09	-	50,74	7,50	0,03	-	37,48	-	-	-	-	-	-	4,23
Sp	< l.d.	32,36	5,14	< l.d.	0,09	57,69	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,82	97,21	-	49,97	4,55	-	0,06	43,68	-	0,09	-	-	-	-	1,64
Sp	< l.d.	32,69	6,90	< l.d.	< l.d.	54,85	0,12	< l.d.	0,09	< l.d.	0,16	< l.d.	3,75	98,57	-	49,58	6,01	-	-	40,80	0,05	-	0,04	-	0,14	-	3,32
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	Total	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Pn	0,16	36,79	18,77	0,11	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,79	< l.d.	0,04	35,00	< l.d.	0,37	92,02	0,12	54,44	15,95	0,03	-	-	-	0,64	-	0,03	28,28	-	0,32

Tableau IV-7 : Compositions chimiques des principaux sulfures de TAL-conc mesurées à la microsonde électronique SX50.

IV-2.2. Caractérisation de la MO

IV-2.2.1. La pyrolyse Rock-Eval 6

La MO des échantillons TAL-ore et TAL-conc présente des caractéristiques Rock-Eval (Tableau IV-8) quasi similaires aux échantillons *in situ* décrits dans la partie IV-1.2.1.

Les valeurs de COT sont égales à 0,5 % et 0,31 % respectivement pour TAL-ore et TAL-conc. L'IH est très faible, avec des valeurs inférieures à 20 mg HC/g COT. L'IO montre des valeurs plus élevées que les échantillons *in situ*, 60 mg CO_2/g COT dans TAL-ore et 194 mg CO_2/g COT dans TAL-conc. Les IO élevés pourraient s'expliquer de deux manières : (i) une contribution de la MO des skarns (IO > 100 mg CO_2/g COT), plus importante dans TAL-conc que dans TAL-ore ; (ii) les schistes noirs prélevés dans le gisement pour confectionner les deux échantillons ont été affectés par l'altération supergène, plus particulièrement l'oxydation, d'où les IO plus élevés.

Les quantités d'hydrocarbures S1 et S2 sont presque nulles dans les échantillons, en accord avec les très faibles valeurs d'IH. Les valeurs du signal S1 sont inférieures à 0,03 mg HC/g de roche, et 0,05 mg HC/g roche pour le S2. Elles confirment un caractère pétroligène inexistant des schistes noirs de Talvivaara.

Le Tmax est de 426°C pour TAL-ore et de 332°C pour TAL-conc. Cependant, comme dans le cas des échantillons *in situ*, ces valeurs sont incompatibles avec la très forte maturité de la MO et ne sont donc attribuables qu'à des phases organiques secondaires (e.g. pyrobitumes), voire à des artéfacts analytiques.

Echantillons	COT (%)	Tmax (°C)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO_2/g COT)	S1 (mg HC/g roche)	S2 (mg HC/g roche)
TAL-ore	0,50	426	2	60	0,01	0,01
TAL-conc	0,31	332	16	194	0,03	0,05

Tableau IV-8 : Principaux paramètres Rock-Eval des échantillons de Talvivaara.

IV-2.2.2. Le Leco CNS

Les teneurs en carbone total sont élevées, 6,1 % dans TAL-ore et 6,7 % dans TAL-conc (Tableau IV-9). Elles sont plus faibles que celles mesurées par GTK[11]. Comparées au COT obtenu par pyrolyse Rock-Eval (≤ 0,5 %), elles sont nettement plus élevées, confirmant d'une part la graphitisation quasi complète du carbone organique, et d'autre part son hypermaturité thermique. Les teneurs moyennes en C total sont cependant légèrement inférieures au 7 % mentionné par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) dans les schistes noirs de Talvivaara, même après la flottation du minerai pour produire le concentré.

Le soufre total est élevé : 8,4 % dans TAL-ore et 25,5 % dans TAL-conc (Tableau IV-9). Les valeurs de soufre total sont, comme pour le carbone, inférieures à celles mesurées par GTK[12], mais le facteur d'enrichissement de 3 est conservé entre les échantillons spécifiques. La teneur en S total de l'échantillon TAL-ore (8,4 % S) est conforme à la valeur de plus de 7 % mentionnée par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) dans les schistes noirs de Talvivaara. La teneur plus élevée dans le concentré confirme que le soufre est principalement lié aux sulfures, et reflète ainsi l'efficacité de la flottation du minerai de Talvivaara sur l'enrichissement de la fraction sulfure du concentré de métaux produit.

Echantillons	C total (%)	S total (%)
TAL-ore	6,1	8,4
TAL-conc	6,7	25,2

Tableau IV-9 : Données de C total (%) et S total (%) obtenus au Leco CNS dans le minerai (TAL-ore) et le concentré (TAL-conc) de Talvivaara.

IV-2.3. Synthèse

Les échantillons spécifiques du gisement de Talvivaara sont caractérisés par des COT (≤ 0,5 %), des IH (< 20 mg HC/g COT), des S1 et S2 (≤ 0,05 mg HC/g roche) très faibles ; des IO (> 50 mg CO_2/g COT) relativement élevés ; et des Tmax non significatifs dû à l'absence de pic S2. La MO de ces échantillons, probablement d'origine marine (type II), est donc très mature. Le carbone d'origine origine organique est presque totalement graphitisé

[11] Les valeurs de carbone total sont élevées, mais tout de même inférieures à celles mesurées par GTK (Tableau IV-4) : 8,24 % dans TAL-ore et 7,67 % dans TAL-conc. Les échantillons analysés sont en théorie les mêmes que les nôtres ce qui signifie : soit qu'il y a un problème analytique, soit que les échantillons ne sont pas homogènes.

[12] Les teneurs en soufre total mesurées par GTK sont de 9,9 % dans TAL-ore et 32,9 % dans TAL-conc (Tableau IV-4).

d'après les teneurs très élevées en carbone total (C total > 6 %), marquant une hypermaturité de la MO.

Les métaux présents sont peu abondants (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co), et présents en faibles teneurs (< 1 %) même dans le concentré, à l'exception de Zn (TAL-conc = 1,67 % Zn) et de Fe. Les teneurs en soufre sont très élevées (> 8 %), elles caractérisent la richesse des échantillons en sulfures auxquels cet élément est lié, et confirment l'efficacité de la flottation pour concentrer les métaux.

La minéralisation est dominée par les sulfures de fer. La pyrrhotite et la pyrite représentent 84 à 85 % des sulfures dans TAL-ore et TAL-conc. Elle se compose également de chalcopyrite, sphalérite, alabandite et pentlandite. Le principal porteur de Ni est la pentlandite, mais ce métal est aussi abondamment présent comme élément trace dans la pyrrhotite qui contient près de 1/3 du nickel du minerai. D'autres éléments sont présents en traces dans les sulfures et les oxydes de fer, comme Pb, As, Co, Cu.

IV-3. Conclusions

Le minerai de Talvivaara est composé de deux faciès minéralisés : des schistes noirs et des skarns. Ces deux faciès sont caractérisés par une MO complètement graphitisée ou presque (COT < 1% ; C total ≥ 7,5 % dans les schistes noirs), très probablement d'origine marine. Les teneurs en métaux sont globalement faibles, mais plus faibles encore dans les skarns que dans les schistes noirs. La minéralisation se présente principalement sous forme de sulfures de fer (pyrrhotite, pyrite), auxquels s'associent des sulfures mineurs de type chalcopyrite, sphalérite, alabandite, pentlandite, et accessoires comme la molybdénite. Les schistes noirs se répartissent en trois types selon leur composition géochimique : (i) des schistes noirs pauvres en Ni-Mn, (ii) des schistes noirs riches en Ni, (iii) des schistes noirs riches en Mn. Cependant, en dépit d'une géochimie différente, les différents schistes noirs ont des compositions minéralogiques équivalentes, seule la proportion des espèces de sulfures varie.

Le minerai de Talvivaara est donc, par ces caractéristiques géochimiques (organique et élémentaires) et minéralogiques, très différent du minerai de Lubin, qui est composé par une MO peu mature, de fortes teneurs en Cu (≈ 7%) et une minéralisation dominée par des sulfures de cuivre ou mixte Cu-Fe.

L'enrichissement en métaux du gisement s'est produit en deux épisodes, à la différence du Kupferschiefer où il y en a eu trois (synsédimentaire, diagénétique et

épigénétique). Une minéralisation primaire s'est mise en place pendant la sédimentation. Elle se caractérise par la présence de sulfures et de pyrites framboïdales finement disséminés dans les schistes noirs, probablement formées par processus de sulfato-réduction bactérienne (BSR). Les conditions anoxiques qui régnaient au moment du dépôt, ainsi que l'activité hydrothermale due à l'ouverture du rift, a par ailleurs favorisé le piégeage d'éléments traces (Pb, Cu, As, Co, …) dans les sulfures de fer. Une minéralisation secondaire syntectonique et synmétamorphique, s'est ensuite développée. Elle se caractérise par la précipitation de sulfures dans les plans de schistosité, les charnières de plis, les fractures et entre les éléments bréchiques, possédant une composition chimique identique à la minéralisation primaire. La surimposition de processus tectono-métamorphiques à Talvivaara, constitue une différence majeure avec le gisement du Kupferschiefer, qui n'a été affecté que par des processus d'ordre purement sédimentaire et hydrothermaux.

La MO est intervenue au début de la mise en place du gisement de Talvivaara, en participant à la précipitation des métaux sous forme de sulfures, en créant un environnement réducteur favorable à la réduction des sulfates en H_2S selon le processus de BSR. Par la suite, la reprise tectonique a contribué à l'épaississement des black shales originels et à leur transformation en schistes noirs, et elle a favorisé la production des hydrocarbures par la MO en cours de graphitisation. Même si la MO ne semble avoir joué aucun rôle dans la mise en place de la minéralisation secondaire, elle aurait pu, au début de la phase tectonique, au moment de la production des hydrocarbures, participer à cette seconde génération de sulfures par phénomène de TSR comme dans les black shales de Lubin. Cependant, il ne s'agit que d'une hypothèse, aucune preuve en faveur de la TSR n'a été mise en évidence jusque là. D'ailleurs, il n'existe aucune relation entre le COT ou plutôt la teneur en carbone graphitique et l'abondance de la minéralisation (par ailleurs strictement liée à la teneur en soufre).

Les échantillons spécifiques TAL-ore et TAL-conc sont caractérisés soit par une MO d'origine mixte (i.e. provenant de schistes noirs et de skarns), et/ou oxydée en conditions supergènes. TAL-ore et TAL-conc montrent les mêmes caractéristiques géochimiques (organique et élémentaire) que les schistes noirs *in situ*. La minéralisation identifiée est identique à celle des faciès constituant le minerai : pyrrhotite et pyrite dominantes, représentant 84 à 85 % des sulfures, associées à de la chalcopyrite, sphalérite, alabandite, pentlandite.

Chapitre V

CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES MINERAIS SOUMIS AUX HYDRO- ET BIOTRAITEMENTS

Ce chapitre décrit le suivi minéralogique détaillé des produits obtenus à l'issue de traitements bio- et hydrométallurgiques. Le but de cette caractérisation est de mieux comprendre le comportement des minéraux métalliques pendant les traitements minéralurgiques.

Plusieurs échantillons ayant subi différents types de bio- et hydro-procédés ont été étudiés. A Talvivaara, les échantillons de schistes noirs caractérisés ont été collectés à différents niveaux dans le tas biolixivié, ou après des tests en bioréacteurs. Tous les échantillons ont été fournis par GTK (Finlande).

En ce qui concerne le Kupferschiefer de la mine de Lubin, les échantillons étudiés incluent les black shales (tout-venant), le concentré et les middlings. Les black shales ont été biolixiviés en bioréacteurs (BRGM). Les concentrés ont été testés en bioréacteurs, mais également dans un pilote continu à plus grande échelle (BRGM). Les middlings ont été traités par hydro-procédés à l'Université de Wroclaw (Pologne), sous des conditions variables : T, pO_2, pH.

L'attention a été focalisée, pour tous les échantillons, sur le comportement des sulfures portant les métaux. Dans le cas du minerai de Lubin, une attention plus spécifique a été portée à l'argent et les minéraux qui le portent, la récupération d'Ag ayant toujours été un problème pendant les bioprocédés.

V-1. Les biotraitements appliqués au minerai de Talvivaara

Deux types de bioprocédés ont été testés pour la récupération des métaux présents dans le minerais tout-venant des schistes noirs de Talvivaara : (i) la biolixiviation en tas et (ii) la biolixiviation en bioréacteur.

Notre contribution à cette étude était de surveiller le comportement des minéraux porteurs des métaux pendant la lixiviation, afin de suivre les processus et de tenter d'optimiser la récupération des métaux, à travers la caractérisation des minéraux résiduels et éventuellement des minéraux néoformés.

V-1.1. La biolixiviation en tas

V-1.1.1. Caractérisation des schistes noirs et échantillonnage du tas

Le tas de Talvivaara est constitué par du minerai tout-venant broyé à 8mm, et correspond en fait à un assemblage de 2 tas trapézoïdaux adjacents, qui lui confèrent des

dimensions globales de : 8m de hauteur, 60m de longueur et 30m de largeur. La composition chimique moyenne du minerai utilisé pour construire le tas est de : 6,1% C (dont COT < 1%), 8,4% S, 0,66% Zn, 0,36% Mn, 0,31% Ni, 0,17% Cu, 0,03% Co et 16,09% Fe.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre IV, le minerai de Talvivaara contient 21% de sulfures répartis de la manière suivante : 13% de pyrrhotite (Po), 4,6% de pyrite (Py), 1,7% d'alabandite (Ala), 0,8% de chalcopyrite (Ccp), 0,8% de sphalérite (Sp) et 0,2% de pentlandite (Pn).

Les compositions moyennes des principaux sulfures de métaux de base des schistes noirs de Talvivaara sont données dans le

Tableau V-1 pour rappel. Le caractère altéré de la minéralisation pourrait expliquer des totaux analytiques parfois inférieurs à 97%. Dans le minerai, Ni est un élément majeur dans la pentlandite, 32,48 et 35,00% Ni en moyenne respectivement dans TAL-ore et TAL-conc ; il se présente en élément mineur dans la pyrrhotite, 0,41% Ni dans le minerai et 0,60% Ni dans le concentré, et la pyrite, 0,06% Ni dans TAL-ore et 0,02% Ni dans TAL-conc. Le cobalt réside principalement dans la pentlandite, 0,79 et 2,75% Co, et la pyrite, 0,55 et 0,36% Co respectivement dans le concentré et le minerai pour ces deux minéraux. Le zinc est un élément majeur de la sphalérite, en moyenne 48,46 et 52,73% Zn respectivement dans TAL-ore et TAL-conc. Il peut également se trouver sous forme d'élément mineur dans la pyrrhotite, la pyrite, la chalcopyrite et plus rarement dans l'alabandite. Le cuivre est un élément majeur de la chalcopyrite, 32,79 et 34,13% Cu respectivement dans TAL-ore et TAL-conc, et mineur dans les autres types de sulfures.

Après 16 à 17 mois de biolixiviation, avec le suivi des débits de solutions et des taux de récupération des métaux, et de la température à la surface et dans le tas, plusieurs forages ont été réalisés dans le tas afin de recueillir et d'étudier les échantillons lixiviés. Trois d'entre eux ont été sélectionnés pour la caractérisation minéralogique sur la base des températures enregistrées et de l'efficacité de la lixiviation établie d'après la teneur en métaux dans le résidu. La localisation des 3 profils est précisée sur la Figure V-1. Le profil P4 correspond à la zone la mieux lixiviée (T > 70°C à 3,7m de profondeur), P6 à une zone intermédiaire (T > 80°C à 1,3m) et P8 à la zone la moins bien lixiviée (T < 30°C à 1,8m). Chacun de ces profils a été échantillonné par passe métrique, et un composite de chaque section métrique a été préparé. Ainsi, 6 échantillons ont été obtenus pour les profils P4 et P6, et 5 échantillons pour P8.

Eléments	d.l. (% pds)	TAL-ore						TAL-conc					
		Po n = 2	Py n = 18	Ala n = 2	Ccp n = 1	Sp n = 1	Pn n = 1	Po n = 3	Py n = 5	Ala n = 3	Ccp n = 1	Sp n = 6	Pn n = 1
Cu	0,02	0,02 (0 – 0,04)	0,01 (0 – 0,18)	-	32,79	-	-	0,15 (0 – 0,45)	0,08 (0 – 0,21)	0,02 (0 – 0,06)	34,13	0,05 (0 – 0,20)	0,16
S	0,01	39,59	53,22	36,46	34,45	33,46	32,33	39,38	53,25	36,07	34,91	33,33	36,79
Fe	0,01	57,05	44,57	5,23	27,43	9,85	27,01	57,20	45,37	4,89	29,05	7,83	18,77
Pb	0,07	0,11 (0 – 0,22)	0,06 (0 – 0,31)	-	-	-	-	0,21 (0,17 – 0,23)	0,20 (0 – 0,48)	0,10 (0 – 0,21)	-	0,10 (0 – 0,29)	0,11
As	0,07	-	0,13 (0 – 0,45)	-	-	-	-	-	0,10 (0 – 0,25)	-	-	0,01 (0 – 0,09)	-
Zn	0,01	-	0,06 (0 – 0,32)	-	-	48,46	-	0,02 (0 – 0,7)	0,05 (0 – 0,21)	-	-	52,73	-
Ag	0,02	-	0,02 (0 – 0,11)	-	0,03	-	-	-	0,02 (0 – 0,08)	0,01 (0 – 0,4)	-	0,02 (0 – 0,12)	-
Co	0,01	0,04 (0,03 – 0,05)	0,36 (0 – 0,83)	0,02 (0 – 0,05)	0,01	0,05	2,75	0,08 (0 – 0,11)	0,55 (0,05 – 0,88)	0,01 (0 – 0,03)	0,07	0,03 (0 – 0,11)	0,79
Mo	0,067	-	0,07 (0 – 0,32)	-	-	-	0,25	-	0,13 (0 – 0,42)	-	-	0,12 (0 – 0,32)	-
Ga	0,03	0,02 (0 – 0,04)	-	-	-	-	-	0,04 (0 – 0,07)	0,01 (0 – 0,05)	0,03 (0 – 0,10)	0,06	0,01 (0 – 0,04)	0,04
Ni	0,01	0,41 (0,39 – 0,43)	0,06 (0 – 0,22)	0,03 (0 – 0,05)	-	-	32,48	0,60 (0,51 – 0,63)	0,02 (0 – 0,07)	-	-	0,03 (0 – 0,16)	35,00
Au	0,05	0,03 (0 – 0,05)	0,01 (0 – 0,14)	-	-	-	-	0,04 (0 – 0,13)	0,01 (0 – 0,07)	-	0,11	0,01 (0 – 0,08)	-
Mn	0,03	0,03 (0 – 0,06)	0,12 (0 – 0,89)	57,07	-	5,60	0,24	0,07 (0,04 – 0,08)	0,05 (0 – 0,15)	56,99	-	3,83	0,37
	Total	96,74	98,70	98,81	94,71	97,42	95,06	97,79	99,83	98,13	98,33	98,10	92,03

Tableau V-1 : Composition moyenne des sulfures de métaux de base dans le minerai de Talvivaara (TAL-ore) obtenue à la microsonde électronique SX50. Le concentré (TAL-conc) est donné à titre de comparaison car il est produit à partir du minerai par flottation ; n = nombre d'analyses, (valeur min, max).

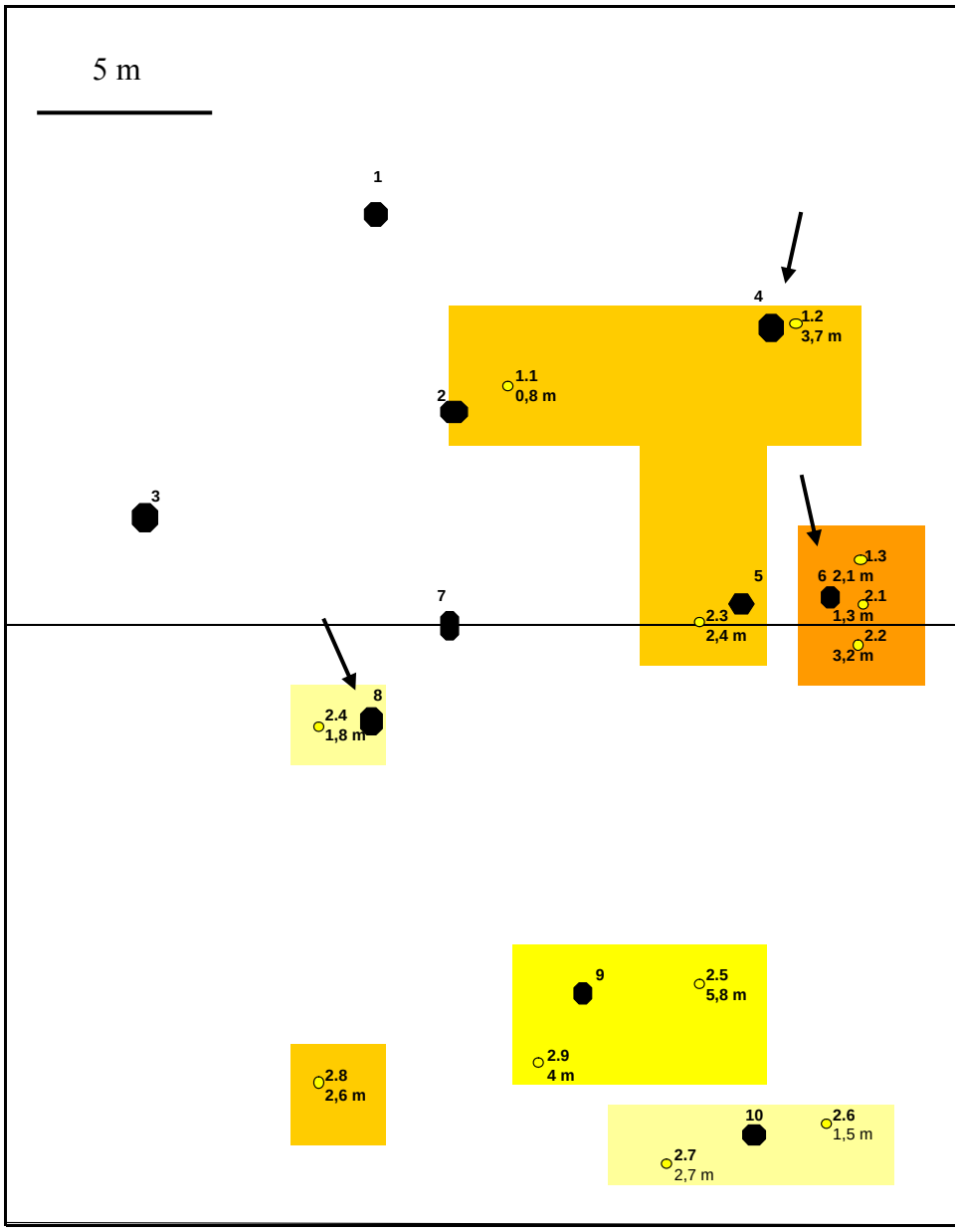


Figure V-1 : Localisation des 3 profils étudiés (P4, P6, P8) dans le tas de Talvivaara.

V-1.1.2. Caractérisation minéralogique des 3 profils après la biolixiviation

La représentation de la teneur en C_{tot} en fonction de la profondeur (Figure V-2) montre que les variations dans les profils ne sont pas significatives. La teneur en carbone reste du même ordre de grandeur que dans l'échantillon de départ (≈ 6%). Les profils P6 et P8 tendent cependant à montrer une légère diminution de la teneur en C_{tot} dans leur partie centrale. Ceci pourrait être dû à une dissolution locale de carbonate, si toutefois des minéralisations de type skarn étaient présentes, ou plus probablement à l'hétérogénéité du minerai formant le tas. Les variations de C_{tot} observées dans le profil P4 ont vraisemblablement la même origine que dans

P6 et P8. Il semble donc que dans ces conditions, le C graphitique soit relativement stable dans le profil.

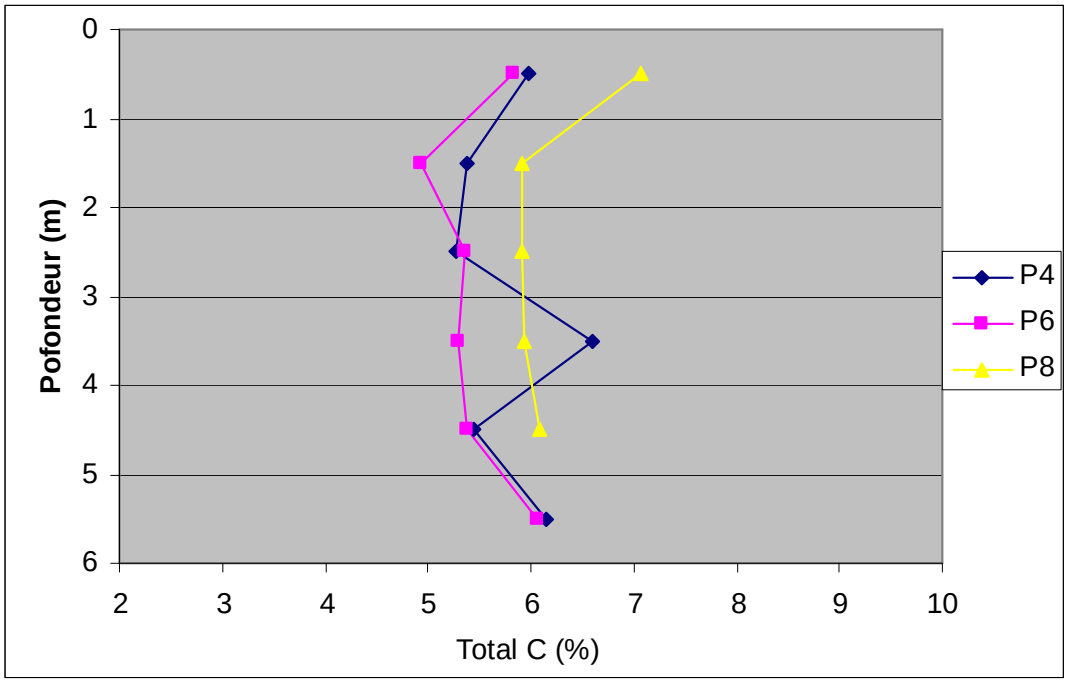


Figure V-2 : Evolution de la teneur en carbone total en fonction de la profondeur dans les 3 profils étudiés. Chaque point correspond à un échantillon métrique.

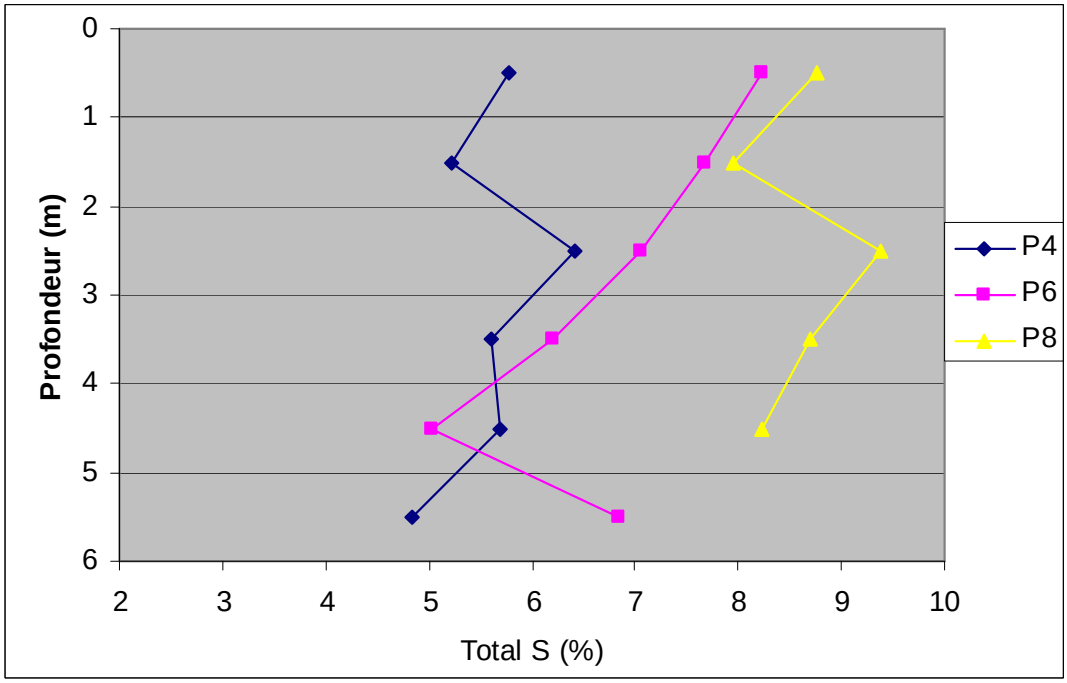


Figure V-3 : Evolution de la teneur en soufre total en fonction de la profondeur dans les 3 profils étudiés.

Le suivi des teneurs en S_{tot} (Figure V-3) montre que le profil P8 qui présente des teneurs en S élevées et relativement constantes (7,9 – 9,4% S[13]) est peu ou pas lixivié. Le profil P6 est marqué par une importante diminution de la teneur en S du sommet du tas (8,2% S) jusqu'à l'avant-dernier échantillon à 1m de la base du profil (5,0% S). La teneur en S augmente ensuite dans l'échantillon basal (6,8% S). Le profil P4 se caractérise par des teneurs en S globalement plus faibles que celles des deux autres profils, et qui varient de façon irrégulière (4,8 – 6,4% S), confirmant ainsi la lixiviation plus accentuée de ce profil P4.

Par rapport au minerai originel, la diminution maximale de la teneur en S enregistrée dans le tas est d'environ 43%[14]. Comme nous l'avions observé dans le Chapitre IV, le soufre étant principalement lié aux sulfures, cela signifie qu'une partie des sulfures contenus dans le tas a été détruite, et que des métaux et le soufre ont donc été partiellement lixiviés, comme l'atteste la Figure V-4.

La Figure V-4 corrèle les teneurs en métaux et en S des échantillons des 3 profils. Une relation quasi linéaire apparaît entre S et Mn, Ni, Co, Zn. Cette relation est beaucoup moins évidente pour Cu, et n'existe pas pour Fe. Le manque de corrélation entre Fe et S peut en partie s'expliquer par la formation d'oxy-hydroxydes de fer pendant la biolixiviation. La question se pose pour Cu. Pouvons nous aussi expliquer la distribution irrégulière de S et Cu par la formation de minéraux de Cu secondaires ? De plus, la distribution de Cu dans le minerai semble hétérogène. Deux échantillons du profil P8 (P8 0-1 et P8 1-2), sans doute plus riches en chalcopyrite à l'origine, montrent des teneurs en Cu supérieures au minerai moyen (Tableau V-2).

La diminution maximale de la teneur d'un métal peut donner une idée de l'efficacité de la biolixiviation en tas pour la récupération des métaux. Ainsi, la diminution de teneur en Co de 285 ppm à 211 ppm, correspond à un taux de récupération maximal de 26% Co, la teneur en Cu qui décroît d'environ 0,17% à 0,13%, souligne un taux de récupération de 27% Cu ; la teneur en Zn qui passe de 0,66% à 0,23%, indique un taux de récupération de 65,5% Zn ; enfin, la teneur en Ni qui passe d'environ 0,31% à 0,08%, signale un taux de récupération de 72,7% Ni. Cependant, il existe une grande différence entre les valeurs maximales calculées ci-dessus et les valeurs minimales : 1,2% Co, 4,6% Cu (les deux valeurs supérieures à la teneur dans le minerai initial exclues), 13,5% Zn et 4,2% Ni.

[13] Ces valeurs sont similaires à celles mesurées dans le minerai de départ.
[14] La teneur en S_{tot} diminue de 8,4% dans l'échantillon de départ à 4,8% dans l'échantillon situé à la base du profil P4.

	Co mg/kg	Cu %	Fe %	Mn %	Ni %	Zn %	
P4 0-1	211,5	0,135	10,13	0,145	0,125	0,473	
P4 1-2	265,4	0,131	8,07	0,177	0,159	0,337	
P4 2-3	282,0	0,134	8,56	0,173	0,197	0,288	
P4 3-4	266,2	0,143	9,55	0,173	0,122	0,263	
P4 4-5	223,7	0,136	11,86	0,162	0,084	0,227	
P4 5-6	221,1	0,164	10,94	0,157	0,077	0,259	plus lixivié
P6 0-1	258,4	0,148	12,51	0,253	0,258	0,516	
P6 1-2	251,9	0,143	10,95	0,223	0,295	0,457	
P6 2-3	237,4	0,154	10,64	0,218	0,193	0,413	
P6 3-4	218,7	0,135	10,93	0,198	0,157	0,378	
P6 4-5	217,8	0,130	11,20	0,173	0,107	0,273	
P6 5-6	220,1	0,126	13,72	0,205	0,198	0,447	
P8 0-1	250,4	0,216	9,77	0,210	0,211	0,340	
P8 1-2	263,5	0,184	11,69	0,243	0,244	0,486	
P8 2-3	272,8	0,165	13,16	0,262	0,250	0,482	
P8 3-4	252,0	0,149	12,87	0,260	0,251	0,474	
P8 4-5	268,0	0,159	12,55	0,274	0,293	0,569	moins lixivié
TAL-ore	285,3	0,173	16,09	0,356	0,308	0,658	

Tableau V-2 : Données géochimiques des échantillons du tas de Talvivaara obtenues par spectrométrie d'absorption atomique par J. Langwaldt (GTK, Finlande).

Pour vérifier l'effet de la biolixiviation sur les minéraux, 2 échantillons (P8 4-5m et P4 5-6m) ont été sélectionnés pour des études minéralogiques, qui d'après les analyses chimiques effectuées par GTK (Tableau V-2), sont globalement le plus faiblement et le plus fortement lixiviés respectivement au regard des teneurs en Co – Cu – Ni - Zn.

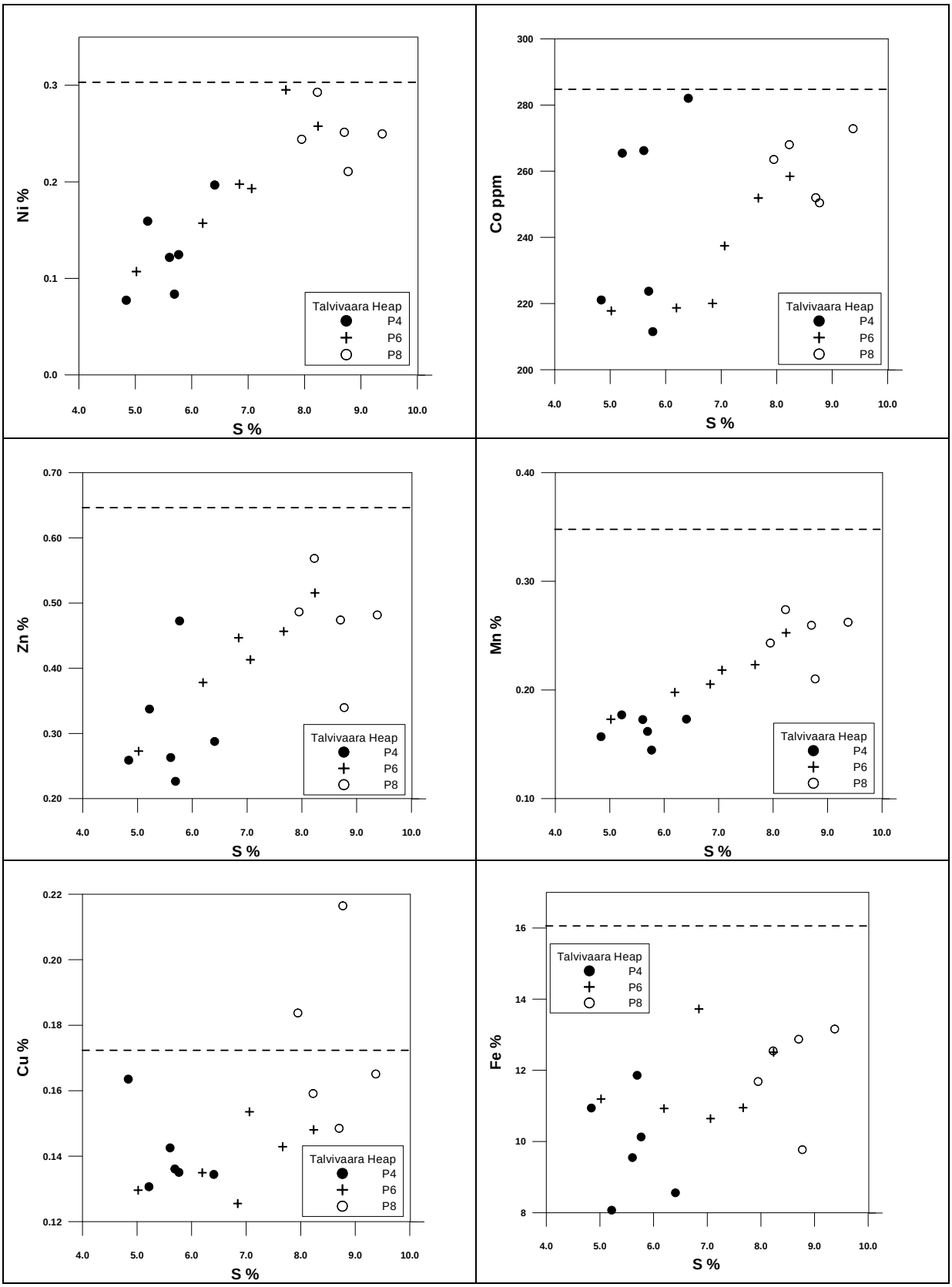


Figure V-4 : Teneurs en métaux en fonction de la teneur en S dans les 3 profils échantillonnés dans le tas de Talvivaara. La ligne pointillée correspond à la teneur initiale du métal considéré. Les analyses chimiques ont été réalisées par GTK.

Les assemblages minéralogiques inventoriés dans les 2 échantillons sélectionnés sont reportés dans le Tableau V-3, et comparés à la composition du minerai.

L'échantillon le mieux lixivié, P4 5-6m, est marqué par la destruction totale de la pyrrhotite, de l'alabandite et de la pentlandite, minéraux qui représentent environ 61 des 21% de sulfures initialement présents dans le minerai. Une formation d'abondants oxy-hydroxydes de Fe est à souligner (Figure V-5, Tableau V-4), causée par l'oxydation de la pyrrhotite. Par ailleurs, on note aussi la présence de covellite (Figure V-5, Tableau V-4), non observée dans le minerai initial, et qui se serait probablement formée en conséquence de la biolixiviation de la chalcopyrite primaire (Tshilombo *et al*., 2002). Les sulfures résiduels demeurent la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite, et montrent une altération importante (Figure V-5, Tableau V-4).

L'échantillon le moins lixivié, P8 4-5m, se caractérise par la destruction de l'alabandite et de la pentlandite, mais ces deux sulfures ne représentent que 9,1 des 21% de sulfures présents dans le minerai initial (cf. partie V-1.1.1). Les autres minéraux identifiés sont identiques au minerai de départ : pyrrhotite, pyrite, chalcopyrite, sphalérite, oxy-hydroxydes de Fe. Malgré une diminution de la proportion de pyrrhotite, qui montre une certaine altération (Figure V-6), les proportions relatives des autres minéraux restent similaires à celles observées dans l'échantillon TAL-ore, et paraissent moins altérés que dans l'échantillon P4 5-6.

Les sulfures identifiés dans les échantillons sélectionnés ont été analysés à la microsonde électronique (Tableau V-4 et V-5) et comparés à ceux du minerai. Les minéraux résiduels possèdent quasiment la même composition chimique. Cependant, la précipitation dans P4 5-6 de la covellite est pénalisante pour la récupération du cuivre, ainsi que la formation d'oxy-hydroxydes de fer, qui possèdent en moyenne 0,24% Zn et des traces de Cu – Ag – Co – Ni notamment (Tableau V-4)

Minéraux	TAL-ore	P8 4-5m	P4 5-6m
Pyrrhotite	XX	X	
Pyrite	XX	XX	XX
Alabandite	X		
Chalcopyrite	x	x	x
Sphalérite	x	X	x
Pentlandite	x		
Covellite			x
Fe oxy-hydroxyde	x	x	XX

Tableau V-3 : Paragenèse des principaux minéraux porteurs de métaux des échantillons P8 4-5m et P4 5-6m, comparée à celle du minerai. (XX = très abondants, X = abondant, x = présent).

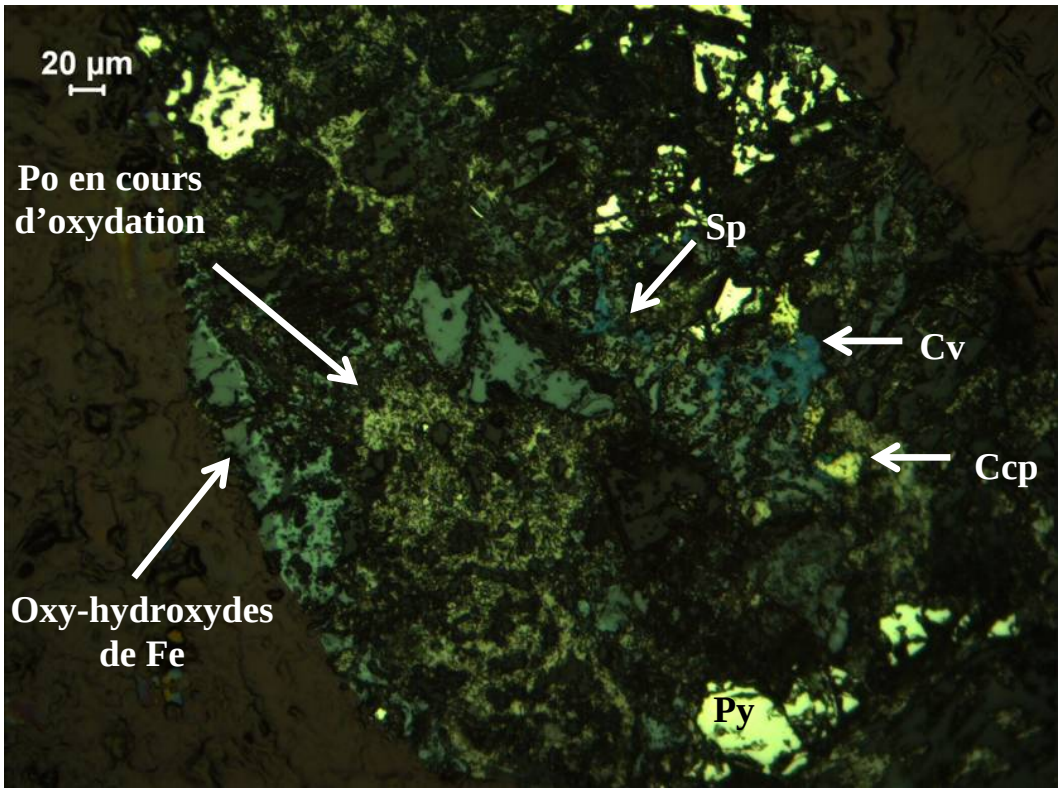


Figure V-5 : Photo de l'échantillon P4 5-6m prise au microscope en lumière réfléchie montrant une minéralisation très altérée : de la pyrrhotite très oxydée, des oxy-hydroxydes de fer, de la sphalérite, de la covellite formée à partir de la lixiviation de la chalcopyrite et des émoussées.

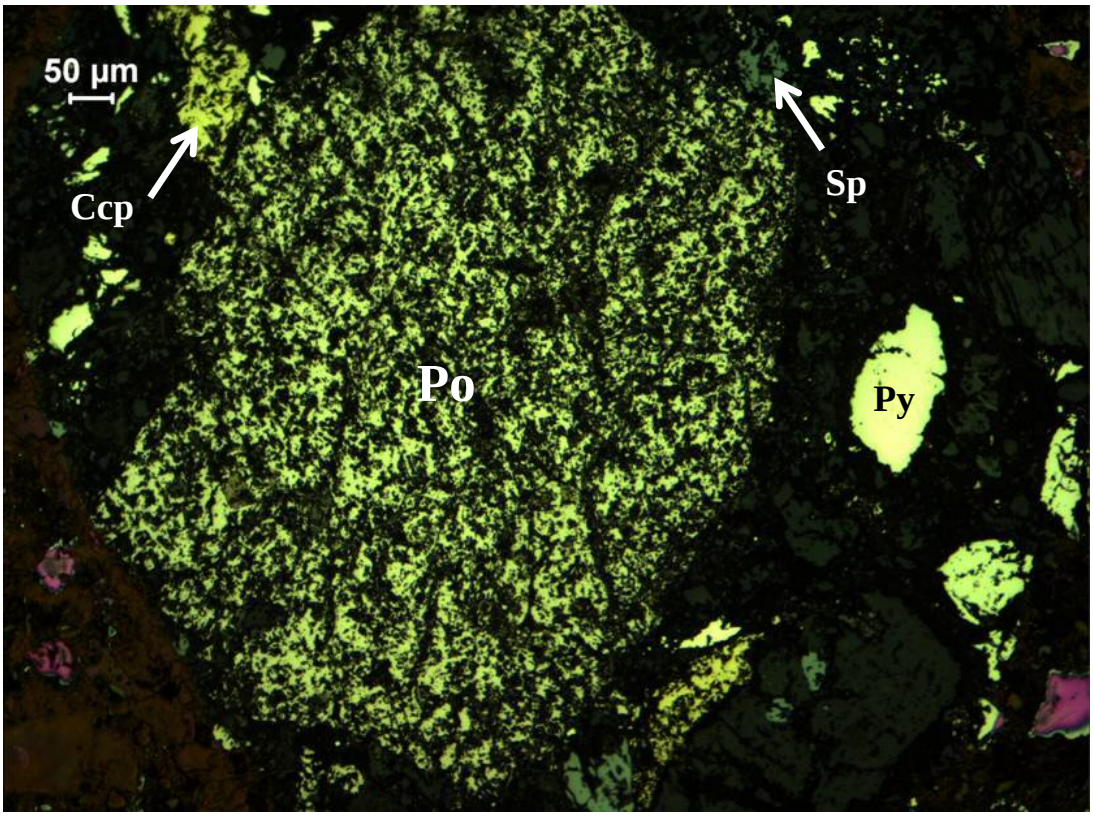


Figure V-6 : Photo de l'échantillon P8 4-5m prise au microscope en lumière réfléchie montrant une minéralisation moins altérée, avec de la pyrrhotite, de la chalcopyrite, de la sphalérite, et des pyrites moins émoussées que dans l'échantillon P4 5-6.

	% poids														% atomique												
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,07	0,01	0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03														
P4 5-6	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Py	< l.d.	53,88	45,74	0,14	< l.d.	< l.d.	0,10	0,17	< l.d.	0,08	0,15	< l.d.	< l.d.	100,26	-	67,00	32,65	0,03	-	-	0,04	0,12	-	0,05	0,10	-	-
Py	0,23	53,74	44,90	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,27	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	0,04	99,21	0,14	67,32	32,29	-	-	-	-	0,18	-	-	0,03	-	0,03
Py	< l.d.	52,86	44,46	0,12	0,17	< l.d.	< l.d.	0,25	< l.d.	0,05	0,18	0,14	< l.d.	98,24	-	67,11	32,41	0,02	0,09	-	-	0,18	-	0,03	0,13	0,03	-
Py	0,07	53,38	45,15	0,18	0,28	< l.d.	< l.d.	0,69	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	99,74	0,05	66,85	32,46	0,03	0,15	-	-	0,47	-	-	0,00	-	-
Py	0,30	53,75	45,05	0,14	0,16	0,19	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	0,03	99,77	0,19	67,14	32,30	0,03	0,09	0,12	-	0,07	-	-	0,03	-	0,02
Py	< l.d.	52,97	44,35	0,13	0,22	< l.d.	0,06	0,63	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	98,41	-	67,11	32,25	0,03	0,12	-	0,02	0,44	-	-	0,04	-	-
Py	< l.d.	51,32	44,87	0,10	0,38	< l.d.	0,02	0,89	< l.d.	< l.d.	0,04	0,15	< l.d.	97,76	-	65,97	33,11	0,02	0,21	-	0,01	0,62	-	-	0,03	0,03	-
Py	< l.d.	52,97	45,90	< l.d.	0,14	< l.d.	0,06	0,52	0,20	0,04	0,04	0,29	< l.d.	100,14	-	66,36	33,01	-	0,07	-	0,02	0,36	0,08	0,02	0,03	0,06	-
Py	0,10	53,44	45,33	0,20	0,11	< l.d.	< l.d.	0,12	0,13	< l.d.	0,03	0,13	0,03	99,60	0,06	67,01	32,63	0,04	0,06	-	-	0,09	0,06	-	0,02	0,03	0,02
Py	< l.d.	53,02	45,61	< l.d.	0,23	< l.d.	< l.d.	0,12	0,48	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	99,50	-	66,64	32,91	-	0,12	-	-	0,09	0,20	-	0,03	-	-
Py	0,07	52,77	44,93	0,11	0,29	0,04	< l.d.	0,33	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	0,07	98,69	0,05	66,78	32,64	0,02	0,16	0,02	-	0,22	-	-	0,06	-	0,05
Py	< l.d.	53,53	45,20	0,24	0,12	0,11	0,03	0,56	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	99,86	-	66,95	32,45	0,05	0,06	0,07	0,01	0,38	-	-	-	0,02	-
Py	< l.d.	53,80	45,37	< l.d.	0,08	< l.d.	0,16	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	99,57	-	67,27	32,57	-	0,04	-	0,06	0,02	-	-	-	0,03	-
Py	< l.d.	53,08	45,52	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,52	< l.d.	0,11	0,07	< l.d.	0,03	99,32	-	66,69	32,83	-	-	-	-	0,35	-	0,06	0,05	-	0,02
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Ccp	33,49	34,83	28,96	0,29	< l.d.	< l.d.	0,03	0,05	< l.d.	< l.d.	0,06	0,07	0,04	97,80	24,67	50,85	24,27	0,07	-	-	0,01	0,04	-	-	0,05	0,02	0,03
Ccp	32,82	34,79	29,65	0,14	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,39	24,20	50,86	24,88	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Sp	0,02	32,76	6,77	0,23	< l.d.	54,95	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,17	3,63	98,53	0,02	49,79	5,91	0,05	-	40,95	-	-	-	-	-	0,04	3,22
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Cv	58,98	31,98	2,50	< l.d.	< l.d.	1,58	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	0,05	< l.d.	0,32	95,54	46,34	49,80	2,23	-	-	1,21	-	-	0,07	-	0,04	-	0,29
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
oxy-hydroxyde Fe	0,03	1,06	56,24	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	57,40	0,05	3,17	96,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,78	49,96	< l.d.	< l.d.	0,24	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	51,09	-	2,62	96,67	-	-	0,40	-	0,11	-	-	0,10	-	-
oxy-hydroxyde Fe	0,04	0,87	48,74	< l.d.	< l.d.	0,19	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	0,08	0,06	< l.d.	50,03	0,06	2,99	96,33	-	-	0,32	-	0,12	-	-	0,16	0,03	-
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,94	47,93	< l.d.	< l.d.	0,37	0,08	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	49,34	-	3,28	95,91	-	-	0,62	0,09	0,04	-	-	-	-	-
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,63	47,42	< l.d.	< l.d.	0,20	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	0,05	48,39	-	2,24	97,01	-	-	0,36	-	0,11	-	-	0,08	-	0,10
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	1,25	45,83	< l.d.	< l.d.	0,20	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	47,36	-	4,51	94,97	-	-	0,36	0,09	-	-	-	-	-	-
oxy-hydroxyde Fe	0,11	1,00	45,02	0,12	0,09	0,54	0,09	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,12	47,16	0,20	3,64	94,49	0,07	0,14	0,97	0,10	0,14	-	-	-	-	0,26
oxy-hydroxyde Fe	0,03	0,96	44,84	0,22	< l.d.	0,32	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	0,08	0,08	46,58	0,06	3,56	95,31	0,13	-	0,59	-	-	-	-	0,08	0,05	0,18
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	1,50	43,99	< l.d.	0,15	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	0,05	45,80	-	5,57	93,87	-	0,24	-	0,07	-	-	-	0,11	-	0,10
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	1,45	43,41	< l.d.	0,12	0,32	0,11	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	45,44	-	5,45	93,57	-	0,19	0,59	0,12	0,08	-	-	-	-	-
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	1,07	43,13	< l.d.	< l.d.	0,46	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	44,74	-	4,08	94,82	-	-	0,85	-	-	-	-	0,19	-	-
oxy-hydroxyde Fe	0,05	0,93	43,09	< l.d.	< l.d.	0,28	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	0,04	44,54	0,11	3,59	95,28	-	-	0,53	-	0,23	-	-	0,06	-	0,10
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,87	39,72	< l.d.	0,16	0,19	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,06	41,03	-	3,65	95,44	-	0,28	0,39	-	-	-	0,06	-	-	0,14
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	1,08	38,80	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,22	0,09	40,24	-	4,60	94,73	-	-	0,11	-	-	-	-	-	0,15	0,23
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,80	37,81	< l.d.	< l.d.	0,36	< l.d.	0,04	0,48	0,05	< l.d.	< l.d.	0,07	39,61	-	3,49	94,66	-	-	0,76	-	0,10	0,70	0,10	-	-	0,18
oxy-hydroxyde Fe	0,23	1,59	35,57	< l.d.	< l.d.	0,26	0,11	0,03	< l.d.	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	37,84	0,51	7,13	91,42	-	-	0,58	0,14	0,07	-	-	0,14	-	-
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Acier (?)	0,13	0,04	62,05	< l.d.	0,07	0,04	< l.d.	0,08	0,67	0,08	8,18	< l.d.	1,08	72,42	0,16	0,10	86,48	-	0,08	0,04	-	0,11	0,55	0,09	10,84	-	1,53

Tableau V-4 : Compositions chimiques des principaux sulfures de l'échantillon P4 5-6 mesurées à la microsonde électronique SX50.

	% poids													
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,07	0,01	0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03	
P8 4-5	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Po	< l.d.	39,22	57,18	< l.d.	< l.d.	0,12	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,41	0,31	< l.d.	97,26
Po	< l.d.	39,31	56,94	0,36	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,59	< l.d.	< l.d.	97,20
Po	< l.d.	39,22	57,80	< l.d.	< l.d.	0,02	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,60	< l.d.	< l.d.	97,72
Po	< l.d.	39,32	56,85	0,24	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	0,41	0,12	< l.d.	97,00
Po	< l.d.	39,89	56,41	0,12	0,14	< l.d.	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	0,59	< l.d.	0,06	97,26
Po	0,04	39,87	57,51	0,12	< l.d.	< l.d.	0,17	0,03	< l.d.	< l.d.	0,35	< l.d.	< l.d.	98,10
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Py	< l.d.	53,30	45,45	< l.d.	0,08	0,02	< l.d.	0,23	< l.d.	< l.d.	0,24	< l.d.	< l.d.	99,33
Py	< l.d.	53,44	45,43	0,46	0,09	< l.d.	0,03	0,03	< l.d.	0,08	0,13	0,12	< l.d.	99,81
Py	< l.d.	53,36	45,41	< l.d.	0,13	< l.d.	0,04	0,04	< l.d.	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	99,14
Py	0,05	53,52	45,57	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	0,20	< l.d.	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	99,53
Py	< l.d.	53,04	45,75	< l.d.	0,15	< l.d.	0,02	0,06	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,02
Py	0,41	53,13	43,82	0,09	0,64	< l.d.	< l.d.	1,26	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,38
Py	0,06	52,91	44,56	0,33	< l.d.	0,01	0,03	0,26	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,15
Py	< l.d.	53,66	45,95	0,13	0,12	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	100,02
Py	< l.d.	53,20	44,91	< l.d.	0,09	0,06	< l.d.	0,27	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,05	98,60
Py	0,03	52,51	45,71	0,34	0,10	< l.d.	< l.d.	0,08	0,29	< l.d.	0,07	0,08	< l.d.	99,20
Py	< l.d.	53,29	44,87	0,45	0,10	0,04	0,06	0,24	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,15
Py	0,06	53,73	45,63	< l.d.	0,09	0,16	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,79
Py	< l.d.	53,17	44,47	0,27	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,55	0,21	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,66
Py	0,06	53,20	44,97	< l.d.	0,08	< l.d.	0,06	0,09	< l.d.	< l.d.	0,14	< l.d.	< l.d.	98,61
Py	< l.d.	53,34	44,98	0,09	0,15	0,13	0,14	0,24	0,10	< l.d.	0,11	0,09	< l.d.	99,37
Py	0,09	52,91	45,83	< l.d.	0,21	< l.d.	0,08	0,14	< l.d.	0,04	0,07	0,17	< l.d.	99,54
Py	< l.d.	52,78	44,83	0,35	0,10	< l.d.	0,11	0,07	< l.d.	< l.d.	0,14	0,05	< l.d.	98,42
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Ccp	33,80	34,11	28,59	0,27	0,14	0,04	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	97,04
Ccp	33,90	34,59	28,95	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	0,07	97,67
Ccp	33,66	34,78	28,97	< l.d.	< l.d.	0,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	0,13	0,03	97,76
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Sp	< l.d.	33,27	10,61	< l.d.	< l.d.	47,74	< l.d.	< l.d.	0,25	< l.d.	< l.d.	< l.d.	5,95	97,81
Sp	< l.d.	33,53	7,82	0,17	< l.d.	50,27	0,08	0,08	< l.d.	< l.d.	0,12	< l.d.	4,98	97,06
Sp	0,07	33,19	7,89	< l.d.	< l.d.	52,09	0,19	< l.d.	0,43	< l.d.	< l.d.	< l.d.	4,61	98,45
Sp	0,21	33,47	6,96	0,32	< l.d.	54,19	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	4,36	99,55
Sp	0,10	33,81	7,62	0,12	< l.d.	52,40	0,14	< l.d.	0,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	4,23	98,58
Sp	0,11	33,06	8,01	< l.d.	< l.d.	52,19	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	4,72	98,10

	% atomaique												
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
-	54,18	45,35	-	-	0,08	-	0,02	-	-	0,31	0,07	-
-	54,31	45,16	0,08	-	-	-	-	-	-	0,45	-	-
-	53,90	45,60	-	-	0,01	0,03	-	-	-	0,45	-	-
-	54,40	45,16	0,05	-	-	-	-	-	0,04	0,31	0,03	-
-	54,85	44,52	0,02	0,08	-	-	0,05	-	-	0,44	-	0,05
0,03	54,48	45,11	0,03	-	-	0,07	0,02	-	-	0,26	-	-
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
-	66,87	32,74	-	0,04	0,01	-	0,15	-	-	0,16	-	-
-	66,98	32,69	0,09	0,05	-	0,01	0,02	-	0,05	0,09	0,02	-
-	67,03	32,74	-	0,07	-	0,02	0,02	-	-	0,11	-	-
0,03	66,97	32,74	-	0,07	-	-	0,13	-	-	0,04	-	-
-	66,78	33,07	-	0,08	-	0,01	0,04	-	-	-	-	-
0,26	66,85	31,66	0,02	0,35	-	-	0,86	-	0,02	-	-	-
0,04	67,21	32,50	0,06	-	0,01	0,01	0,18	-	-	-	-	-
-	66,91	32,89	0,03	0,06	-	-	0,03	-	-	0,08	-	-
-	67,14	32,53	-	0,05	0,04	-	0,19	-	-	0,02	-	0,03
0,02	66,42	33,19	0,07	0,06	-	-	0,06	0,12	-	0,05	0,02	-
-	67,12	32,44	0,09	0,05	0,03	0,02	0,16	-	0,07	-	-	-
0,03	67,04	32,68	-	0,05	0,10	-	0,09	-	-	-	-	-
-	67,21	32,27	0,05	-	-	-	0,38	0,09	-	-	-	-
0,04	67,13	32,58	-	0,04	-	0,02	0,06	-	-	0,10	-	-
-	67,03	32,44	0,02	0,08	0,08	0,05	0,17	0,04	-	0,07	0,02	-
0,06	66,52	33,07	-	0,11	-	0,03	0,09	-	0,02	0,05	0,04	-
-	67,01	32,67	0,07	0,05	-	0,04	0,05	-	0,01	0,09	0,01	-
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
25,18	50,36	24,23	0,06	0,09	0,03	0,02	-	-	-	0,03	-	-
25,01	50,56	24,30	0,02	-	-	-	0,02	-	-	0,04	-	0,06
24,77	50,73	24,26	-	-	0,12	-	-	-	-	0,02	0,03	0,03
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
-	50,16	9,18	-	-	35,29	-	-	0,12	-	-	-	5,24
-	51,01	6,83	0,04	-	37,50	0,04	0,07	-	-	0,10	-	4,42
0,05	50,15	6,85	-	-	38,59	0,09	-	0,22	-	-	-	4,06
0,16	50,12	5,99	0,07	-	39,80	0,01	-	-	-	0,02	-	3,81
0,07	50,83	6,57	0,03	-	38,63	0,06	-	0,08	-	-	-	3,72
0,08	50,05	6,96	-	-	38,74	-	-	-	-	-	-	4,17

Tableau V-5 : Compositions chimiques des principaux sulfures de l'échantillon P8 4-5 mesurées à la microsonde électronique SX50.

V-1.2. La biolixiviation en bioréacteurs

Des tests de biolixiviation en réacteurs du minerai de schistes noirs tout-venant de Talvivaara (TAL-ore) ont été menés par GTK. Trois résidus obtenus après des traitements réalisés dans des conditions différentes (Tableau V-6) ont été étudiés pour une caractérisation minéralogique, avec les quantités de métaux lixiviés à partir du minerai. Au regard des conditions expérimentales appliquées et des résultats de lixiviation des métaux (Tableau V-6), nous pouvons dire que : (i) l'augmentation de la proportion de fraction solide initiale semble favoriser un meilleur rendement de la biolixiviation ; (ii) à taux de fraction solide initiaux équivalent, l'augmentation de la durée de biolixiviation permet une meilleure récupération des métaux.

Echantillon	t (jours)	T (°C)	pH	Pulpe (%)	Lixiviation (%)					
					Co	Cu	Ni	Zn	Mn	Fe
BioE	19	67	1,6-1,7	15	93	94	100	100	100	58
BioF	13	66	1,6	10	57	76	57	46	32	36
BioG	15	66	1,6	15	83	62	100	100	100	76

Tableau V-6 : Conditions expérimentales et efficacité de la lixiviation vis à vis des métaux pour trois tests de biolixiviation (données GTK).

V-1.2.3. L'impact sur la minéralogie

Afin d'identifier les sulfures et de déterminer leur proportion dans les trois résidus à la microsonde électronique, la fraction des minéraux lourds a été séparée des minéraux de gangue au moyen de bromoforme (d > 2,8). La proportion de minéraux lourds résiduelle est a priori identique dans les 3 échantillons et représente environ 2% de la masse totale des résidus BioE, BioF et BioG.

La pentlandite et l'alabandite sont absentes de la fraction lourde et semblent donc avoir été totalement détruites. En revanche, la pyrite est très majoritaire (0,8% à 1,8%) par rapport aux autres minéraux métalliques : sa contribution dans la fraction des minéraux lourds passe de 21,8% dans le minerai à 41% dans le résidu (BioF) le moins riche en pyrite, et jusqu'à 88% dans le résidu le plus riche (BioG) (Tableau V-7). Les autres sulfures résiduels rencontrés sont la chalcopyrite[15] dans BioE et BioF, la pyrrhotite et la sphalérite dans BioF et BioG. Ils sont accompagnés par d'autres minéraux non déterminés tels que : des sulfates de

[15] Les résultats décrits sont ceux obtenus après comptage de points à la microsonde électronique SX50. La chalcopyrite a également été observée au microscope dans BioG.

fer et des oxy-hydroxydes de fer (Figure V-7 et V-8). De plus, une analyse à la microsonde dont le total analytique n'est pas significatif, indiquerait la présence de covellite dans le résidu BioF (Tableau V-9).

Au regard de la composition minéralogique (Tableau V-7), on peut expliquer les taux de lixiviation des métaux (Tableau V-6). Le résidu BioF qui présente les taux les plus faibles contient encore bon nombre de porteurs métalliques, alors que BioE, le mieux lixivié, ne présente majoritairement plus que de la pyrite et des oxy-hydroxydes de fer, avec un peu de chalcopyrite. Ceci signifie que plus la durée de lixiviation est longue, et plus les taux de mise en solution des métaux sont élevés.

Minéraux (%)	TAL-ore	BioE	BioF	BioG
Pyrrhotite (Fe, Ni)	13		0,48	0,09
Pyrite (Fe, Co)	4,6	1,24	0,78	1,76
Alabandite (Mn, Fe)	1,7			
Chalcopyrite (Cu, Fe)	0,8	0,03	0,26	
Sphalérite (Zn, Fe, Mn)	0,8		0,13	0,02
Pentlandite (Fe, Ni, Co)	0,2			
Covellite (Cu)			0,04	
Sulfate de Fe		0,03		0,07
Oxy-hydroxydes de Fe		0,70	0,22	0,05

Tableau V-7 : Comparaison entre la proportion en sulfures de métaux de base du minerai, et celle des minéraux de la fraction lourde (d > 2,8) des 3 résidus des tests en bioréacteur.

La minéralogie des résidus BioE et BioF est respectivement illustrée sur les Figure V-7 et V-9. Malgré une meilleure efficacité de la biolixiviation, les sulfures résiduels paraissent étonnement moins corrodés que ceux des échantillons lixiviés en tas. Ceci peut être dû à la faible durée du traitement comparé au tas, la biolixiviation n'ayant pas eu suffisamment de temps pour attaquer notablement tous les sulfures, et en particulier les pyrites qui jouent un rôle majeur dans le bilan métal pour la lixiviation de Co (Tableau V-8, V-9 et V-10). La composition chimique des sulfures des trois résidus présentée demeure semblable à celle des sulfures initialement présents dans le minerai. Les oxy-hydroxydes et sulfates de Fe néoformés contiennent des métaux en traces (Cu, Pb, Zn, Co, Ni, …, Tableau V-8, V-9 et V-10), mais ne semblent pas être très pénalisants quant à leur mise en solution (Tableau V-6).

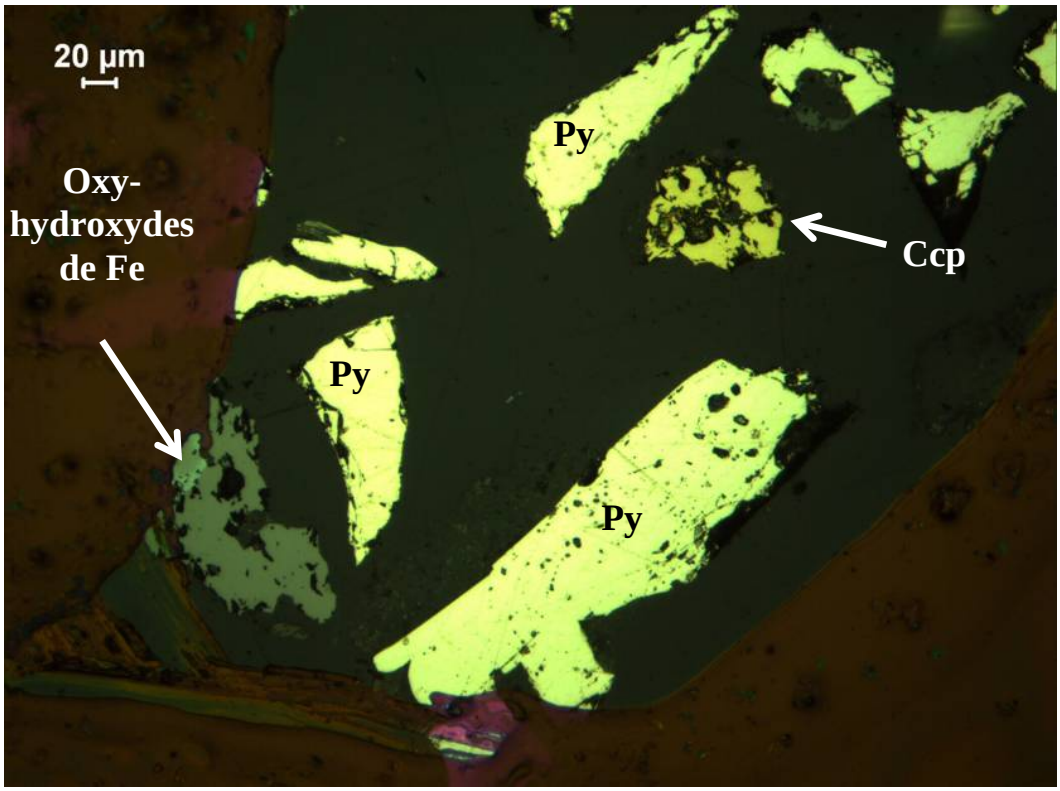


Figure V-7 : Photo prise au microscope en lumière réfléchie de la fraction lourde de l'échantillon BioE montrant un oxy-hydroxyde de fer formé pendant le biotraitement, une chalcopyrite émoussée et des pyrites moins attaquées.

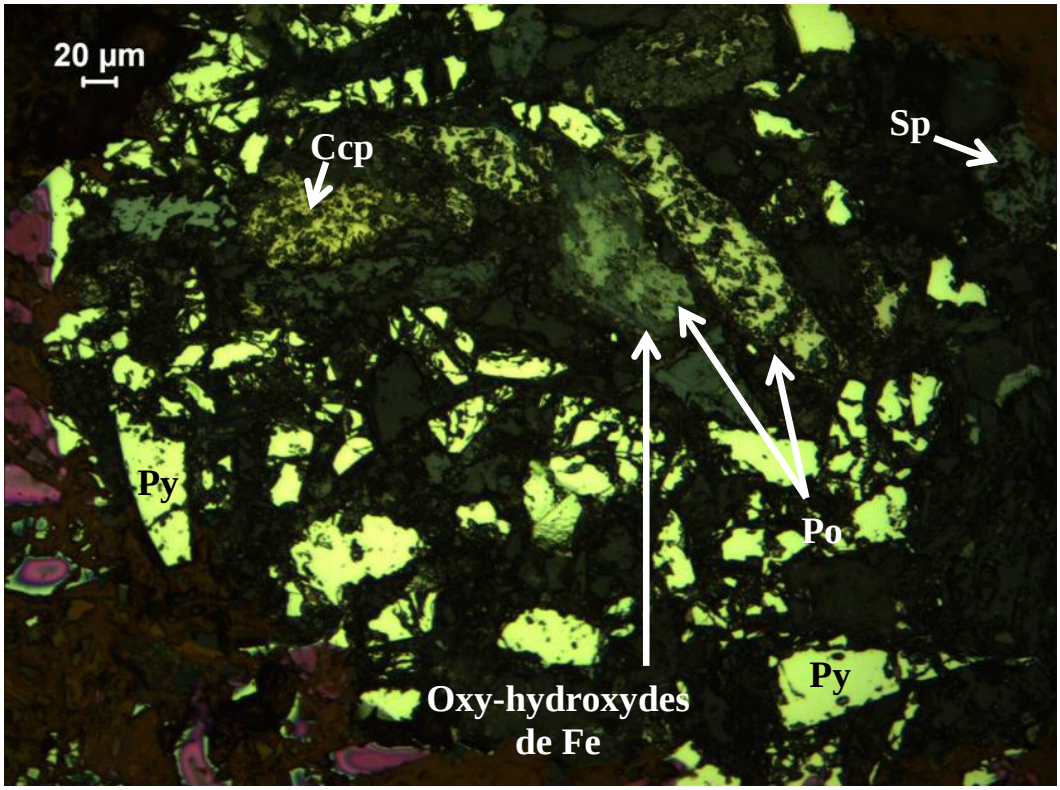


Figure V-8 : Photo prise au microscope en lumière réfléchie de la fraction lourde de l'échantillon BioF montrant une grande proportion de pyrite peu émoussées, de la pyrrhotite présentant des états d'oxydation variable aboutissant à la formation d'oxy-hydroxydes de fer, et de la chalcopyrite et sphalérite altérées.

l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,07	0,01	0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03		% atomique											
BioE	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Py	< l.d.	52,54	45,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	0,37	< l.d.	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	98,27	-	66,71	32,96	-	-	-	0,03	0,26	-	-	0,04	-	-
Py	< l.d.	52,63	44,00	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,23	< l.d.	0,30	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,17	-	67,32	32,31	-	-	0,01	-	0,16	-	0,18	-	-	-
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Ccp	29,44	31,50	27,35	0,19	0,14	0,04	< l.d.	0,12	0,63	0,06	< l.d.	0,11	0,18	89,77	23,73	50,33	25,08	0,05	0,10	0,03	-	0,10	0,34	0,05	-	0,03	0,17
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
oxy-hydroxyde Fe	0,22	0,09	51,02	0,85	< l.d.	0,03	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,26	< l.d.	< l.d.	52,52	0,37	0,30	98,32	0,44	0,00	0,05	0,04	-	-	-	0,48	-	-
oxy-hydroxyde Fe	0,05	0,05	51,30	0,37	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	0,21	0,20	< l.d.	0,17	52,44	0,08	0,17	98,34	0,19	0,00	-	-	0,17	-	0,33	0,36	-	0,33
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,19	49,13	< l.d.	< l.d.	0,31	0,36	< l.d.	0,73	0,11	0,03	< l.d.	0,17	51,02	-	0,65	97,05	-	0,00	0,52	0,37	-	0,83	0,17	0,06	-	0,35
oxy-hydroxyde Fe	0,52	0,41	47,18	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,10	0,34	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,27	48,84	0,93	1,45	96,40	-	0,00	0,04	-	0,20	0,40	-	-	-	0,56
oxy-hydroxyde Fe	0,12	0,17	45,60	0,28	< l.d.	0,40	< l.d.	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,23	46,95	0,23	0,63	97,35	0,16	0,00	0,72	-	0,30	-	-	-	-	0,51
oxy-hydroxyde Fe	0,17	0,38	45,07	0,11	< l.d.	0,31	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	0,24	< l.d.	0,43	46,87	0,32	1,42	95,91	0,06	0,00	0,56	-	0,32	-	-	0,48	-	0,93
oxy-hydroxyde Fe	0,10	0,12	44,65	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,16	0,04	0,75	< l.d.	< l.d.	0,36	0,12	46,29	0,19	0,47	97,65	-	0,00	-	0,18	0,07	0,96	-	-	0,22	0,26
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,11	42,99	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	0,25	< l.d.	< l.d.	0,94	44,36	-	0,44	96,87	-	0,00	-	-	-	0,09	0,45	-	-	2,14
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,76	40,72	< l.d.	0,10	< l.d.	0,28	0,18	< l.d.	0,16	< l.d.	0,20	0,30	42,69	-	3,08	94,88	-	0,18	-	0,33	0,40	-	0,29	-	0,14	0,70
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,15	40,52	0,11	< l.d.	0,35	0,35	0,03	< l.d.	0,03	0,01	< l.d.	0,17	41,72	-	0,64	97,58	0,07	0,00	0,72	0,44	0,06	-	0,06	0,01	-	0,42
oxy-hydroxyde Fe	0,10	0,26	39,41	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,14	< l.d.	< l.d.	0,39	0,46	40,76	0,22	1,09	97,06	-	0,00	-	-	-	0,20	-	-	0,28	1,16
oxy-hydroxyde Fe	0,13	0,45	38,92	< l.d.	< l.d.	0,56	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	< l.d.	40,17	0,28	1,93	96,39	-	0,00	1,19	-	-	-	0,21	-	-	-
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
sulfate Fe	0,09	16,64	19,02	0,60	0,24	0,10	0,19	0,39	< l.d.	0,20	< l.d.	< l.d.	0,14	37,62	0,17	58,79	38,59	0,33	0,37	0,18	0,20	0,75	-	0,33	-	-	0,28

Tableau V-8 : Compositions chimiques des principaux minéraux de l'échantillon TAL-ore BioE mesurées à la microsonde électronique SX50.

	% poids													
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,07	0,01	0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03	
BioF	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Po	0,00	39,15	57,01	0,00	0,09	0,03	0,10	0,00	0,12	0,00	0,47	0,00	0,04	97,00
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Py	0,06	54,03	45,59	0,31	< l.d.	< l.d.	0,05	0,03	0,08	0,15	< l.d.	< l.d.	0,04	100,35
Py	0,07	53,03	45,36	< l.d.	0,30	< l.d.	0,13	0,20	< l.d.	< l.d.	0,07	0,10	0,07	99,31
Py	0,03	53,41	44,51	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	0,78	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	98,77
Py	0,10	52,74	43,95	0,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	0,14	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	97,08
Py	< l.d.	53,44	45,25	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	98,89
Py	0,04	53,01	44,31	0,22	< l.d.	0,07	< l.d.	0,92	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	98,62
Py	0,03	52,55	45,03	0,38	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,48	98,54
Py	0,17	53,25	44,80	0,09	< l.d.	0,19	0,08	0,65	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	0,07	99,33
Py	0,04	52,99	44,66	0,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,18	< l.d.	0,05	< l.d.	0,06	< l.d.	98,32
Py	< l.d.	53,22	44,56	0,25	0,36	0,04	0,08	0,58	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,09
Py	< l.d.	52,93	45,81	< l.d.	0,31	< l.d.	< l.d.	0,10	< l.d.	< l.d.	0,17	0,14	< l.d.	99,45
Py	< l.d.	53,59	45,01	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	0,51	0,17	0,04	0,14	< l.d.	< l.d.	99,49
Py	< l.d.	53,23	45,65	0,19	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,53	0,39	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,99
Py	< l.d.	52,76	45,03	0,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,44	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	98,42
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Ccp	33,69	34,53	28,76	0,36	0,07	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,04	0,08	< l.d.	< l.d.	97,56
Ccp	33,70	34,88	28,21	0,00	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,06	0,05	0,13	< l.d.	97,09
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Sp	< l.d.	33,68	5,32	0,35	< l.d.	56,32	< l.d.	< l.d.	0,50	< l.d.	< l.d.	< l.d.	3,07	99,23
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
Cv	45,93	26,14	1,72	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,08	74,06
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL
oxy-hydroxyde Fe	0,05	1,17	48,01	< l.d.	< l.d.	0,09	0,09	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	0,13	49,65
oxy-hydroxyde Fe	0,09	1,42	47,25	0,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,06	48,94
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	0,52	43,56	< l.d.	< l.d.	0,30	< l.d.	0,05	< l.d.	0,11	0,01	< l.d.	0,11	44,65
oxy-hydroxyde Fe	0,10	0,84	42,44	< l.d.	< l.d.	0,14	< l.d.	< l.d.	0,12	0,07	< l.d.	0,06	< l.d.	43,76
oxy-hydroxyde Fe	0,10	1,06	46,63	0,13	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	47,95

	% atomique												
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
0,00	54,18	45,27	0,00	0,05	0,02	0,04	0,00	0,05	0,00	0,35	0,00	0,03
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
0,04	67,16	32,53	0,06	-	-	0,02	0,02	0,04	0,09	-	-	0,03
0,04	66,73	32,77	-	0,16	-	0,05	0,14	-	-	0,05	0,02	0,05
0,02	67,23	32,17	-	-	-	0,01	0,53	-	-	0,01	-	-
0,06	67,50	32,30	0,02	-	-	-	0,02	0,06	-	0,02	-	-
-	67,19	32,66	-	0,04	-	-	-	-	-	0,09	-	-
0,03	67,03	32,17	0,04	-	0,05	-	0,63	-	-	0,03	-	-
0,02	66,70	32,81	0,08	-	0,05	-	-	-	-	-	-	0,35
0,10	66,88	32,30	0,02	-	0,12	0,03	0,45	-	-	0,03	-	0,05
0,03	67,22	32,52	0,07	-	-	-	0,13	-	0,03	-	0,01	-
-	67,06	32,24	0,05	0,20	0,02	0,03	0,40	-	-	-	-	-
-	66,54	33,06	-	0,17	-	-	0,07	-	-	0,11	0,03	-
-	67,08	32,34	-	-	0,02	-	0,35	0,07	0,02	0,09	-	-
-	66,61	32,79	0,04	-	-	-	0,36	0,16	-	-	-	-
-	66,86	32,75	0,03	-	-	-	0,30	-	-	0,02	-	-
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
24,92	50,62	24,21	0,08	0,05	-	-	0,02	-	0,02	0,06	-	-
24,94	51,17	23,75	-	0,05	-	-	-	-	0,04	0,04	0,03	-
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
-	50,75	4,60	0,08	-	41,62	-	-	0,25	-	-	-	2,70
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
45,96	51,84	1,96	-	-	-	0,06	0,09	-	-	-	-	0,09
Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
0,09	4,03	95,20	-	-	0,14	0,09	0,08	-	-	-	0,04	0,25
0,15	4,96	94,57	0,05	-	-	-	-	-	-	0,05	-	0,12
-	2,00	96,81	-	-	0,57	-	0,10	-	0,19	0,03	-	0,25
0,20	3,30	95,87	-	-	0,26	-	-	0,15	0,12	-	0,04	-
0,17	3,81	95,85	0,07	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-

Tableau V-9 : Compositions chimiques des principaux minéraux de l'échantillon TAL-ore BioF mesurées à la microsonde électronique SX50.

	% poids														% atomique												
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,07	0,01	0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03														
BioG	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Po	0,33	37,38	55,18	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,29	0,58	< l.d.	0,17	93,93	0,24	53,57	45,40	-	-	-	-	-	-	0,19	0,46	-	0,14
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Py	0,09	50,97	43,95	0,56	0,63	0,15	0,40	0,82	0,77	< l.d.	< l.d.	0,51	< l.d.	98,86	0,06	65,70	32,52	0,11	0,35	0,09	0,15	0,58	0,33	-	-	0,11	-
Py	< l.d.	52,74	43,29	< l.d.	0,16	< l.d.	0,14	0,71	0,85	< l.d.	0,07	< l.d.	0,12	98,08	-	67,20	31,66	-	0,09	-	0,05	0,49	0,36	-	0,05	-	0,09
Py	0,51	52,57	42,75	0,82	0,12	0,31	0,03	0,32	< l.d.	0,21	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,63	0,33	67,42	31,47	0,16	0,06	0,20	0,01	0,22	-	0,12	-	-	-
Py	< l.d.	52,10	42,95	0,63	0,15	0,29	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,25	0,17	0,65	< l.d.	97,19	-	67,34	31,87	0,13	0,08	0,18	-	-	-	0,15	0,12	0,14	-
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
Sp	< l.d.	31,35	7,71	0,79	< l.d.	49,21	0,36	< l.d.	< l.d.	0,30	< l.d.	< l.d.	5,45	95,17	-	49,40	6,98	0,19	-	38,03	0,17	-	-	0,22	-	-	5,02
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
oxy-hydroxyde Fe	0,05	1,84	43,12	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,29	0,19	0,40	45,92	0,08	6,79	91,48	-	0,03	-	0,05	-	-	-	0,58	0,11	0,87
oxy-hydroxyde Fe	0,27	2,54	41,22	0,28	0,18	0,35	< l.d.	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	45,07	0,52	9,49	88,46	0,16	0,28	0,64	-	0,45	-	-	-	-	-
oxy-hydroxyde Fe	< l.d.	1,37	39,34	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,26	0,18	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	0,20	41,51	-	5,63	92,87	-	-	-	0,32	0,41	-	0,30	-	-	0,48
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
sulfate Fe	< l.d.	22,47	19,99	0,03	< l.d.	< l.d.	0,07	0,60	< l.d.	0,37	< l.d.	0,13	< l.d.	43,67	0,01	65,15	33,26	0,02	-	-	0,06	0,95	-	0,49	-	0,06	-
sulfate Fe	< l.d.	21,77	19,87	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,50	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	42,37	-	65,01	34,07	0,10	-	-	-	0,82	-	-	-	-	-
sulfate Fe	0,23	21,58	17,55	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,22	< l.d.	0,15	< l.d.	0,19	0,08	40,00	0,36	67,30	31,42	-	0,05	-	-	0,37	0,05	0,21	-	0,10	0,15

Tableau V-10 : Compositions chimiques des principaux minéraux de l'échantillon TAL-ore BioG mesurées à la microsonde électronique SX50.

V-1.3. Synthèse

L'étude minéralogique montre que dans les conditions de la biolixiviation en tas, les sulfure de Ni (pentlandite) et Mn (alabandite) sont complètement attaqués, la majorité du Ni et du Mn contenus sous forme de sulfures étant alors libérée. A l'opposé, les sulfures de Cu (chalcopyrite), Zn (sphalérite) et Fe (pyrrhotite, pyrite), ne sont pas complètement attaqués, et surtout la pyrite. Ainsi, seule une partie du Cu et du Zn présents sous forme de sulfures est dissoute. On peut aussi noter que les sulfures, notamment la pyrite, ainsi que les oxy-hydroxydes de Fe formés par l'oxydation des pyrrhotites, contiennent des éléments en traces communs comme Ni et Co, et parfois aussi Zn, Cu, Ag. Ce qui est pénalisant dans le procédé pour la récupération des métaux.

L'efficacité de la dissolution des sulfures par lixiviation en tas, est très variable d'un point à un autre. La température enregistrée semble être un bon indicateur de l'efficacité du processus de dissolution. Les échantillons du tas prélevés dans les zones chaudes (i.e. P4 5-6) sont mieux lixiviés que ceux prélevés dans les zones plus froides (i.e. P8 4-5). Néanmoins, dans l'échantillon le moins bien lixivié, même si les minéraux semblent moins corrodés que dans l'échantillon le mieux lixivié, tous les grains de pentlandite et d'alabandite ont été totalement attaqués.

Les tests en réacteur montrent aussi une dissolution totale de la pentlandite et de l'alabandite, l'allongement de la durée du traitement favorisant la mise en solution des métaux. La pyrite, qui ne représente que 22% des sulfures du minerai, constitue de 40 à 90% des minéraux lourds des résidus, ce qui souligne le caractère réfractaire de ce minéral. Les différences soulignées entre les 3 tests par la géochimie ont été confirmées par l'étude minéralogique des résidus, et soulignent une meilleure mise en solution des métaux pour des durées de lixiviation de plus en plus longues.

V-2. Les biotraitements appliqués au minerai de Lubin

Des tests de biolixiviation ont été effectués au BRGM sur deux types de minerais provenant de la mine de Lubin : un échantillon de black shales prélevé sélectivement en mine (LBS), et deux concentrés produits par flottation (LC-2005 et LC-2006). Les caractéristiques de ces échantillons ont été présentées dans le Chapitre III.

Les 3 processus qui ont été appliqués ici dans le but de récupérer les métaux, plus spécifiquement Cu et Ag, sont les suivants :

- LBS et LC 2005 ont été biolixiviés en mode batch dans des réacteurs de 2 litres avec agitation et aération, en présence de H_2SO_4 (pH ≈ 1,7). L'acide est d'abord destiné à détruire les carbonates, puis à maintenir le pH pour le « BRGM – Bioshale bacteria consortium ». Le traitement a été réalisé à 42°C, à 10% de suspension solide pendant 5 jours ;
- LC 2006 a été traité lors d'une campagne de biolixiviation continue au sein d'une unité pilote composée de 3 réacteurs en série (1 x 50 l + 2 x 20 l) dans les conditions décrites ci-dessus pendant 6,5 jours, un quatrième réacteur ayant été déconnecté du pilote pour être utilisé en mode batch avec un temps de résidence plus long, 5 jours au lieu de 1,5 ;
- LC 2006 a aussi subi une seconde campagne de biolixiviation continue pendant 6 jours, mais avec une agitation et une aération réduite dans les 2 derniers réacteurs pour favoriser la dissolution de la chalcopyrite.

Comme à Talvivaara, notre contribution était de suivre le comportement des minéraux porteurs des métaux pendant la lixiviation, afin de suivre les processus et de tenter d'optimiser la récupération des métaux, à travers la caractérisation des minéraux résiduels.

V-2.1. La biolixiviation en mode batch

V-2.1.1. Géochimie des résidus de LBS et LC

La décarbonatation affecte principalement la fraction carbonatée de LBS et LC-2005, mais aussi, comme nous le verrons plus tard, déjà la minéralisation. Le carbone minéral n'étant associé qu'aux carbonates (calcite, dolomie), l'évolution de la teneur en Cmin reflète directement l'effet de H_2SO_4 sur la dissolution de ces minéraux. Dans les deux cas (LBSN et LCN), plus de 90% du carbone minéral a été solubilisé (Tableau V-11). Au regard des teneurs en métaux et au soufre lié au sulfures, tous les métaux à l'exception de Fe étant majoritairement lié aux sulfures, cette étape ne paraît pas influencer leur solubilisation. Ainsi, dans le cas de Cu, la perte n'est que de 3 à 6%. Enfin, comme attendu, les résidus obtenus après la décarbonatation s'enrichissent énormément en sulfates, comme l'attestent des teneurs supérieures à 10% de $S_{sulfate}$ dans LBSN et LCN (Tableau V-11). Ces sulfates sont évidemment produits en conséquence de la dissolution de la calcite (1) et de la dolomite (2) :

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2 \quad (1)$$

$$CaMg(CO_3)_2 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + MgSO_4 + 2\ H_2O + 2\ CO_2 \quad (2)$$

La biolixiviation a un réel impact sur la solubilisation des métaux. En effet, la majorité des éléments (As, Cu, Co, Fe, Ni, Zn) voient leur teneur diminuer à la fin de cette étape, en accord avec l'appauvrissement en sulfures, à l'exception d'Ag et Pb dont les teneurs ont toutefois tendance à être stables ou augmenter (Tableau V-11). Ainsi, en ce qui concerne Cu, élément majeur pour lequel est élaboré ce procédé, le taux de mise en solution est de l'ordre de 92% pour le minerai de black shale et de 95,5% pour le concentré. En revanche, Ag, autre métal valorisable du minerai, n'est pas ou seulement très peu mis en solution, puisqu'il a été estimé que près de 99% de la quantité de Ag initiale subsistait dans les bio-résidus. Comme à la fin de l'étape précédente de décarbonatation, la teneur en soufre lié aux sulfates augmente à la fin de la biolixiviation (S sulfates > 17%). Cependant, les carbonates ayant été préalablement dissous, les sulfates se sont donc formés selon un autre processus, peut être par lixiviation des sulfures à l'acide sulfurique. Les métaux ainsi passés en solution ont pu précipiter sous forme de sulfates métalliques.

Les résidus produits à la fin de ces 2 étapes ont été caractérisés minéralogiquement afin de voir sous quelle forme se présentent les minéraux porteurs des métaux et comment ils évoluent, notamment sur le plan quantitatif, tout au long du procédé.

	LBS	LBSN	LBSN-bio		LC-2005	LCN	LCN-bio
Ag (ppm)	340	310	350		910	900	1150
As (ppm)	206	236	62		4930	5000	1570
C org. (%)	6,7	6,64	7,6		9,03	8,28	12,7
C min. (%)	3,72	0,29	< 0,05		2,18	0,18	< 0,05
Co (ppm)	234	240	166		1384	1304	200
Cu (%)	8,6	8,3	0,7		17,1	16,1	0,77
Fe (%)	0,98	0,9			6,4	6,28	
Fe_2O_3 (%)	1,4		1,3		10		4
Ni (ppm)	304	296	328		534	500	398
Pb (ppm)	112	160	423		4,74%	4,53%	6,34%
S tot. (%)	2,56	7,63	6,5		12,5	15,9	8,3
Sulfure (%)	2,6	2,2	0,36		12,5	11,7	2
Sulfate (%)	< 0,2	15,8	17,2		0,62	11,5	17,5
Zn (ppm)	10	< 5	83		8330	8840	3190

Tableau V-11 : Composition chimique des échantillons avant le traitement (LBS, LC-2005), après la décarbonatation (LBSN, LCN), après la biolixiviation (LBSN-bio, LCN-bio).

V-2.1.2. Caractérisation minéralogique de l'échantillon LBS

Après la décarbonatation

La proportion des minéraux métalliques diminue de 15% dans LBS à 10% dans LBSN (i.e. après décarbonatation, Figure V-10), ce qui montre déjà un début de lixiviation des sulfures. La chalcocite/digénite et la bornite constituent la majorité des sulfures résiduels. Leurs proportions respectives sont identiques à celles déterminées dans LBS : 88,4% de chalcocite/digénite et 10,3% de bornite, mais la fraction de sulfures est plus faible, traduisant la lixiviation partielle de ces deux espèces. Des traces de cobalto-gersdorffite (0,4%) et de covellite (0,4%) sont encore décelées, ainsi que la présence de chalcopyrite (0,4%). Globalement, la majorité des métaux ne sont pas mis en solution, à l'exception de 3,5% de Cu et 8,2% de Fe (Tableau V-11).

Après la biolixiviation

Le résidu de décarbonatation a ensuite subi une biolixiviation (LBSN-bio). La proportion de minéraux constituant le minerai diminue jusqu'à 0,6% dans LBSN-bio, pointant l'efficacité du procédé appliqué pour la lixiviation du minerai de black shales (Figure V-10). Ainsi, à l'issue du procédé (décarbonatation + biolixiviation), environ 97% des sulfures ont été lixiviés. Le résidu LBSN-bio ne contient plus de chalcocite/digénite qui ont donc été complètement dissoutes, et la proportion de bornite diminue de 10% à 5,3%. Les minéraux majeurs du résidu sont principalement la covellite (36,9%), qui est plus ou moins argentifère (Tableau V-12), et l'acanthite –Ag_2S- (36,9%), comme l'illustre la Figure V-9. La plupart des covellites ne montre pas de forme bien cristallisée (Figure V-9A et 10B). En revanche, des observations au MEB ont révélé une structure lamellaire de ces covellites néoformées, avec une alternance de lamelles enrichies en Ag et de lamelles pauvres en Ag (Figure V-9C). Ces covellites présentent très souvent des encroûtements d'acanthite (Figure V-9A et 10B), minéral d'argent pouvant présenter des teneurs en cuivre (Tableau V-12) non identifié dans l'échantillon initial LBS. Ces néoformations d'acanthite sont très vraisemblablement responsables de la très faible mise en solution de l'argent pendant la biolixiviation. De plus, l'argent est relativement instable dans le résidu, des observations au MEB ont mis en évidence des taches claires riches en Ag à la surface des covellites (Figure V-9D). Ces taches correspondent en fait à la migration et à la concentration d'Ag à la surface de la covellite, due à l'apport d'énergie au point d'impact du faisceau d'électron de l'analyse microsonde (C. Gilles, com. pers.). La covellite et l'acanthite sont associées à de la bornite résiduelle (5,3%),

des sulfures mixtes de Cu-Fe non déterminés (15,8%) probablement formés à partir de la lixiviation d'une partie de la bornite primaire, à de la pyrite résiduelle (5,3%). Il y a également des traces de galène et de chalcopyrite probablement résiduelles, et des néoformations de sulfates[16] complexes, en général autour des sulfures, contenant divers métaux (Cu, Fe, Pb, Ag, Figure V-10). Toutes ces phases néoformées peuvent constituer un piège pour les métaux en solution, ce qui est pénalisant dans le procédé.

En recalculant les proportions de sulfures à l'issue des différentes étapes du procédé (Figure V-11), nous avons constaté que la totalité des sulfures primaires (chalcocite/digénite et bornite) sont détruits pendant le procédé. Les sulfures présents dans le résidu ne représentent finalement qu'une très faible contribution du résidu global final (0,6%), les sulfures les plus abondants comme la covellite et l'acanthite néoformées représentant les deux tiers de cette fraction de sulfures résiduels.

	% poids						% atomique				
	Cu	S	Fe	Pb	Ag		Cu	S	Fe	Pb	Ag
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,02	Total					
Cv	66,98	33,75	0,05	< l.d.	0,06	100,84	49,99	49,93	0,04	-	0,03
Cv	63,52	32,04	0,03	0,08	4,92	100,58	48,87	48,85	0,03	0,02	2,23
Cv	62,89	35,05	0,04	0,09	2,25	100,32	47,02	51,93	0,03	0,02	0,99
Aca	2,71	13,26	0,04	0,19	82,79	98,98	3,48	33,74	0,05	0,08	62,61
Aca	0,35	13,14	0,04	< l.d.	83,55	97,08	0,47	34,42	0,06	-	65,04

Tableau V-12 : Composition chimique obtenues à la microsonde électronique de covellites (Cv) plus ou moins argentifères, et d'acanthites (Aca) plus ou moins cuprifères.

[16] D'autres sulfates ont été déterminés : gypse ($CaSO_4.2H_2O$), barytine ($BaSO_4$), célestine ($SrSO_4$),... mais n'ont pas été examinés en détail.

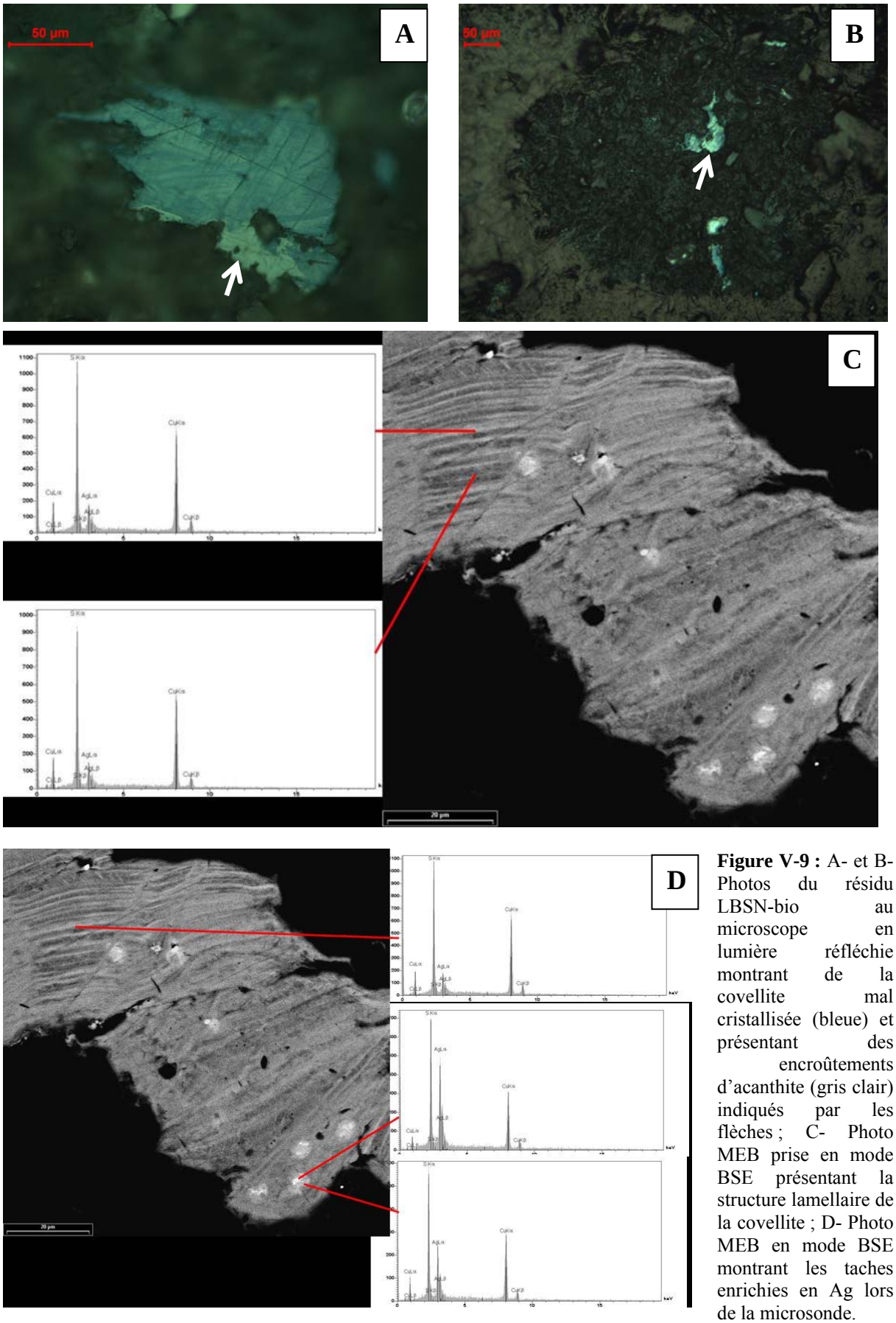


Figure V-9 : A- et B- Photos du résidu LBSN-bio au microscope en lumière réfléchie montrant de la covellite mal cristallisée (bleue) et présentant des encroûtements d'acanthite (gris clair) indiqués par les flèches ; C- Photo MEB prise en mode BSE présentant la structure lamellaire de la covellite ; D- Photo MEB en mode BSE montrant les taches enrichies en Ag lors de la microsonde.

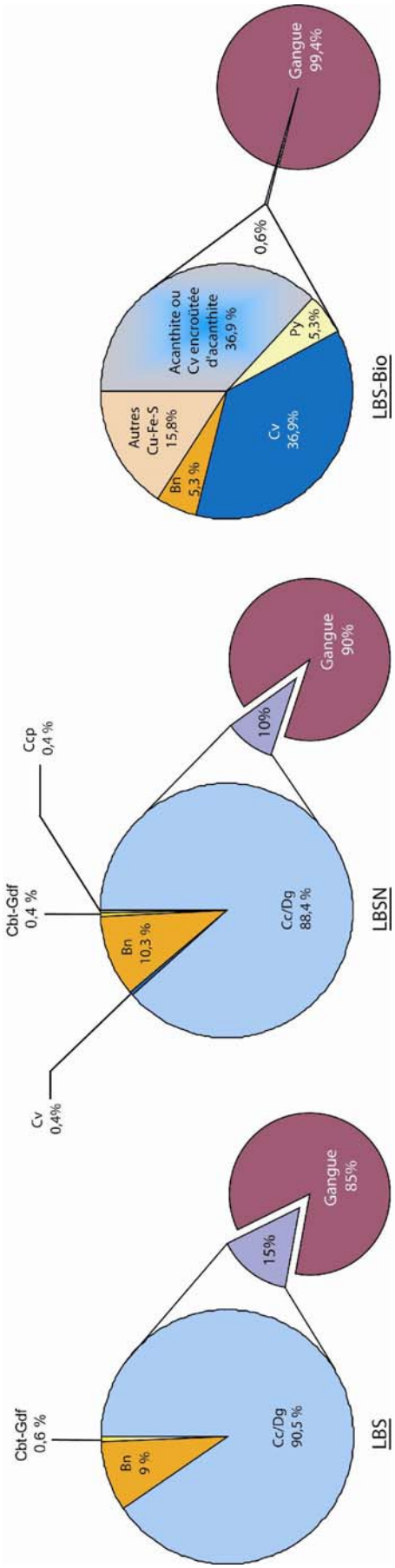


Figure V-10 : Composition minéralogique de la fraction sulfurée dans LBS, LBSN et LBSN-bio, comparé à la proportion des minéraux de gangue.

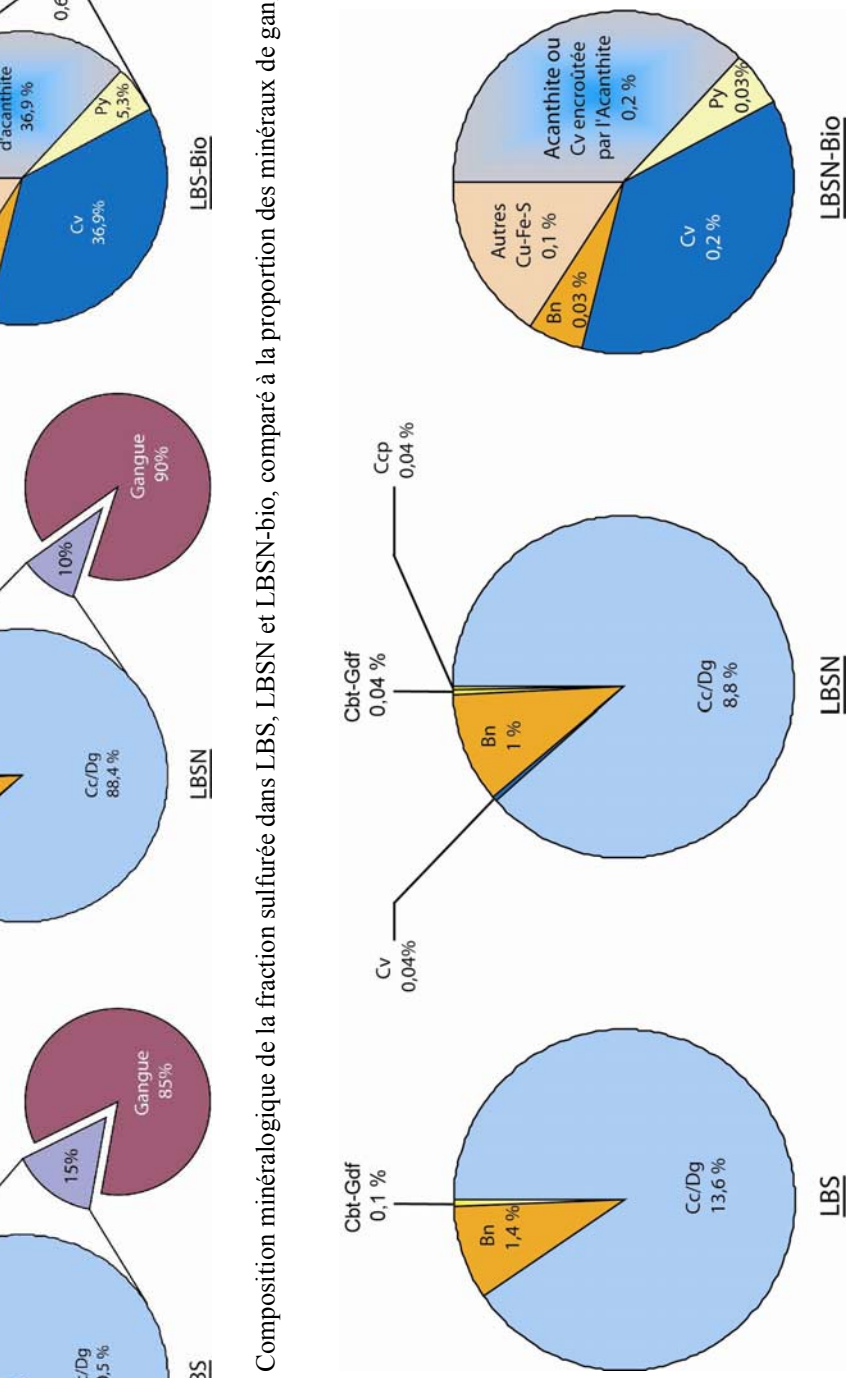


Figure V-11 : Proportions des sulfures recalculées sur l'ensemble des échantillons ; LBS, LBSN, LBSN-bio.

V-2.1.3. Caractérisation minéralogique de l'échantillon LC

Après la décarbonatation

La proportion des sulfures augmente de 27% à 40% de LC à LCN (Figure V-13) consécutivement à la dissolution des carbonates, ce qui marque une apparente non lixiviation des sulfures initiaux. Les minéraux déterminés dans LCN sont identiques à ceux de LC, mais avec des proportions qui ont changé. Cependant, la part représentée par la chalcocite/digénite a diminué de 24,4% à 6,3%, marquant leur probable dissolution. A l'inverse, celles de covellite (de 5,8% à 18,8%), de bornite (24,5% à 26,5%) et de pyrite (de 8,3% à 12,8%) ont augmenté. Les autres minéraux principaux (chalcopyrite, tennantite, galène, sphalérite, Figure V-13) sont demeurés dans des proportions relativement constantes.

Une expérience, consistant à laisser une section polie de LC pendant 24h dans le réacteur avec le minerai en cours de décarbonatation, a permis de mettre en évidence un comportement différentiel des sulfures face à l'attaque acide. Les minéraux de type chalcocite/digénite montrent des marques de corrosion très nettes (Planche V-1) alors que les autres espèces comme la pyrite ou la chalcopyrite (Planche V-1) semblent préservées. De plus, cela se produit sans modification de la composition chimique des sulfures (Tableau V-13).

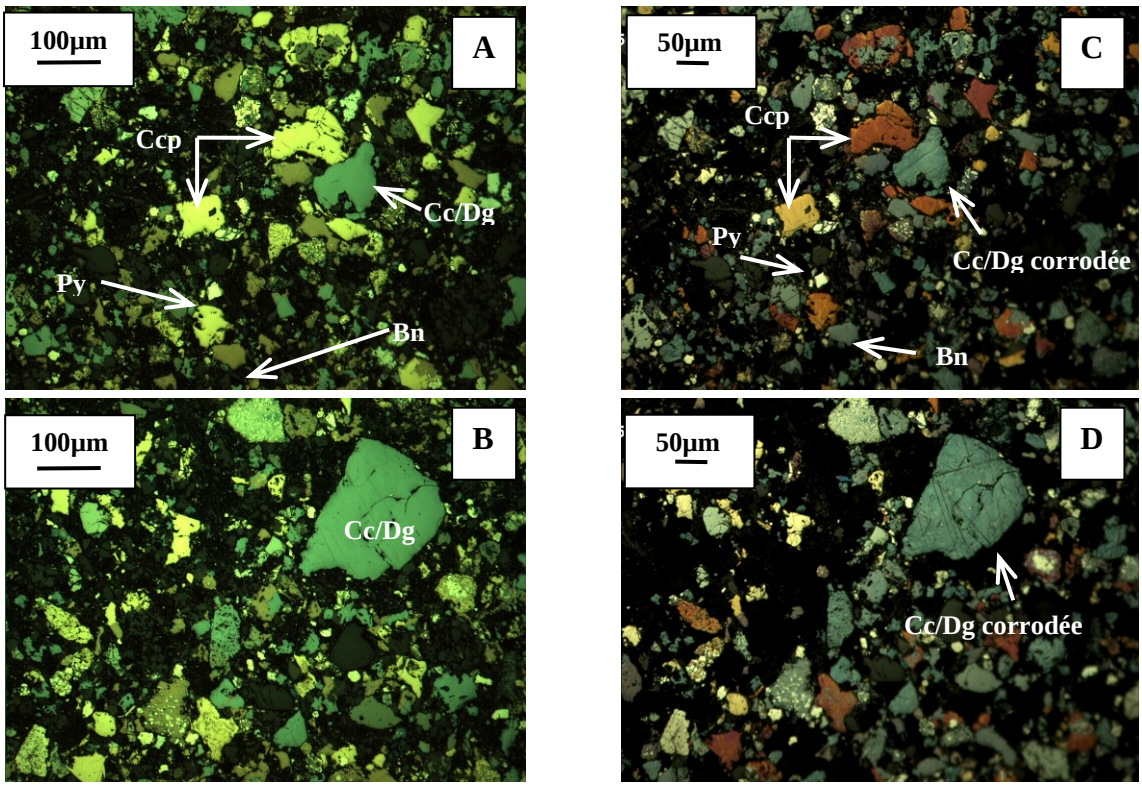


Planche V-1 : Photos de la section polie LC avant (A- et B-) et après 1 jour (C- et D-) de décarbonatation prises au microscope en lumière réfléchie, montrant la corrosion de la chalcocite/digénite et la bonne préservation des autres sulfures, malgré une oxydation de surface qui donne une teinte rouille à la chalcopyrite par exemple.

	% poids												% atomique										
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,01												
	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni	TOTAL	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni
Cc/Dg	76,27	23,27	0,90	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	100,63	61,69	37,30	0,83	-	0,05	-	-	-	0,06	-	-
Cc/Dg	77,40	23,38	0,20	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	101,11	62,37	37,34	0,19	-	-	-	-	-	0,06	-	-
Cc/Dg	76,78	22,52	0,24	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,17	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	99,82	63,02	36,65	0,23	-	-	-	0,04	-	0,05	-	-
Cv	67,91	27,14	0,92	< l.d.	< l.d.	0,04	0,24	0,04	1,52	< l.d.	< l.d.	97,80	54,54	43,20	0,84	-	-	0,03	0,06	0,03	0,72	-	-
Cv	65,16	30,81	0,76	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,26	0,02	0,57	< l.d.	< l.d.	97,57	51,10	47,88	0,68	-	-	-	0,06	0,01	0,26	-	-
Bn	62,87	26,48	10,85	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	100,49	49,18	41,06	9,65	-	-	-	0,03	-	0,07	-	-
Bn	63,03	25,57	10,42	< l.d.	< l.d.	0,22	< l.d.	0,03	< l.d.	0,05	< l.d.	99,33	50,06	40,25	9,42	-	-	0,17	-	0,03	-	0,01	-
Bn	62,82	25,55	10,83	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,10	0,02	0,13	0,06	< l.d.	99,51	49,86	40,19	9,78	-	-	-	0,02	0,02	0,06	0,02	-
Ccp	34,86	34,55	29,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	0,03	< l.d.	0,01	98,56	25,54	50,17	24,20	-	-	-	0,02	0,01	0,01	-	0,01
Ccp	34,96	34,75	28,88	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,10	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,71	25,53	50,30	24,00	-	-	-	0,02	0,02	-	-	-
Ccp	34,92	34,82	29,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,76	25,49	50,37	24,10	-	-	-	-	0,01	-	-	-
Py	0,84	53,22	45,35	< l.d.	0,07	0,05	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,57	0,53	66,72	32,64	-	0,04	0,03	-	0,02	-	-	-
Py	0,91	53,11	45,37	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,04	99,53	0,58	66,60	32,66	-	0,04	-	-	0,01	-	-	0,03
Py	1,04	53,52	44,98	0,03	0,07	< l.d.	0,25	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,92	0,66	66,92	32,29	0,01	0,04	-	0,05	0,03	-	-	-
Cbt-Gdf	3,05	21,03	0,66	0,05	42,97	0,02	0,15	29,57	< l.d.	< l.d.	4,66	102,15	2,56	35,03	0,63	0,02	30,62	0,01	0,04	26,79	-	-	4,24
Tn	45,72	28,71	1,61	0,39	20,60	4,97	0,09	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	102,11	36,00	44,81	1,44	0,16	13,76	3,80	0,02	-	0,01	-	-
Tn	44,05	28,38	0,77	0,41	20,83	6,27	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,69	35,20	44,95	0,70	0,17	14,12	4,87	-	-	-	-	-
Tn	45,62	28,47	2,31	< l.d.	21,08	4,24	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	101,74	35,99	44,52	2,07	-	14,11	3,25	-	-	0,02	-	-
Sp	0,60	33,22	0,19	0,03	< l.d.	64,70	0,29	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,02	0,47	50,78	0,17	0,01	-	48,51	0,07	-	-	-	-
Sp	0,29	33,37	0,14	< l.d.	< l.d.	66,73	0,23	0,01	< l.d.	< l.d.	0,02	100,80	0,22	50,25	0,12	-	-	49,28	0,05	0,01	-	-	0,02
Gn	0,85	13,43	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,12	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,47	1,58	49,32	0,15	-	-	-	48,93	-	-	-	-
Gn	0,38	13,65	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	86,88	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,94	0,71	49,99	-	0,03	-	-	49,24	-	-	-	-

Tableau V-13 : Compositions chimiques des sulfures présents dans LC après 1 jour de lixiviation à l'acide sulfurique obtenues à la microsonde électronique.

Après la biolixiviation

Comme dans le cas de LBS, le résidu solide du concentré décarbonaté a été soumis à une biolixiviation (LCN-bio). La proportion des minéraux métalliques diminue alors jusqu'à 6% de la masse de LCN-bio, ce qui souligne ainsi une assez bonne efficacité de la biolixiviation du concentré de Lubin (Figure V-13). Au cours du processus complet (décarbonatation et biolixiviation), près de 83% des sulfures ont été lixiviés. Le résidu de biolixiviation du concentré de Lubin se caractérise par une dissolution totale de la chalcocite/digénite et de la bornite. Il ne contient plus que chalcopyrite, covellite, pyrite, tennantite, galène et sphalérite, avec des traces d'acanthite et de sulfates[17] (anglésite –$PbSO_4$-, zincosite –$ZnSO_4$-) parfois polymétalliques formés au cours de la biolixiviation (Figure V-12, Tableau V-14). Les proportions de covellite et de pyrite diminuent respectivement de 18,8% à 13,8% et de 12,8% à 9,6%, alors que celles de chalcopyrite, tennantite, galène et sphalérite augmentent significativement (Figure V-13).

Après avoir recalculé les proportions de sulfures à l'issue des différentes étapes du procédé (Figure V-13), nous avons constaté que la totalité des sulfures primaires étaient peu à peu détruits pendant le traitement, à l'exception de la galène dont la proportion relative augmente de 0,7% (LC) à 1,1% (LCN-bio). Les sulfures ne représentent qu'une faible proportion du résidu global final (6%), les moins abondants participant à hauteur de 0,6% (pyrite et tennantite) dans la composition du résidu et jusqu'à 1,8% pour la chalcopyrite.

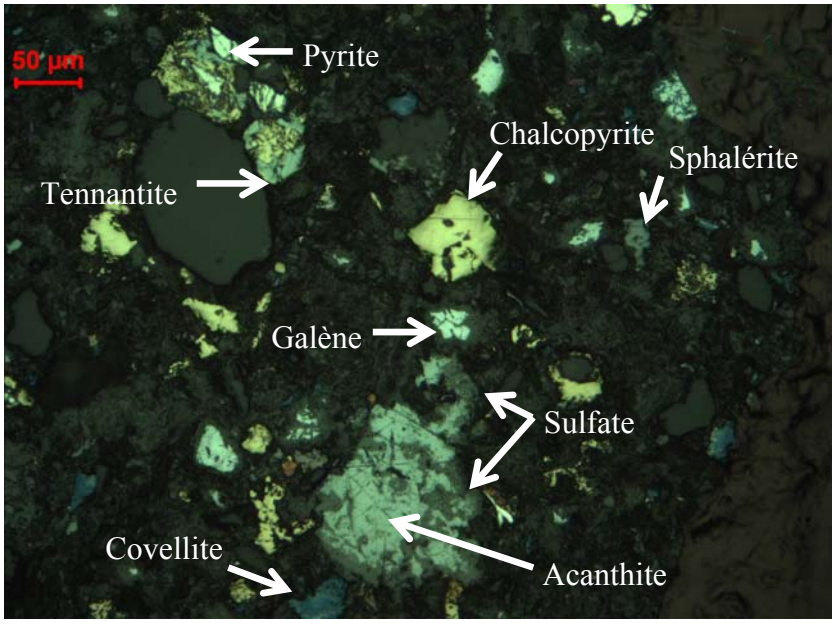


Figure V-12 : Photo prise au microscope en lumière réfléchie, montrant quelques minéraux identifiés dans le résidu LCN-bio.

[17] Tout comme dans le cas du minerai de black shale, des sulfates du type gypse et barytine principalement ont été observés.

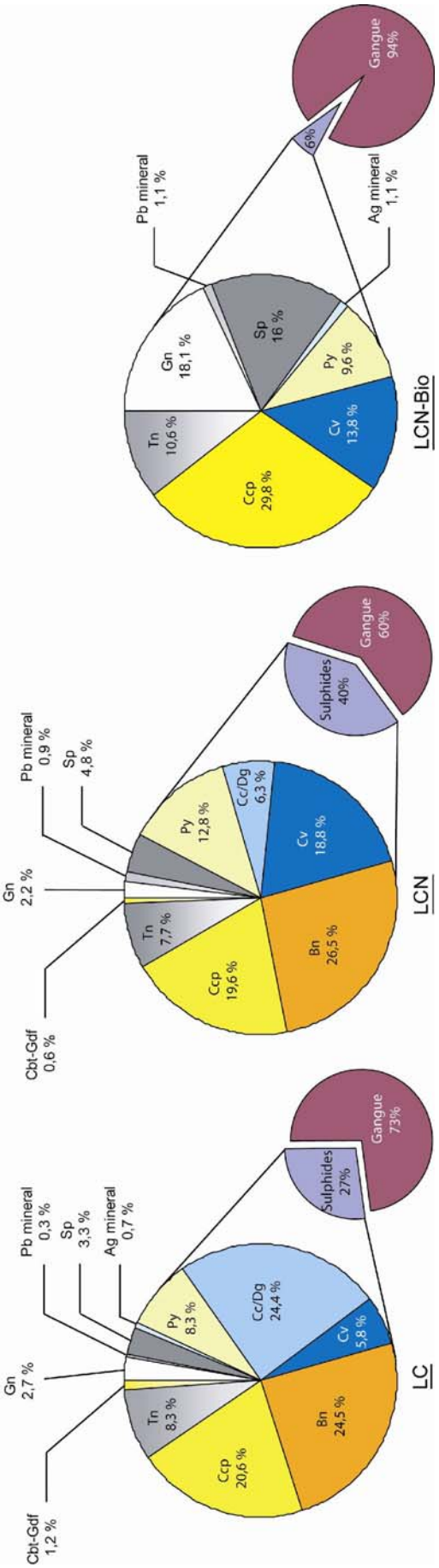


Figure V-13 : Composition minéralogique de la fraction sulfurée dans LC, LCN et LCN-bio, comparé à la proportion des minéraux de gangue.

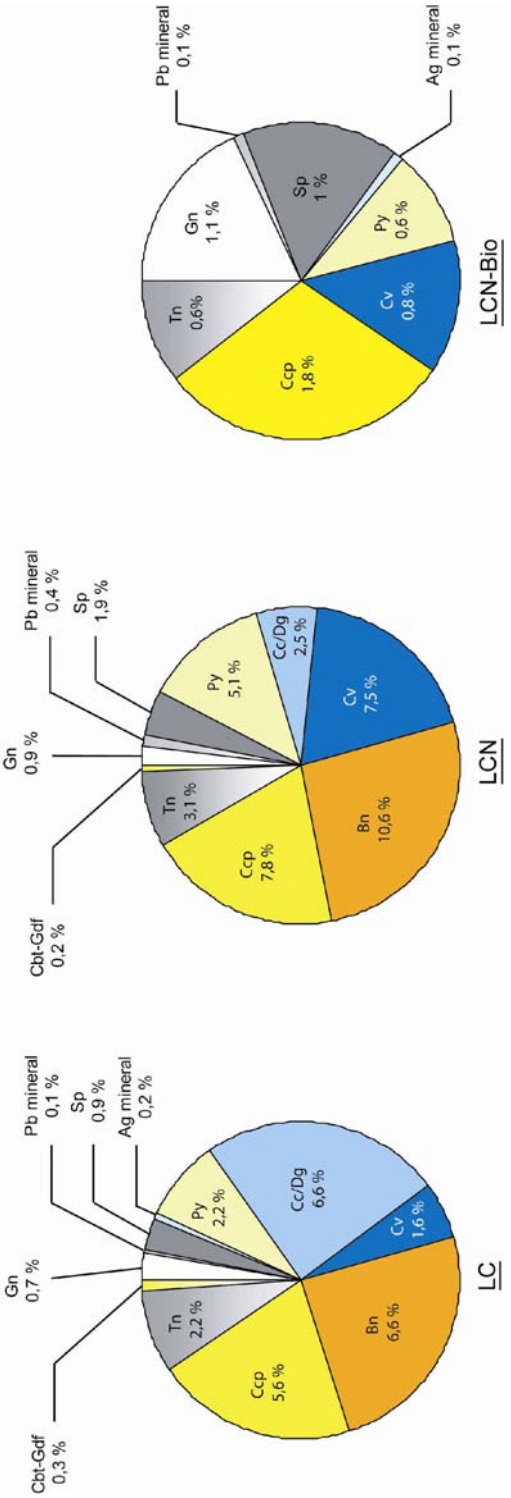


Figure V-14 : Proportions de sulfures recalculées sur l'ensemble des échantillons ; LC, LCN, LCN-bio.

Une section polie de LC a également été plongée pendant 24h dans un réacteur pendant la biolixiviation du concentré. Elle a permis de mettre en évidence une faible altération des covellite et des chalcopyrites primaires, avec à peine quelques fentes de dissolution (Planche V-2). La chalcocite/digénite est complètement dissoute ou remplacée par de la covellite secondaire (Planche V-2). Cette covellite secondaire, ainsi que la bornite, est très altérée avec de nombreuses marques de dissolution (Planche V-2).

La composition chimique de la bornite est modifiée, elle semble s'appauvrir en Cu pendant la biolixiviation (Tableau V-14). De plus, à l'instar de la covellite et de la galène, la bornite s'enrichit en argent. Les teneurs en Ag atteignent 0,1 à 0,3% dans la galène, jusqu'à 1,28% dans la covellite et de 2 à 3% dans la bornite (Tableau V-14). La minéralisation est aussi marquée par la précipitation de sulfates polymétalliques non identifiés riches en plomb (> 47% Pb), suggérant une possible formation à partir de la lixiviation de la galène. De plus, ils montrent des teneurs de 1 à 2% de Cu et Fe, mais aussi de l'argent en abondance, plus de 25% Ag (Tableau V-14). La néoformation de ces sulfates apparaît donc pénalisante pour la récupération de Pb - Ag - Cu.

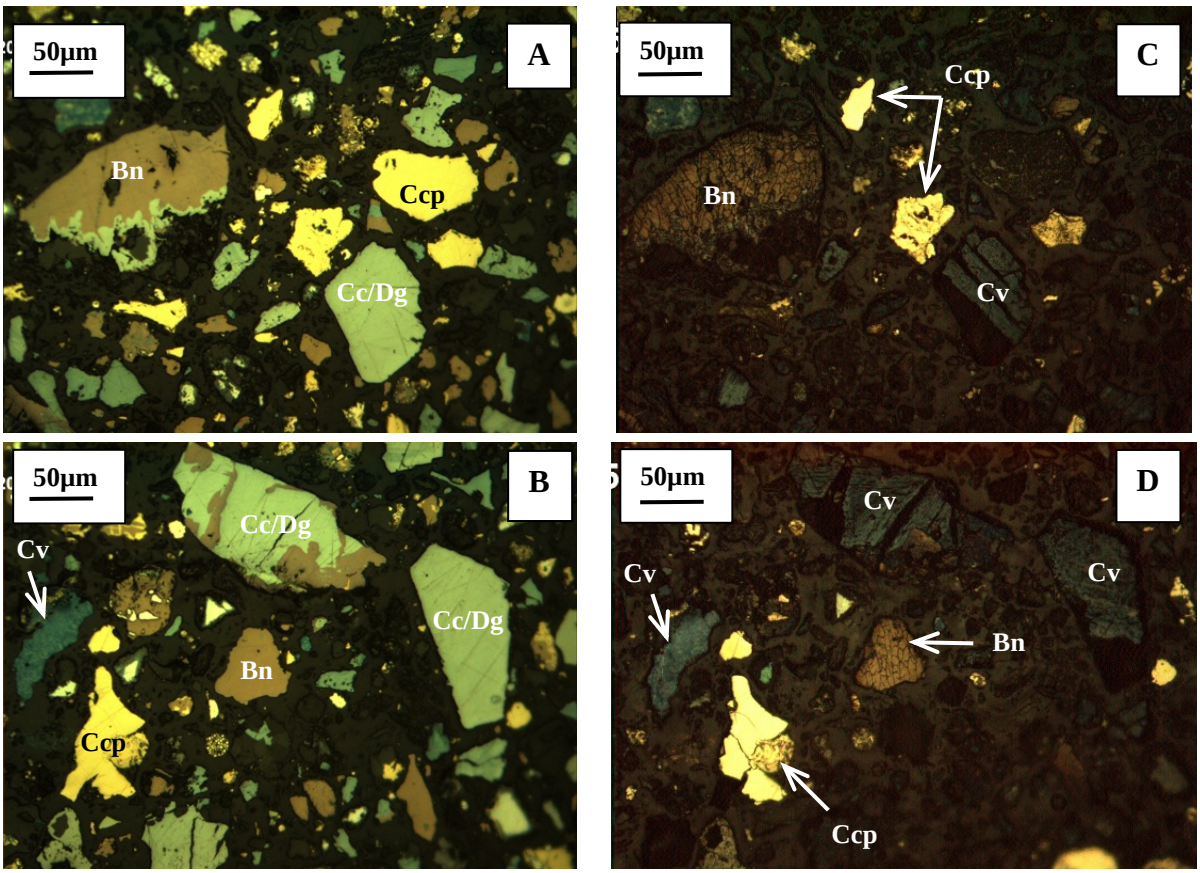


Planche V-2 : Photos de la section polie LC avant (A- et B-) et après 1 jour (C- et D-) de biolixiviation prises au microscope en lumière réfléchie, montrant : (i) la destruction ou la transformation de la chalcocite/digénite en covellite qui présente des marques de dissolution, (ii) la forte altération de la bornite qui présente aussi des marques de dissolution et (iii) la relative préservation de la covellite primaire.

	% poids												% atomique										
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,01												
	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni	TOTAL	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni
Cv	65,91	33,67	0,44	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,02	0,07	< l.d.	< l.d.	100,12	49,44	50,06	0,38	-	-	0,02	-	0,01	0,03	-	-
Cv	63,80	33,55	1,16	0,06	< l.d.	0,07	0,17	0,03	0,28	< l.d.	< l.d.	99,13	48,34	50,38	1,00	0,02	-	0,05	0,04	0,03	0,13	-	-
Cv	64,68	33,60	0,41	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	1,28	< l.d.	< l.d.	99,99	48,81	50,26	0,35	-	-	-	-	0,01	0,57	-	-
Bn	45,27	36,55	14,62	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,26	< l.d.	2,52	< l.d.	< l.d.	99,22	33,30	53,30	12,24	-	-	-	0,06	-	1,09	-	-
Bn	43,40	36,85	15,54	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,27	< l.d.	2,89	< l.d.	< l.d.	98,95	31,92	53,73	13,01	-	-	-	0,06	-	1,25	-	-
Bn	42,85	37,87	15,54	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	2,39	< l.d.	< l.d.	98,70	31,26	54,75	12,90	-	-	0,04	-	-	1,03	-	-
Ccp	34,66	35,13	28,43	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	98,35	25,35	50,94	23,66	-	-	-	0,02	-	0,02	-	-
Ccp	34,68	34,99	28,68	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,35	25,36	50,73	23,87	-	-	-	-	-	-	-	-
Ccp	34,51	35,39	28,24	< l.d.	< l.d.	0,31	< l.d.	0,02	0,08	< l.d.	0,02	98,58	25,14	51,12	23,42	-	-	0,22	-	0,01	0,04	-	0,02
Py	1,02	53,28	45,36	< l.d.	0,11	0,03	0,26	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,08	0,64	66,64	32,57	-	0,06	0,02	0,05	0,02	-	-	-
Tn	42,79	27,18	0,86	1,32	20,10	7,44	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,69	34,87	43,92	0,80	0,56	13,89	5,90	-	-	-	-	-
Tn	43,58	28,37	2,05	< l.d.	20,25	5,96	< l.d.	< l.d.	0,09	0,06	< l.d.	100,37	34,81	44,92	1,87	-	13,72	4,63	-	-	0,04	0,02	-
Tn	43,16	27,86	2,21	< l.d.	21,17	5,64	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	100,10	34,70	44,40	2,02	-	14,44	4,41	-	-	0,03	-	-
Sp	1,02	33,25	0,56	0,05	< l.d.	64,59	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	99,50	0,78	50,55	0,49	0,02	-	48,15	-	-	0,02	-	-
Gn	1,31	13,55	0,31	< l.d.	< l.d.	0,05	86,86	< l.d.	0,32	< l.d.	< l.d.	102,40	2,37	48,47	0,65	-	-	0,09	48,09	-	0,34	-	-
Gn	1,45	12,91	0,17	< l.d.	< l.d.	0,19	83,87	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	98,72	2,73	48,06	0,37	-	-	0,34	48,31	-	0,14	-	-
Gn	0,47	13,85	0,13	< l.d.	< l.d.	0,04	87,87	< l.d.	0,18	< l.d.	< l.d.	102,53	0,86	49,75	0,26	-	-	0,07	48,85	-	0,19	-	-
sulfates	2,17	8,82	1,16	< l.d.	0,13	< l.d.	72,38	< l.d.	1,85	< l.d.	< l.d.	86,50	4,90	39,39	2,96	-	0,25	-	50,04	-	2,45	-	-
polymétalliques	0,89	7,26	0,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	47,17	< l.d.	26,01	0,09	< l.d.	81,58	1,96	31,77	0,42	-	-	-	31,92	-	33,81	0,06	-

Tableau V-14 : Composition chimique des sulfures présents dans LC après 1 jour de biolixiviation obtenues à la microsonde électronique.

V-2.1.4. Synthèse

Les expériences en batch montrent un très bon taux de mise en solution du cuivre des échantillons de Lubin, avec plus de 95% de Cu solubilisé, quelle que soit la composition de la fraction sulfurée initiale de l'échantillon. Cependant, si le procédé est très efficace pour le cuivre, il l'est beaucoup moins pour des métaux comme Pb, Zn, Co ou Ni, et est pratiquement inefficace pour Ag dont seulement 1% est mis en solution.

L'étude minéralogique a montré que les sulfures riches en Cu, tels que la chalcocite, la digénite et la bornite, sont très bien lixiviés. Inversement, d'autres sulfures, comme la chalcopyrite, la covellite, la pyrite, la galène et la tennantite semblent plus résistants face au processus de lixiviation ou de biolixiviation.

Des minéraux secondaires ont également été identifiés. Ainsi une partie de la covellite, de l'acanthite et des sulfates polymétalliques ont précipités pendant le traitement. Ainsi, ces minéraux néoformés (covellite, argentite, sulfates métalliques), ajoutés à la présence de minéraux plus « réfractaires » au processus de biolixiviation (chalcopyrite, covellite, pyrite, galène, sphalérite, tennantite), pourraient expliquer la faible récupération des métaux tels que Pb, Zn, Co, Ni et Ag, ainsi que les 5% de Cu restant dans les résidus finaux.

V-2.2. La biolixiviation de LC dans le pilote

V-2.2.1. Application des mêmes conditions qu'en mode batch

La géochimie

Le Tableau V-15 récapitule les données majeures de la campagne continue du pilote. A l'inverse de la biolixiviation en mode batch, le minerai n'est pas préalablement décarbonaté. Cette étape se produit dans le premier réacteur (R1) où s'opère une dissolution importante des minéraux carbonatés. Ceci se traduit par une chute de 94% de la teneur en Cmin et une abondante précipitation de sulfates. Cependant, à la différence de l'étape de décarbonatation en batch, certains métaux commencent à être mis en solution (Cu, As, Co, Fe, Zn) et d'autres à se concentrer dans le résidu (Ag, Pb). La solubilisation des métaux est due à la lixiviation des sulfures, qui se traduit dans le résidu de R1 par une diminution d'environ 29% de la teneur en soufre lié aux sulfures.

Le résidu final du réacteur R3 montre un réel impact de la biolixiviation sur la solubilisation des métaux. Ainsi, ce résidu se trouve appauvri en éléments comme As, Cu, Co, Fe, Ni et Zn, mais relativement enrichi en Ag et Pb (Tableau V-15). Le taux de mise en

solution des éléments est significatif et très variable, soit en général : 87% de Cu, 82% de Co, 81% d'As, 59% de Fe, 51% de Zn, 19% de Ni, à l'exception de Ag pour lequel le taux de mise en solution est estimé à 1%, ainsi que Pb.

		LC-2006	R1	R3
Ag	ppm	795	1090	1130
As	ppm	2775	1333	523
C org.	%	8,1	11,1	12,3
C min.	%	2,15	0,13	0,18
Co	ppm	1071	572	192
Cu	%	16,1	5,1	2,09
Fe	%	7,15	5,2	2,93
Ni	ppm	436	445	355
Pb	%	2,85	3,9	4,13
S tot.	%	12,3	12,8	9,2
Sulfure	%	11,9	8,5	4,2
Sulfate	%	0,39	10,2	12,5
Zn	%	0,49	0,37	0,24

Tableau V-15 : Composition chimique des échantillons avant le traitement (LC-2006), après traitement dans le premier réacteur (R1) et à la fin du pilote (R3). L'analyse du résidu du réacteur R4 fonctionnant en batch n'a pas été réalisée.

D'autres tests ont été menés par la suite avec 15% de solide au lieu de 10%. Le taux d'extraction du cuivre a été amélioré à 90%, mais les résidus produits n'ont pas été caractérisés du point de vue minéralogique.

Les résidus produits dans les réacteurs R1, R3 et R4 ont été caractérisés minéralogiquement afin de voir sous quelle forme se présentent les minéraux porteurs métaux, leurs proportions, et comment ils évoluent tout au long du procédé.

La caractérisation minéralogique des résidus

Les sulfures résiduels du réacteur R1 représentent 11,3% de la masse totale, contre 46,6% dans le produit de départ LC-2006 (Figure V-15). Cette fraction contient les mêmes minéraux de départ que ceux décrit dans le Chapitre III, avec la présence additionnelle de sulfates métalliques comme l'anglésite ($PbSO_4$). Les sulfures initialement présents ont été affectés différemment dans le réacteur R1 (Figure V-15). Les proportions de chalcocite/digénite, bornite et sulfo-arséniures de Co-Ni (cobalto-gersdorffite) décroissent de façon significative dans le résidu : de 20% à 0,5% pour la chalcocite/digénite, et de 30,7% à 5,2% pour la bornite. A l'inverse, les proportions de chalcopyrite et covellite ont augmenté :

de 17,3% à 46,9% pour la chalcopyrite, de 0,7% à 7,1% pour la covellite. Toutefois, des minéraux comme la galène, la sphalérite et les sulfures de Cu-Fe (idaite, nukundamite,… Tableau V-16) autres que la chalcopyrite et la bornite demeurent en proportions presque constantes par rapport à l'échantillon LC-2006, et ne semblent pas avoir été trop affectés par le traitement. Enfin, des sulfates métalliques ont précipité. Ainsi le résidu contient 1,9% d'anglésite et 7,6% de sulfates polymétalliques à Cu – Pb – Fe plus ou moins Ag (Tableau V-16). La chalcopyrite apparaît comme le minéral majeur du résidu R1 dont elle constitue près de la moitié des minéraux résiduels (46,9%) (Figure V-15).

Le résidu R3 ne contient plus que 7,9% de minéraux résiduels (sulfures + sulfates), ce qui indique une relativement bonne efficacité de la biolixiviation. Durant la totalité du fonctionnement du pilote, près de 83% des minéraux de l'échantillon LC-2006, principalement des sulfures, ont été lixiviés. La chalcocite/digénite et la bornite ont été complètement lixiviées. La proportion de covellite, tout comme celle de pyrite diminue respectivement de 7,1% à 2,6% et de 7,6% à 4,1%. Cependant, le résidu s'enrichit relativement en chalcopyrite, dont la proportion atteint 60,5% (Figure V-15). Les autres minéraux résiduels identifiés demeurent dans des proportions équivalentes à celles rencontrées dans le résidu R1.

La proportion de chalcopyrite recalculée dans les résidus globaux R1 et R3, comparée à celle de LC-2006, montre une diminution de la quantité de chalcopyrite dans le résidu R1 (de 8,6% à 5,3%), mais également un impact plus faible de la biolixiviation entre les réacteurs R1 et R3, intervalle de temps durant lequel la quantité de chalcopyrite ne diminue que de 5,3% dans R1 à 4,8% dans R3 (Figure V-16). Ceci signifie que 44% de la chalcopyrite présente initialement dans le concentré a été lixiviée. Le calcul n'a pas été réalisé pour les autres minéraux. Néanmoins, en considérant une fraction de minéraux résiduels décroissante et une proportion stable des différents minéraux dans le meilleur des cas entre R1 et R3, nous pouvons estimer que les sulfures sont continuellement détruits au cours du pilote, et que les sulfates, s'ils apparaissent dans le réacteur R1 sont ensuite lentement altérés.

Le réacteur R4 utilisé comme batch contient un résidu se composant de 4,4% de minéraux résiduels. L'allongement du temps de résidence a amélioré l'efficacité de la biolixiviation par rapport au pilote, avec environ 91% des minéraux constituant le minerai initial lixiviés. Une fois encore, la chalcopyrite est le principal sulfure résiduel. En proportion, elle représente 53,2% des minéraux métalliques résiduels, correspondant à 2,3% du résidu R4 total (Figure V-16), soit une dissolution de près de 73% de la chalcopyrite initiale.

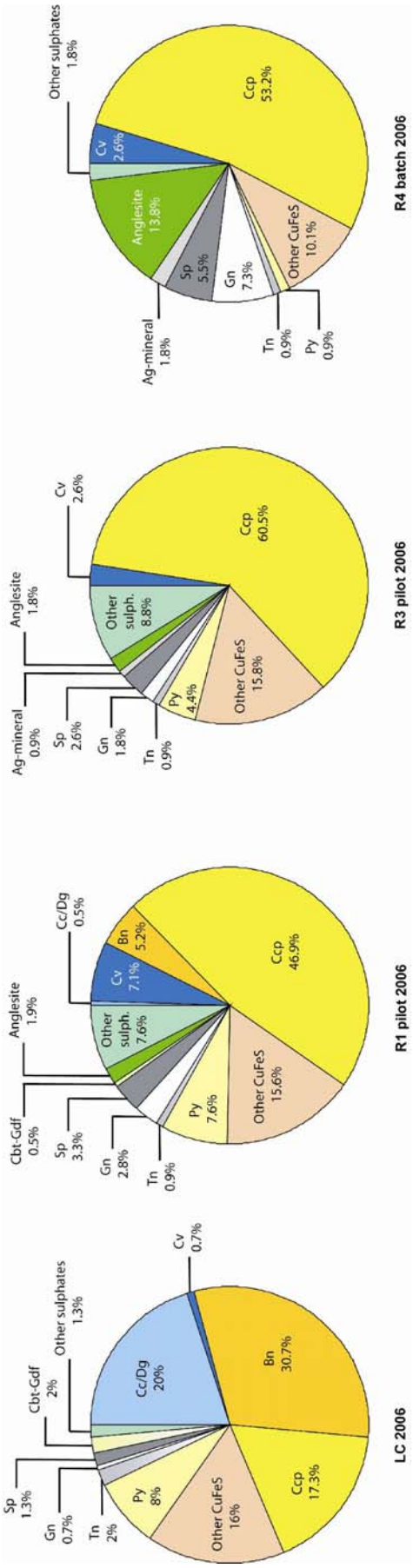


Figure V-15 : Composition minéralogique des minéraux lourds de LC-2006, des résidus R1 et R3 du pilote, et de celui du réacteur R4 testé en batch. La fraction de minéraux lourds représente 46,6% dans LC-2006, 11,3% dans le résidu R1, 7,9% dans le résidu R3 et 4,4% dans le résidu R4.

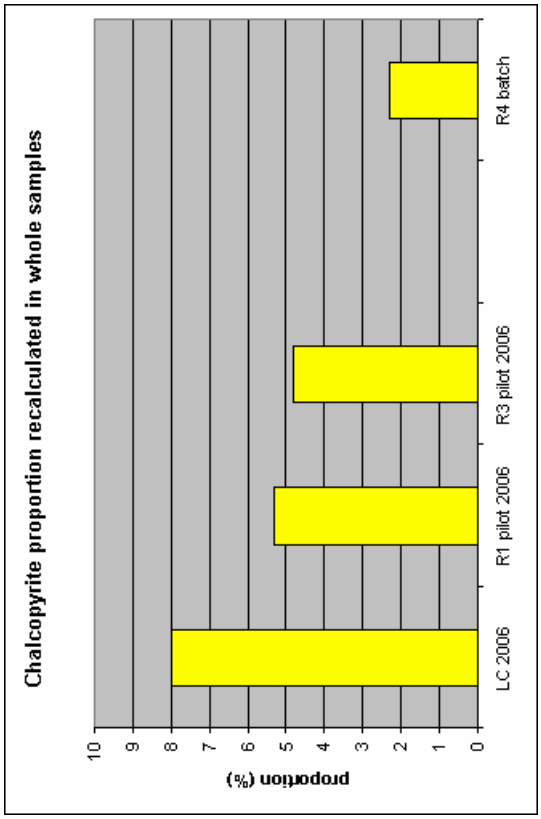


Figure V-16 : Proportions de chalcopyrite recalculées dans LC-2006 et dans les différents résidus (R1, R3, R4) globaux (minéraux lourds + gangue).

	% poids											
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,01	0,03	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	
LC-2006	Cu	S	Fe	As	Zn	Sb	Co	Pb	Ni	Ag	Au	TOTAL
Idaite	53,07	31,18	12,82	0,15	0,09	< l.d.	0,06	0,17	< l.d.	0,74	< l.d.	98,28
Nukundamite	38,64	35,73	25,03	0,10	< l.d.	0,03	0,06	0,23	0,01	0,18	< l.d.	100,01
Wilhelmamrsayite	49,36	29,62	16,06	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	95,19
R1	Cu	S	Fe	As	Zn	Sb	Co	Pb	Ni	Ag	Au	TOTAL
Nukundamite	49,69	32,75	13,28	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	0,11	0,06	96,02
Nukundamite	49,53	31,52	13,80	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,41	< l.d.	95,27
anglésite	3,48	10,46	0,69	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	67,53	< l.d.	0,11	< l.d.	82,27
anglésite	2,58	10,42	0,45	< l.d.	0,20	< l.d.	< l.d.	67,35	< l.d.	0,05	< l.d.	81,04
sulfate Pb	0,77	11,01	0,40	< l.d.	0,04	< l.d.	0,38	72,31	0,01	< l.d.	< l.d.	84,92
sulfate Cu	30,21	16,79	0,75	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	0,21	< l.d.	0,06	< l.d.	48,03
sulfate Cu	36,08	22,53	0,44	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,35	< l.d.	59,48
sulfate Cu	23,25	14,76	0,95	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	5,19	0,02	< l.d.	< l.d.	44,16
sulfate Pb-Cu	12,57	11,19	0,95	< l.d.	0,20	< l.d.	< l.d.	39,53	< l.d.	0,35	< l.d.	64,78
sulfate Pb-Cu	11,45	9,84	0,94	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	38,49	< l.d.	0,44	< l.d.	61,21
sulfate Cu-Fe	25,83	16,83	7,09	< l.d.	0,01	0,03	0,03	0,37	0,02	0,23	< l.d.	50,44
sulfate Cu-Fe	23,26	15,84	6,13	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	0,52	< l.d.	0,27	0,09	46,14
R3	Cu	S	Fe	As	Zn	Sb	Co	Pb	Ni	Ag	Au	TOTAL
nukundamite	46,58	36,26	14,73	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	0,12	97,74
anglésite	0,62	7,94	0,48	< l.d.	0,10	< l.d.	< l.d.	62,60	< l.d.	< l.d.	< l.d.	71,73
anglésite	2,21	8,40	0,66	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	62,35	0,02	0,27	< l.d.	73,97
CuSO4	39,63	23,24	0,44	< l.d.	0,02	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,15	< l.d.	63,53
sulfate Cu (xH2O)	31,12	14,60	0,62	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,41	< l.d.	0,18	< l.d.	46,96
sulfate Cu (xH2O)	29,96	17,52	0,55	< l.d.	0,39	0,04	< l.d.	0,21	< l.d.	0,36	< l.d.	49,03
sulfate Cu (xH2O)	27,82	16,28	0,67	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	0,47	< l.d.	0,17	< l.d.	45,49
sulfate Cu (xH2O)	27,67	18,87	1,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,20	< l.d.	0,31	< l.d.	48,10
sulfate polymet.	21,02	16,34	0,83	< l.d.	0,05	0,03	< l.d.	35,40	0,27	1,76	< l.d.	75,69
sulfate polymet.	18,59	15,37	0,40	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	45,16	< l.d.	1,63	< l.d.	81,19
R4	Cu	S	Fe	As	Zn	Sb	Co	Pb	Ni	Ag	Au	TOTAL
idaite	57,69	33,15	7,30	< l.d.	0,14	< l.d.	< l.d.	0,59	< l.d.	0,17	< l.d.	99,03
anglésite	1,45	8,37	0,73	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	65,34	< l.d.	0,18	< l.d.	76,10
anglésite	1,09	8,92	0,90	< l.d.	0,31	< l.d.	< l.d.	63,42	< l.d.	1,10	< l.d.	75,74
anglésite	0,99	9,37	0,40	< l.d.	0,71	< l.d.	0,02	64,25	< l.d.	0,04	< l.d.	75,77
anglésite	0,72	8,50	0,39	< l.d.	0,29	< l.d.	< l.d.	63,89	< l.d.	1,19	< l.d.	74,98
anglésite	0,63	9,90	0,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	75,02
sulfate polymet.	12,09	15,94	0,30	< l.d.	0,25	< l.d.	< l.d.	49,11	< l.d.	0,41	< l.d.	78,10
sulfate polymet.	4,79	10,01	0,67	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	57,44	0,01	2,19	< l.d.	75,19

	% atomique										
Cu	S	Fe	As	Zn	Sb	Co	Pb	Ni	Ag	Au
40,67	47,37	11,18	0,06	0,04	-	0,03	0,02	-	0,19	-
27,88	51,08	20,54	0,03	-	0,01	0,03	0,03	0,01	0,05	-
38,96	46,33	14,42	-	-	-	0,06	-	-	0,04	-
Cu	S	Fe	As	Zn	Sb	Co	Pb	Ni	Ag	Au
38,17	49,87	11,61	-	-	-	-	0,03	-	0,05	0,01
38,61	48,70	12,24	-	-	-	-	-	-	0,19	-
7,58	45,21	1,72	-	-	-	-	45,15	-	0,14	-
5,77	46,19	1,15	-	0,43	-	-	46,20	-	0,06	-
1,69	47,57	1,00	-	0,08	-	0,89	48,36	0,03	-	-
46,82	51,59	1,32	-	0,01	-	0,02	0,10	-	0,06	-
44,15	54,64	0,61	-	0,09	-	-	-	-	0,25	-
42,01	52,85	1,96	-	-	-	-	2,87	0,03	-	-
25,94	45,74	2,24	-	0,39	-	-	25,01	-	0,42	-
25,90	44,10	2,42	-	0,11	-	-	26,69	-	0,58	-
38,12	49,25	11,90	-	0,02	0,02	0,04	0,17	0,04	0,20	-
37,37	50,41	11,20	-	0,06	-	-	0,26	-	0,25	0,05
Cu	S	Fe	As	Zn	Sb	Co	Pb	Ni	Ag	Au
34,35	52,99	12,36	-	-	-	-	-	-	0,02	0,03
1,70	43,37	1,51	-	0,26	-	-	52,91	-	-	-
5,65	42,62	1,93	-	0,14	-	-	48,93	0,06	0,41	-
45,79	53,23	0,58	-	0,02	0,02	-	-	-	0,10	-
50,90	47,33	1,16	-	0,04	-	-	0,21	-	0,17	0,02
45,33	52,55	0,95	-	0,57	0,03	-	0,10	-	0,32	-
45,35	52,59	1,24	-	0,14	-	-	0,23	-	0,16	-
41,45	56,02	1,78	-	-	-	-	0,09	-	0,28	-
31,49	48,52	1,41	-	0,07	0,03	-	16,27	0,44	1,55	-
28,82	47,24	0,70	-	-	-	0,06	21,47	-	1,49	-
Cu	S	Fe	As	Zn	Sb	Co	Pb	Ni	Ag	Au
43,55	49,61	6,27	-	0,06	-	-	0,08	-	0,04	-
3,69	42,39	2,11	-	0,04	-	-	51,20	-	0,11	-
2,70	43,75	2,52	-	0,75	-	-	48,11	-	1,60	-
0,90	45,67	0,41	-	1,61	-	0,02	48,47	-	0,02	-
1,84	43,40	1,13	-	0,73	-	-	50,47	-	1,81	-
0,59	48,59	0,38	-	-	-	-	48,70	-	-	-
20,21	52,82	0,57	-	0,40	-	-	25,18	-	0,40	-
10,75	44,58	1,71	-	0,07	-	-	39,59	0,01	2,90	-

Tableau V-16 : Compositions chimiques obtenues à la microsonde électronique des autres types de sulfures de Cu-Fe (idaite, nukundamite, wilhelmamrsayite), différents de chalcopyrite et bornite, et des différents types de sulfates présents dans LC-2006 et dans les résidus R1, R3 et R4 du pilote 1. Les noms des espèces sont indiqués à titre indicatif, leur identification n'étant réalisée que sur la base des données microsonde obtenues pendant les quantifications.

Comparaison entre les tests en batch et le pilote

Le taux de mise en solution du cuivre atteint un maximum de 90% dans le pilote (R3), ce qui est légèrement plus faible qu'en batch, où 95% de Cu est solubilisé (LCN-bio). Dans le réacteur R4 fonctionnant en batch, la récupération de Cu est également de l'ordre de 95%.

A l'issue des 3 procédés, la chalcocite/digénite et la bornite sont totalement lixiviées. Le cuivre résiduel se trouve sous forme de covellite, chalcopyrite et d'autres types de sulfures de Cu-Fe, tennantite, et dans une moindre mesure dans les sulfates polymétalliques. Malgré des proportions plus élevées de covellite et tennantite dans le résidu LCN-bio (13,8% et 10,6% respectivement) que dans les résidus R3 (2,6% et 0,9% respectivement) et R4 (4,6% et 0,9% respectivement), LCN-bio contient beaucoup moins de sulfures de Cu-Fe (chalcopyrite + autres sulfures de Cu-Fe) que les deux résidus R3 et R4 (Tableau V-17). Afin d'avoir une meilleure idée de l'efficacité de la mise en solution du cuivre, on peut examiner les proportions des minéraux de cuivre ramenées aux résidus globaux (Tableau V-17). Nous constatons que LCN-bio contient 3,1% de minéraux de cuivre, R3 6,3% et R4 3,0%. Cette différence d'environ 3% entre le résidu R3 et les deux autres résidus pourrait expliquer le taux de récupération plus faible de Cu dans le pilote. De plus, la chalcopyrite, réputée pour ne pas être très facilement lixiviable dans les procédés hydrométallurgiques, constitue plus de la moitié des minéraux résiduels.

	A			B		
	% dans la fraction des minéraux lourds			% recalculé (minéraux lourds + gangue)		
Minéraux	LCN-bio	R3	R4	LCN-bio	R3	R4
Cc/Dg	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cv	13,8	2,6	4,6	0,80	0,21	0,20
Bn	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ccp	29,8	60,5	53,2	1,73	4,78	2,34
Autres Cu-FeS	-	15,8	10,1	-	1,25	0,44
Py	9,6	4,4	0,9	0,56	0,35	0,04
Tn	10,6	0,9	0,9	0,61	0,07	0,04
Gn	18,1	1,8	7,3	1,05	0,14	0,32
Sp	16,0	2,6	5,5	0,93	0,21	0,24
Cbt-Gdf	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Minéraux d'Ag	1,1	0,9	1,8	0,06	0,07	0,08
Anglésite	-	1,8	13,8	-	0,14	0,61
Autres sulfates	1,1	8,8	1,8	0,06	0,70	0,08
Total (%)	100	100	100	5,74	7,22	4,39

Tableau V-17 : Comparaison des résultats des tests en batch (LCN-bio, R4) et du pilote (R3).

V-2.2.2. Application de nouvelles conditions

La deuxième campagne de biolixiviation en continu du pilote s'est réalisée avec une aération et une agitation plus faibles dans les 2 derniers réacteurs (R2 et R3), dans le but de favoriser la dissolution de la chalcopyrite et d'augmenter le taux de récupération du cuivre (Watling *et al*., 2006 ; Third *et al*., 2002) en abaissant le potentiel redox de la solution (Pinches *et al*., 2001a, 2001b).

La géochimie

Le Tableau V-18 récapitule les données majeures de la campagne en continu du nouveau pilote, à savoir une mise en solution progressive du cuivre et du fer, et une concentration relative en Ag du résidu. Les résultats montrent un résultat identique à celui du premier pilote (V-2.2.2. La géochimie). Le traitement dans le premier réacteur (R1) se marque par une précipitation abondante de sulfates, une mise en solution de certains éléments (Cu, As, Fe) et la concentration de Ag dans le résidu. La solubilisation des métaux est due à la lixiviation des sulfures, ce qui se traduit notamment par une diminution d'environ 26% de la teneur en soufre lié aux sulfures dans le résidu de R1.

Le résidu du réacteur R2 montre un réel impact de la biolixiviation sur la solubilisation de Cu, mais la diminution de l'aération et de l'agitation montre un effet limité sur la mise en solution de Fe et As (Tableau V-18).

Le résidu final R3 se trouve appauvri Cu et Fe, les deux seuls éléments analysés. Leur taux de mise en solution est significatif : 90,2% Cu et 38% Fe. Par rapport au premier pilote, il est plus élevé pour Cu où le taux était de 87%, mais plus faible pour Fe où il était de 59%.

Les résidus des 3 réacteurs ont été caractérisés du point de vue minéralogique pour tenter d'évaluer l'impact des nouvelles conditions sur les sulfures et de comprendre la limitation du taux de récupération du cuivre à 90%.

		LC-2006	R1	R2	R3
Ag	ppm	790	950	980	-
As	ppm	3470	1730	1930	-
Cu	%	16,3	6,6	2,92	1,6
Fe	%	7,18	5,78	5,07	4,45
S tot.	%	12,3	15,6	14,2	-
Sulfure	%	11,6	8,6	6,2	-
Sulfate	%	0,6	10,2	14,2	-

Tableau V-18 : Composition chimique des échantillons avant le traitement (LC-2006), dans le résidu R1 dans les mêmes conditions que le premier pilote, et dans les résidus R2 et R3 dans les conditions modifiées.

La composition minéralogique

Les résultats des quantifications sont présentés sur la Figure V-17. Une fois encore, la chalcocite/digénite et la bornite sont rapidement lixiviées, mais dans ces conditions, la covellite semble également efficacement attaquée puisque sa proportion n'est que de 0,5% dans la fraction lourde du résidu final R3 (Figure V-17). La chalcopyrite, malgré des conditions censées faciliter sa dissolution, reste le minéral résiduel le plus abondant avec une proportion de 47,9%. Outre dans la chalcopyrite et la covellite, le cuivre se retrouve aussi dans la tennantite (2,6%) et d'autres sulfures de Cu-Fe (16,5%). Le cuivre est donc contenu dans 67,5% des sulfures résiduels, sans tenir compte des sulfates qui peuvent aussi contenir du Cu. La composition minéralogique du résidu final R3 permet alors de comprendre pourquoi, même en modifiant les conditions opératoires, la récupération de Cu n'excède pas les 90%.

V-2.2.3. Synthèse

Les différences observées dans l'efficacité de la récupération de Cu, entre LC-2005 biolixivié en batch (> 95%) et LC-2006 biolixivié dans le pilote continu (≈ 90%), pourraient provenir de la composition initiale de la fraction sulfurée des deux concentrés utilisés (cf. Chapitre III). Les sulfures primaires riches en Cu (chalcocite/digénite, covellite, bornite) semblent facilement lixiviables. Les proportions de ces minéraux diffèrent entre les deux concentrés. Ils sont plus abondants dans LC-2005 (≈ 55%) que dans LC-2006 (≈ 51%). Le cuivre est de plus très souvent présent sous forme de sulfures de Cu-Fe (chalcopyrite, idaite, nukundamite,…), plus abondants dans LC-2006 (33,3%) que dans LC-2005 (20,6%). La chalcopyrite, ainsi que les autres sulfures de Cu-Fe, sembleraient être plus résistants à la biolixiviation que les sulfures riches en Cu. Cette hypothèse se confirme au regard de la composition minéralogique des résidus finaux. Les résidus obtenus après les tests en pilote sont beaucoup plus riches en chalcopyrite (> 45%), que celui produit par biolixiviation en mode batch (≈ 30%).

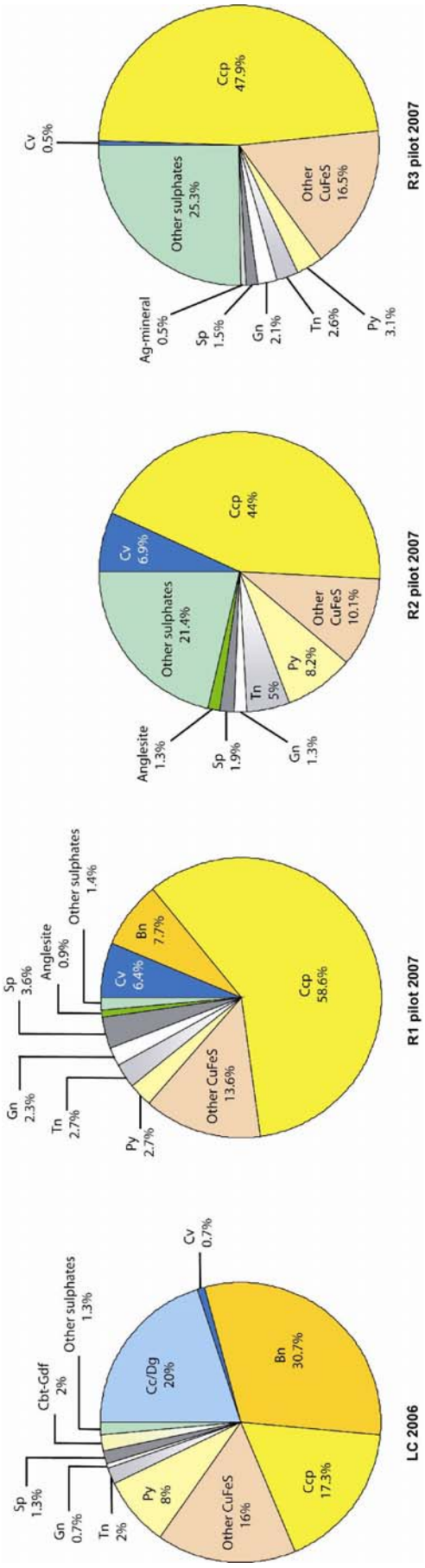


Figure V-17 : Composition minéralogique de la fraction sulfurée dans LC-2006 et les résidus des réacteurs (R1, R2, R3) de la seconde campagne du pilote test.

Les deux procédés testés (batch et pilote continu) permettent la précipitation de nouveaux minéraux (covellite, sulfures de Cu-Fe, anglésite, zincosite, sulfates complexes). Les minéraux néoformés, plus stables dans les conditions appliquées pour le biotraitement, ainsi que les minéraux résiduels, piègent des éléments traces tels que Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Ag. Ces éléments traces sont donc moins « accessibles » dans ces conditions de biolixiviation, ce qui expliquerait les faibles à très faibles taux de récupération des métaux autres que le cuivre (i.e. Pb, Zn, Co, Ni, Ag). Les modifications de conditions opératoires appliquées dans les essais pilotes afin de favoriser la dissolution de la chalcopyrite et d'améliorer la récupération de Cu n'ont pas apporté de changement significatif par rapport aux conditions initiales. Seule l'augmentation du temps de résidence dans le réacteur R4 (batch) de la première campagne continue semble avoir eu un effet positif notable sur la récupération du cuivre (≈ 95%).

Afin d'augmenter la récupération des métaux piégés dans les résidus, notamment Ag et Pb, les résidus produits en mode batch ont été envoyés à des partenaires espagnols du projet européen Bioshale, Tecnicas Reunidas, afin de tester des procédés hydrométallurgiques.

V-2.3. Caractérisation minéralogique du résidu produit par Tecnicas Reunidas

Les résidus du BRGM, enrichis en Ag et Pb, ont été traités par des processus de lixiviation par des saumures selon la technologie PLINT (Frias *et al*., 2002), dans le but d'extraire les deux métaux précités. Ce procédé est basé sur le traitement par des anions chlorés (NaCl/HCl), en conditions acides (pH =1), à températures modérées (T = 80 - 90°C), et sur la stabilité élevée de Na_3AgCl_4 qui précipite facilement dans les conditions appliquées. Le taux de récupération de Ag atteint 92%, et 97% pour le Pb (données Tecnicas Reunidas).

Ce traitement a permis la lixiviation des sulfures d'argent (acanthite), des sulfates polymétalliques et d'une partie des sulfures, d'où la récupération de 92% de Ag et 97% de Pb. Les principaux sulfures résiduels à la fin du procédé de lixiviation par des saumures sont la chalcopyrite, la pyrite et la covellite, parfois associées à de rares tennantites et sphalérites, et de très rares galènes (Planche V-3). L'argent est généralement un élément trace dans la covellite résiduelle, à des teneurs moyennes de 0,04% (Tableau V-19). Il peut également être localement présent en trace dans la tennantite notamment. Le plomb a été détecté dans la chalcopyrite, la pyrite et faiblement dans la covellite (Tableau V-19). Ce métal ne peut cependant pas entrer dans la structure cristalline de la pyrite et de la chalcopyrite. Il doit donc probablement se trouver sous forme de petites inclusions de galène dans ces 2 types de sulfures.

Les teneurs en plomb et argent résiduelles sont principalement inclues dans des minéraux résiduels de type sulfures, pas très lixiviables et apparemment résistants aux conditions appliquées pour le procédé de lixiviation par des saumures. C'est pourquoi, il est très difficile de récupérer plus de 90% d'argent par cette technique.

	% poids										% atomique								
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,07	0,01	0,07	0,01	0,01	0,02										
LC-TR	Cu	S	Fe	Pb	Zn	As	Co	Ni	Ag	TOTAL	Cu	S	Fe	Pb	Zn	As	Co	Ni	Ag
Ccp	33,50	34,48	29,60	0,20	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,77	24,71	50,41	24,84	0,04	-	-	-	-	-
Ccp	35,47	34,63	28,77	0,23	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	99,11	25,90	50,13	23,91	0,05	-	-	-	0,02	-
Ccp	34,88	34,22	29,46	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,57	25,59	49,76	24,60	-	-	-	-	-	-
Cv	65,66	31,94	0,90	< l.d.	0,79	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,29	50,21	48,41	0,79	-	0,59	-	-	-	-
Cv	63,36	32,27	1,63	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,10	97,36	49,02	49,48	1,43	-	-	-	-	-	0,05
Cv	65,68	31,87	0,52	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	0,05	98,14	50,72	48,78	0,46	-	-	-	0,02	-	0,02
Cv	62,91	32,21	2,06	0,11	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	97,32	48,72	49,43	1,82	0,03	-	-	-	-	0,01
Py	< l.d.	51,93	44,85	1,68	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,48	-	66,62	33,03	0,33	0,02	-	-	-	-
Py	0,13	53,76	46,92	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,82	0,08	66,56	33,35	-	-	-	-	-	-
Py	0,05	51,61	45,33	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	97,02	0,03	66,44	33,50	-	-	-	0,02	-	-
Tn	43,07	27,03	0,69	< l.d.	7,42	19,12	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,33	35,64	44,33	0,65	-	5,96	13,42	-	-	-
Tn	42,99	27,42	1,31	< l.d.	7,12	18,92	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,77	35,30	44,62	1,23	-	5,68	13,17	-	-	-

Tableau V-19 : Composition chimique obtenue à la microsonde des sulfures identifiés dans le résidu LC-TR produit par lixiviation par des saumures (Tecnicas Reunidas, Espagne).

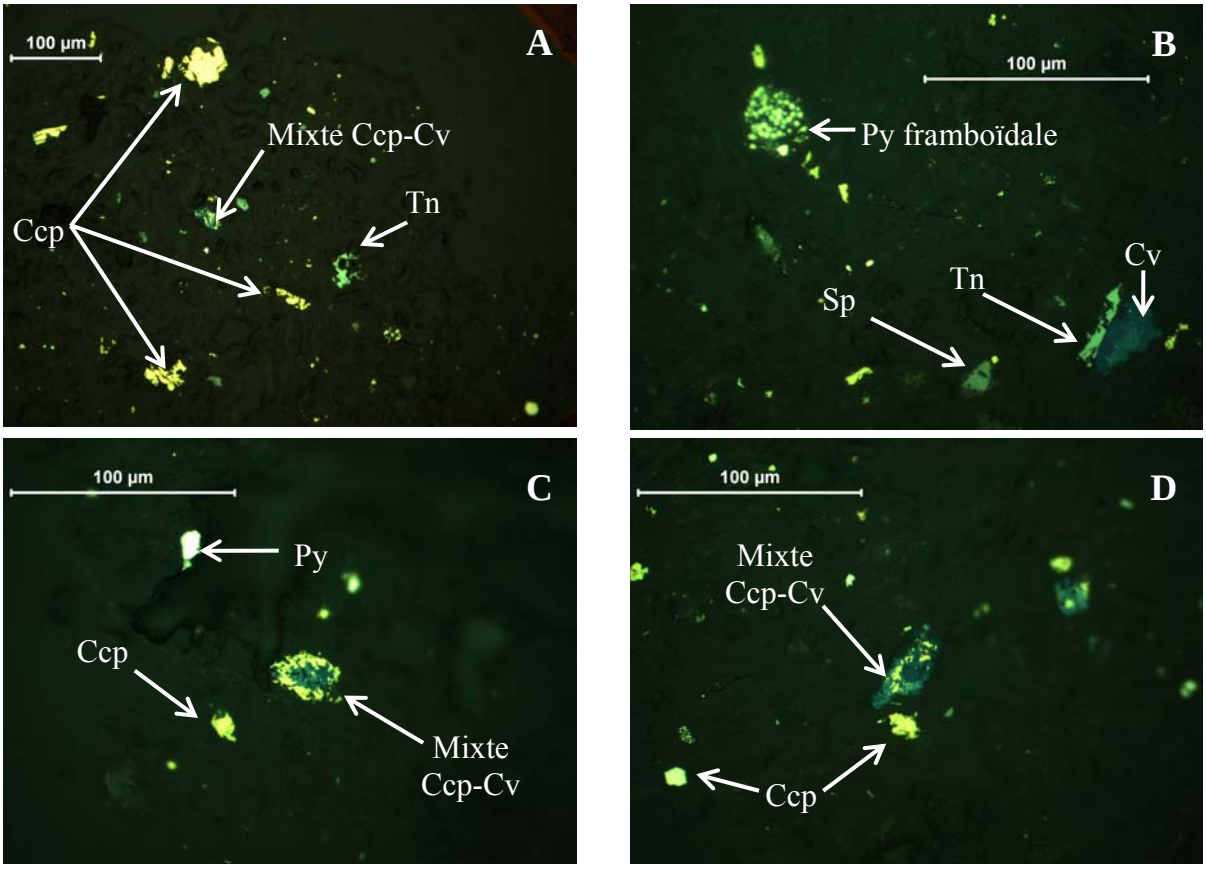


Planche V-3 : Photos de sulfures identifiés dans le résidu de lixiviation par des saumures prises au microscope, en lumière réfléchie. A- Vue générale des sulfures, montrant la dominance de la chalcopyrite et la petite taille des particules ; B- Pyrite framboïdale, grains de sphalérite et de covellite associée à de la tennantite ; C- Petits grains de pyrite et de chalcopyrite, et grain mixte plus grossier de chalcopyrite-covellite ; D- Grains de chalcopyrite et mixte chalcopyrite-covellite. Ccp = chalcopyrite, Cv = covellite, Py = pyrite, Tn = tennantite, Sp = sphalérite.

V-2.4. Evolution de la minéralogie pendant les bio-procédés

Dans cette partie, nous nous intéresserons principalement au comportement des sulfures de cuivre, et aux processus qui ont favorisé la précipitation des minéraux néoformés que nous avons identifiés.

V-2.4.1. Les sulfures riches en Cu

Notamment en ce qui concerne la chalcocite, les conditions appliquées[18], dans les tests de biolixiviation du minerai de cuivre de Lubin menés au BRGM, sont telles que les sulfures riches en Cu sont complètement dissous ou presque. Les processus de lixiviation sont bien connus en bio-hydrométallurgie. Le mécanisme d'oxydation de la chalcocite peut s'écrire de la manière suivante (Sakaguchi *et al*., 1976 ; Imamura *et al*., 2005) :

$$Cu_2S + H_2SO_4 + ½\ O_2 \rightarrow CuS + CuSO_4 + H_2O$$

Ainsi, en théorie, la dissolution de la chalcocite primaire permettrait la formation de sulfates de Cu, mais les conditions redox régnant dans les réacteurs font que Cu^{2+} reste majoritairement en solution et ne s'associe pas au SO_4^{2-} (P. Spolaore, com. pers.). Il en est de même pour toutes les réactions aboutissant à la formation de sulfates de Cu. Dans le même temps, de la covellite secondaire se forme comme produit d'altération de la chalcocite.

La covellite primaire, comme vraisemblablement aussi la covellite secondaire bien qu'à un degré moindre ou avec une cinétique plus lente, serait lixiviée selon la réaction suivante (Dreisinger, 2005) :

$$CuS + ½\ O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + S + H_2O$$

La bornite également est totalement lixiviée, a priori selon la relation suivante (Dreisinger, 2005) :

$$Cu_5FeS_4 + 3\ O_2 + 6\ H_2SO_4 \rightarrow 5\ Cu\ SO_4 + 4\ S + FeSO_4 + 6\ H_2O$$

La dissolution complète de ces 3 minéraux de cuivre pendant la biolixiviation permet la mise en solution de la majorité du cuivre initial. Cependant, une part non négligeable du cuivre est également présente dans la chalcopyrite, minéral qui n'est que très peu attaqué.

[18] Les conditions sont : pH = 1,6-1,7 ; T = 42°C ; Eh = 680mV en batch (+ R4 du pilote 1) ; Eh > 600mV (R1), Eh = 650mV (R2, R3) dans le premier pilote ; Eh > 600mV (R1), Eh = 380mV (R2), Eh = 410mV (R3) dans le second pilote.

V-2.4.2. La chalcopyrite et l'acanthite

La réaction globale de dissolution de la chalcopyrite peut s'écrire selon l'expression suivante (Dreisinger, 2005) :

$$CuFeS_2 + O_2 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2\ H_2O + 2\ S$$

Cependant, pour un potentiel redox égal ou supérieur à 600mV et à une température de 42°C, les propriétés physico-chimiques du milieu sont telles que la solubilisation du cuivre de la chalcopyrite est faible (Tshilombo *et al*., 2002). La faible solubilisation du cuivre résulterait de la formation d'une couche dite passive de nature encore très débattue. Celle-ci pourrait être constituée de S élémentaire ou de polysulfures riches en Cu, à la surface de la chalcopyrite (Tshilombo *et al*., 2002), selon la réaction proposée par Warren *et al*. (1982) :

$$CuFeS_2 \rightarrow Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + x\ Cu^{2+} + y\ Fe^{2+} + z\ S_0 + 2\ (x + y)e^-$$

D'après Dutrizac (1989), cette couche passive affecterait la cinétique de dissolution de la chalcopyrite. Le produit intermédiaire $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ s'altèrerait ensuite pour former un autre produit intermédiaire, la covellite -CuS-, à partir d'un potentiel redox proche de 700-750mV, selon la réaction suivante (Tshilombo *et al*., 2002) :

$$Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} \rightarrow (y - x)CuS + (1 - y)Cu^{2+} + (1 - y)Fe^{2+} + (2 + x - y - z)S^0 + 2(1 - y)e^-$$

Les expériences en batch sont les seules dans lesquelles le potentiel redox s'approche de 700 mV. Les résidus obtenus contiennent en général une proportion plus importante de covellite et plus faible de chalcopyrite que les résidus riches en chalcopyrite obtenus à la fin des pilotes dans lesquels le potentiel redox est plus faible (≤ 650 mV). Le processus de passivation de la chalcopyrite pourrait expliquer le moins bon rendement de récupération de Cu du pilote.

Selon un procédé bien connu en hydrométallurgie, la catalyse de la réaction de dissolution de la chalcopyrite peut être réalisée par l'ajout d'Ag^+ dans la solution, d'après la réaction suivante (Miller *et al*., 1981 ; Ahonen et Tuovinen, 1990 ; Gomez *et al*., 1999 ; Hiroyoshi *et al*., 2002 ; Hu *et al*., 2002 ; Wang *et al*., 2004 ; Muñoz *et al*., 2007b) :

$$CuFeS_2 + 4\ Ag^+ \rightarrow 2\ Ag_2S + Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

Muñoz *et al*. (2007a) ont montré que pour des potentiels redox inférieurs à 650mV et de faibles teneurs d'Ag^+ ajoutées (< 50g / kg Cu), la libération du cuivre de la chalcopyrite est très faible mais qu'elle augmente très rapidement à potentiel croissant pour atteindre une libération maximale vers 850mV.

A l'origine, l'argent était principalement présent en trace dans les sulfures riches en cuivre (chalcocite/digénite, covellite, bornite). Ces sulfures, totalement lixiviés pendant les expériences, ont ainsi libéré l'argent qui s'associe au soufre libéré dans la solution pour former de l'acanthite -Ag_2S- (Hiroyoshi *et al*., 2002 ; Hu *et al*., 2002). Cette réaction pourrait ainsi expliquer la présence de l'acanthite que nous avons notamment observée dans les résidus de biolixiviation en batch, pour lesquels le potentiel redox est demeuré supérieur à 650mV. Cependant, malgré une quantité d'argent solubilisable de 5g Ag / kg Cu, le potentiel redox est probablement trop faible pour que l'argent ait un réel impact sur la dissolution de la chalcopyrite.

Dans le résidu du minerai de black shale traité en batch, l'acanthite s'observe toujours en encroûtement de la covellite (cf. Figure V-9A et B). Si la formule de la covellite est simplifiée à CuS, en réalité, sa structure réelle est $[(Cu^+)^{IV}_2\ S]\ [(Cu^{2+})^{III}\ (S_2)]$. Du point de vue cristallographique, ce qui se traduit (Figure V-18), par l'empilement de deux couches où Cu a une coordinance IV (tétraèdre), avec une couche intercalée où Cu est en coordinance III (triangle) (Evans et Konnert, 1976 ; Ohmasa *et al*., 1977 ; Takeuchi *et al*., 1985 ; Fjellvag *et al*., 1988). Nous pouvons alors imaginer, à l'interface covellite – solution, une substitution de Cu^+ de coordinance IV par l'Ag^+, entrainant la formation d'acanthite à la surface de la covellite. Cependant un tel processus de substitution n'est pas possible (L. Barbanson, pers. com.). L'argent libre étant instable dans les environnements aqueux de basses températures (Craig et al., 2002), le phénomène le plus probable est une précipitation d'acanthite par association de Ag et du soufre libérés par la lixiviation de chalcocite primaire, en liaison avec la formation des

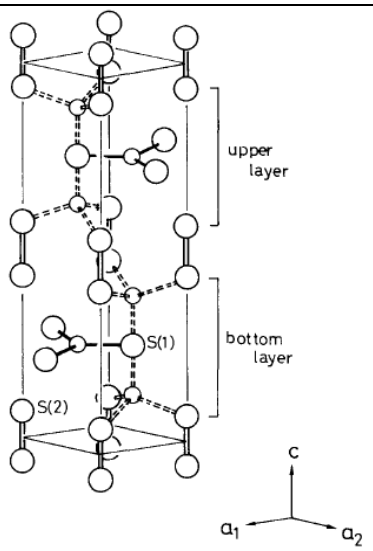


Figure V-18 : La structure cristalline de la covellite, montrant les liaisons Cu–S et S-S. Les grands et les petits cercles représentent le soufre et le cuivre, respectivement. Les lignes en gras et les lignes pointillées indiquent les liaisons Cu^{III}–S et Cu^{IV}-S, respectivement. Les lignes doubles indiquent les liaisons S-S connectant la couche supérieure et la couche inférieure. D'après Takeuchi et al. (1985).

covellites secondaires parfois argentifères (cf. V-2.1.2.). Des observations similaires ont déjà été faites sur des analogues naturels de « minerais » contenant de cuivre et de l'argent altérés en conditions supergènes (Craig et al., 2002 ; Greffié et al., 2002).

En revanche, l'acanthite ne précipite pas ou presque dans les tests du pilote, probablement à cause des potentiels redox trop faibles (< 600mV). Cependant, Ag ne reste pas en solution et précipite dans des sulfates polymétalliques complexes à Fe, Cu, Pb, Zn (cf. Tableau V-16).

V-2.4.3. Les sulfates néoformés

Dans le paragraphe V-2.4.1, nous avons vu que dans les conditions appliquées, le cuivre en solution ne précipitait pratiquement pas sous forme de sulfates. Cependant, le minerai étant polymétallique, d'autres types de sulfates ont précipité pendant les biotraitements. Le sulfate le plus communément identifié est l'anglésite -$PbSO_4$-, qui se forme à partir de la galène selon la réaction (Dutrizac et Chen, 1995) :

$$PbS + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + (H_2S)_{dissous}$$

Un autre sulfate monométallique a également été identifié. Il s'agit de la zincosite -$ZnSO_4$-, qui se forme par lixiviation de la sphalérite selon la réaction (Dreisinger, 2005) :

$$ZnS + 0{,}5\ O_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + S + H_2O$$

Toutefois, une part non négligeable des sulfates néoformés sont polymétalliques, et contiennent principalement du cuivre, du fer, du plomb, du zinc et de l'argent en proportions variables (cf. Tableau V-16). Tout comme dans le cas des encroûtements d'acanthite sur la covellite, ces sulfates précipitent très majoritairement à la surface des sulfures primaires (Planche V-4).

Ce phénomène est très bien connu dans le domaine de la bio-hydrométallurgie, plus particulièrement dans le cas du traitement de minerai contenant de la chalcopyrite, où des précipitations de jarosite –$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$- sont observées à la surface de ces sulfures (Ahonen et Tuovinen, 1990 ; Gomez *et al*., 1999 ; Muñoz *et al*., 2007c). La précipitation de néo-minéraux, notamment de sulfates, peut jouer un rôle de barrière et limiter voire stopper la réaction de lixiviation (Muñoz *et al*., 2007c).

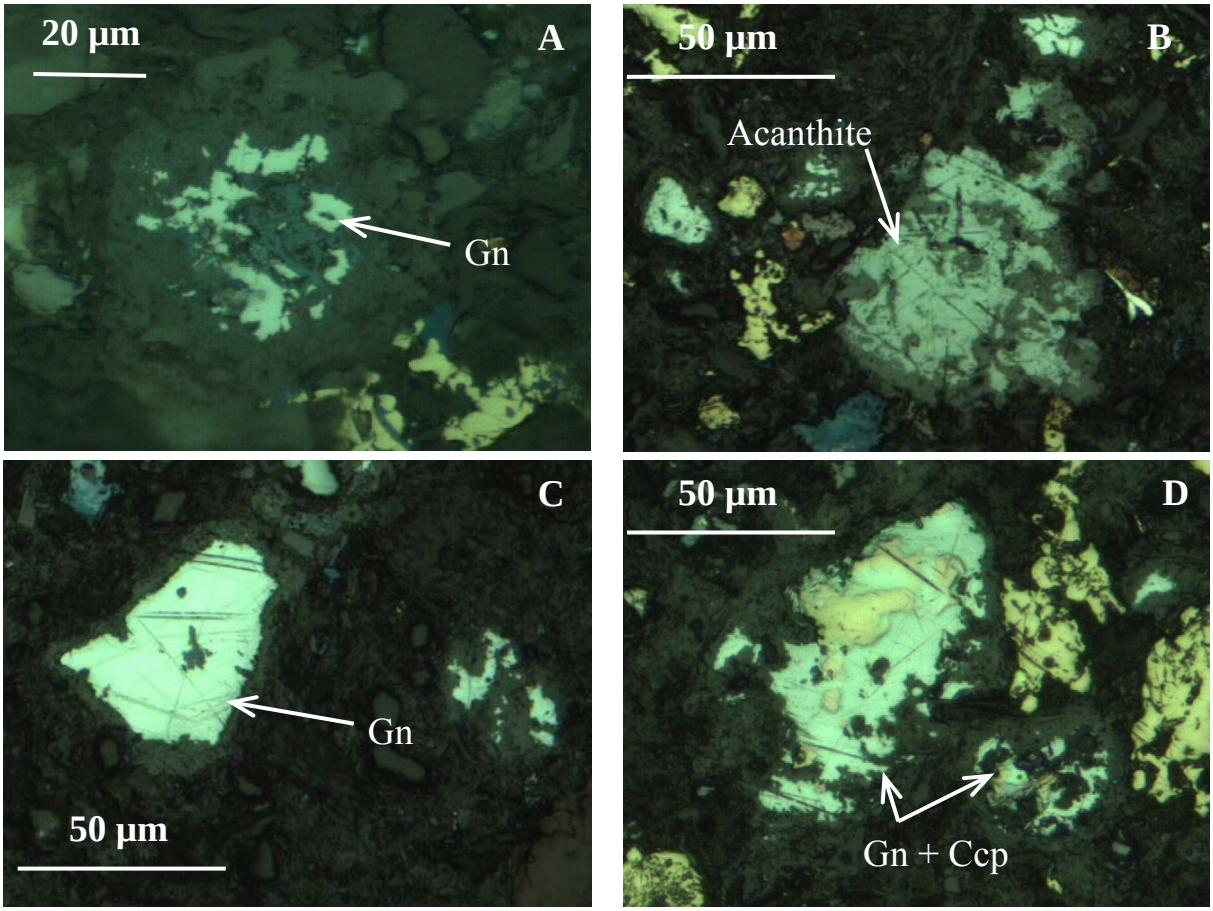


Planche V-4 : Photo prise au microscope en lumière réfléchie de sulfates polymétalliques néoformés formant une auréole autour de galène (A et C), d'acanthite (B) et de galène associée à de la chalcopyrite (D).

V-3. Les hydroprocédés appliqués aux middlings

V-3.1. Introduction

11 échantillons ont été fournis par Wroclaw University of Technology, correspondant aux différentes conditions expérimentales décrites dans le Tableau V-20, plus le "feed sample" i.e. l'échantillon témoin de middling avant les expériences (PL/0/0). Dans le but d'établir le rôle de chaque paramètre, 6 échantillons ont été sélectionnés et comparés : PL/0/0, PL/1/10 (effet de T), PL/7/09 (effet de T, P et de la concentration en H_2SO_4), PL/8/09 (effet de P), PL/11/09 (effet de la concentration en H_2SO_4) et PL/15/09 (effet de T).

Echantillons	Paramètres de la lixiviation sous pression					
	T (°C)	pO_2 (atm.)	$P_{tot.}$ (atm.)	$[H_2SO_4]$ (%)	Masse en suspension (g)	Masse de solides secs (g)
PL/1/10	***100***	*5*	*10*	*5,0*	*182,5*	*100,0*
PL/2/10	120	5	10	5,0	182,5	100,0
PL/7/09	***140***	***5***	*13*	***5,0***	*182,5*	*100,0*
PL/8/09	*140*	***10***	*23*	*5,0*	*182,5*	*100,0*
PL/9/09	140	7.5	18	5,0	182,5	100,0
PL/10/09	140	2.5	8	5,0	182,5	100,0
PL/11/09	*140*	*5*	*13*	***2,0***	*182,5*	*100,0*
PL/12/09	140	5	13	3,0	182,5	100,0
PL/13/09	140	5	13	4,0	182,5	100,0
PL/14/09	160	5	16	5,0	182,5	100,0
PL/15/09	***180***	*5*	*18*	*5,0*	*182,5*	*100,0*

Tableau V-20 : Conditions expérimentales des tests de lixiviation sous pression appliqués au middling de Lubin.

V-3.2. Caractérisation minéralogique des middlings de Lubin

Dans l'échantillon initial (PL/0/0, Planche V-5) Cu se localise dans la chalcocite/digénite (Cc/Dg, Planche V-5A), la covellite (Cv, Planche V-5A-E), la bornite (Bn, Planche V-5A-B-G), la chalcopyrite (Ccp, Planche V-5A-B-G) et la tennantite (Tn, Planche V-5C-H). Fe est présent dans la bornite, la chalcopyrite et la pyrite (Py, Planche V-5F). Co et Ni se trouvent dans la cobalto-gersdorffite ((Co,Ni)AsS = Cbt-Gdf, Planche V-5H), As dans la tennantite (Tn) et la cobalto-gersdorffite. Zn est observé dans la sphalérite (Sp, pas très abondante, Planche V-5G) et la tennantite, et Pb dans la galène (Gn, Planche V-5B-D-G). Comme dans les black shales et le concentré, aucun minéral d'argent n'a été identifié dans le middling. Ag est comme élément trace dans les sulfures tels que Cu_2S (Cc/Dg, 0,05% en moy.), covellite (0,03% dans une analyse représentative), chalcopyrite (0,12% en moy.) et bornite (0,13% en moy.) (Tableau V-21). Des oxydes de Fe – Pb sont observés et peuvent contenir Cu, mais aussi Zn – As – Co – Ni (Tableau V-21).

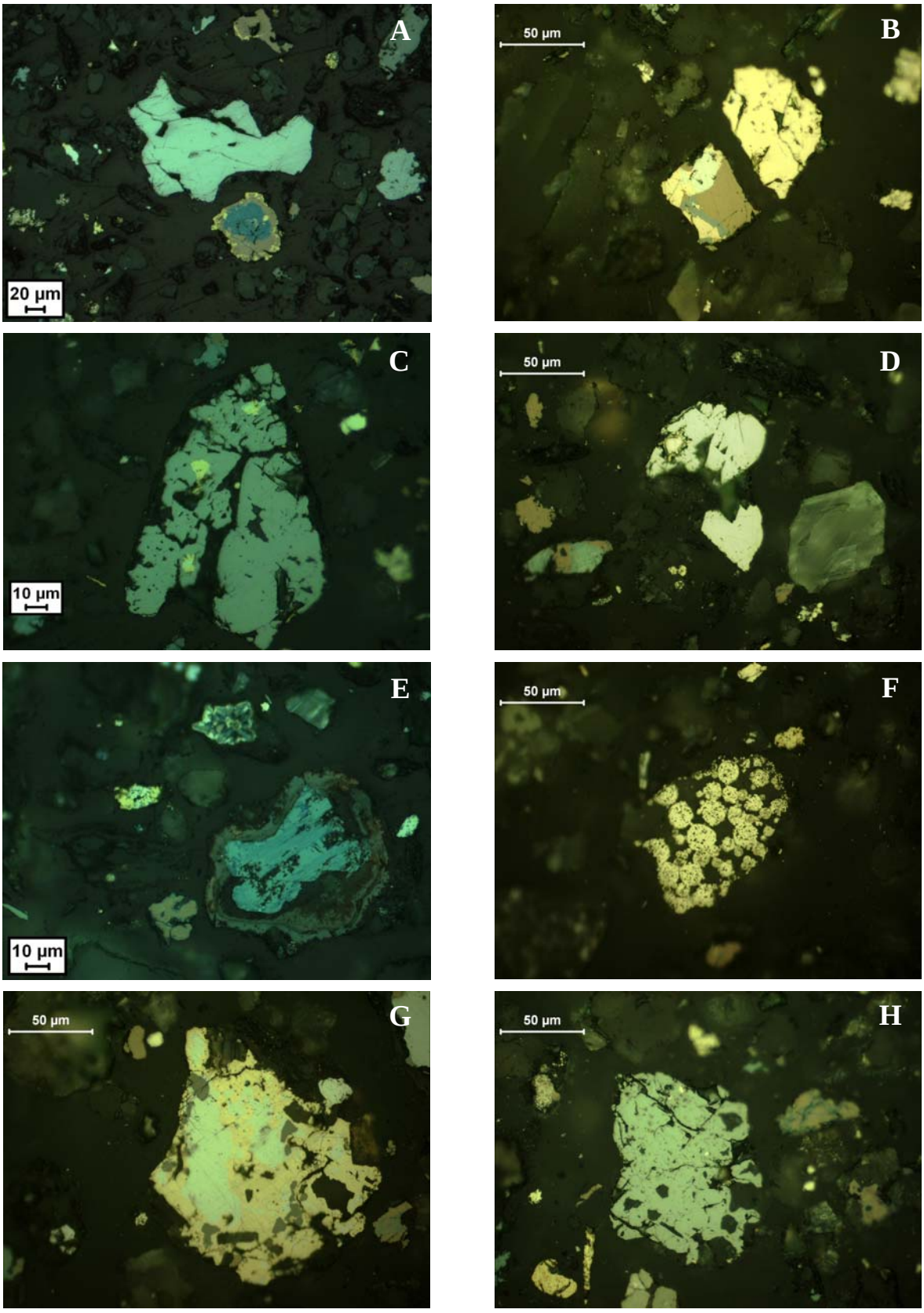


Planche V-5 : Photos des sulfures des middlings (PL/0/0) prises sous le microscope ; en lumière réfléchie. A) Cc/Dg (bleu clair) avec un grain mixte de Cv-Bn-Ccp ; B) Ccp avec un grain mixte de Bn (bleue et brun)-Ccp-Gn ; C) Tn avec des inclusions de Ccp-Gn ; D) Gn, E) Cv entourée d'un oxyde complexe (Fe-Pb-Cu) ; F) Py framboïdales ; G) Grain composite de Ccp-Gn-Sp-Bn ; H) Tn avec des petites inclusions de Cbt-Gdf (petits point blancs).

	% poids												% atomique										
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,01												
PL/0/0	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni	TOTAL	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni
Cc/Dg	75,94	20,88	0,20	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,11	< l.d.	0,02	97,18	64,54	35,18	0,19	-	-	0,02	-	-	0,05	-	0,02
Cc/Dg	76,29	20,76	0,79	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,19	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,02	64,44	34,75	0,76	-	-	-	0,05	-	-	-	-
Cc/Dg	78,94	20,81	0,03	0,06	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	99,94	65,59	34,26	0,03	0,03	-	-	-	-	0,05	-	-
Cc/Dg	75,92	22,36	0,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,76	62,90	36,72	0,33	-	-	-	0,03	0,01	-	-	-
Cv	71,40	28,35	0,72	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	0,07	0,06	100,63	55,54	43,71	0,63	-	-	-	-	-	0,02	0,02	0,05
Bn	62,49	25,40	10,46	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	0,08	< l.d.	< l.d.	98,44	50,07	40,34	9,54	-	-	-	-	0,01	0,04	-	-
Bn	61,35	25,54	11,52	< l.d.	0,20	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	98,66	48,96	40,40	10,46	-	0,13	-	-	-	0,02	-	-
Bn	61,17	25,80	10,58	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	0,02	0,12	< l.d.	< l.d.	97,77	49,15	41,08	9,67	-	-	-	0,02	0,02	0,06	-	-
Bn	60,87	26,44	11,27	0,06	< l.d.	0,25	< l.d.	0,03	0,40	< l.d.	0,29	99,61	47,95	41,28	10,10	0,02	-	0,19	-	0,03	0,19	-	0,25
Bn	60,76	25,75	10,04	< l.d.	1,05	< l.d.	< l.d.	0,45	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,05	48,76	40,96	9,17	-	0,71	-	-	0,39	-	-	-
Ccp	34,98	34,61	26,92	< l.d.	< l.d.	0,62	0,15	0,04	0,60	< l.d.	< l.d.	97,93	25,86	50,71	22,65	-	-	0,44	0,04	0,04	0,26	-	-
Ccp	34,18	35,06	29,60	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,92	24,88	50,58	24,52	-	-	-	0,02	-	-	-	-
Ccp	33,90	34,60	28,51	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,15	< l.d.	< l.d.	0,10	< l.d.	97,26	25,10	50,78	24,02	-	-	-	0,04	-	-	0,02	-
Ccp	34,01	34,85	28,67	< l.d.	0,12	0,19	0,24	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,07	24,99	50,76	23,97	-	0,08	0,14	0,06	-	-	-	-
Ccp	34,47	34,49	28,43	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01	97,52	25,48	50,54	23,92	-	-	-	0,03	-	-	-	0,01
Py	0,34	53,26	46,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,20	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,82	0,22	66,66	33,06	-	-	-	0,04	0,01	-	-	-
Py	0,60	52,33	44,10	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	97,06	0,39	67,10	32,46	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Tn	42,60	28,38	2,01	0,34	20,95	6,69	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,96	33,92	44,78	1,82	0,14	14,15	5,18	-	-	-	-	-
Tn	42,86	28,72	2,97	< l.d.	21,50	4,69	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,03	100,79	34,01	45,17	2,68	-	14,47	3,62	-	0,01	-	-	0,03
Tn	43,13	28,15	2,55	0,51	20,96	4,55	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,86	34,70	44,89	2,33	0,21	14,30	3,56	-	0,01	-	-	-
Gn	0,26	13,66	0,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,65	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,66	0,48	50,11	0,19	-	-	-	49,17	-	-	-	-
Gn	0,48	13,51	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,96	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	101,16	0,88	49,47	0,32	-	-	-	49,29	-	-	0,04	-
Sp	0,55	31,75	0,47	< l.d.	< l.d.	59,57	< l.d.	< l.d.	0,18	0,07	0,02	92,60	0,45	51,56	0,44	-	-	47,43	-	-	0,09	0,02	0,02
oxyde Fe	0,24	0,48	39,40	< l.d.	< l.d.	< l.d.	2,19	0,02	< l.d.	< l.d.	0,49	42,80	0,50	2,01	94,92	-	-	-	1,42	0,03	-	-	1,12
oxyde Pb-Fe	2,29	0,36	28,58	< l.d.	0,28	0,37	21,56	0,09	0,04	< l.d.	< l.d.	53,57	5,34	1,66	75,90	-	0,56	0,84	15,43	0,23	0,05	-	-

Tableau V-21 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/0/0 (middling initial) obtenues à la microsonde.

V-3.3. Résultats

V-3.3.1. Influence de la lixiviation à l'H_2SO_4

Le Tableau V-22 donne la composition minéralogique et chimique de l'échantillon avant et après la lixiviation non oxydative, et la composition de la phase liquide.

		Teneurs dans le solide (pO_2 = 5 atm; [H_2SO_4] = 5,0%)						
Echantillons	T (°C)	Cu (%)	Fe (%)	Ni (g/t)	Co (g/t)	Pb (%)	As (%)	Ag (g/t)
PL/0/0		2,70	1,75	373	571	1,52	0,087	177
PL/1/10	100	1,15	1,34	452	684	1,83	0,090	231

		Teneurs dans le liquide en mg/m^3 (pO_2 = 5 atm; [H_2SO_4] = 5,0%)						
		Cu	Fe	Ni	Co	Pb	As	Ag
PL/1/10	100	2557	1755	70,5	5,15	-	10,30	-

	Principaux minéraux identifiés									autres sulfures	sulfates		oxy-hydroxydes	
Echantillons	Cc/Dg	Cv	Bn	Ccp	Py	Gn	Sp	Tn	Cbt-Gdf	Cu-Fe	Pb	Ca-Ba	Fe	Fe-Pb
PL/0/0	X	X	X	X	X	X	X	X	X				X	X
PL/1/10		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X		

Tableau V-22 : Composition minéralogique et chimique, et conditions expérimentales correspondantes.

Les teneurs en cuivre et fer diminuent dans le solide après la lixiviation non oxydative et augmentent dans la solution. La libération de ces métaux se corrèle avec la destruction des minéraux de type Cu_2S et à un degré moindre de la covellite, de la bornite et de la chalcopyrite. Notons que la bornite disparaît aussi après la lixiviation acide, mais que d'autres minéraux ont des caractéristiques optiques similaires, avec une composition chimique un peu différente (Tableau V-23). Ces minéraux résultent probablement de l'altération de la bornite et de la chalcopyrite primaires. Les autres métaux (Ni, Co, Pb, As, Ag) ne semblent pas être significativement affectés par la lixiviation acide ; leurs teneurs augmentent dans le solide et demeurent très faibles dans la solution. Ceci est confirmé par la présence de galène, tennantite et cobalto-gersdorffite dans le résidu solide. La covellite, la chalcopyrite, la pyrite et la sphalérite sont également présentes dans le résidu (Planche V-6, Tableau V-23). Notons qu'aucun minéral d'argent n'a été identifié malgré l'augmentation de la teneur en Ag dans le résidu. L'argent est principalement comme élément trace dans la covellite (0,1% Ag en moyenne) et les sulfures de Cu-Fe (> 0,5% Ag, Tableau V-23).

La présence de sulfates comme la barytine, le gypse et l'anglésite (Tableau V-23) est par ailleurs aussi notée dans le résidu.

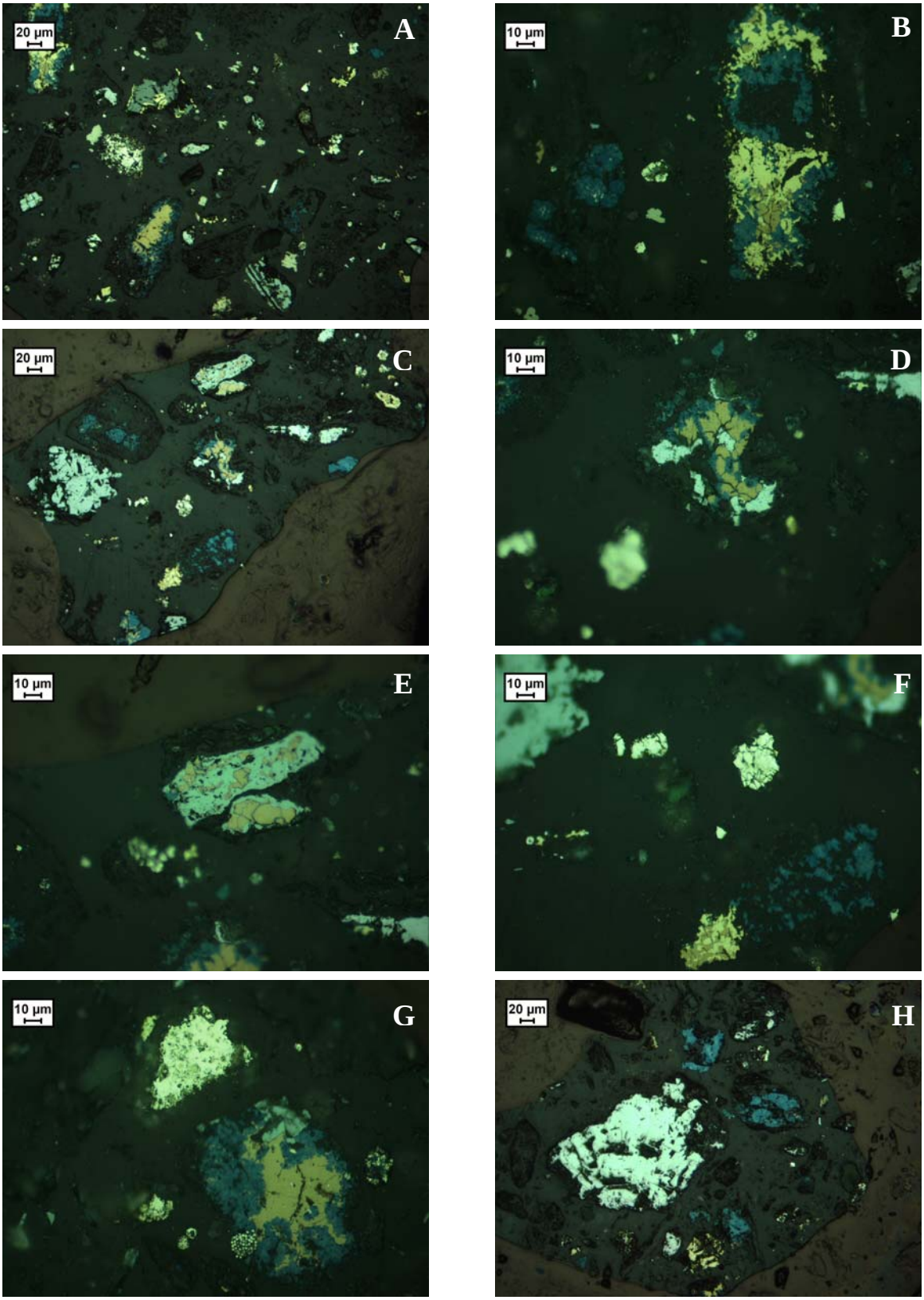


Planche V-6 : Photos de l'échantillon PL/1/10 prises au microscope en lumière réfléchie. A) Vue globale de l'échantillon avec Py-Cv-Ccp-sulfures de Cu-Fe (orange)-Sp-Gn-Tn ; B) Gros grain composite à Ccp-sulfure de Cu-Fe-Cv ; C) Autre vue globale ; D) Partie centrale de C) avec un grain mixte de sulfure de Cu-Fe-Cv-Gn ; E) Partie supérieure de C) avec un sulfure de Cu-Fe dans une tennantite associée à de la covellite, F) Petites pyrites avec de la tennantite dans le coin en haut à gauche et un grain de Cv-Ccp-sulfure de Cu-Fe dans le coin en bas à droite ; G) Py et grain composite de sulfure de Cu-Fe-Cv-Py-Tn ; H) Gros grain de galène avec de la covellite (bleue) et de la chalcopyrite (jaune).

	% poids												% atomique										
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,01												
PL/1/10	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni	TOTAL	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni
Cv	65,13	31,72	0,37	< l.d.	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	97,38	50,66	48,91	0,33	-	-	0,06	-	-	0,04	-	-
Cv	65,10	32,50	0,45	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	98,21	50,02	49,50	0,40	-	-	-	0,02	-	0,03	-	-
Cv	65,94	32,14	0,26	< l.d.	0,07	0,12	< l.d.	0,03	0,14	< l.d.	< l.d.	98,71	50,62	48,91	0,23	-	0,05	0,09	-	0,03	0,06	-	-
Ccp	34,83	34,45	28,53	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,87	25,68	50,34	23,93	-	0,04	-	-	-	-	-	-
Ccp	35,03	33,89	28,60	0,03	< l.d.	0,18	< l.d.	0,03	0,06	< l.d.	< l.d.	97,82	25,94	49,74	24,10	0,01	-	0,13	-	0,02	0,03	-	-
Py	0,36	51,84	45,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,25	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,57	0,23	66,48	33,19	-	-	-	0,05	0,02	-	-	-
sulfure Cu-Fe	54,79	31,78	8,62	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,67	< l.d.	< l.d.	95,87	42,80	49,22	7,67	-	-	-	-	-	0,31	-	-
sulfure Cu-Fe	54,52	32,27	8,43	< l.d.	< l.d.	0,02	0,09	0,02	1,14	0,08	< l.d.	96,58	42,31	49,64	7,45	-	-	0,02	0,02	0,01	0,52	0,02	-
Tn	42,58	27,82	2,08	0,09	19,63	6,25	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,43	34,66	44,88	1,92	0,04	13,55	4,95	-	-	-	-	-
Tn	42,51	27,22	1,07	0,21	20,49	6,85	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,35	34,89	44,28	1,00	0,09	14,26	5,46	-	0,01	-	-	-
Tn	42,18	27,10	0,85	< l.d.	20,13	7,47	0,10	0,05	0,04	< l.d.	< l.d.	97,91	34,77	44,28	0,79	-	14,07	5,99	0,03	0,05	0,02	-	-
Tn	41,59	26,68	1,91	1,67	19,31	6,45	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,60	34,61	44,01	1,81	0,72	13,63	5,21	-	-	-	-	-
Gn	0,41	13,44	0,10	< l.d.	< l.d.	0,06	86,64	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,66	0,77	49,48	0,21	-	-	0,11	49,36	-	-	-	-
Gn	0,54	13,38	0,30	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,24	1,01	49,60	0,63	-	-	-	48,76	-	-	-	-
Gn	0,65	13,11	0,20	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,84	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	98,82	1,23	49,11	0,43	-	-	-	49,18	-	-	-	0,04
Gn	< l.d.	13,55	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,23	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,79	-	50,39	-	-	-	-	49,61	-	-	-	-
Gn	0,16	13,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,09	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	98,38	0,31	49,68	-	-	-	-	49,95	-	0,04	-	-
Sp	0,30	32,16	0,47	< l.d.	< l.d.	64,37	< l.d.	< l.d.	0,06	0,08	< l.d.	97,43	0,24	50,10	0,42	-	-	49,17	-	-	0,03	0,02	-
Anglesite	0,40	10,25	0,21	< l.d.	< l.d.	< l.d.	67,84	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	78,70	0,96	48,64	0,56	-	-	-	49,80	-	-	-	-

Tableau V-23 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/1/10, produit par lixiviation à l'acide sulfurique, obtenues à la microsonde.

V-3.3.2. Influence des différents paramètres sur la libération des métaux

Rôle de la température

Le Tableau V-24 donne la composition minéralogique et chimique des échantillons avant et après 3 expériences à pH et pO_2 fixés, pour 3 conditions de température, et de la composition de la phase liquide.

		Teneurs dans le solide (pO_2 = 5 atm; [H_2SO_4] = 5,0%)						
Echantillons	T (°C)	Cu (%)	Fe (%)	Ni (g/t)	Co (g/t)	Pb (%)	As (%)	Ag (g/t)
PL/0/0		2,70	1,75	373	571	1,52	0,087	177
PL/1/10	100	1,15	1,34	452	684	1,83	0,090	231
PL/7/09	140	0,08	0,30	368	128	1,88	0,006	225
PL/15/09	180	0,24	0,45	344	129	1,95	0,003	228

		Teneurs dans le liquide en mg/m^3 (pO_2 = 5 atm; [H_2SO_4] = 5,0%)						
		Cu	Fe	Ni	Co	Pb	As	Ag
PL/1/10	100	2557	1755	70,5	5,15	-	10,30	-
PL/7/09	140	2709	2427	104	51,4	-	90,40	-
PL/15/09	180	2725	2399	41,5	54,8	-	90,70	-

	principaux minéraux identifiés									autres sulfures	sulfates			oxy-hydroxydes		
Echantillons	Cc/Dg	Cv	Bn	Ccp	Py	Gn	Sp	Tn	Cbt-Gdf	Cu-Fe	Cu-Pb	Pb	Ca-Ba	Fe	Pb	Fe-Pb
PL/0/0	X	X	X	X	X	X	X	X	X					X		X
PL/1/10		X		X	X	X	X	X	X	X		X	X			
PL/7/09		X		X	X	X		X	(X)	X			X			
PL/15/09		X			X	X					X	X	X	X	X	

Tableau V-24 : Composition minéralogique et chimique, et conditions expérimentales correspondantes.

La variation de la température semble jouer un rôle important dans l'efficacité de la lixiviation des métaux. Pour des températures supérieures à 140°C, la plupart des métaux sont considérablement lixiviés (la teneur en Cu a diminué de 2,70% à moins de 0,3%, Fe de 1,75% à moins de 0,5% et Co de 571 ppm à moins de 150 ppm, par exemple), mais la conséquence sur les teneurs en métaux en solution n'est pas claire. Mis à part le cas de Co et As, qui paraissent mieux lixiviés à des températures supérieures à 140°C (perte des Cbt-Gdf, sulfo-arséniures de Co-Ni), les autres métaux, et plus particulièrement Cu, montrent des concentrations constantes dans la solution après la lixiviation à 140°C ou à 180°C. En termes de minéralisation (Planche V-7 pour PL/7/09, Planche V-8 pour PL/15/09), ce comportement se caractérise par une destruction progressive des sulfures de Cu-Fe (Cc/Dg, Bn, Ccp), de la

sphalérite et des sulfo-arséniures de Co-Ni (Cbt-Gdf) ; et la relative préservation de la covellite, de la pyrite, de la tennantite et de la galène quand les températures augmentent. Notons que des sulfates précipitent dans les échantillons lixiviés: barytine et gypse. D'autres minéraux ont été observés, mais pas précisément identifiés comme probablement l'anglésite ($PbSO_4$), des sulfates complexes à Cu-Pb (dans PL/7/09 et PL/15/09), des minéraux à Fe-Cr (dans PL/7/09), et des oxydes ou hydroxydes (Fe, Pb, ou mixte Fe-Pb). Les teneurs en Ni et Ag demeurent inchangées ou augmentent un peu dans le résidu par comparaison avec l'échantillon PL/0/0, mais une fois encore ces métaux ne forment pas de sulfures ou sulfo-arséniures individuels (comme Ag_2S ou (Co,Ni)AsS par exemple) et sont probablement en solution solide dans d'autres sulfures de métaux de base. Le nickel n'est pas un élément trace significatif dans les sulfures résiduels, il est simplement présent dans la cobalto-gersdorffite dans PL/7/09 (Tableau V-25) et dans les oxydes de fer (0,06% dans une analyse représentative, Tableau V-26) dans PL/15/09. L'argent se trouve en quantité significative dans les covellites résiduelles (0,19% en moy. et 0,11% dans une analyse significative respectivement dans PL/7/09 et PL/15/09, Tableau V-25 et V-26), et dans les sulfures de Cu-Fe (0,16% dans une analyse) et la tennantite (0,03% en moy.) dans PL/7/09 (Tableau V-25).

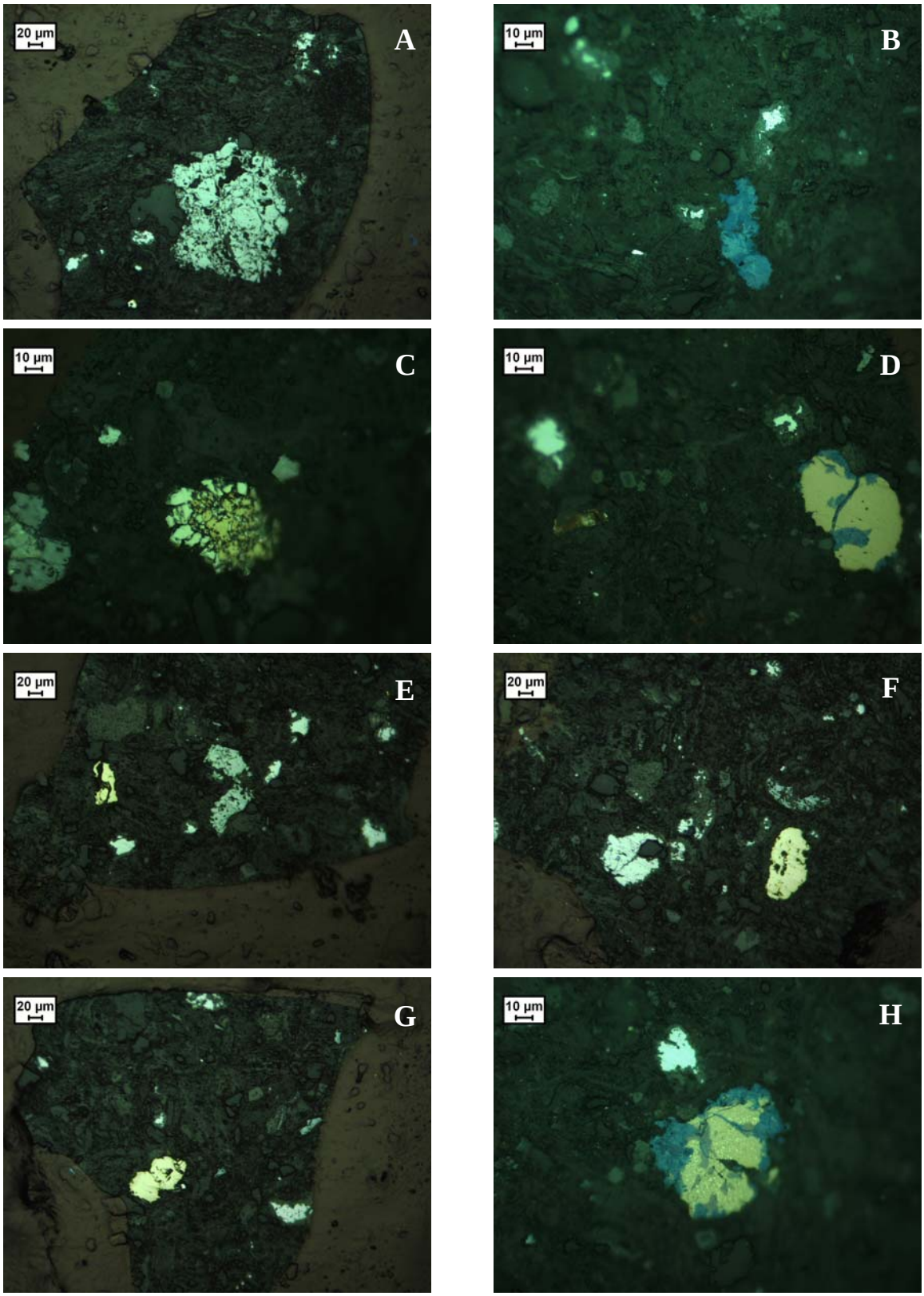


Planche V-7 : Photos de l'échantillon PL/7/09 prises au microscope, en lumière réfléchie. A) Grain grossier de tennantite ; B) Covellite (bleue) avec des petites galènes (blanc) ; C) Grain de chalcopyrite entouré de grains de pyrite ; D) Petit grain de galène, avec un sulfure de Cu-Fe (orange) résultant probablement de l'altération de chalcopyrite ou bornite et entouré de covellite ; E) Grains de galène et chalcopyrite ; F) Autres petits grains de chalcopyrite et galène ; G) Grains de tennantite (gris), chalcopyrite (jaune) et galène (blanc) ; H) Petit grain de galène, avec un sulfure de Cu-Fe (orange = riche en Fe, pourpre = pauvre en Fe) résultant probablement de l'altération de chalcopyrite (petites tâches jaunes) et entouré de covellite.

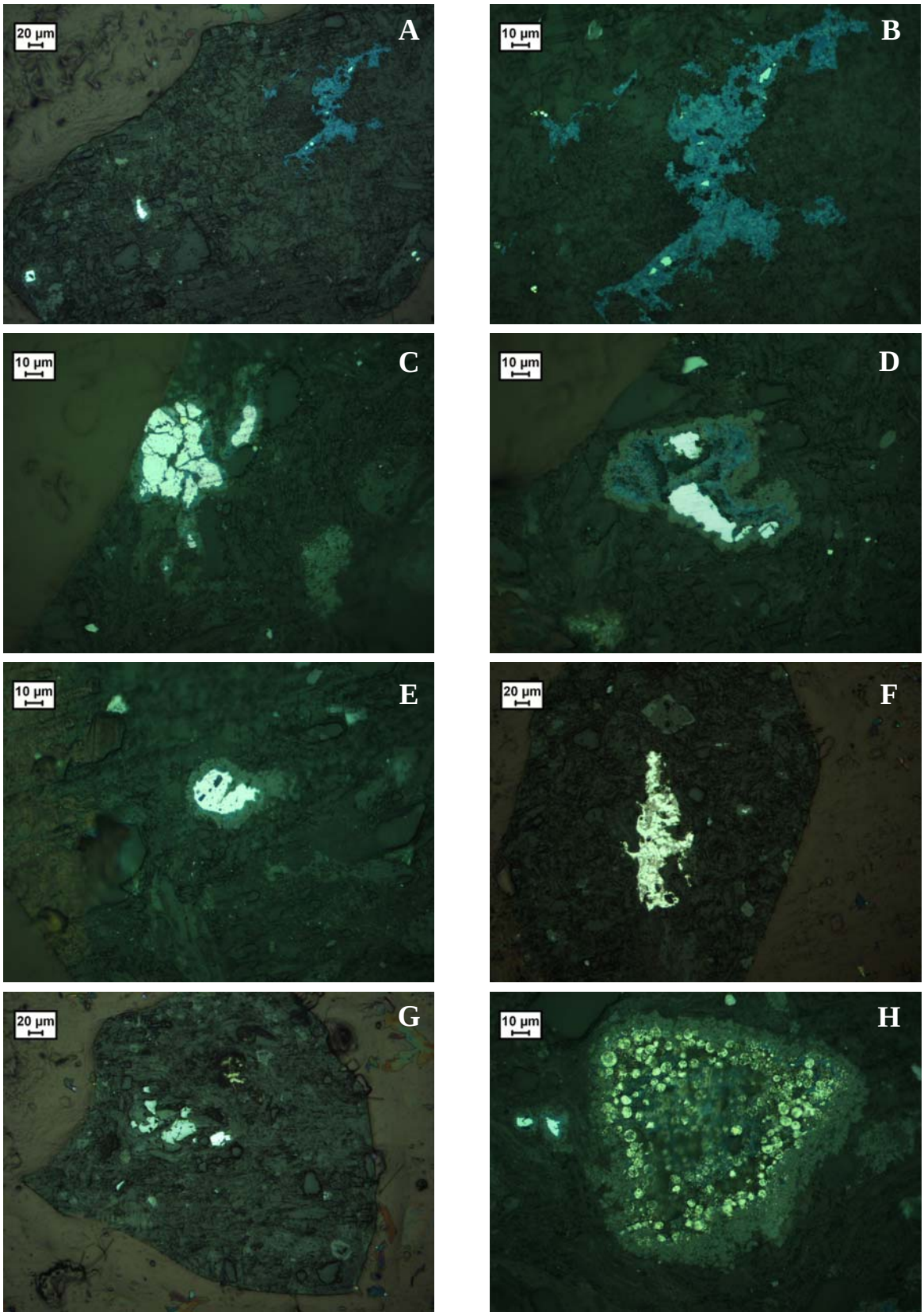


Planche V-8 : Photos de l'échantillon PL/15/09 prises au microscope, en lumière réfléchie. A) grains de covellite et galène ; B) Détail de covellite secondaire de (A) avec de petites inclusions de tennantite ; C) Galène avec une très petite chalcopyrite, entourées par un sulfate complexe (Cu-Pb) ; D) Galène résiduelle entourée par un sulfate complexe (Cu-Pb) et probablement de la covellite (bordure de Gn bleue) ; E) Anglésite entourée par un sulfate complexe ; F) Probable oxyde de plomb ; G) Oxyde de fer (gris) avec une galène ; H) Groupe de pyrite framboïdales entouré par un sulfate complexe, avec 2 petits grains de galène.

	% poids												% atomique										
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,01												
PL/7/09	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni	TOTAL	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni
Cv	64,51	33,73	0,08	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,27	< l.d.	< l.d.	98,62	49,01	50,79	0,07	0,01	-	-	-	-	0,12	-	-
Cv	65,25	33,83	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	0,19	< l.d.	< l.d.	99,43	49,23	50,59	0,07	-	-	-	0,02	-	0,08	-	-
Cv	63,24	34,24	0,76	0,07	< l.d.	< l.d.	0,18	< l.d.	0,10	< l.d.	< l.d.	98,59	47,86	51,37	0,65	0,03	-	-	0,04	-	0,05	-	-
Ccp	34,28	34,93	28,56	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	0,25	< l.d.	98,04	25,18	50,86	23,87	-	-	-	-	0,02	-	0,06	-
Ccp	34,66	34,79	28,79	< l.d.	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,25	25,41	50,54	24,01	-	-	0,01	-	-	-	-	-
Ccp	34,54	35,17	28,81	0,06	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	98,62	25,19	50,84	23,90	0,02	-	-	-	-	0,02	-	-
Py	0,05	53,31	45,05	< l.d.	0,19	< l.d.	0,83	0,04	< l.d.	< l.d.	0,01	99,47	0,03	67,12	32,56	-	0,10	-	0,16	0,02	-	-	0,01
sulfure Cu-Fe	50,08	33,41	13,30	0,07	< l.d.	< l.d.	0,09	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	97,09	38,05	50,32	11,50	0,03	-	-	0,02	-	0,07	-	-
Tn	42,47	27,70	1,12	0,24	20,60	6,40	0,09	< l.d.	0,07	0,06	< l.d.	98,75	34,65	44,80	1,04	0,10	14,26	5,08	0,02	-	0,03	0,02	-
Tn	44,08	28,23	1,39	0,20	21,38	6,33	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	0,02	101,65	34,97	44,38	1,25	0,08	14,39	4,88	-	-	0,02	-	0,01
Tn	43,12	28,16	1,90	0,15	21,33	4,92	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,58	34,76	44,99	1,75	0,06	14,58	3,86	-	-	-	-	-
Tn	44,02	28,42	1,51	0,14	21,48	6,04	0,20	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	101,86	34,84	44,60	1,36	0,06	14,42	4,64	0,05	-	0,02	-	-
Tn	43,09	28,28	1,23	< l.d.	20,97	6,47	0,26	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	100,36	34,55	44,94	1,12	-	14,26	5,04	0,06	-	0,02	-	-
Tn	43,80	28,65	1,50	< l.d.	21,29	6,11	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,35	34,68	44,96	1,35	-	14,29	4,70	-	-	-	-	-
Gn	0,26	13,44	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,20	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	100,03	0,48	49,87	0,04	-	-	-	49,48	-	0,13	-	-
Gn	0,71	13,45	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,84	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,09	1,31	49,27	0,09	-	-	-	49,23	0,10	-	-	-
Gn	0,12	13,69	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,93	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,76	0,22	49,96	0,05	-	-	-	49,66	-	-	-	-
Gn	< l.d.	13,20	< l.d.	0,13	< l.d.	0,04	85,23	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,59	-	49,92	-	0,13	-	0,07	49,89	-	-	-	-
Gn	0,33	13,27	0,12	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,12	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,84	0,62	49,76	0,26	0,00	-	-	49,37	-	-	-	-
Gn	< l.d.	13,66	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	87,98	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,68	-	50,03	-	-	-	0,07	49,86	-	-	-	-
Gn	< l.d.	13,57	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,18	< l.d.	< l.d.	0,10	< l.d.	100,84	-	50,12	-	-	-	-	49,81	-	-	0,06	-
Cbt-Gdf dans Cv	52,87	34,19	1,28	< l.d.	9,39	< l.d.	< l.d.	3,00	0,14	< l.d.	0,45	101,33	39,49	50,62	1,09	-	5,95	-	-	2,42	0,06	-	0,36

Tableau V-25 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/7/09 (T = 140°C, pO_2 = 5 atm, [H_2SO_4] = 5%) obtenues à la microsonde.

	% poids												% atomique										
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,01												
PL/15/09	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni	TOTAL	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni
Cv	62,56	31,54	0,05	< l.d.	0,12	0,03	0,20	< l.d.	0,11	< l.d.	< l.d.	94,61	49,89	49,86	0,04	-	0,08	0,02	0,05	-	0,05	-	-
Gn	0,12	13,21	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,69	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,02	0,23	50,08	-	-	-	-	49,69	-	-	-	-
Gn	0,09	13,32	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,62	0,16	50,16	-	-	-	-	49,67	-	-	-	-
Gn	0,14	13,62	0,86	< l.d.	< l.d.	< l.d.	83,51	< l.d.	0,05	0,06	< l.d.	98,24	0,26	50,21	1,83	-	-	-	47,62	-	0,05	0,04	-
Gn	< l.d.	13,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,50	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,54	-	49,93	-	-	-	-	50,07	-	-	-	-
Anglesite	0,07	10,50	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	69,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	79,64	0,16	49,46	-	-	-	0,08	50,30	-	-	-	-
oxyde Pb (?)	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,16	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,23	-	0,35	-	-	-	-	99,58	-	-	-	-
oxyde Fe	< l.d.	< l.d.	58,48	< l.d.	< l.d.	1,91	< l.d.	2,12	< l.d.	< l.d.	0,06	62,64	-	-	93,97	-	-	2,63	-	3,23	-	-	0,10

Tableau V-26 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/15/09 (T = 180°C, pO_2 = 5 atm, $[H_2SO_4]$ = 5%) obtenues à la microsonde.

Effet de l'acidité

Le Tableau V-27 donne la composition minéralogique et chimique des échantillons avant et après 2 expériences à T et pO_2 fixés, pour 2 conditions de pH, et avec la composition de la phase liquide.

		Teneurs dans le solide (T = 140°C; pO_2 = 5 atm)						
Echantillons	[H_2SO_4] (%)	Cu (%)	Fe (%)	Ni (g/t)	Co (g/t)	Pb (%)	As (%)	Ag (g/t)
PL/0/0		2,70	1,75	373	571	1,52	0,087	177
PL/11/09	2.0	0,08	0,99	322	128	1,77	0,034	215
PL/7/09	5.0	0,08	0,30	368	128	1,88	0,006	225
		Teneurs dans le liquide en mg/m^3 (T = 140°C; pO_2 = 5 atm)						
		Cu	Fe	Ni	Co	Pb	As	Ag
PL/11/09	2.0	2722	1314	14,4	50,9	-	73,8	-
PL/7/09	5.0	2709	2427	104	51,4	-	90,40	-

	Principaux minéraux identifiés									autres sulfures	sulfates	oxy-hydroxydes	
Echantillons	Cc/Dg	Cv	Bn	Ccp	Py	Gn	Sp	Tn	Cbt-Gdf	Cu-Fe	Ca-Ba	Fe	Fe-Pb
PL/0/0	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X	X
PL/11/09		X		X	X	X		X		X	X		
PL/7/09		X		X	X	X		X	(X)	X	X		

Tableau V-27 : Composition minéralogique et chimique, et conditions expérimentales correspondantes.

Comme la température, la concentration en H_2SO_4 semble jouer un rôle important dans le processus de lixiviation des métaux. Ce paramètre apparaît plus efficace que T°C pour libérer Cu, Fe, Co et As. Les teneurs en Cu et Co diminuent rapidement dans le solide dès que le pH diminue, avec plus de 2700 mg/dm^3 de Cu en solution. En termes de minéralisation, la variation de pH paraît moins efficace que l'effet de la température, la composition minéralogique des 2 résidus (PL/11/09 et PL/7/09) obtenus dans des conditions d'acidité différentes (2,0% et 5,0% H_2SO_4 respectivement) étant quasi similaire. PL/11/09 se caractérise par la destruction de la chalcocite-digénite (principaux minéraux de Cu), et la cobalto-gersdorffite (principal minéral de Co-Ni) ; les autres types de minéraux de Cu-Fe encore présents, sont moins abondants que dans PL/0/0. L'augmentation de l'acidité est aussi marquée par une hausse de la lixiviation de Fe et As. Au contraire, les teneurs relatives en Pb, Ni et Ag s'accroissent dans le solide, avec l'augmentation de la concentration en H_2SO_4. Ces métaux se présentent, dans le résidu, dans les galènes associées à de la pyrite et de rares covellites, des sulfures de Cu-Fe, de la chalcopyrite et de la tennantite (Planche V-9). Ag et Ni ne sont pas exprimés comme minéraux mais sont présents en traces dans des minéraux

résiduels comme dans les expériences précédentes. Dans PL/11/09 (Tableau V-28), l'argent se trouve dans la covellite lamellaire (0,1% Ag dans une analyse ; Planche V-9E), et le nickel se trouve dans la pyrite (0,05% dans une analyse). On trouve également du plomb à hauteur de 0,09% en moyenne dans la chalcopyrite, 0,08% dans une pyrite et 0,17% en moyenne dans la tennantite (Tableau V-28). Il y aurait aussi de l'or dans la chalcopyrite (0,82% en moy., Tableau V-28), mais il s'agirait plutôt d'une interférence avec un autre élément, cet élément ne rentre pas dans la structure de la chalcopyrite.

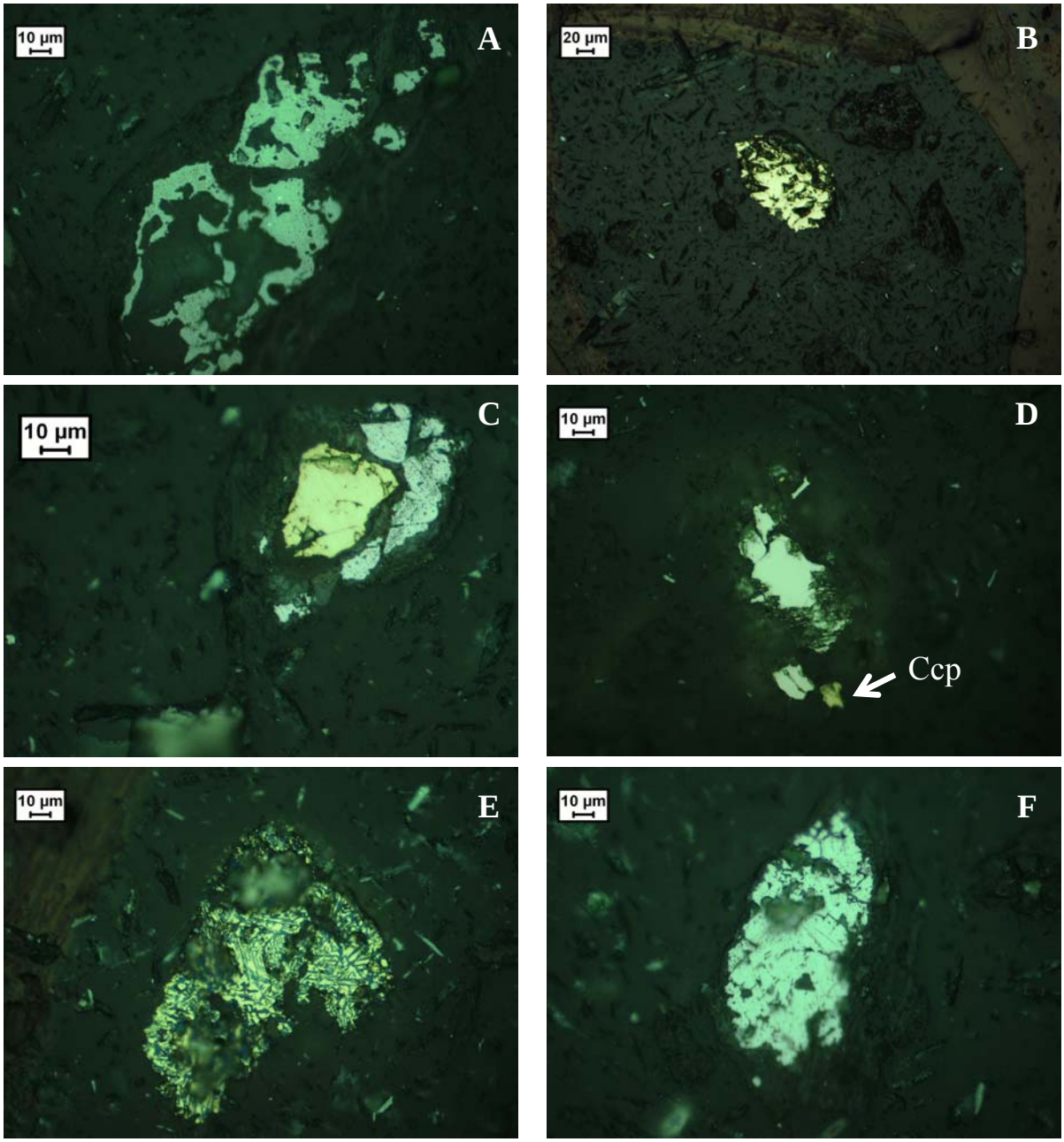


Planche V-9 : Photos de l'échantillon PL/11/09 prises au microscope en lumière réfléchie. A) Tennantite avec des petites inclusions de galène ; B) Grain de chalcopyrite ; C) Association Ccp-Gn ; D) Grains de pyrite avec un petit grain de chalcopyrite (jaune) ; E) Grain de chalcopyrite associé à de la covellite lamellaire ; F) Grain de galène.

	% poids												% atomique										
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,01												
PL/11/09	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni	TOTAL	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni
Cv lamellaire dans Ccp	55,95	34,40	11,21	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	0,10	< l.d.	< l.d.	101,70	40,84	49,76	9,31	-	-	-	-	0,03	0,04	-	-
Ccp	33,85	35,36	28,28	< l.d.	0,13	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,03	97,80	24,83	51,41	23,61	-	0,08	-	0,04	-	-	-	0,03
Ccp	34,19	35,83	28,82	0,05	< l.d.	< l.d.	0,12	0,05	0,08	3,11	< l.d.	102,25	24,56	51,02	23,55	0,02	-	-	0,03	0,04	0,03	0,72	-
Ccp	34,65	35,42	28,63	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,14	< l.d.	98,83	25,20	51,05	23,69	-	-	-	-	-	-	0,03	-
Ccp	34,42	35,50	28,44	< l.d.	0,08	< l.d.	0,08	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,52	25,07	51,26	23,57	-	0,05	-	0,02	0,02	-	-	-
Py	0,07	53,64	45,50	< l.d.	0,12	< l.d.	0,08	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	99,46	0,04	67,14	32,70	-	0,06	-	0,02	-	-	-	0,04
sulfure Cu-Fe	42,24	34,55	21,92	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	0,01	0,03	< l.d.	< l.d.	98,86	31,12	50,45	18,37	-	-	-	0,03	0,01	0,01	-	-
sulfure Cu-Fe	41,18	34,75	23,19	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,12	30,17	50,47	19,33	-	-	-	-	-	-	-	-
Tn	44,14	28,32	1,49	< l.d.	21,59	5,86	0,14	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,57	35,01	44,53	1,35	-	14,53	4,51	0,03	0,03	-	-	-
Tn	42,88	28,39	0,50	1,79	19,65	7,60	0,22	0,01	0,04	0,06	< l.d.	101,14	34,35	45,08	0,46	0,75	13,35	5,91	0,06	0,01	0,02	0,02	-
Tn	44,47	28,93	2,20	< l.d.	21,75	4,71	0,13	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	102,21	34,91	45,01	1,97	-	14,48	3,60	0,03	-	-	-	0,02
Gn	0,04	13,42	0,06	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,57	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,09	0,08	49,93	0,14	-	-	-	49,86	-	-	-	-
Gn	0,13	13,63	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,51	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,35	0,24	49,97	0,16	-	-	-	49,64	-	-	-	-
Gn	< l.d.	13,60	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	86,98	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,61	-	50,23	-	-	-	0,07	49,71	-	-	-	-
Gn	0,02	13,43	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,80	0,04	50,66	-	-	-	-	49,25	-	-	-	-

Tableau V-28 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/11/09 (T = 140°C, pO_2 = 5 atm, $[H_2SO_4]$ = 2%) obtenues à la microsonde

Effet de la variation de pression de O_2

Le Tableau V-29 donne la composition minéralogique et chimique des échantillons avant et après 2 expériences à pH et T fixés, pour 2 conditions de pO_2, et la composition de la phase liquide.

		Teneurs dans le solide (T = 140°C; $[H_2SO_4]$ = 5,0%)						
Echantillons	pO_2 (atm.)	Cu (%)	Fe (%)	Ni (g/t)	Co (g/t)	Pb (%)	As (%)	Ag (g/t)
PL/0/0		2,70	1,75	373	571	1,52	0,087	177
PL/7/09	5	0,08	0,30	368	128	1,88	0,006	225
PL/8/09	10	0,09	0,16	371	116	1,97	0,004	251
		Teneurs dans le liquide en mg/m^3 (T = 140°C; $[H_2SO_4]$ = 5,0%)						
		Cu	Fe	Ni	Co	Pb	As	Ag
PL/7/09	5	2709	2427	104	51,4	-	90,40	-
PL/8/09	10	3019	2579	79,1	59,2	-	103	-

	principaux minéraux identifiés									autres sulfures		sulfates	oxy-hydroxydes		acier
Echantillons	Cc/Dg	Cv	Bn	Ccp	Py	Gn	Sp	Tn	Cbt-Gdf	Cu-Fe	NiS	Ca-Ba	Fe	Fe-Pb	Fe-Ni-Cr
PL/0/0	X	X	X	X	X	X	X	X	X				X	X	
PL/7/09		X		X	X	X		X	(X)	X		X			
PL/8/09		X		X	X	X					X	X	X		X

Tableau V-29 : Composition minéralogique et chimique, et conditions expérimentales correspondantes.

L'effet de la pression est considérable sur la diminution des teneurs en Cu, Fe, Co et As dans le solide, ainsi que sur leur augmentation dans la solution. Ce paramètre semble donc être le plus efficace sur la lixiviation des métaux, notamment par rapport à la température et à l'acidité. La baisse de Cu, Fe, Co et As dans le solide s'accompagne de la destruction de minéraux de type Cu_2S (Cc/Dg) et sulfo-arséniures (Tn, Cbt-Gdf), et par une disparition progressive des minéraux de type CuS (Cv), Cu-FeS (Bn, Ccp) et FeS_2 (Py). A pression plus élevée (PL/8/09), la galène est le principal minéral résiduel, associé avec de la covellite, de la chalcopyrite, de la pyrite et des minéraux de Ni, tous en traces, ainsi que des oxydes de fer (Planche V-10). PL/8/09 est le seul échantillon analysé contenant des minéraux secondaires de type NiS (Tableau V-30), suggérant que les conditions de température et de pression sont favorables à leur précipitation. Notons la présence de particules dont la forme et la composition chimique (alliage Fe-Ni-Cr) indiquent qu'elles pourraient provenir du broyeur (Planche V-10G, H, Tableau V-30). Une fois de plus, Ag et Ni sont exprimés en traces dans d'autres minéraux. L'argent se trouve dans la covellite (1 à 2% Ag) et parfois dans la chalcopyrite et les alliages Fe-Ni-Cr (Tableau V-30). Le nickel est dans la covellite (jusqu'à 0,24% Ni) et les oxydes de fer (0,32% en moy., Tableau V-30).

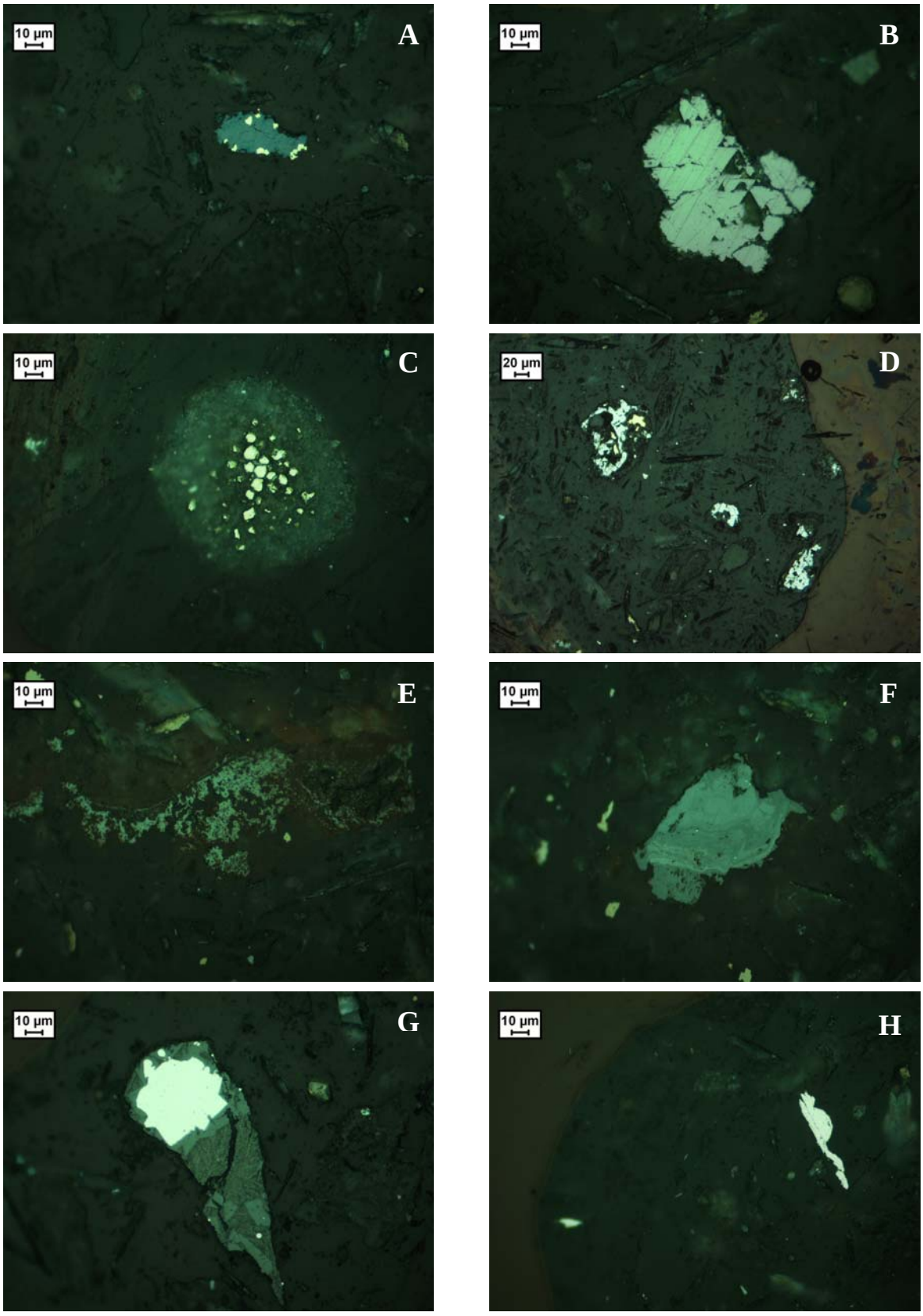


Planche V-10 : Photos de l'échantillon PL/8/09 prises au microscope, en lumière réfléchie. A) Covellite avec des petites inclusions de NiS ; B) Grain de galène ; C) Reliques de pyrite framboïdales caractérisées par des pyrites automorphes ; D) Cristaux de galène irrégulier associés à des petites chalcopyrites (jaune) ; E) et F) Oxydes de fer ; G) et H) Alliages Fe (≈ 60%) Ni (≈ 10%) Cr (d'après des analyses MEB et MSE).

	% poids												% atomique										
l.d.	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,01												
PL/8/09	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni	TOTAL	Cu	S	Fe	Sb	As	Zn	Pb	Co	Ag	Au	Ni
Cv	64,09	30,66	1,18	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	1,30	< l.d.	0,06	97,32	50,43	47,82	1,06	-	-	0,02	-	-	0,60	-	0,05
Cv	65,03	32,60	0,83	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,99	< l.d.	0,24	100,70	49,26	48,94	0,72	-	-	-	-	-	0,89	-	0,20
Ccp	34,23	34,83	28,25	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,46	25,27	50,96	23,73	-	-	-	0,04	-	-	-	-
Ccp	34,26	34,62	28,73	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,11	0,02	0,08	< l.d.	< l.d.	97,82	25,25	50,57	24,09	-	-	-	0,03	0,02	0,04	-	-
Py	< l.d.	53,59	44,54	< l.d.	0,15	< l.d.	0,37	0,10	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,75	-	67,55	32,23	-	0,08	-	0,07	0,07	-	-	-
Py	< l.d.	53,74	44,54	< l.d.	0,17	0,02	0,24	0,10	< l.d.	0,09	< l.d.	98,90	-	67,59	32,16	-	0,09	0,02	0,05	0,07	-	0,02	-
Py	< l.d.	53,84	44,91	< l.d.	0,15	< l.d.	0,18	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,14	-	67,51	32,33	-	0,08	-	0,04	0,05	-	-	-
Gn	< l.d.	13,24	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,13	< l.d.	< l.d.	0,21	< l.d.	98,61	-	50,02	0,08	-	-	-	49,76	-	-	0,13	-
Gn	< l.d.	13,51	0,06	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,94	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,04	101,55	-	49,71	0,13	-	-	-	50,08	-	-	-	0,08
Gn	0,30	13,57	0,09	0,10	< l.d.	< l.d.	87,54	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,61	0,55	49,63	0,20	0,10	-	-	49,52	-	-	-	-
Gn	< l.d.	13,28	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,72	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,00	-	49,73	-	-	-	-	50,24	-	-	-	-
Gn	1,69	13,52	0,30	< l.d.	< l.d.	< l.d.	83,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,85	3,10	49,28	0,62	-	-	-	46,99	-	-	-	-
Gn	< l.d.	13,54	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	88,43	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,97	-	49,70	-	-	-	-	50,23	-	-	-	-
inclusion NiS dans Cv	14,13	33,78	0,36	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,16	0,22	< l.d.	45,97	94,62	10,74	50,90	0,31	-	-	-	-	0,13	0,10	-	37,82
inclusion NiS dans Cv	3,73	34,77	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,17	0,16	< l.d.	56,86	95,85	2,77	51,17	0,13	-	-	-	-	0,14	0,07	-	45,70
oxyde Fe	< l.d.	0,72	50,09	< l.d.	0,22	< l.d.	0,08	0,01	0,06	< l.d.	0,89	52,08	-	2,40	95,54	-	0,32	-	0,04	0,02	0,06	-	1,61
oxyde Fe	< l.d.	0,07	53,72	< l.d.	0,12	< l.d.	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,08	54,01	-	0,23	99,40	-	0,17	-	-	0,03	-	-	0,14
oxyde Fe	< l.d.	0,07	51,59	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	51,69	-	0,22	99,72	-	0,03	-	-	0,03	-	-	-
acier	0,11	0,05	61,07	< l.d.	0,09	< l.d.	0,09	0,25	0,10	< l.d.	10,51	72,27	0,13	0,11	85,26	-	0,10	-	0,03	0,34	0,08	-	13,96
acier	< l.d.	0,07	59,71	< l.d.	0,16	< l.d.	0,11	0,19	< l.d.	< l.d.	9,87	70,12	-	0,17	85,82	-	0,17	-	0,04	0,26	-	-	13,50
acier	< l.d.	0,08	59,19	< l.d.	0,09	< l.d.	0,16	0,24	0,09	< l.d.	10,47	70,30	-	0,19	84,96	-	0,09	-	0,06	0,33	0,07	-	14,30

Tableau V-30 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/8/09 (T = 140°C, pO_2 = 10 atm, $[H_2SO_4]$ = 5%) obtenues à la microsonde. Des analyses complémentaires au MEB ont mis en évidence du chrome dans les particules assimilées à de l'acier.

V-3.4. Conséquences de la lixiviation sous pression sur la minéralogie

Les processus de lixiviation sous pression sont efficaces pour solubiliser Cu (97%), Fe (90,9%), Co (79,7%) et As (96,6%). Pour le cuivre, l'efficacité de la solubilisation est comparable aux résultats obtenus pendant la biolixiviation en batch. En revanche, la mise en solution de Ni, Pb et Ag semble plus difficile, compte tenu de leurs teneurs constantes voire légèrement croissantes dans les résidus, de manière analogue aux processus de biolixiviation (batch et pilote) réalisés au BRGM. Du point de vue minéralogique, de nombreux minéraux résiduels montrent des évidences d'altération (marques de dissolution).

D'un point de vue minéralogique, les températures élevées (PL/15/09, T = 180°C) semblent favorables à la dissolution des sulfures ; seule la galène et quelques covellites, pyrites et tennantites subsistant dans le résidu solide PL/15/09, avec des sulfates précipités (anglésite, Tableau V-31). Les pressions élevées sont moins efficaces que les températures élevées pour la dissolution des sulfures, mais apparaissent avoir une influence négative sur le nickel en permettant la précipitation de sulfures de Ni (Tableau V-31). Le pH apparaît comme le paramètre le moins efficace pour la dissolution des sulfures de métaux de base (Tableau V-31).

Le nickel, qui apparaît dans les middlings sous forme de cobalto-gersdorffite est toujours concentré dans les résidus à la fin des processus de lixiviation. A l'exception de l'échantillon PL/8/09 dans lequel des sulfures secondaires de nickel précipitent, cet élément ne forme pas de minéraux spécifiques. Il est présent comme élément trace dans certains minéraux résiduels comme les oxy-hydroxydes de fer, et parfois dans les pyrites ou covellites.

L'argent n'est jamais présent sous forme minéralisée. Il se trouve simplement comme élément trace dans d'autres sulfures de métaux de base, principalement dans la covellite où ses teneurs peuvent atteindre plus de 1,1% en moyenne (PL/8/09), et quelque fois dans les sulfures de Cu-Fe dans lesquels sa teneur peut atteindre environ 1% en moyenne (PL/1/10).

Quant au plomb, il se trouve majoritairement sous forme de galène, parfois également d'anglésite ou de sulfates complexes associés à d'autres métaux, notamment le cuivre.

	Principaux minéraux identifiés									Autres sulfures		Sulfates			Oxy-hyroxydes		
	Cc/Dg	Cv	Bn	Ccp	Py	Gn	Sp	Tn	Cbt-Gdf	Cu-Fe	Ni	Cu-Pb	Pb	Ca-Ba	Fe	Pb	Fe-Pb
PL/0/0	X	X	X	X	X	X	X	X	X						X		X
pH		X		X	X	X		X	(X)	X				X			
pO_2		X		X	X	X					X			X	X		
T		X			X	X		(X)				X	X	X	X	X	

Tableau V-31 : Synthèse des effets du pH, de pO_2 et de T sur la composition minéralogique des middlings comparé à l'échantillon de middling initial PL/0/0.

V-4. Conclusions

Quelque soit la méthode de lixiviation mise en œuvre, hydro- ou bioprocédé (en tas, en batch ou en continu), certains sulfures s'avèrent plus facilement détruits que d'autres. Ainsi, à Talvivaara, des minéraux comme la pentlandite, l'alabandite, la sphalérite ou la pyrrhotite sont bien lixiviés, d'où des taux de récupération de Zn, Ni ou Mn relativement élevés (> 60%). En revanche, la chalcopyrite et la pyrite sont plus réfractaires, expliquant ainsi une plus faible récupération de Cu ou Co (< 30%).

En ce qui concerne le minerai de Lubin, les minéraux les mieux lixiviés sont les sulfures riches en cuivre tels que la chalcocite/digénite, la bornite ou la covellite primaire, permettant ainsi l'extraction de plus de 90% du cuivre. A l'inverse, les sulfures comme la chalcopyrite, la pyrite, la galène, la sphalérite ou la tennantite sont moins attaqués, limitant la solubilisation de Cu, Pb, Zn, Co et Ni. Dans le middling en revanche, quelles que soient les conditions testées (T°C, pH, pression) pendant la lixiviation sous pression, la galène, la covellite et la pyrite paraissent être les sulfures les moins lixiviables, et sont souvent associés à de la chalcopyrite, des oxy-hydroxydes et/ou des sulfates.

A partir de l'altération des sulfures primaires des minéraux se néoforment pendant les traitements comme : (i) des oxy-hydroxydes de fer et/ou plomb, (ii) des sulfates polymétalliques (Pb, Zn, Cu, Ag, Fe), (iii) des sulfures de Cu-Fe avec des compositions chimiques différents de la bornite ou la chalcopyrite, et (iii) de la covellite. Ces phases néoformées constituent des pièges à métaux, compte tenu de leur stabilité dans les conditions appliquées. Mais ils peuvent également jouer le rôle de « barrière imperméable » à la lixiviation, notamment dans le cas des sulfates.

L'autre enjeu important du traitement du minerai de Lubin est l'extraction de l'argent. Les conditions utilisées en hydro- et bioprocédés ne permettent pas la mise en solution de ce métal (moins de 1% Ag en solution), mais le concentrent dans le résidu solide sous forme : (i) d'acanthite et de sulfate polymétallique après la biolixiviation ; et (ii) en traces dans les sulfures de cuivre résiduels après les hydro- et bioprocédés.

L'application de la lixiviation par des saumures sur les résidus permet la dissolution de l'acanthite et des sulfates, et donc la récupération de plus de 90% de l'argent, ainsi que l'extraction de près de 97% de plomb par dissolution de la galène et des sulfates. Les très faibles teneurs en Ag et en Pb présentes dans les résidus de post-lixiviation sont piégées dans les sulfures résiduels comme éléments traces ou petites inclusions de galène.

Concernant les conditions de traitements, nous avons successivement vu que : (i) la diminution du potentiel redox dans le pilote en continu n'avait que très peu d'effet sur la dissolution de la chalcopyrite à basse température (42°C) ; (ii) l'effet de l'acidité et de la pression était limité dans le temps sur la dissolution des sulfures ; (iii) l'augmentation de la pression était pénalisante pour la récupération du nickel (à cause de la précipitation de NiS) ; (iv) les températures élevées et l'allongement de la durée de traitement étaient bénéfiques pour la lixiviation des minéraux et l'amélioration des taux de récupération des métaux.

Chapitre VI

CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE A L'ISSUE DES HYDRO- ET BIOTRAITEMENTS.

Dans le chapitre précédent nous avons évoqué l'impact des traitements bio- et hydrométallurgiques sur les minéraux des minerais de Lubin et de Talvivaara. Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de ces mêmes traitements sur la MO. Le but de cette caractérisation est de mieux comprendre et prédire le comportement de la MO pendant les procédés, et de tester plus spécifiquement le rôle éventuellement pénalisant qu'elle est susceptible de jouer, pendant les traitements.

Les échantillons étudiés sont ceux qui ont fait l'objet de la caractérisation minéralogique, à savoir pour Talvivaara : 3 profils prélevés dans le tas de Talvivaara (P4, P6, P8), ainsi que 3 échantillons traités en batch ; et pour Lubin : (i) des échantillons produits dans le pilote et en batch du BRGM ; (ii) un résidu de lixiviation par des saumures fourni par Tecnicas Reunidas ; (iii) enfin, des résidus issus de tests de lixiviation sous pression expérimentés par l'Université de Wroclaw. Pour tous les échantillons l'attention a été focalisée sur : (i) l'évolution qualitative de la MO ; (ii) le piégeage éventuel et la protection de minéraux au sein de la MO particulaire : (iii) le piégeage et/ou la libération de métaux directement liés à la MO.

Des échantillons d'hydrocarbures, extraits à partir des black shales de Lubin, ont également été caractérisés avant et après biotraitements.

VI-1. Impact des bio-procédés

La matière organique, qu'elle soit mature ou non, est susceptible de réagir en réponse à des variations de conditions de son environnement. Aussi bien à l'affleurement, qu'en contexte expérimental (éventuellement à des températures plus élevées), en présence d'oxygène et/ou de fluide, la MO se trouve modifiée tant d'un point de vue géochimique que pétrographique (Lo et Cardott, 1995 ; Martinez et Escobar, 1995 ; Chang et Berner, 1999 ; Petsch *et al.*, 2000 ; Copard *et al.*, 2000, 2002, 2004 ; Berner *et al.*, 2004 ; Gouin, 2004). Ainsi, l'étude des données de pyrolyse Rock-Eval (COT, IH, IO, Tmax) et du carbone total délivré par le Leco CNS, mais également des palynofaciès ou du pouvoir réflecteur de la vitrinite, constitueront autant d'indicateurs d'une éventuelle altération de la MO des schistes noirs ou des black shales, pendant les procédés bio- et hydrométallurgiques.

VI-1.1. La biolixiviation en tas du minerai de Talvivaara

VI-1.1.1. Analyse C, N, S

Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, dans le tas, la teneur en C_{tot} ne montre pas de variations significatives avec la profondeur sauf une légère diminution de la teneur en C_{tot} dans la partie centrale des trois profils.

De plus, les données d'analyse C, N, S, confirment la différence de degré d'altération entre les 3 profils entrevue dans le chapitre précédent. Ainsi, les teneurs en C_{tot} sont généralement plus faibles ($5\% < C_{tot} < 6\%$) dans les profils où les températures sont les plus élevées (P4 et P6), que dans le profil P8 ($6\% < C_{tot} < 7\%$) où la température est plus faible. Selon ces observations l'altération éventuelle du carbone ne serait pas homogène à l'intérieur du tas. L'apparente hétérogénéité des impacts de la biolixiviation peut avoir diverses origines : (i) l'homogénéité initiale du tas ; (ii) la porosité, paramètre variant avec la compaction et la néoformation de minéraux ; (iii) les transferts de chaleur (entre le tas et l'extérieur ; dans le tas ; entre tas et sol) ; (iv) les circulations de fluides : lixiviat et O_2 (L. Guillou-Frottier, com. pers.).

L'évolution du C_{tot} dans les trois profils, laisse penser à une réaction d'oxydation du carbone du graphite par O_2, aboutissant à une minéralisation du carbone en CO_2, selon une relation d'oxydation banale du type : $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Il pourrait également s'agir d'une dissolution de carbonates résiduels présents dans les skarns associés aux schistes noirs.

VI-1.1.2. Pyrolyse Rock-Eval 6

Les deux échantillons utilisés pour la caractérisation minéralogique, P4 5-6m et P8 4-5m, ont été analysés par pyrolyse Rock-Eval. Les résultats majeurs de cette analyse sont présentés dans le Tableau VI-1. Le COT de ces 2 échantillons a diminué par rapport à sa valeur originelle, de 0,69 % dans le minerai (TAL-ore) à 0,4 % et 0,47 % respectivement dans P4 5-6m et P8 4-5m, ce qui confirmerait l'hypothèse d'une oxydation du carbone graphitique. Dans le même temps, l'IO semble avoir légèrement augmenté, i.e. de 43 mg CO_2/g COT à 50 mg et 64 mg CO_2/g COT, respectivement pour P4 5-6m et P8 4-5m. Si l'on considère une marge d'erreur de 5 %[19] sur la mesure de l'IO, son augmentation est faible mais paraît néanmoins significative. Une augmentation du IO est classique dans les processus d'oxydation de la MO (Lo et Cardott, 1995 ; Copard *et al.*, 2004). En revanche, l'IH et le S2

[19] En se référant à Noël (2001), il apparaît que l'incertitude sur les mesures d'IO peut être importante (± 5 %), alors qu'elle n'est que de ± 3% sur les autres paramètres.

ne manifestent aucun changement significatif, mais il est vrai que ces 2 paramètres ne présentent que des valeurs quasi nulles, conformes au degré de maturité très élevé atteint par la MO des échantillons étudiés. Enfin, le Tmax montre une augmentation de 382°C à 497°C P4 5-6m, alors qu'il ne varie guère pour l'échantillon P8 4-5m (Tmax = 394°C). Cependant, compte tenu des très faibles valeurs du signal S2 (Tableau VI-1), ces Tmax ne sont pas significatifs (cf. Chapitre IV-1.2.1.). Ainsi, l'évolution constatée dans l'échantillon du profil P4 ne peut donc pas être interprétés comme le résultat d'une quelconque altération de la MO pendant la biolixiviation en tas.

Echantillons	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO_2/g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)
TAL-ore	0,69	1	43	382	0,01
P4 5-6m	0,40	5	50	497	0,02
P8 4-5m	0,47	4	64	394	0,02

Tableau VI-1 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures du minerai initial TAL-ore, de l'échantillon le mieux lixivié P4 5-6m, et de l'échantillon le moins bien lixivié P8 4-5m.

VI-1.2. La biolixiviation en mode batch

VI-1.2.1. Les schistes noirs de Talvivaara

Les 3 résidus de biolixiviation produits à Talvivaara (BioE, BioF et BioG) présentent une légère augmentation du COT (Tableau VI-2), de 0,69% dans le minerai initial à plus de 1%. Cette augmentation du COT s'accompagne d'une légère diminution des valeurs d'IO, de 43 mg CO_2/g COT dans TAL-ore à moins de 30 mg CO_2/g COT. Le Tmax baisse aussi de 382°C à 367°C dans BioE mais à moins de 320°C dans BioF et BioG. Cependant, ces valeurs, de Tmax anormalement basses pour de la MO aussi mature que celle des schistes noirs de Talvivaara (au même titre que celle des échantillons prélevés *in situ* ; cf. Chapitre IV), ne sont a priori pas significatives. Ceci est d'ailleurs conforme au fait que les valeurs de IH et de S2 des échantillons biolixiviés restent identiques à celles du minerai initial, soit quasi nulles.

Les teneurs en carbone total obtenues par analyse Leco CNS des 3 résidus sont pratiquement équivalentes à celles mesurées dans TAL-ore (≈ 6%). En fait, l'échantillon BioF présente bien une valeur de C_{tot} plus élevée (7,31%) que celles de BioE et BioG, mais il n'y a *a priori* aucune raison pour que la teneur en carbone total augmente. Cette forte valeur résulte probablement d'une mauvaise homogénéisation du minerai après broyage.

Echantillons	Pyrolyse Rock-Eval					Leco CNS
	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO_2/g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)	C total (%)
TAL-ore	0,69	1	43	382	0,01	6,12
BioE	1,03	2	19	367	0,02	5,66
BioF	1,11	2	27	313	0,02	7,31
BioG	1,39	1	14	308	0,02	6,39

Tableau VI-2 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures et teneur en carbone total du minerai initial TAL-ore, et de 3 échantillons bio-traités en batch (BioE, BioF et BioG).

VI-1.2.2. Le minerai de Lubin (Kupferschiefer)

Géochimie globale

Avant la biolixiviation, les échantillons LBS et LC ont été acidifiés à l'H_2SO_4 pour neutraliser les carbonates. Cette étape n'a pas d'effet discernable sur la fraction organique : les paramètres Rock-Eval des échantillons LBSN et LCN sont du même ordre de grandeur que leurs échantillons initiaux respectifs (Tableau VI-3). Toutefois, l'IO de LCN diminue notablement (de 47 à 9 mg CO_2/g COT). Dans le Chapitre III, nous avons vu que cet échantillon de concentré était plus riche en MO peu mature d'origine terrigène ou de type II oxydée, d'où un IO initial relativement élevé de 47 mg CO_2/g COT. Une hydrolyse de liaisons oxygénées sous l'effet de l'acidité du milieu (pH = 1,5 - 2) pourrait expliquer cette diminution de l'IO. Un constat similaire a déjà été fait précédemment, à l'issue d'expériences d'hydrolyse de MO immature de type III (i.e. de sols ; Gouin, 2004).

Cependant, des différences sont observées au niveau du C_{tot} déterminé lors des analyses CNS. En effet, le C_{tot} diminue fortement dans LBSN (de 10,3% à 6,5%). Il diminue également dans LCN, mais dans des proportions moindres (i.e. de 10% à 8,2%). Cependant, la diminution du C_{tot} n'a certainement aucun lien avec une altération de la MO mais marque tout simplement la destruction des carbonates.

Après la biolixiviation, le COT augmente remarquablement, soit de 6,43% à 8,44% dans LBS-bio et de 7,56% à 11,7% dans LC-bio. Il en est de même pour le signal S2 qui augmente de 17,13 à 29,51 mg HC/g roche pour LC-bio, provoquant ainsi une augmentation de l'IH de 237 à 252 mg HC/g COT. A l'opposé, dans LBS-bio, l'IH diminue à moins de 230 mg HC/g COT.

L'augmentation du COT est très certainement consécutive à l'importante perte de masse causée par la destruction des sulfures et des carbonates. Cette hypothèse est d'ailleurs immédiatement confirmée par le bilan massique (Tableau VI-3). En effet, compte tenu de l'incertitude analytique, la quantité de $C_{org.}$ demeure presque constante entre les échantillons après décarbonatation et après biolixiviation, soit de l'ordre de 10,5g pour les black shales et de 11,8g pour le concentré. De la même manière, la quantité d'hydrocarbures, qui augmente légèrement dans le concentré, peut être considérée comme constante. En revanche, celle-ci diminue dans les black shales, montrant qu'une partie des groupements hydrogènes constituant la MO se trouve libérée, ce qui se traduit pas une baisse de l'IH.

Ainsi, les traitements appliqués qui n'ont pas d'effet notable sur la quantité de carbone organique, seraient néanmoins à même de modifier qualitativement la MO par l'hydrolyse de fonctions organiques labiles oxygénées lors de l'acidification (i.e. baisse d'IO dans LCN) ou hydrogénées lors de la biolixiviation (i.e. baisse d'IH dans LBS-bio).

Echantillons	Masse (g)	Quantité $C_{org.}$ (g)	Quantité HC (mg)	IH (mg HC/g $C_{org.}$)
LBSN	162	10,4 ± 0,3	2723 ± 82	261 ± 8,2
LBS-bio	126,07	10,6 ± 0,3	2418 ± 73	227 ± 7,3
LCN	162	12,2 ± 0,4	2775 ± 83	227 ± 6,2
LC-bio	97,7	11,4 ± 0,3	2883 ± 86	253 ± 8,6

Tableau VI-3 : Bilan massique du carbone et composés hydrocarbonés pour des résidus LBS et LC de décarbonatation et biolixiviation.

Pouvoir réflecteur de la MO

Le pouvoir réflecteur de la vitrinite Ro est un paramètre de rang qui permet de rendre compte de la maturité de la MO. Les mesures effectuées dans LBS et LC, avant et après les 2 traitements, sont reportées dans le Tableau VI-4. Les particules de vitrinite n'étant pas abondantes dans les échantillons, les analyses ont été réalisées sur les métabituminites et les vitrinites. Les valeurs présentées dans le tableau ci-contre doivent donc être prises avec précaution et seulement considérées à titre indicatif. La réflectance augmente très légèrement de 0,80% à 0,86% pour les black shales, et de 0,86% à 0,89% dans le concentré. Cette augmentation du Rr n'est sans doute pas significative si l'on se réfère aux travaux de Copard *et al.* (2004). En effet, il aurait fallu d'une part que les températures appliquées lors des traitements (42°C) soient au moins supérieures aux paléo-températures maximales d'enfouissement (PTME) subies par la MO (≈ 120°C).

Echantillons	Rr (%)
LBS	0,80
LBSN	0,84
LBS-bio	0,86
LC 2005	0,86
LCN	0,86
LC-bio	0,89

Tableau VI-4 : Mesures du pouvoir réflecteur de la MO dans les échantillons avant et après traitements.

Caractérisation des hydrocarbures

Les échantillons biolixiviés, LBS-bio et LC-bio (Tableau VI-5) qui voient leur COT augmenter, présentent respectivement une diminution (LBS-bio) et une augmentation (LC-bio) de leurs quantités d'extraits totales, en accord direct avec l'évolution de la quantité d'HC (Tableau VI-3). La composition des deux résidus est relativement différente. LBS-bio montre une légère diminution des HC aromatiques et des asphaltènes, une réduction notable de la proportion des HC saturés (de 37,1% à 29,1%) et l'accroissement des résines (de 16,3% à 29,1%). Alors que LC-bio présente une proportion quasi constante de résines (≈ 15%), une diminution marquée des HC saturés et aromatiques (de 42% à 28,9% et de 30,6% à 25,2% respectivement), et une forte croissance des asphaltènes (de 12,7% à 30,6%).

Globalement, LBS-bio n'est pas très différent de LBS. En effet, les asphaltènes représentent 10,9% de l'extrait (contre 13,7% pour LBS) et, la fraction RAS (Résines + Aromatiques + Saturés) représente de 85% à 90% dans le black shale tout venant avant et après biolixiviation, témoignant d'une non altération de la fraction hydrocarbonée. A contrario, LC-bio se caractérise par une proportion plus élevée de HC lourds par rapport à LC, et semble donc plus affecté par la biolixiviation que LBS.

Qu'il s'agisse des black shales ou du concentré, la diminution de la proportion des fractions HC saturés et aromatiques, indique une dégradation de ces fractions légères pendant les biotraitements. En revanche, la différence de comportement des fractions résines et asphaltènes observée entre les deux résidus pourrait trouver son origine dans la nature même des constituants organiques.

Echantillons	COT (%)	mg extrait total/g COT	Saturés (%)	Aromatiques (%)	Résines (%)	Asphaltènes (%)
LBS	6,89	38,07	37,5	32,5	16,3	13,7
LBS-bio	8,44	24,42	29,1	30,9	29,1	10,9
LC 2005	7,63	37,90	42	30,6	14,7	12,7
LC-bio	11,7	51,91	28,9	25,2	15,3	30,6

Tableau VI-5 : Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC des échantillons LBS et LC initiaux et après biolixiviation.

Palynofaciès

L'étude des palynofaciès n'a été effectuée que sur l'échantillon LBS-bio. Elle révèle un contenu organique particulaire similaire à l'échantillon de black shale initial. Le résidu de biolixiviation du black shale contient exclusivement les trois mêmes classes de particules que l'échantillon initial: MOAR, DG et DO.

Les proportions de chaque classe de particules sont reportées dans le Tableau VI-6. Les MOAR sont majoritaires et représentent 68,5%, les DO sont relativement abondants avec 23,1%, enfin, les DG forment la classe minoritaire avec une proportion de 8,4%. D'après Noël (2001), l'erreur sur la quantification est de ± 5% quand les populations de particules dépassent une proportion relative de 10% (MOAR et DO) ; lorsque la proportion est inférieure à 10% (DG), le comptage n'est pas obligatoirement significatif. Nous pouvons ainsi considérer que la composition palynofaciès du résidu LBS-bio n'a pas été modifiée pendant la décarbonatation et la biolixiviation.

Echantillons	MOAor (%)	MOAR (%)	DG (%)	DO (%)
LBS	0,0	69,8	4,8	25,4
LBS-bio	0,0	68,5	8,4	23,1

Tableau VI-6 : Proportions des classes de MO particulaire identifiées dans LBS et LBS-bio.

Cette étude n'a pas été menée sur le concentré LC. Néanmoins, au regard de la composition géochimique globale initiale et de l'évolution des paramètres Rock-Eval après biolixiviation, très similaires à celles rencontrées pour l'échantillon de black shale, nous pouvons supposer que la composition du palynofaciès doit être relativement équivalente à LBS, et que celle-ci n'a probablement pas subi de modification pendant la biolixiviation.

VI-1.3. Le pilote continu

L'échantillon de concentré utilisé dans le pilote provenait d'un second lot fourni par KGHM-CUPRUM. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le Chapitre III, cet échantillon diffère légèrement du lot utilisé pour la biolixiviation en batch (VI-1.2.2.). Les résultats obtenus sur les résidus des différents réacteurs des deux pilotes sont reportés dans le Tableau VI-7.

L'analyse des résidus de la première campagne du pilote continu montre une augmentation de la teneur en $C_{org.}$, de 8,67% à 12,55%. L'IH diminue fortement dans le réacteur R1 tout comme l'IO, soit respectivement de 283 à 184 mg HC/g COT et de 18 à 8 mg CO_2/g COT. Ceci pourrait traduire une perte de groupes fonctionnels labiles riches en hydrogène et dans une moindre mesure en oxygène. La baisse d'IH est soulignée par une diminution conjointe du signal S2, de 24,53 à 21,46 mg HC/g roche.

La qualité de la MO du résidu R3 ne semble pas avoir été affectée par la biolixiviation. L'IH et le S2 augmentent, alors que l'IO reste stable (7 mg CO_2/g COT). Quant au Tmax, sa valeur est similaire dans R1 comme dans R3 (420°C), ce qui montre que la baisse de l'IH et de l'IO dans R1 est effectivement due à une hydrolyse des groupes fonctionnels labiles évoquée auparavant.

R4, déconnecté du pilote et utilisé comme batch, présente des valeurs plus élevées de chacun des paramètres Rock-Eval que dans le concentré initial, à l'exception du Tmax (432°C) ainsi que de l'IO dont la valeur reste équivalente à celle des résidus R1 et R3 du pilote. Néanmoins, il semblerait que la MO du résidu R4 ne soit pas affectée par le traitement, sauf peut-être par une perte de fonctions oxygénée par hydrolyse.

Lors de la seconde campagne, seules les conditions dans R2 et R3 ont été modifiées par rapport au premier essai pilote. Néanmoins les résultats des trois essais en réacteurs sont très différents par rapport à ceux de la première campagne (Tableau VI-7). Le COT augmente de 8,67 à 10 - 11%, mais est plus faible que dans le pilote précédent. L'IH et le S2 diminuent

largement dans le R1, tout comme l'IO, et ne semblent plus varier par la suite, ni dans R2 ni dans R3. Le Tmax (435°C) augmente très légèrement, mais cette hausse n'est pas significative. Comme dans le cas précédent, des fonctions labiles contenant de l'hydrogène et de l'oxygène semblent être hydrolysées dans R1, sans qu'il y ait une quelconque maturation de la MO.

De ces expériences de biolixiviation en continu nous pouvons donc retenir que : (i) la quantité de $C_{org.}$ n'est pas affectée, (ii) des groupes fonctionnels labiles contenant H et O sont rapidement hydrolysés et (iii) il n'y a aucune maturation thermique de la MO.

Il est toutefois très important de souligner la différence entre le R1 des deux pilotes. Les conditions expérimentales étaient les mêmes, cependant la MO du résidu R1 du second pilote parait plus affectée par la biolixiviation. Il pourrait s'agir ici d'un problème d'homogénéité du concentré.

Echantillons	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO_2/g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)
LC 2006	8,67	283	18	432	24,53
Première campagne (novembre 2006)					
R1	11,68	184	8	434	21,46
R3	12,55	252	7	432	31,6
R4	13,1	305	8	432	39,89
Seconde campagne (avril 2007)					
R1	10,08	109	5	435	11
R2	10,72	149	5	435	15,98
R3	10,28	109	9	435	11,21

Tableau VI-7 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures du concentré (LC) avant et après deux tests de biolixiviation dans le pilote (BRGM) ; R4 ayant fonctionné comme batch dans la première campagne.

VI-1.4. Synthèse

La biolixiviation en tas de la MO hypermature des schistes noirs de Talvivaara a contribué à : (i) une perte de carbone dans les zones chaudes (> 70°C) et (ii) à un gain d'oxygène. Ce qui suggère une probable minéralisation du C graphite en CO_2 dans le tas, avec une éventuelle maturation d'une fraction hydrocarbonée résiduelle caractérisée par l'augmentation du Tmax dont les valeurs sont très faibles.

La biolixiviation en batch de la MO hypermature a simplement provoqué une perte d'oxygène. En revanche, sur la MO peu mature du minerai de Lubin, la biolixiviation a provoqué : (i) une perte d'hydrogène et d'oxygène ; (ii) perte d'H soulignée par une diminution des fractions HC saturés et aromatiques ; (iii) aucune maturation de la MO, caractérisée par des valeurs de Tmax et Rr invariantes ; et (iv) aucune modification du contenu organique particulaire.

La biolixiviation en continu de la MO immature a entraîné une perte d'hydrogène plus importante qu'en batch, ainsi qu'une perte d'oxygène, mais sans maturation de la MO. La différence de comportement entre le pilote et le batch peut être due : (i) à la composition différente des deux lots de concentré utilisés pour les traitements, tant du point de vue organique que métallique ; ou (ii) aux conditions de traitements elles-mêmes (potentiel redox différent, interactions entre les particules, …).

VI-2. Impacts des hydro-procédés

VI-2.1. La lixiviation sous pression

VI-2.1.1. Géochimie globale

Les échantillons traités par ce procédé ont été les middlings de Lubin ; les conditions opératoires sont décrites dans le Chapitre V-3.1.

Les expériences ont un impact significatif sur le COT. En effet, à l'exception de PL/11/09, les valeurs de COT des résidus des expériences qui sont comprises entre 9,17% et 13,80%, augmentent par rapport à l'échantillon initial (PL/0/0 = 10,06% COT) (Tableau VI-8). Ces valeurs démontrent que le processus de lixiviation testé n'a a priori aucun effet significatif sur la quantité de carbone organique. En revanche, les données d'analyse CNS et de dosage du carbone minéral (MINC) par pyrolyse Rock-Eval, montrent une attaque des carbonates. Ainsi, le C_{tot} diminue de 3,14% dans l'échantillon PL/0/0, à moins de 2,05% dans les résidus. Comme dans le cas de la biolixiviation en batch de LBS et LC, l'augmentation de la teneur en carbone organique résulte simplement de la perte de masse globale des échantillons. L'augmentation parallèle des teneurs en S_{tot} de 0,57% à plus de 2,95%, indiquerait alors une précipitation importante de sulfates. Néanmoins celle-ci ne paraît pas suffisante pour compenser la perte de masse induite par la dissolution des carbonates et des sulfures.

L'IH et l'IO sont plus ou moins affectés selon les conditions testées, et montrent une évolution certaine (Figure VI-1). L'IH reste élevé, mais il diminue cependant de 316 mg HC/g COT dans PL/0/0 à des valeurs comprises entre 192 mg HC/g COT (PL/8/09) et 283 mg HC/g COT (PL/2/10). A l'inverse, les IO sont très faibles dans les résidus (8 à 27 mg CO_2/g COT), mais paraissent toutefois plus élevés quand la pression en pO_2 est plus élevée (10 atm. et 7,5 atm. respectivement), comme en témoignent les échantillons PL/8/09 et PL/9/09 (IO de 27 et 25 mg CO_2/g COT respectivement). Ceci témoigne très certainement : (i) d'une hydrolyse des fractions hydrocarbonées labiles, et (ii) d'un début d'oxydation de la fraction organique résiduelle (Figure VI-1).

Conformément aux valeurs d'IH, celles du paramètre S2 sont très élevées (18,70 à 33,80 mg HC/g roche) et tendent à diminuer pendant les traitements, sauf pour les échantillons PL/2/10, PL/10/09 et PL/14/09. Au regard des conditions de traitement de ces trois échantillons (cf. Chapitre V-3), il ne semble pas y avoir d'explication rationnelle pour expliquer leur différence de comportement. Il pourrait s'agir d'un problème d'homogénéité du middling initial. Le Tmax ne paraît pas affecté par les expériences de lixiviation sous pression : il varie de 427°C à 436°C selon les échantillons, mais reste dans la gamme de l'échantillon initial (Tmax = 432°C), et ce bien que la plupart d'entre eux (PL/7/09 à PL/15/09) aient subi des températures de 140°C à 180°C plus élevées, que les paléo-températures maximales d'enfouissement. En fait, à ces températures, des durées de traitement d'environ 210 minutes étaient probablement trop faibles pour provoquer augmentation de la maturité de la matière organique et donc du paramètre Tmax.

La lixiviation sous pression n'a apparemment donc aucun effet sur la quantité de carbone organique. Néanmoins, d'un point de vue qualitatif, la MO est altérée. Elle subit probablement une hydrolyse des fonctions organiques labiles hydrogénées (i.e. baisse d'IH) et une oxydation lorsque la pression de O_2 est suffisante (i.e. augmentation d'IO). Pour rendre compte d'un impact réel des procédés de lixiviation sous pression sur la quantité de carbone organique, il serait cette fois encore nécessaire d'établir un bilan massique. Toutefois, les masses totales des différents résidus produits par l'Université de Wroclaw ne sont pas disponibles en raison de l'étude en continu du liquide et du solide en suspension.

Echantillons	Pyrolyse Rock-Eval						Leco CNS	
	COT (%)	MINC (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO_2/g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)	C total (%)	S total (%)
PL/0/0	10,06	3,14	316	11	432	31,74	12,39	0,57
PL/1/10	11,59	0,73	251	12	432	29,07	11,15	4,81
PL/2/10	11,95	0,37	283	8	436	33,80	10,92	5,13
PL/7/09	13,80	2,02	213	16	436	29,34	12,58	3,86
PL/8/09	13,19	0,81	192	27	435	25,30	12,13	3,64
PL/9/09	12,02	0,71	204	25	429	24,47	10,56	4,19
PL/10/09	12,74	0,70	248	12	436	31,60	10,79	4,44
PL/11/09	9,17	0,51	204	16	427	18,70	10,47	4,01
PL/12/09	11,22	0,84	222	20	432	24,91	10,60	3,57
PL/13/09	11,97	0,58	232	14	429	27,76	10,57	4,13
PL/14/09	12,37	0,89	260	14	436	32,14	11,68	4,23
PL/15/09	12,04	2,05	239	12	432	28,72	11,30	2,95

Tableau VI-8 : Principales données de Rock-Eval et de Leco du middling initial (PL/0/0), après acidification (PL/1/10 et PL/2/10) et après traitements de lixiviation sous pression (PL/7/09 à PL/15/09).

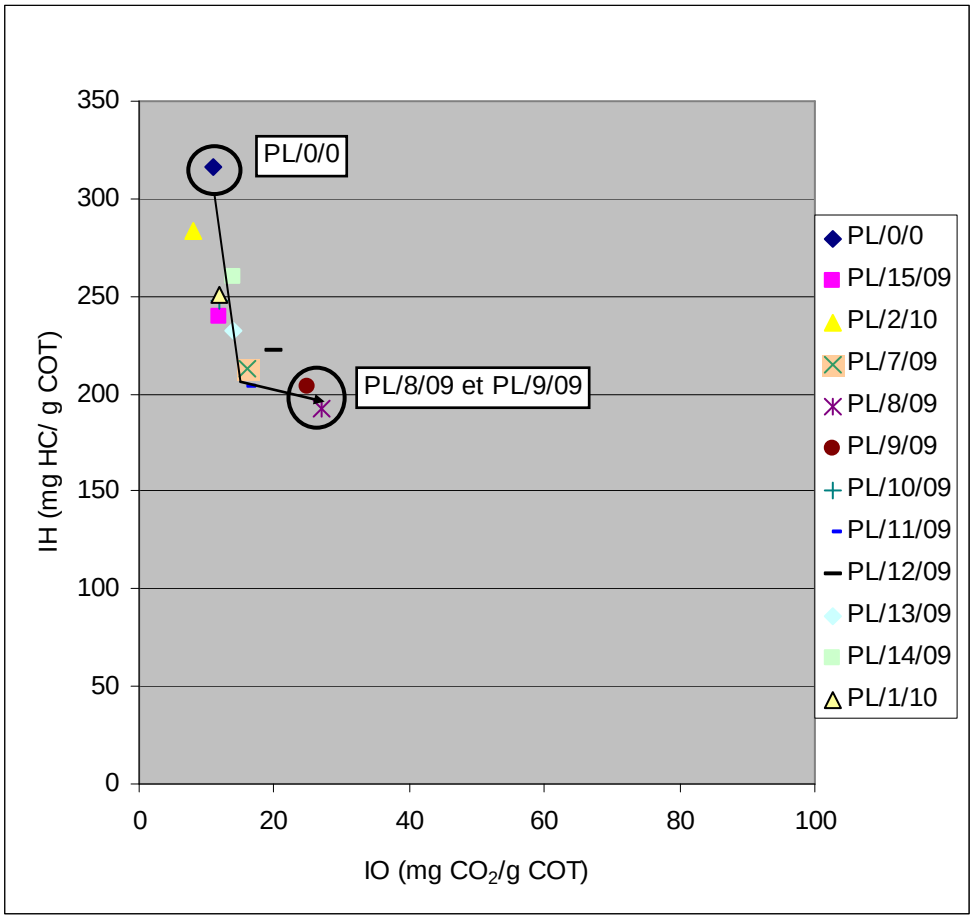


Figure VI-1 : Evolution dans un diagramme IH-IO des échantillons de middlings, de l'échantillon initial (PL/0/0) aux différents résidus du traitement de lixiviation sous pression (PL/1/10 à PL/15/09).

VI-2.1.2. Pouvoir réflecteur de la MO

La mesure du pouvoir réflecteur n'a été effectuée que sur l'échantillon traité à 180°C (PL/15/09). Le résultat confirme les données de Rock-Eval. En effet, la réflectance moyenne n'augmente que très légèrement de 0,73% dans PL/0/0 à 0,77% dans PL/15/09. Ici encore, la proportion de vitrinite étant très faible, nous avons également mesuré la réflectance des pyrobitumes. Ainsi l'augmentation de la réflectance observée, si elle est effective, pourrait en fait refléter une maturation de la fraction bitume à l'origine immature, plutôt que de la vitrinite.

VI-2.1.3. Palynofaciès

L'étude des palynofaciès du résidu PL/15/09 montre une modification du contenu organique particulaire par rapport à l'échantillon PL/0/0 (Tableau VI-9). La classe des MOAR diminue, de 67,8% à 54,3%, au profit de la classe des DO qui augmente relativement de 27,5% à 41,1% (Gouin, 2004). Dans le même temps, la proportion de DG ne varie pas pendant le processus de lixiviation sous pression. La classe des MOAR étant la seule à diminuer significativement nous pouvons donc relier la baisse de l'IH de la pyrolyse Rock-Eval avec l'altération des MOAR, constituant majeur de la bituminite immature (et qui porte certainement une large part des potentialité pétroligènes de la MO ; e.g. Ramanampisoa *et al*., 1992). L'augmentation des DO peut être causée par un processus d'oxydation, conduisant à une opacification de ces MO et permettant d'expliquer l'augmentation constatée du pouvoir réflecteur de la MO (cf. VI-2.1.2). Les MOAR sont issues de la fraction bituminite (peu mature) et métabituminite (plus mature). Ces fractions ont évolué de la même manière pendant les traitements, et à ce titre, la fraction de MOAR issue de la métabituminite, plus mature, a probablement contribué en majorité à l'augmentation de la proportion de DO par son oxydation.

Au vu des résultats de pyrolyse Rock-Eval, nous pouvons imaginer que les autres résidus de lixiviation sous pression ont un comportement similaire vis-à-vis de ce type d'altération.

Echantillons	MOAor (%)	MOAR (%)	DG (%)	DO (%)
PL/0/0	0,0	67,8	4,8	27,5
PL/15/09	0,0	54,3	4,6	41,1

Tableau VI-9 : Proportions des classes de MO particulaire identifiées dans PL/0/0 et PL/15/09.

VI-2.2. La lixiviation avec des saumures

L'échantillon LC-TR produit par Tecnicas Reunidas a aussi été soumis à la pyrolyse Rock-Eval. Il s'avère que la MO associée à ce résidu de lixiviation avec des saumures, a aussi été affectée par ce procédé notamment utilisé pour la récupération de l'argent et du plomb (Tableau VI-10). Pour mémoire, l'échantillon initial de ce traitement est le résidu de biolixiviation en batch LC-bio. A la fin de la lixiviation avec des saumures, une partie des sulfures résiduels de biolixiviation comme la galène, l'anglésite, les minéraux argentifères (acanthite), et probablement aussi une partie de la chalcopyrite, de la pyrite, de la covellite, de la tennantite et de la sphalérite, ont été lixiviés. Ceci contribue à une augmentation du paramètre S2 de l'échantillon LC-TR ainsi que de son COT jusqu'à 17,6% (Tableau VI-10). Cependant, l'IH reste dans la gamme de celle des échantillons précédents soit de 225 mg HC/g COT (contre 237 et 252 mg HC/g COT, respectivement pour LC et LC-bio). En revanche, l'IO continue à décroître, pour atteindre une valeur très faible de 6 mg CO_2/g COT (Tableau VI-10). Globalement, l'évolution qualitative de la MO du concentré, depuis la biolixiviation en batch jusqu'au traitement par des saumures, présente des similitudes avec la maturation provoquée par la diagenèse d'enfouissement (Durand, 2003 ; cf. Figure III-8, Chapitre III-1.2.2.). Ainsi une évolution thermique de la MO semble être suggérée par la légère augmentation du paramètre Tmax de 426°C à 436°C (Tableau VI-10). Néanmoins, cette valeur demeure proche de la marge d'incertitude de la pyrolyse Rock-Eval, ce qui suggère finalement un effet négligeable ou presque de la lixiviation avec des saumures sur la maturité de la MO.

Echantillons	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO_2/g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)
LC	7,63	237	47	428	18,12
LC-bio	11,7	252	12	426	29,51
LC-TR	17,6	225	6	436	39,68

Tableau VI-10 : Principales données de Rock-Eval du concentré de Lubin initial (LC), après biolixiviation (LC-bio), et après lixiviation par des saumures (LC-TR).

VI-2.3. Synthèse

Comme l'attestent les données de pyrolyse Rock-Eval, la lixiviation sous pression appliquée aux middlings a apparemment provoqué une hydrolyse de groupes fonctionnels riches en H (diminution de l'IH) et une légère oxydation de la MO résiduelle (augmentation de l'IO). Cependant, la maturité de la MO ne semble pas affectée par le traitement, le Tmax et le Rr ne varient pas de manière significative à la fin des tests. Néanmoins, le contenu organique particulaire est modifié, avec une diminution des MOAR au profit des DO.

Quant à la lixiviation avec des saumures, elle a un effet limité sur la MO, avec une hydrolyse de fractions riches en O (diminution de l'IO), qui est peut être accompagnée par la maturation d'une certaine fraction hydrocarbonée peu mature (légère augmentation du Tmax).

Les hydroprocédés, lixiviation par des saumures ou sous pression, sont des traitements de courte durée, respectivement à température modérée (80 - 90°C) ou relativement élevée (140 - 180°C). Même si la quantité et la maturité de la MO ne sont apparemment pas affectées dans un cas comme dans l'autre, les impacts sur la qualité de la MO sont plus importants lors des traitements de lixiviation sous pression, aux températures les plus élevées.

Finalement, ces procédés, comme les biotraitements, conduisent aux mêmes résultats sur la MO, avec une lixiviation de fractions organiques labiles contenant de l'hydrogène et de l'oxygène, sans modification ni de la quantité ni de la maturité de la MO. Ces spécificités pourraient témoigner de l'inertie totale ou presque de la MO vis-à-vis des traitements minéralurgiques (hydro- et bioprocédés).

VI-3. Les métaux liés à la MO

La possibilité qu'une partie des métaux valorisables, présents dans les minerais de type black shale, puisse être directement (chimiquement) associé avec la MO a été envisagée au début du projet Bioshale, tout comme le fait que la MO puisse interférer dans les nombreux procédés de traitement appliqués. C'est pourquoi, des analyses spécifiques ont été conduites sur la MO.

Trois types de MO sont distingués dans cette étude : (i) la vitrinite (matériel terrigène), (ii) la bituminite (matériel marin), et (iii) les hydrocarbures (principalement dérivés de MO marine). Les deux premiers peuvent facilement être distingués au microscope et étudiés séparément, alors que les hydrocarbures nécessitent d'être chimiquement extraits des black shales.

Les échantillons dont nous allons principalement parler dans cette partie sont les échantillons de Lubin (LBS et LC) traités en batch, les middlings traités par pressure leaching et des hydrocarbures séparés et biolixiviés par l'Université de Wroclaw (Pologne).

L'approche sélectionnée a été la microsonde électronique qui, comparée à d'autres techniques, permet une analyse semi-quantitative et quantitative d'une particule, incluant la MO particulaire. Les conditions analytiques sont données dans le Chapitre II. L'utilisation de la microsonde pour le dosage des éléments traces dans la MO particulaire est très peu référencée, mais a déjà été utilisée dans le cas du Kupferschiefer pour le dosage des ET dans les thucolites (Kucha *et al*., 1993, 1998), ou dans les kérogènes de roches mères dans les formations de La Luna et Querecual (Vénézuela) (Lo Monaco *et al*., 2007). Un test de grillage sur des fractions enrichies en MO, séparées au bromoforme (LBS, LC, LBS-bio et LC-bio) ou par flottation (Cleaner tailing), a aussi été réalisé pour tester la présence de métaux liés à la MO (Gatelier et Disnar, 1989).

VI-3.1. Relation entre les éléments en traces et la MO

Selon des données antérieures (Goldschmidt, 1935 ; Swaine, 1990 ; Swaine et Goodarzi, 1995 ; Disnar et Sureau, 1990), sur les éléments traces dans la MO, il semble qu'il existe trois stades d'enrichissement de la MO en éléments traces (ET): (i) pendant la croissance des plantes, (ii) pendant les processus diagénétiques précoces et (iii) durant les épisodes minéralisateurs syn- et post-diagénétiques. Pour les deux premiers stades, on parlera d'ET hérités et pour le dernier d'ET secondaires. Au cours du premier stade, la nature et l'enrichissement des ET sont fonction, d'une part de l'environnement dans lequel la plante se développe, et d'autre part de sa tolérance pour l'ET considéré. Toutefois, chaque élément analysé dans un échantillon peut se retrouver associé à la MO, mais également à la fraction minérale (MM), ce qui peut s'exprimer comme suit:

$$[ET]_{TOTAL} = [ET]_{ORGANIQUE} + [ET]_{INORGANIQUE} \qquad (1)$$

Néanmoins, il est difficile de connaître les parts respectives de l'élément considéré associé à la MO et à la MM, car même si la MO est considérée comme pure, elle peut renfermer des micro-inclusions minérales. Ainsi, les deux termes de la relation (1) sont fonction de facteurs divers : (i) la nature de l'élément ; (ii) son comportement vis-à-vis de la MO et (iii), la nature de la MM.

Il existe différents modes d'association des ET avec la MO, notamment la complexation (e.g. métallo-porphyrines) ou l'adsorption (e.g. cas du chlore). Le processus de complexation met souvent en jeu des groupes fonctionnels thermiquement instables tels que COOH, OH, SH, NH. La disparition progressive de ces groupes réactifs avec l'augmentation du degré de maturité de la MO doit provoquer simultanément une diminution de la fraction $[ET]_{ORG.}$ de l'équation (1). La répartition des ET semble liée à la composition macérale de la MO. Il semblerait notamment que dans les charbons, les vitrinites soient particulièrement riches en ET.

Conjointement, une augmentation de la teneur en $[ET]_{INORG.}$ doit être également observée. Autrement dit, pour des MO très évoluées, la totalité des ET doit se retrouver liée à la MM, à l'exception de ceux éventuellement liés par des liaisons assez résistantes, comme les ponts sulfures ou ET-C (cas du germanium).

L'évolution générale des ET avec l'accroissement de la maturité de la MO ne reste valable que si aucun évènement tardif, comme des circulations de fluides, ne vient altérer la MO et interrompre le cours normal de son évolution diagénétique. En effet, il est bien connu que la MO est à même de concentrer les éléments traces selon des processus d'oxydo-réduction, de complexation et d'adsorption (Disnar et Sureau, 1990). Ce phénomène semble bien marqué dans le Kupferschiefer. L'évolution diagénétique « normale » de la MO dans la mine de Lubin, se caractérise par d'abondants ET (Fe, Cu, Ni, Co,…) dans la MO particulaire peu mature (cf. Chapitre III). *A contrario*, dans la mine de Polkowice, où les black shales ont été affectés par un évènement thermique plus chaud (e.g. hydrothermalisme), la MO particulaire plus mature est appauvrie en ET (e.g. uniquement Fe et V).

VI-3.2. Grillage de la MO

Les fractions légères (d < 2,8) enrichies en MO, obtenues après une séparation densimétrique au bromoforme de différents échantillons (LBS, LC, LBS-bio, LC-bio) avant et après biolixiviation en mode batch, ou après flottation du minerai de Talvivaara (Cleaner tailings), ont été analysées par ICP-MS après un traitement spécifique (cf. Chapitre II Méthodologie), sans ou après grillage à 900°C. Ce grillage permet la destruction préalable du matériel carboné (e.g. la MO), susceptible de résister aux traitements triacides préalables. Ainsi, les résultats d'analyse ICP-MS avant et après grillage peuvent ensuite être comparés pour tester la présence de métaux liés à la MO (Tableau VI-11). Cette approche a

précédemment été utilisée par Gatelier et Disnar (1989) pour étudier la quantité d'or piégée dans la MO du prospect de Viges (Creuse, France).

La roche totale et les fractions lourdes ont également été analysées par ICP-MS. Les taux de concentration des principaux éléments traces du black shale et du concentré de cuivre de Lubin, dans les fractions légères et lourdes séparées par bromoforme, ont été calculés. Le but final consiste en fait à calculer le coefficient d'enrichissement de chaque élément dans la fraction densimétrique considérée pour un échantillon donné, d'après la relation suivante :

$$\delta(ET)_{\text{fraction densimétrique}} = ([ET]_{\text{fraction densimétrique}} - [ET]_{\text{roche totale}}) \times 100 / [ET]_{\text{roche totale}}$$

Une fois calculés, les coefficients ont été reportés par éléments, avec les teneurs en S et $C_{org.}$ dans la Figure VI-2 pour LBS et LBS-bio et dans la Figure VI-3 pour LC et LC-bio. Par comparaison avec la roche totale, il apparaît que la fraction lourde est enrichie en éléments tels que Ag, As, Cu, Sb, Pb, S et Zn, alors que la fraction légère est appauvrie en ces mêmes éléments. Ceci signifie que la plupart des métaux se retrouvent principalement dans la fraction lourde où ils sont associés aux sulfures. Les autres éléments comme Ni, V et $C_{org.}$ sont plutôt enrichis dans la fraction légère suggérant une relation entre Ni, V et la MO. Cependant, il y a quelque fois des problèmes dans la distribution des éléments, le cobalt dans l'échantillon LC par exemple, montre un appauvrissement dans la fraction légère (< 2,8) comme dans la fraction lourde (> 2,8). Cependant, ceci est probablement dû à l'efficacité du processus de séparation densimétrique des échantillons. Comme cela a été évoqué dans le Chapitre II, la séparation gravitaire de particules fines, en l'occurrence d'une granulométrie inférieure à 100µm dans LC et LBS avant et après biolixiviation, est très délicate même par centrifugation.

Les tests de grillage réalisés sur les fractions légères (d < 2,8) de LBS et LC avant et après biolixiviation en batch, indiquent que la MO ne contient pas de quantités significatives de métaux. La Figure VI-4, dans laquelle sont représentées les teneurs de certains éléments avant et après grillage, montre que les teneurs en éléments, à l'exception de celles du soufre, se retrouvent presque toutes alignées sur une droite de pente 1, ce qui indique une absence de déficit de teneur des métaux imputable à la présence de MO. Le constat est identique dans le cas du cleaner tailing provenant de Talvivaara. Les variations induites par l'absence de grillage de la MO sont parfois faibles, de quelques ppm à quelques milliers de ppm selon l'élément considéré (Tableau VI-11, Figure VI-4). Finalement ceci confirme que la MO, si

elle piège des métaux, ne le fait que dans de très faibles proportions, qu'il s'agisse de MO hypermature comme à Talvivaara ou de MO peu mature, comme dans le Kupferschiefer.

	Ag	As	$C_{org.}$	Co	Cu	Fe_2O_3	Ni	Pb	Sb	$S_{tot.}$	V	Zn
Limite de détection	1 mg/kg	20 mg/kg	0,05 %	0,01 %	5 mg/kg	1 %	10 mg/kg	10 mg/kg	10 mg/kg	0,01 %	10 mg/kg	5 mg/kg
LBS	340	206	6,7	234	86000	1,4	304	112	26	2,56	1530	10
LBS > 2,8	925	580	3,6	312	329000	1,6	212	244	76	12	776	144
LBS < 2,8	252	88	8,2	152	7260	1,2	296	48	-	7,7	1392	64
LBS < $2,8_{grillé}$	259	123	-	167	7810	1,3	338	79	19	5,7	1470	60
LBS-bio	350	62	7,6	166	7000	1,3	328	423	-	6,5	1140	83
LBS-bio > 2,8	Trop faible quantité pour l'analyse											
LBS-bio < 2,8	166	176	7,3	208	46600	1,6	316	76	24	1,8	1476	48
LBS-bio < $2,8_{grillé}$	116	168	-	209	45000	1,2	321	106	-	1,77	1450	41
LC	910	4930	9,03	1384	171000	10	534	47400	140	12,5	854	8330
LC > 2,8	1060	7420	4,3	1248	301000	12	352	58000	168	23,2	312	11900
LC < 2,8	615	3160	9,7	1228	120000	8	540	42200	44	13,2	876	6940
LC < $2,8_{grillé}$	590	3020	-	1178	117000	7,7	538	39200	48	4,04	858	6510
LC-bio	1150	1570	12,7	200	7700	4	398	63400	117	8,3	834	3190
LC-bio > 2,8	3920	2730	5,8	336	47300	6,8	180	256000	120	16,5	392	22500
LC-bio < 2,8	930	996	12,4	194	5870	3,6	380	52000	72	9,5	1068	1724
LC-bio < $2,8_{grillé}$	805	1300	-	184	5713	3,7	396	50500	76	4,5	1066	1700
Cleaner tailing	-	56	12,5	108	1276	6,8	2856	44	-	4,8	544	2444
Cleaner $tailing_{grillé}$	-	63	-	99	1134	6,3	2600	53	-	0,08	517	2300

Tableau VI-11 : Géochimie des échantillons de roches totales (en grisé), des fractions lourdes (> 2,8) et des fractions enrichies en MO avant et après grillage.

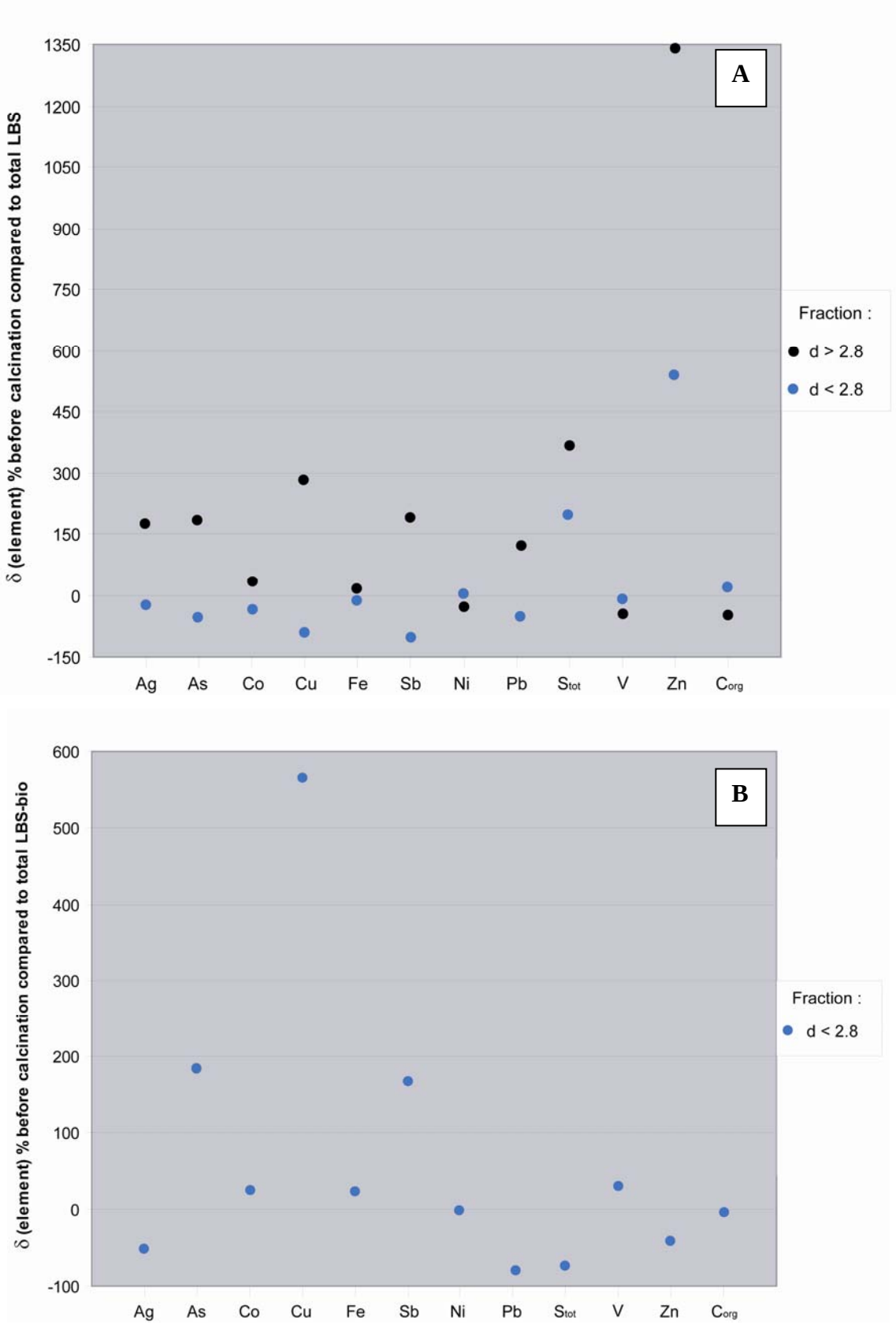


Figure VI-2 : Taux de concentration des éléments dans la fraction légère (< 2,8) et la fraction lourde (> 2,8) par rapport à la teneur des éléments dans la roche totale : A- pour LBS, et B- seulement la fraction légère (< 2,8) pour LBS-bio (à cause de la faible quantité de minéraux lourds après la biolixiviation). La ligne 0% ne correspond à aucun enrichissement ou appauvrissement de l'élément considéré dans une fraction donnée par rapport à la teneur mesurée de ce même élément dans la roche totale.

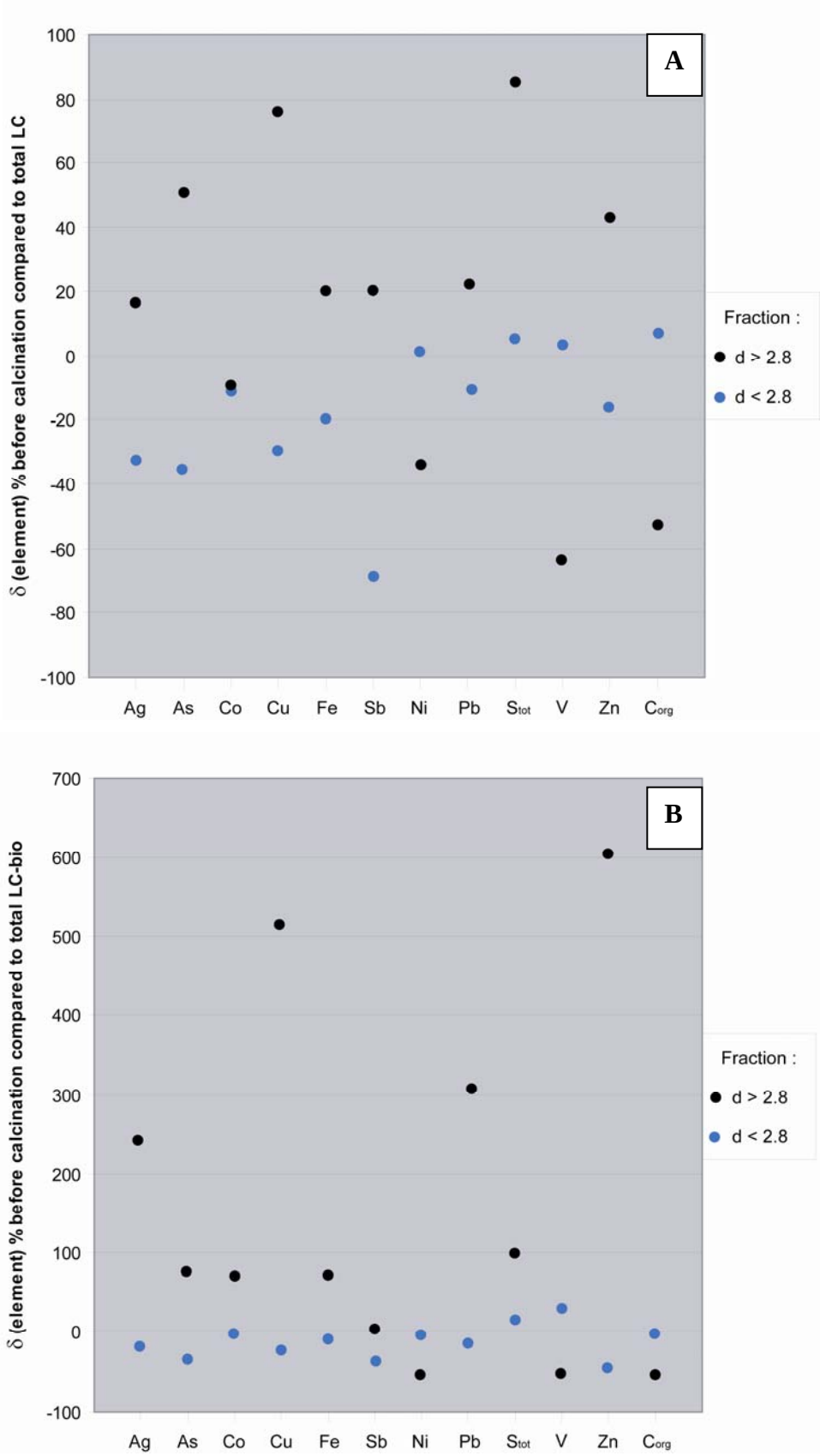
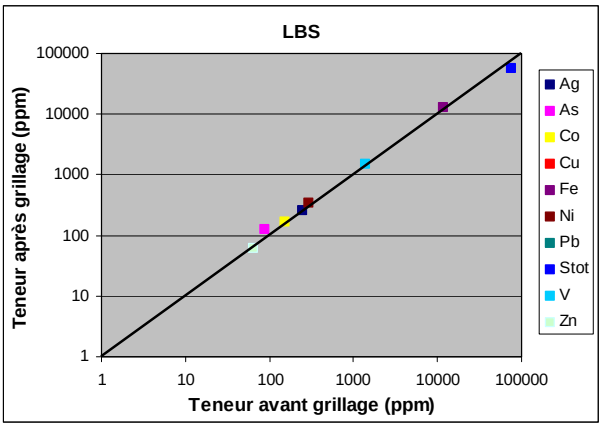
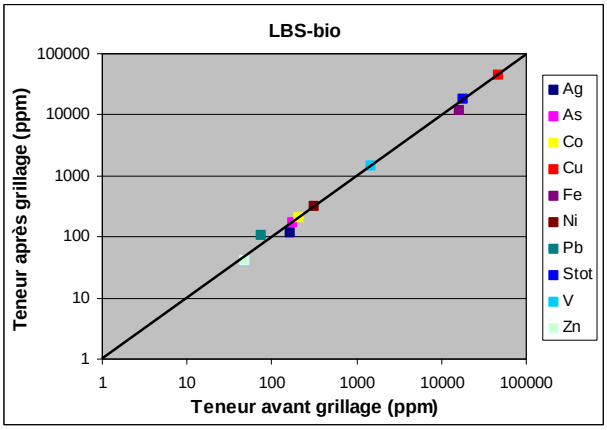
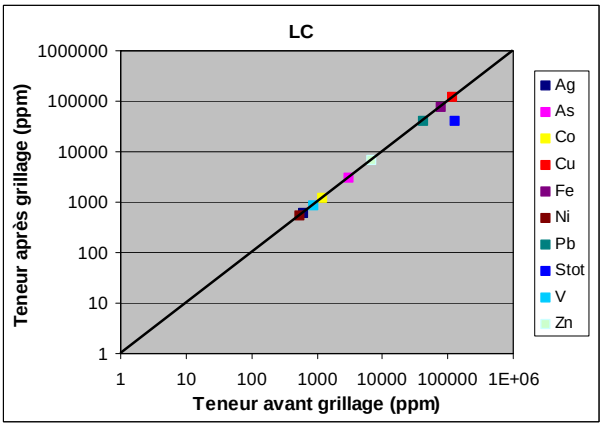
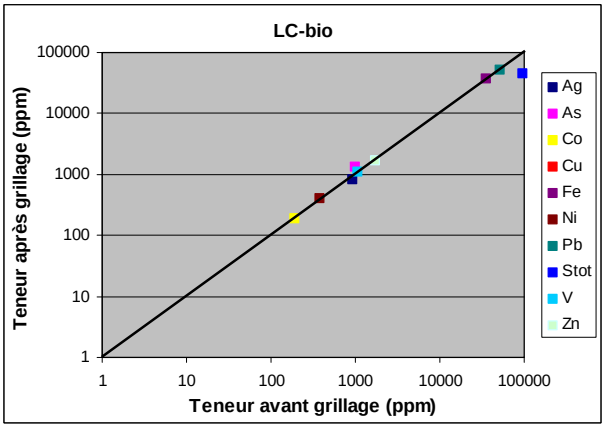


Figure VI-3 : Taux de concentration des éléments dans les fractions légères (< 2,8) et lourdes (> 2,8) par rapport à la teneur des éléments dans la roche totale : A- pour LC et B- pour LC-bio. La ligne 0% ne correspond à aucun enrichissement ou appauvrissement de l'élément considéré dans une fraction donnée par rapport à la teneur mesurée de ce même élément dans la roche totale.









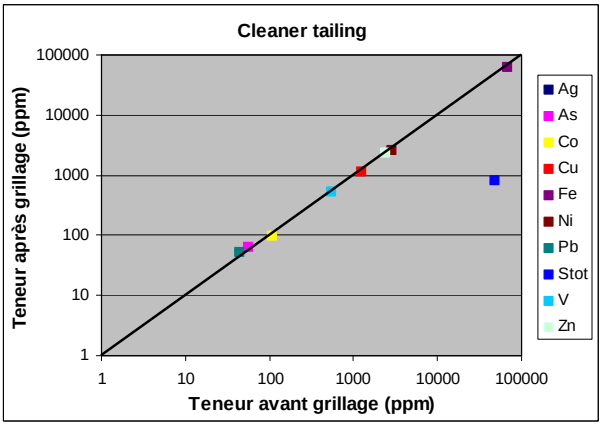


Figure VI-4 : Teneurs en certains éléments dans les échantillons LBS et LC après grillage en fonction des teneurs sans grillage, pour les échantillons avant et après biolixiviation, et dans le Cleaner tailing. La droite de pente continue de pente 1 représente des teneurs constantes sans et après grillage.

VI-3.3. Microsonde électronique

VI-3.3.1. Teneur en métaux dans la MO particulaire

Black shales de Lubin

L'analyse de la MO particulaire des black shales de Lubin (LBS) avant la biolixiviation, montre que la bituminite (≈ 1,8%) est plus riche en S que la vitrinite (≈ 0,7%, Tableau VI-12). La bituminite tend également à être plus riche en métaux que la vitrinite, avec 0,12% Fe (contre 0,11% dans la vitrinite), 0,11% Co (contre 0,01%), 0,18% Ni (contre 0,04%). Seul le cuivre est plus concentré dans la vitrinite (0,29%) que dans la bituminite (0,24%). D'autres éléments sont ponctuellement détectés en proportions significatives, comme Zn et V, et plus rarement Pb, Ag et Au.

Après la biolixiviation en batch (LBS-bio après décarbonatation ; Tableau VI-12), la teneur en soufre demeure inchangée avec environ 1,9% dans la bituminite et 0,8% dans la vitrinite. Cinq éléments sont présents à des teneurs significatives dans la bituminite : Fe, Cu, Co, Ni et V. Cependant, Fe tend à diminuer après la biolixiviation, alors que Co, Ni et V tendent à augmenter. Fe, Ni et V sont présents en proportion significative dans la vitrinite, et ne montrent pas d'évolution pendant le traitement. La teneur en Cu semble inchangée dans les bituminites, en revanche, elle diminue de 0,29% à 0,03% dans les vitrinites.

Concentré de Lubin

Dans le concentré de Lubin avant biolixiviation (LC), la bituminite (≈ 2,2%) est également plus riche en S que la vitrinite (≈ 0,7%). La bituminite est également plus riche en métaux que la vitrinite, avec 0,15% Fe (contre 0,13% dans la vitrinite), 0,10% Ni (contre 0,01%), 0,33% Cu (contre 0,24%), 0,07% V (contre 0%) et 0,04% Co(contre 0%). D'autres éléments ont été ponctuellement détectés comme Zn et Pb, Ag et Au sont plus rares (Tableau VI-12).

Après la biolixiviation en batch (LC-bio après la décarbonatation, (Tableau VI-12), la teneur en soufre de la MO demeure quasiment inchangée, soit environ 2,1% dans la bituminite et 0,6% dans la vitrinite. La teneur moyenne en Fe diminue significativement dans la bituminite et la vitrinite, de 0,15% à 0,11% et de 0,13% à 0,03% respectivement, et celle en Ni reste stable (0,1%) dans la bituminite. A l'inverse, la quantité de vanadium augmente dans la bituminite, de 0,07% avant à 0,14% après la biolixiviation. Les quantités des autres métaux (Co, Zn, Pb, Ag, Au) sont faibles ou non significatives. Quant à Cu, il semble avoir été

presque complètement lixivié de la MO, avec des teneurs moyennes dans la bituminite et la vitrinite proche de 0% (Tableau VI-12).

Middlings de Lubin

Dans le middling initial (PL/0/0, Tableau VI-12), la bituminite (≈ 1,6%) est cette fois encore plus riche en S que la vitrinite (≈ 0,9%). Certains métaux tels que Fe, Cu, Ni et V présentent des teneurs moyennes de 0,1 - 0,2% dans la bituminite, et sont en proportions plus faibles ou non significatives dans la vitrinite (< 0,1%). Le cobalt atteint ponctuellement des seuils significatifs, spécialement dans la bituminite (0,07% en moyenne), les autres éléments comme Zn, Pb, Ag et Au étant plus rarement exprimés dans les particules organiques (Tableau VI-12).

Après la décarbonatation (PL/1/10, Tableau VI-12), la teneur en soufre de la bituminite s'élève jusqu'à environ 3,4% en moyenne. Fe, Cu, Co, Ni et V y sont aussi présents à des teneurs moyennes significatives, mais qui se réduisent globalement à moins de 0,1% après décarbonatation. Des métaux tels que Zn et Pb sont ponctuellement concentrés dans la MO particulaire, et plus rarement aussi Au et Ag.

A l'issue de la lixiviation sous pression (PL/8/09, Tableau VI-12), la teneur moyenne en soufre atteint 3,9% dans la bituminite et 1,5% dans la vitrinite. Fe (0,1%), Ni (0,15%) et V (0,1%) montrent des valeurs significatives dans la bituminite, mais toutefois plus faibles que dans l'échantillon initial. Les autres éléments (Zn, Cu, Pb, Co, Ag et Au) sont pratiquement absents, mais montrent ponctuellement des teneurs importantes.

	l.d. % pds	Zn 0,01	S 0,01	Fe 0,01	C	As 0,07	Cu 0,02	Pb 0,07	Co 0,01	Ni 0,01	Ag 0,02	Au 0,05	V 0,04	Total
LBS	bituminite n = 15	0,01 (0– 0,08)	1,78 (0,40–2,84)	0,12 (0-0,41)	88,03	<l.d.	0,24 (0,09-0,60)	0,01 (0-0,08)	0,11 (0-0,24)	0,18 (0,02-0,37)	0,00 (0-0,04)	0,03 (0-0,20)	0,04 (0-0,15)	90,56
	vitrinite n = 8	0,01 (0-0,05)	0,72 (0,56-1,02)	0,11 (0-0,40)	90,80	< l.d.	0,29 (0,06-0,57)	< l.d.	0,01 (0-0,05)	0,04 (0-0,11)	< l.d.	< l.d.	0,04 (0-0,14)	92,02
LBS-bio	bituminite n = 16	0,00 (0-0,04)	1,89 (1,38-2,53)	0,10 (0-0,54)	87,53	< l.d.	0,25 (0-0,92)	0,01 (0-0,10)	0,15 (0,02-0,31)	0,26 (0,12-0,37)	< l.d.	0,01 (0-0,17)	0,14 (0-0,90)	90,33
	vitrinite n = 6	0,01 (0-0,03)	0,81 (0,63-1,00)	0,08 (0,02-0,17)	92,20	< l.d.	0,03 (0-0,08)	< l.d.	0,00 (0-0,03)	0,05 (0-0,14)	< l.d.	< l.d.	0,04 (0-0,09)	93,21
LC	bituminite n = 10	< l.d.	2,20 (1,12-2,83)	0,15 (0,07-0,22)	85,46	< l.d.	0,33 (0,20-0,74)	0,02 (0-0,13)	0,04 (0-0,11)	0,10 (0-0,16)	0,00 (0-0,05)	0,01 (0-0,10)	0,07 (0-0,11)	88,38
	vitrinite n = 9	0,02 (0-0,09)	0,72 (0,24-2,58)	0,13 (0,06-0,38)	88,88	< l.d.	0,24 (0,13-0,48)	0,03 (0-0,13)	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,07)	< l.d.	0,05 (0-0,35)	< l.d.	90,08
LC-bio	bituminite n = 6	0,02 (0-0,05)	2,13 (1,31-2,67)	0,11 (0,02-0,17)	89,03	< l.d.	< l.d.	0,01 (0-0,08)	0,03 (0-0,05)	0,10 (0-0,14)	0,01 (0-0,05)	0,01 (0-0,08)	0,14 (0-0,34)	91,58
	vitrinite n = 6	0,01 (0-0,08)	0,59 (0,37-0,81)	0,03 (0-0,07)	94,43	< l.d.	0,02 (0-0,08)	0,01 (0-0,08)	0,01 (0-0,03)	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,04)	0,03 (0-0,13)	< l.d.	95,15
PL/0/0	bituminite n = 11	0,01 (0-0,05)	1,60 (0,76-2,64)	0,13 (0,02-0,44)	87,76	< l.d.	0,11 (0-0,34)	0,01 (0-0,09)	0,07 (0-0,22)	0,20 (0-0,33)	0,00 (0-0,03)	0,02 (0-0,22)	0,11 (0-0,24)	90,01
	vitrinite n = 4	0,00 (0-0,02)	0,85 (0,55-1,13)	0,09 (0-0,14)	93,51	< l.d.	0,07 (0-0,13)	< l.d.	< l.d.	0,02 (0-0,06)	0,01 (0-0,04)	< l.d.	0,04 (0-0,10)	94,59
PL/1/10	bituminite n = 12	0,03 (0-0,10)	3,38 (2,11-4,47)	0,06 (0-0,16)	86,87	< l.d.	0,06 (0-0,18)	0,04 (0-0,36)	0,06 (0-0,28)	0,16 (0-0,79)	0,01 (0-0,05)	0,02 (0-0,17)	0,07 (0-0,38)	90,74
	vitrinite n = 1	< l.d.	0,62	< l.d.	95,69	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,35
PL/8/09	bituminite n = 17	0,01 (0-0,10)	3,87 (2,80-5,13)	0,10 (0-0,25)	81,75	< l.d.	0,01 (0-0,09)	0,02 (0-0,07)	0,03 (0-0,13)	0,15 (0-0,21)	0,01 (0-0,10)	< l.d.	0,10 (0-0,33)	86,06
	vitrinite n = 9	0,01 (0-0,04)	1,53 (0,98-2,27)	0,01 (0-0,03)	90,73	< l.d.	< l.d.	0,02 (0-0,08)	0,01 (0-0,05)	0,07 (0-0,43)	0,04 (0-0,25)	0,03 (0-0,24)	0,03 (0-0,07)	92,46

Tableau VI-12 : Teneurs moyennes des éléments traces obtenues à la microsonde électronique dans la MO particulaire des échantillons de Lubin avant (LBS, LC, PL/0/0) et après traitement (LBS-bio, LC-bio, PL/1/10, PL/8/09) ; n = nombre d'analyse, les chiffres entre parenthèses indiquent respectivement les valeurs min et max.

Synthèse

La MO particulaire des trois échantillons initiaux (LBS, LC, LM) présente globalement des teneurs moyennes en soufre équivalentes : de 1,6% à 2,2% dans les particules de bituminite, et, de 0,7% à 0,9% dans les particules de vitrinite. En ce qui concerne les éléments contenus dans la MO particulaire, Fe, Co, Ni, Cu et V sont significativement présents notamment dans la bituminite, la vitrinite ne contenant en général que Fe et Cu. Les autres métaux (Zn, Pb, Ag, Au) ne sont qu'occasionnellement observés dans la MO. La bituminite apparaît donc quantitativement et qualitativement plus riche en ET et en soufre que la vitrinite.

La différence observée quant à la nature des métaux décelés dans les échantillons initiaux, notamment LC et LM, pourrait s'expliquer par la ségrégation qui s'opère pendant les processus de flottation. Il est aussi intéressant de noter la présence de V dans LC et LM, alors que cet élément n'est pas présent en teneur significative dans LBS. Ceci implique que la MO contenant V proviendrait préférentiellement des dolomies et/ou des grès encaissant le black shale.

Après les traitements de lixiviation, les teneurs moyennes en S mesurées dans la MO particulaire des résidus LBS-bio et LC-bio (1,4 – 1,6%) demeurent dans la gamme de teneur des échantillons initiaux (LBS et LC). A l'opposé, S augmente jusqu'à 3,1 – 3,2% dans les middlings après la décarbonatation et la lixiviation sous pression. Un comportement qui s'est observé pour l'ensemble des particules organiques (bituminite et vitrinite).

Dans les trois échantillons, une diminution globale de Fe et Cu s'observe dans la MO particulaire à l'issue des traitements. Les teneurs des autres éléments comme Co, Ni et V augmentent ou demeurent stables dans LBS-bio et LC-bio. En revanche, les teneurs de ces éléments diminuent pendant la lixiviation sous pression. De ce constat, nous pouvons déduire que : (i) Fe et Cu sont probablement complexés par des groupes fonctionnels facilement lixiviables dans des conditions douces (biolixiviation) ; (ii) alors que Co, Ni et V sont complexés à des groupes fonctionnels ou incorporés dans des structures plus stables, comme des métallo-porphyrines, mises en évidence dans le cadre du projet Bioshale (Sadowski *et al*., 2006 ; Szubert *et al*., 2006), qui nécessitent des conditions de lixiviation plus rudes pour être dégradées (lixiviation sous pression).

Enfin, les teneurs mesurées à la microsonde notamment dans les échantillons LBS-bio et LC-bio, à l'exception du soufre dans LBS-bio et de V, sont généralement supérieures aux teneurs obtenues lors des expériences de grillage de la MO. Ceci suggère que des

microsulfures intimement liés dans des particules de MO ont pu être analysés, expliquant ainsi les fortes teneurs ponctuelles enregistrées pour ces métaux.

VI-3.3.2. Teneurs en métaux dans les hydrocarbures séparés de black shale

L'équipe de S. Sadowski de l'Université de Technologie de Wroclaw (WUT, Pologne) a conduit des études spécifiques, dans le cadre du projet Bioshale, pour tester la possibilité de biodégrader des HC séparés du minerai de black shale, afin de provoquer la mise en solution des métaux potentiellement associés à la MO.

Les HC ont été séparés par Soxhlet. Sur ce matériel, deux tests de biodégradation ont été effectués. Les HC, avant et après les expériences de biolixiviation, nous ont été fournis par WUT pour une caractérisation complémentaire, qualitative et quantitative (e.g. analyse à la microsonde électronique) de la présence des métaux dans ces hydrocarbures.

Hydrocarbures initiaux

L'analyse à la microsonde des HC initiaux montre qu'ils contiennent environ 1,9% de soufre en moyenne (Tableau VI-13). Le nickel apparaît être le seul métal détecté dans des quantités significatives, soit 0,04% en moyenne. Toutefois, d'autres éléments ont également été détectés occasionnellement, comme par exemple : Zn, Fe, Cu, Ag et V (Tableau VI-13).

Premier test

Le premier test de biolixiviation appliqué a été réalisé selon deux étapes : (i) les HC ont été laissés pendant 14 jours dans un réacteur à pH = 7 ; (ii) le résidu obtenu a ensuite été laissé pendant 14 jours dans un réacteur à pH = 2. Les deux résidus ont été analysés à la microsonde.

Après la première étape, les HC présentent quasiment la même teneur moyenne en soufre (1,7%) que les HC initiaux, mais montrent des teneurs moyennes plus élevées en Ni (0,11%, Tableau VI-13). Cu et V sont fréquemment détectés, alors que Zn, Fe et Co sont rarement concentrés dans ce résidu.

A la fin de la seconde étape, la teneur moyenne en soufre est restée inchangée (1,9%), la teneur en Ni a augmenté jusqu'à 0,12%, et les éléments comme Fe, Cu et V sont présents à des teneurs moyennes significatives : 0,06% Fe, 0,7% Cu et 0,05% V (Tableau VI-13).

Second test

Le second test de biolixiviation est effectué selon les mêmes conditions, mais cette fois dans volume plus restreint (erlenmeyer). Une fois encore, l'analyse à la microsonde du résidu à la fin de la biolixiviation (pH7+2), révèle que la teneur en soufre demeure similaire à celle du matériel de départ, soit 1,7 - 1,8% S en moyenne (Tableau VI-13). Ni et V montrent une augmentation : de 0,03 - 0,04% à 0,15% pour Ni et jusqu'à 0,06% pour V. D'autres éléments, principalement Fe, mais également Zn, Cu, Pb, Co et Ag sont sporadiquement détectés dans les hydrocarbures résiduels.

l.d. (% poids)		initial	Test 1		Test 2
		HC n = 7	pH 7 n = 9	pH 7+2 n = 5	pH 7+2 n = 9
Zn	0,01	0,01 (0-0,06)	0,00 (0-0,02)	< l.d.	0,01 (0-0,04)
S	0,01	1,86 (1,2-2,07)	1,72 (1,64-1,82)	1,89 (1,83-1,93)	1,75 (1,68-1,8)
Fe	0,01	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,04)	0,06 (0,03-0,13)	0,02 (0-0,06)
As	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
Cu	0,02	0,03 (0-0,12)	0,03 (0-0,12)	0,07 (0,03-0,09)	0,01 (0-0,08)
Pb	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01 (0-0,1)
Co	0,01	< l.d.	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,03)	0,01 (0-0,03)
Ni	0,01	0,04 (0-0,08)	0,11 (0,08-0,14)	0,12 (0,10-0,15)	0,15 (0,12-0,19)
Ag	0,02	0,00 (0-0,02)	< l.d.	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,06)
Au	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
V	0,04	0,03 (0-0,07)	0,06 (0-0,11)	0,05 (0-0,08)	0,06 (0-0,11)

Tableau VI-13 : Teneurs moyennes des éléments traces obtenues à la microsonde électronique dans les hydrocarbures initiaux extraits des black shales du Kupferschiefer, après les étapes à pH7 et pH7+2 du test 1 de biolixiviation, et à la fin du test 2 de biolixiviation à pH7+2 ; n = nombre d'analyse, les chiffres entre parenthèses indiquent respectivement les valeurs min et max.

Synthèse

Les hydrocarbures initiaux utilisés pour ces tests de biolixiviation sont riches en S, et présentent des teneurs équivalentes à celles mesurées auparavant dans les bituminites, à savoir 1,9% S en moyenne. Ils contiennent de plus des teneurs significatives en Ni (0,04%) et des traces d'autres éléments, tels que : Zn, Fe, Cu et V.

Cette étude nous a permis de constater que la biolixiviation des HC permettait bien de mettre en solution des métaux de base tels que Zn, Pb, Co, Ag, et à moindre degré Fe et Cu En revanche, Ni et V ont tendance à être relativement plus concentrés dans les résidus. A l'instar de ce qui a été constaté dans la MO particulaire à la fin de la biolixiviation en batch du minerai de Lubin, il semblerait donc que les HC s'enrichissent relativement en Ni et V pendant les biotraitements, confirmant ainsi que ces deux éléments sont intimement liés à la MO, notamment dans les hydrocarbures.

La plupart des métaux de base paraissent complexés à des groupes fonctionnels relativement labiles, alors que Ni et V sont associés à des groupes fonctionnels plus résistants, vraisemblablement du type de ceux des porphyrines (Sadowski *et al*., 2006).

VI-3.4. Minéraux associés à la MO

Les fractions légères (d < 2,8) séparées au bromoforme, ainsi que les hydrocarbures extraits des black shales ont été observés en microscopie optique afin d'identifier une éventuelle minéralisation associée à la fraction organique (MO particulaire et hydrocarbures) et d'en suivre l'évolution durant les traitements minéralurgiques

VI-3.4.1. Avant lixiviation

Les échantillons initiaux (LBS, LC et LM) sont relativement riches en COT (i.e. > 6 - 7%). La MO est principalement constituée de bituminite, avec une faible fraction de vitrinite. Ceci a notamment été confirmé par l'analyse des palynofaciès, avec une proportion dominante de MOAR par rapport aux DO. Des observations au microscope (Planche VI-1) ont montré que des sulfures de petite taille (≤ 10-15 µm) étaient piégés dans la bituminite. Parmi ces sulfures, les plus fréquemment rencontrés sont la pyrite (en général framboïdale), la chalcocite, la covellite, la bornite et la chalcopyrite.

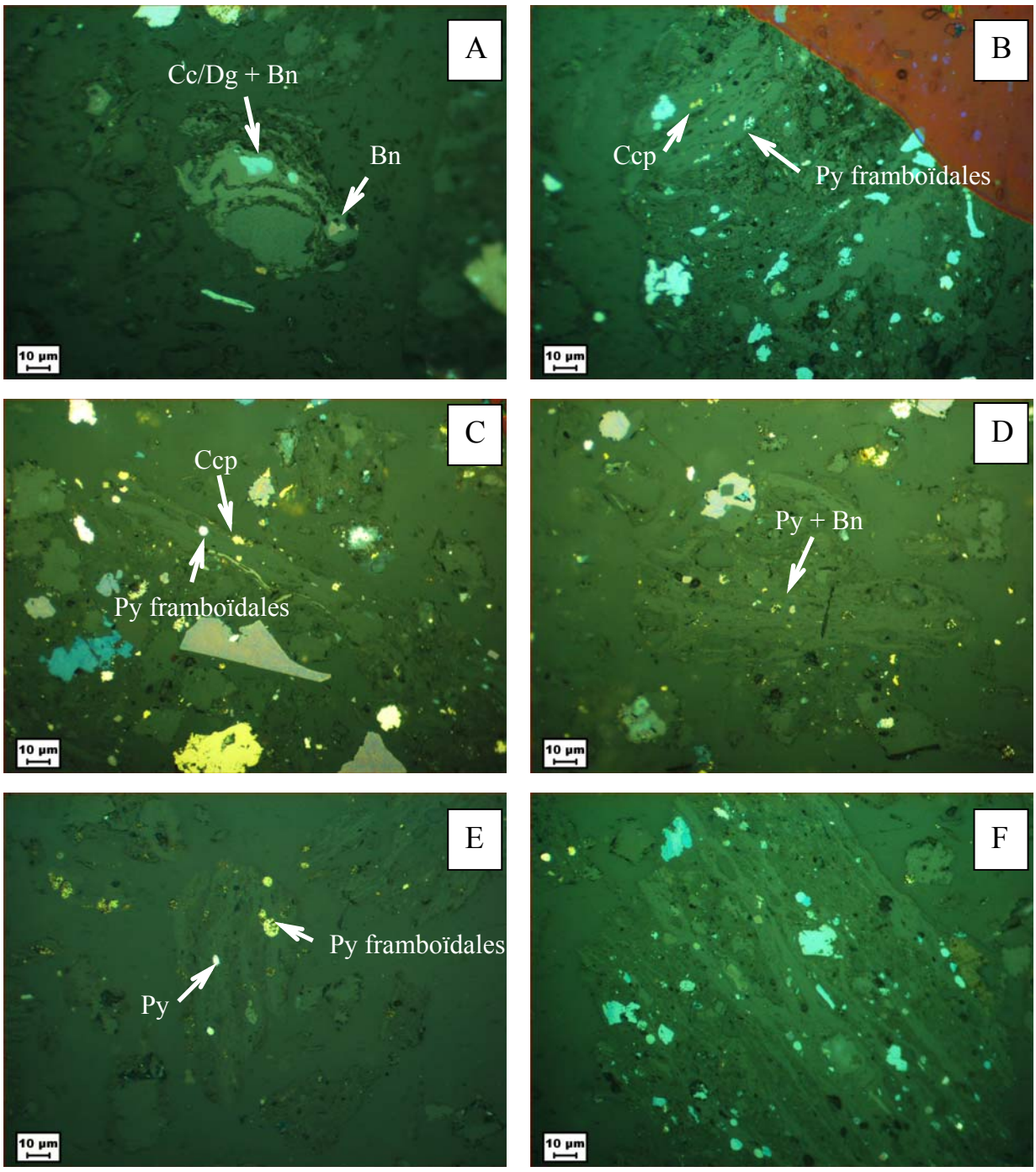


Planche VI-1 : Photos de particules de bituminite contenant des sulfures, prises au microscope en lumière réfléchie. A- Cc/Dg et Bn dans LBS ; B- Py, Ccp, Cc/Dg (gris à gris-bleu) et Cv (bleu) dans LBS ; C- Py framboïdales et Ccp dans LC ; D- Petits grains de Py et Bn dans LC ; E- Py framboïdales dans LM ; F- Cc/Dg (gris à gris-bleu) et Cv (bleu) dans LM.

VI-3.4.2. Après lixiviation

Les sulfures sont globalement moins abondants dans la bituminite, à l'exception de LBS-bio où ils demeurent très présents. Les minéralisations mises en évidence dans ce matériel résiduel, sont par ailleurs moins diversifiées que dans les échantillons initiaux, avec majoritairement de la covellite dans LBS-bio et de la pyrite dans LC-bio et les middlings traités par lixiviation sous pression.

La bituminite du black shale biolixivié est caractérisée par une dominance de la covellite, contenant parfois des petites inclusions de cobalto-gersdorffite, associée à de l'acanthite (Planche VI-2A et 2B).

La bituminite du concentré biolixivié possède très peu de sulfures. L'essentiel de la fraction sulfurée est composée de pyrites framboïdales (Planche VI-2C et 2D), très rarement accompagnées de chalcopyrite ou de covellite.

La bituminite de l'échantillon de middling traité à 100°C contient de nombreuses petites pyrites framboïdales, mais également des minéralisations plus grossières de grains de pyrite, de galène, ou de chalcopyrite associés à de la covellite (Planche VI-2E et 2F). En revanche, celui traité à 140°C et 10atm. ne contient presque exclusivement que de petits grains de pyrite (Planche VI-2G et 2H), framboïdale ou non.

Après lixiviation, à l'exception de l'échantillon de black shale, qui contient une part relativement importante de sulfures de cuivre (i.e. covellite), les autres échantillons (concentré de Cu et middling) montrent une bonne lixiviation des sulfures de cuivre associés à la bituminite. En effet, seules des pyrites résiduelles sont observables dans cette fraction de la MO particulaire.

La différence de comportement constatée de l'échantillon de black shale réside dans sa composition chimique et *a fortiori* minéralogique initiale. Le black shale initial se caractérise par une abondance de chalcocite/digénite, représentant plus de 90% de la quantité totale de sulfures. Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'au cours d'une étape de dégradation intermédiaire, ces minéraux, produisaient de la covellite (Sakaguchi *et al*., 1976 ; Imamura *et al*., 2005). La covellite apparaît donc comme un produit intermédiaire de biolixiviation de la chalcocite/digénite piégée dans la bituminite. Toutefois, sa présence sous forme framboïdale nous laisse aussi supposer qu'elle pourrait aussi remplacer la pyrite ou même précipiter sous cette forme pendant le biotraitement.

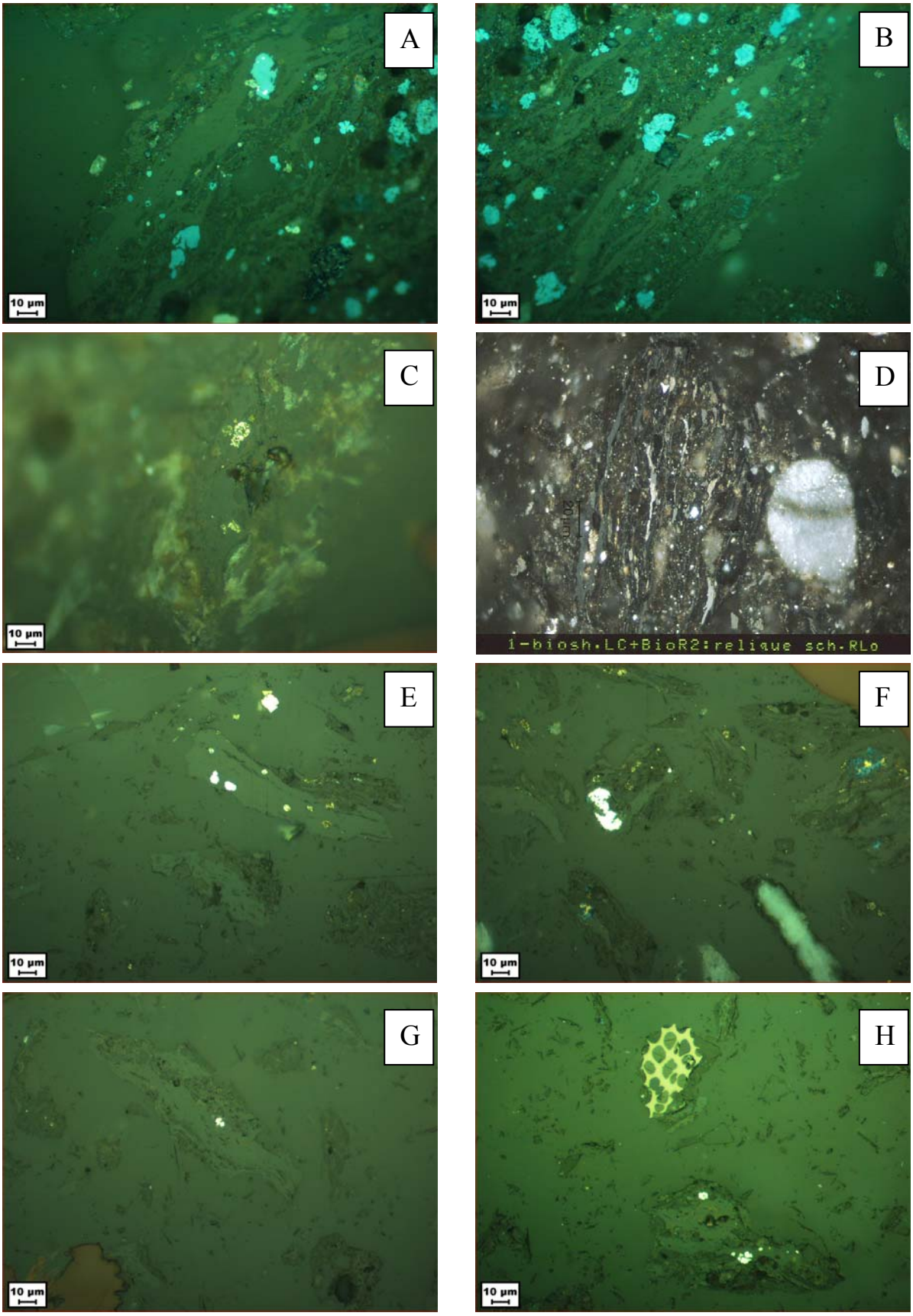


Planche VI-2 : Photos de quelques sulfures présents dans la bituminite, prises au microscope en lumière réfléchie. A- et B- dans LBS-bio ; C- et D- dans LC-bio (D = cliché B. Ligouis, sous objectif à immersion d'huile, LAOP, Tübingen) ; E- et F- dans PL/1/10 ; G- et H- dans PL/8/09.

VI-3.4.3. Les hydrocarbures

Tous les échantillons d'HC avant et après les traitements de biolixiviation, présentent des petits minéraux micrométriques (Planche VI-3). Les HC ayant été directement séchés sur des lames minces, il n'a pas été possible de polir les échantillons sans risque d'arracher les HC. C'est pourquoi nous n'avons pas pu déterminer les minéraux sous le microscope en lumière réfléchie, afin d'en réaliser une étude systématique. Cependant, la forte réflectivité de la plupart des minéraux rendait quasi évidente la présence de minéraux métalliques. Néanmoins, il a été possible d'analyser qualitativement certains d'entre eux grâce avec à la microsonde électronique. Les minéraux ainsi identifiés sont des sulfures de cuivre du groupe de la covellite ($Cu_{x<1.5}S$), la pyrite, des oxydes de fer, des minéraux de Pb et des minéraux de Fe-Ni (Tableau VI-14). Il n'est pas improbable que d'autres espèces minérales aient pu être identifiées dans de meilleures conditions.

Notons qu'un alliage Fe-Ni a précédemment déjà été identifié dans les middlings (Chapitre V-3.3.2.). Sa présence avait alors été interprétée comme un minéral secondaire formé pendant la lixiviation sous pression ou plus simplement comme un fragment de broyeur.

Néanmoins, le but de ces tests de biolixiviation étant de dégrader les hydrocarbures pour mettre en solution les métaux qui y sont associés, la présence de ces minéraux n'est en rien pénalisante pour le procédé. Cependant, la dégradation des minéraux pendant les biotraitements pourrait interférer sur la validité du bilan métal final.

	% poids										% atomique								
l.d.	0,01	0,01	0,01	0,02	0,07	0,01	0,01	0,02	0,04										
HC initial	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
minéral de Pb	< l.d.	2,83	< l.d.	0,18	7,24	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	10,25	-	69,90	0,15	2,23	27,72	-	-	-	-
Py (?)	< l.d.	18,82	16,02	0,25	0,62	0,12	0,09	0,07	0,08	36,06	-	66,23	32,35	0,44	0,34	0,22	0,17	0,06	0,18
test 1 : pH7	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
minéral de Fe	< l.d.	0,16	85,34	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,56	-	0,32	99,60	-	-	0,07	-	-	-
minéral de Fe-Ni	0,04	0,88	30,12	< l.d.	< l.d.	0,02	4,23	< l.d.	< l.d.	35,29	0,10	4,30	84,29	-	-	0,06	11,25	-	-
minéral de Fe-Ni	0,03	0,42	53,35	< l.d.	< l.d.	0,05	6,70	< l.d.	< l.d.	60,54	0,04	1,21	88,15	-	-	0,08	10,53	-	-
minéral de Fe-Ni	< l.d.	0,22	58,29	0,15	< l.d.	0,25	6,94	< l.d.	< l.d.	65,85	-	0,57	88,75	0,19	-	0,36	10,06	-	-
minéral de Fe-Ni	< l.d.	1,34	36,04	0,08	< l.d.	0,04	6,32	< l.d.	0,11	43,93	-	5,22	80,75	0,16	-	0,09	13,48	-	0,27
minéral de Fe-Ni	< l.d.	0,15	62,90	< l.d.	< l.d.	0,31	7,96	< l.d.	0,06	71,38	-	0,38	88,47	-	-	0,41	10,65	-	0,09
test 1 : pH7+2	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
minéral type Cv	< l.d.	21,98	0,40	58,04	0,19	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	80,68	0,00	42,65	0,45	56,81	0,06	-	-	0,04	-
minéral de Fe-Ni	0,04	0,88	30,12	< l.d.	< l.d.	0,02	4,23	< l.d.	< l.d.	35,29	0,10	4,30	84,29	-	-	0,06	11,25	-	-
minéral de Fe-Ni	0,03	0,42	53,35	< l.d.	< l.d.	0,05	6,70	< l.d.	< l.d.	60,54	0,04	1,21	88,15	-	-	0,08	10,53	-	-
test 2 : pH7+2	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
oxyde de Fe (?)	< l.d.	0,32	56,58	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,05	56,95	-	0,97	98,90	-	-	-	-	-	0,10

Tableau VI-14 : Résultats des analyses de microsonde sur les minéraux observés dans les hydrocarbures initiaux, après les étapes à pH7 et pH7+2 du test 1 de biolixiviation, et à la fin du test 2 de biolixiviation à pH7+2.

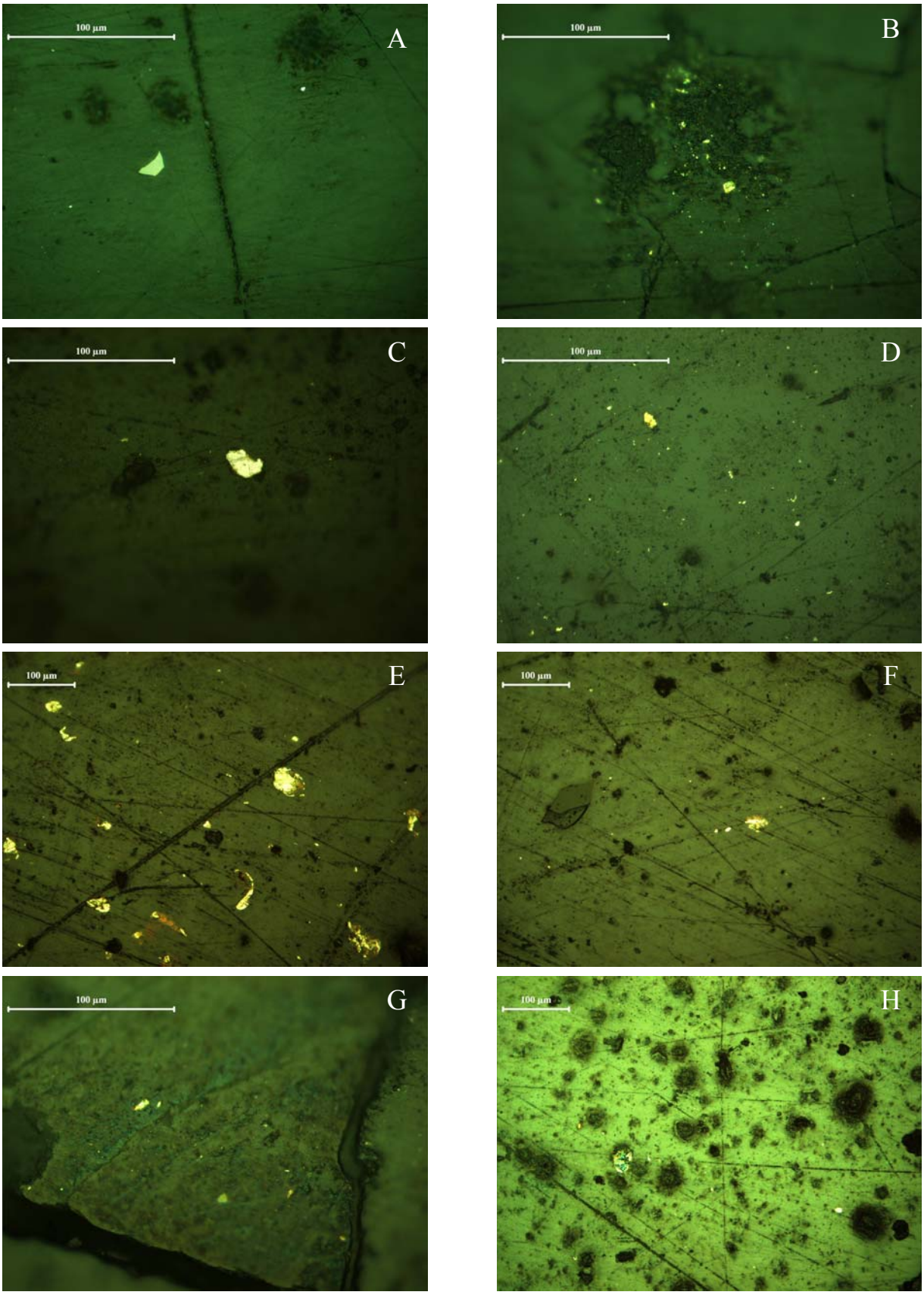


Planche VI-3 : Photos prises au microscope, de quelques minéraux observés en lumière réfléchie dans les hydrocarbures extraits des black shales de Lubin. A- et B- HC initiaux ; C- et D- HC après biolixiviation à pH7 (bioprocédé 1) ; E- et F- HC après biolixiviation à pH7+2 (bioprocédé 1) ; G- et H- HC après biolixiviation à pH7+2 en Erlenmeyer (bioprocédé 2).

VI-3.4.4. Synthèse

A la MO particulaire, principalement la bituminite, mais aussi les hydrocarbures se voient associées des minéralisations très fines, le plus souvent inférieures à 10µm. Dans les échantillons initiaux, les sulfures les plus fréquemment déterminés dans les phases organiques, sont la chalcocite/digénite, la covellite, la bornite, la chalcopyrite et la pyrite.

Nous avons observé une bonne lixiviation des sulfures de cuivre présents dans la MO des échantillons de concentré et de middling ; alors que le black shale montre une grande abondance de covellite, qui est un produit intermédiaire de la biolixiviation des sulfures de type chalcocite/digénite, majoritaires dans LBS (cf. Chapitre V). Il apparaît cependant difficile d'évaluer l'effet de la biolixiviation sur les minéraux présents dans les hydrocarbures, compte tenu des conditions de préparation de ces échantillons très particuliers.

Les causes probables de la présence de covellite en relative abondante au sein de la bituminite sont : (i) une cinétique de dissolution plus lente due à son caractère secondaire, et à une probable interaction MO-covellite, dans laquelle la MO protègerait les covellites de la dissolution ; et (ii) à un degré moindre, une protection de la covellite par des encroûtements d'acanthite.

VI-4. Conclusions

Qu'il s'agisse d'une MO hypermature (Talvivaara) ou peu mature (Kupferschiefer), les biotraitements de basse température et de courte durée (i.e. batch ou pilote) ont un impact relativement limité sur la qualité de la MO. Sans modification notable de la quantité et de la maturité de la MO, on note cependant une action limitée éventuelle telle qu'une hydrolyse de groupes fonctionnels labiles hydrogénés et/ou oxygénés qui s'exprime par une diminution des paramètres IH et IO. De plus, les biotraitements semblent altérer la fraction hydrocarbonée dans le minerai du Kupferschiefer, et notamment les hydrocarbures légers, comme l'atteste la diminution des HC saturés et aromatiques, En revanche, des biotraitements de longue durée (i.e. tas de Talvivaara) favorisent une oxydation de la MO hypermature, voire une minéralisation du carbone en CO_2 et une maturation de la fraction hydrocarbonée résiduelle à des températures modérément élevées (> 70°C).

Les hydro-procédés ont des effets contrastés sur la MO. Les traitements à température modérée (lixiviation par saumures) ne provoquent qu'une légère perte d'oxygène, alors que ceux réalisés à température et pO_2 élevées (lixiviation sous pression) induisent une perte importante en groupes fonctionnels hydrogénés, avec une légère oxydation de la MO. Ceci se

traduit apparemment au niveau de la MO particulaire, par une augmentation des débris opaques (DO) au détriment des matières amorphes orangées (MOAR).

La MO des schistes noirs de Talvivaara ou du Kupferschiefer peut contenir des ET, notamment Cu, Fe, Co, Ni et V, à de teneurs faibles (< 0,1%) mais qui peuvent atteindre jusqu'à 0,3% dans le Kupferschiefer. Cependant, après les processus de lixiviation, Ni et V sont les deux seuls ET qui demeurent présents en proportion significative. Ces deux éléments sont très intimement liés à la MO avec laquelle ils sont susceptibles de former des complexes du type métallo-porphyrines (Sadowski *et al*., 2006). Inversement, les autres métaux (Cu, Fe, Co, …) sont probablement associés à des groupes fonctionnels instables (Copard, 2002) et subissent une hydrolyse au cours des traitements.

Contrairement à Talvivaara, dans le Kupferschiefer des sulfures de très petite taille (<10µm) sont piégés dans la MO particulaire (bituminite) et dans les hydrocarbures. Il s'agit principalement de pyrites framboïdales, mais qui peuvent être accompagnées par des sulfures de Cu ou mixte Cu-Fe. Globalement, les processus de lixiviation permettent une bonne lixiviation des sulfures de cuivre liés à la MO, à l'exception de l'échantillon de black shale qui montre une proportion importante de covellite, ce qui entraîne ainsi une perte modeste de récupération de Cu. Toutefois, l'abondance de la covellite dans LBS-bio, semble plus s'accorder avec le fait qu'il s'agisse d'un produit intermédiaire de l'altération de la chalcocite/digénite ou à une protection due à des encroûtements d'Ag_2S, plutôt qu'à un effet de protection par la MO.

Chapitre VII

DISCUSSION GENERALE

VII-1. La MO dans les gisements de type black shales

Après un bref rappel des caractéristiques des trois sites d'études (Talvivaara, Lubin et Polkowice), nous reviendrons sur les relations qu'il peut y avoir entre les caractéristiques propres à la MO (quantité, qualité, maturité) et les teneurs en métaux et la minéralisation. Enfin, nous examinerons le rôle qu'a joué la MO dans l'enrichissement des gisements de black shales, plus particulièrement dans le cas du Kupferschiefer, ce qui nous a permis de proposer un modèle de succession paragénétique des évènements minéralisateurs.

VII-1.1. Des minerais différents

VII-1.1.1. En termes de MO

La MO des black shales du Kupferschiefer et le graphite des schistes noirs de Talvivaara dérivent principalement de phytoplancton marin (MO de type II). De plus, cette MO est relativement abondante : de quelques pour cents à Polkowice jusqu'à plus de 10% à Lubin et Talvivaara (Tableau VII-1).

La différence majeure entre les sites d'étude se situe au niveau de l'état de maturité de la MO. Ainsi, à partir des données de pyrolyse Rock-Eval, de réflectance de la MO et de l'analyse des hydrocarbures (HC ; Tableau VII-1), nous pouvons les classer comme suit, selon un état de maturité croissant :

(1) Le site de Lubin contient une MO peu mature caractérisée par de fortes valeurs d'IH (> 100 mg HC/g COT), de très faibles IO (< 10 mg CO_2/g COT) et de faibles Tmax (< 440°C). Cette immaturité s'accompagne de faibles valeurs de réflectance de la MO (Rr = 0,80 – 0,85%), et d'une prédominance des HC légers par rapport aux HC lourds.

(2) Le site de Polkowice comprend une MO très mature présentant des IH très faibles (< 20 mg HC/g COT), des IO faibles (< 30 mg CO_2/g COT) et des Tmax élevés (> 510°C). Le caractère très mature est aussi souligné par des valeurs de Rr plus élevées qu'à Lubin (> 1,0%), ainsi que par une prépondérance des HC lourds par rapport aux HC légers.

(3) Le site de Talvivaara quant à lui comprend une MO hypermature presque entièrement graphitisée avec des IH très faibles (< 15 mg HC/g COT) et des IO plus élevés que dans le Kupferschiefer (< 50 mg CO_2/g COT).

	Kupferschiefer		Finlande
	Lubin (LUP2)	Polkowice (POL1)	Talvivaara
COT (%)	5 - 14	1 - 3,5	< 1
Graphite (%)			7 - 18
IH (mg HC/g COT)	100 - 360	10 - 20	< 15
IO (mg CO_2/g COT)	< 10	10 - 30	20 - 50
Tmax (°C)	436 - 440	510 - 540	
Rr (%)	0,80 - 0,85	1,0 - 1,1	
HC légers (% RAS) *	78,9	19,4	
HC lourds (% Asphaltènes) *	21,1	80,6	

Tableau VII-1 : Données de pyrolyse Rock-Eval, d'anlyse CNS, de réflectance de la MO et de séparation des HC obtenues à partir des échantillons de black shales prélevés dans les différentes mines. * = moyennes des fractions RAS et Asphaltènes calculées pour les échantillons de black shales.

Les différences de maturité des MO rencontrées dans les différentes mines découlent directement de l'histoire thermique des bassins sédimentaires. En effet, d'après les valeurs de Rr (Barker et Pawlewicz, 1994), les paléo-températures maximales d'enfouissement (PTME) atteintes à Lubin étaient de l'ordre de 120°C avec des fluides d'environ 130°C, alors qu'à Polkowice les PTME et la température des fluides sont estimées respectivement à 140°C et 150-160°C. Enfin, la graphitisation de la MO témoigne des conditions extrêmes qui ont régné à Talvivaara, avec un pic du métamorphisme ayant atteint le faciès inférieur à moyen des amphibolites (T = 640-650°C, P = 2 à 4 kbar ; Loukola-Ruskeeniemi, 1999).

VII-1.1.2. En termes de métaux

La diversité des sites s'exprime également au niveau du type de métaux piégés (Tableau VII-2), principalement ceux qui peuvent présenter un intérêt économique (Ag, Cu, Ni, …), ainsi que des éléments relativement enrichis, qu'ils soient pénalisants (As) ou non (V). La liste de ces éléments (Tableau VII-2) montre clairement que les black shales étudiés se discriminent par leur richesse et leur diversité en métaux. Ainsi, les black shales de Lubin montrent un potentiel en métaux plus important que Polkowice et Talvivaara. D'une part, ils présentent une plus grande diversité d'éléments piégés, soit 9 au total, alors que seulement 6 sont répertoriés à Polkowice et 5 à Talvivaara (Tableau VII-2). D'autre part, les black shales de Lubin sont les plus riches en métaux d'intérêt économique, avec notamment 7,73% de Cu en moyenne, là où les teneurs des métaux les plus enrichis n'excèdent pas 0,5% dans les deux autres sites, à l'exception de Zn (0,57%) à Talvivaara (Tableau VII-2).

	Kupferschiefer		Finlande
	Lubin	Polkowice	Talvivaara
Ag (ppm)	***372***	5	30
As (ppm)	***523***	***730***	70
Co (ppm)	***335***	37	***320***
Cu (%)	***7,73***	***0,33***	***0,23***
Fe (%)	1,76	nd	13,14
Mn (%)	0,15	nd	0,81
Mo (ppm)	***270***	< 5	38
Ni (ppm)	***293***	86	***2980***
Pb (ppm)	***121***	***2397***	60
V (ppm)	***1084***	***1677***	***640***
Zn (ppm)	***118***	***229***	***5710***
Au (ppm)	-	***4***	-

Tableau VII-2 : Teneurs moyennes des principaux éléments traces et métaux dans les black shales de Lubin (calcul à partir de LUP2), dans les black shales de Polkowice (calcul à partir de POL1) et dans les schistes noirs de Talvivaara.

VII-1.1.3. En termes de paragenèses

La minéralisation se présente sous forme de sulfures dans le Kupferschiefer et à Talvivaara. Les paragenèses déterminées varient selon le site considéré (Tableau VII-3). Dans le Kupferschiefer, les minéraux sont quasi identiques à Lubin et Polkowice, mais sont très différents de ceux de Talvivaara.

Dans la mine de Lubin, la minéralisation est constituée de 7 minéraux majeurs : pyrite, chalcopyrite, bornite, digénite, chalcocite, covellite et cobalto-gersdorffite, auxquels s'ajoutent 2 minéraux en trace : la tennantite et la galène. A Polkowice, les minéraux majeurs sont au nombre de 9. Il s'agit des mêmes minéraux qui composent le minerai de Lubin, à l'exception de la pyrite. Y sont aussi associés la tennantite, la galène et des alliages Au-Ag, auxquels se joignent la clausthalite et la bétechtinite comme minéraux traces.

A Talvivaara, la paragenèse est formée de 7 sulfures majeurs différents de ceux distingués dans le Kupferschiefer. Même si la pyrite et la chalcopyrite sont présentes dans les deux gisements, le reste de la minéralisation est constituée par la pyrrhotite, la pentlandite, la sphalérite et l'alabandite, ainsi que des traces de molybdénite.

	Kupferschiefer		Finlande
	Lubin	Polkowice	Talvivaara
Paragenèse principale	Chalcocite Digénite Covellite Bornite Chalcopyrite Pyrite Cobalto-gersdorffite	Chalcocite Digénite Covellite Bornite Chalcopyrite Cobalto-gersdorffite Galène Tennantite Alliage Au-Ag	Pyrrhotite Pyrite Alabandite Chalcopyrite Sphalérite Pentlandite
Minéraux en traces	(Tennantite) (Galène)	(Clausthalite) (Bétechtinite)	(Molybdénite)

Tableau VII-3 : Paragenèses minérales principales et minéraux accessoires identifiés dans les trois sites.

Les gisements de Talvivaara et du Kupferschiefer peuvent être classés selon la diversité des minéraux constituant la paragenèse minérale :

(1) Les black shales de Polkowice ont la paragenèse la plus diversifiée (11 minéraux) et la plus complexe (sulfures, sulfo-arséniures, séléniures, alliage de métaux précieux).

(2) Les black shales de Lubin possèdent une minéralisation moins diversifiée (9 minéraux) et plus simple (sulfures, ± sulfo-arséniures).

(3) Les schistes noirs de Talvivaara disposent de la paragenèse la moins variée (7 minéraux), et composée en majorité de sulfures.

VII-1.2. Relation MO-métaux

Les différences affichées entre les trois gisements (cf. chapitre précédent) suggèrent un lien étroit entre l'abondance, la qualité et l'état de maturité de la MO et la mise en place de la minéralisation.

VII-1.2.1. Influence de la quantité de MO

L'étude des profils du Kupferschiefer, met en évidence une relation entre la répartition des éléments en traces et la quantité de MO (cf. Chapitre III-1.3.1). Dans le profil LUP2 (Figure VII-1), les échantillons de dolomie pauvres en MO (COT < 1%) contiennent des teneurs très faibles en : Cu < 1%, S < 2%, As – Co - Ni – Ag < 100 – 200 ppm, alors que les échantillons de black shales riches en MO (COT > 5%) montrent des teneurs plus élevées : jusqu'à 7,5% de S et 14,4% de Cu, et plusieurs centaines de ppm d'Ag – As – Co- Ni – Pb –

V – Zn. Ces fortes teneurs en métaux se corrèlent avec les forts COT à la base des black shales (LUP2/2), et montrent une tendance globale décroissante vers leur sommet.

Cependant, certains enrichissements apparaissent dans le profil. Il en est ainsi de (i) As – Co – Ni au milieu du profil (LUP2/5), ce qui correspond à une proportion plus importante de cobalto-gersdorffite et/ou des teneurs plus élevées de ces éléments en traces dans les pyrites, (ii) S – Cu – Ag dans LUP2/8 dont l'origine n'est pas claire, et (iii) de Pb – Zn dans LUP2/9 qui serait probablement issu des carbonates du toit.

A Polkowice, les teneurs en COT sont plus faibles qu'à Lubin (1 à 3,5%), tout comme les teneurs en métaux, à l'exception du plomb et du zinc.

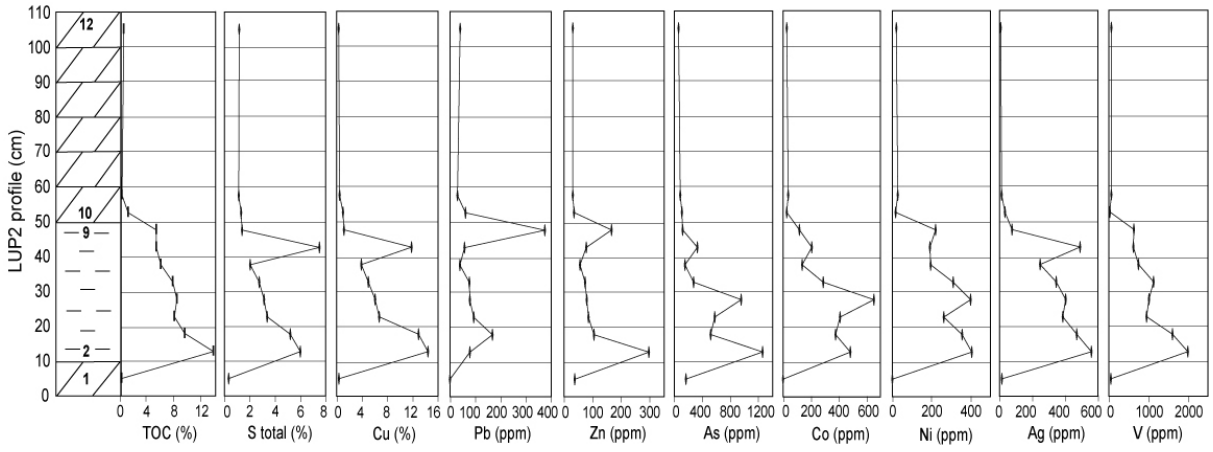


Figure VII-1 : Distribution du COT, de Cu et des principaux éléments traces dans le profil LUP2 de Lubin.

La relation de proportionnalité entre carbone organique et sulfures dans les black shales de Lubin et de Polkowice a également été mise en évidence par analyse d'images prises au microscope (Figure VII-2A et 2B).

Contrairement à ce que l'on observe dans le Kupferschiefer, à Talvivaara où la MO est très abondante et hypermature (> 7% de graphite), la proportion des sulfures n'a plus aucun lien avec la teneur en carbone d'origine organique, mais avec la teneur en S (Figure VII-2C et 2D). En fait, les transformations métamorphiques qui se sont produits à Talvivaara, ont modifié le minerai de telle sorte que toute relation entre la quantité et/ou l'état de maturité de la MO et, la teneur en métaux ainsi que la proportion des sulfures a été effacée.

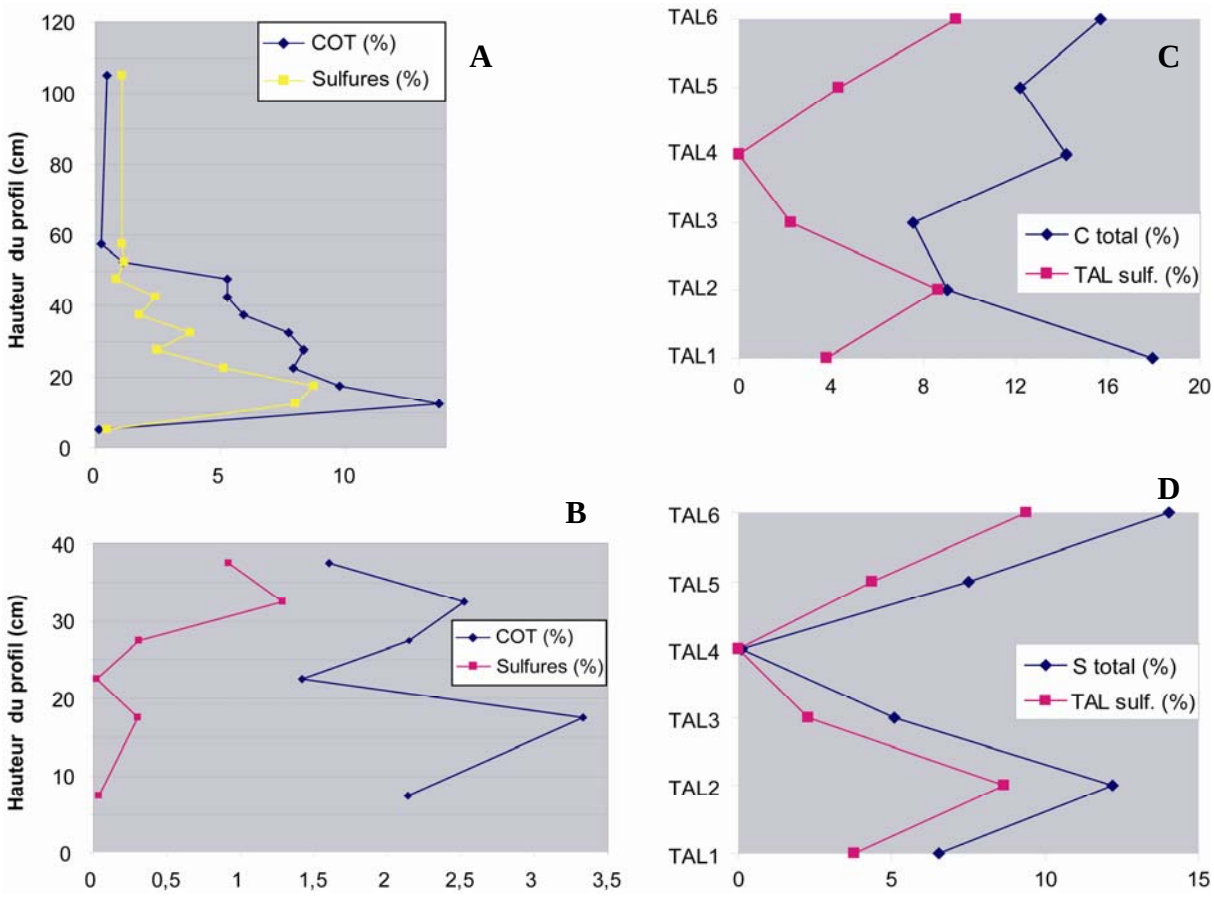


Figure VII-2 : Diagramme représentant l'évolution de la proportion de sulfures : A- en fonction de l'évolution du COT dans le profil LUP2 de la mine de Lubin, B- en fonction de l'évolution du COT dans le profil POL1 de Polkowice, C- en fonction de la teneur en carbone total dans les échantillons de Talvivaara, et D- en fonction de la teneur en soufre total dans les échantillons de Talvivaara.

VII-1.2.2. Influence de la maturité de la MO

Les analyses chimiques sur roches totales suggèrent une relation entre la maturité de la MO et les teneurs en métaux présentes dans les gisements. En effet, en considérant les mines de Lubin et de Talvivaara, qui ont des teneurs en carbone d'origine organique plus ou moins comparables mais de maturité différente (respectivement immature et hypermature ; VII-1.1.1), la diversité et les teneurs en métaux sont plus élevées à Lubin qu'à Talvivaara (VII-1.1.2). Cependant, il pourrait également s'agir de processus minéralisateurs différents entre les sites d'études.

Des expériences d'analyse avec ou sans grillage préalable des échantillons, ainsi que des dosages directs des métaux dans la MO, à la microsonde électronique, nous ont permis de mettre en évidence le rôle de piège de la MO pour les métaux. Ainsi, les expériences de grillage (Tableau VII-4) ont confirmé l'absence de métaux dans la MO hypermature de Talvivaara, et seulement de faibles teneurs dans celle de Lubin (notamment en Cu : 550 ppm).

Par ailleurs, les investigations à la microsonde électronique (Tableau VII-5), ont montré une abondance accrue de métaux dans la MO de Lubin par rapport à celle plus mature de Polkowice.

Les teneurs mises en jeu sont relativement faibles, mais le piégeage des métaux par la MO est évident. Ce processus étant a priori plus efficace pour des MO peu matures que pour des MO très matures ou hypermatures, l'affinité apparente des éléments à maturité croissante se dessine comme suit : Ag-Zn-Pb-Au < Co < Cu-Ni < Fe-V-S. Cependant, à ce niveau d'investigation, il nous est impossible de préciser où et comment les métaux sont retenus dans la MO.

	Ag (ppm)	As (ppm)	$C_{org.}$ (%)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)
LBS < 2,8	252	88	8,2	152	7260	296	48	1392	64
LBS < $2,8_{grillé}$	259	123	-	167	7810	338	79	1470	60
MO TAL	-	56	12,5	108	1276	2856	44	544	2444
MO $TAL_{grillée}$	-	63	-	99	1134	2600	53	517	2300

Tableau VII-4 : Analyses chimiques des fractions riches en MO des black shales de Lubin (LBS) et des schistes noirs de Talvivaara (TAL), avec et sans grillage préalable.

	Lubin				Polkowice
	bituminite	métabituminite	vitrinite/inertinite	HC	métabituminite
S	2,5 – 3%	> 1%	< 1%	1,8 – 1,9%	3%
Cu	0,1 – 0,4%				
Fe	330ppm – 0,3%				890 ppm
Ni	0 – 0,8%			430ppm	
Co	0 – 0,1%				
V					0,2%
Ponctuelles	Ag, Au, V			Zn, Fe, Cu, Ag, V	Zn, Au

Tableau VII-5 : Compilation des teneurs moyennes mesurées dans la MO particulaire et les hydrocarbures (HC) de Lubin, ainsi que dans la MO particulaire de Polkowice.

VII-1.3. Rôle de la MO dans la genèse du Kupferschiefer

Toutes les relations que nous avons mises en évidence entre les métaux et la MO, suggèrent que celle-ci a participé activement à la mise en place de la minéralisation des gisements de type black shales. Comme nous venons de le voir, les processus métamorphiques ayant masqué les indices de telles relations à Talvivaara, nous allons nous concentrer ici sur le Kupferschiefer.

VII-1.3.1. Evidences de multiples processus d'enrichissement en métaux de base

Des évidences d'un enrichissement en métaux du Kupferschiefer en plusieurs étapes ont déjà été décrites dans le bassin de Sangerhausen en Allemagne (Sun *et al.*, 1995 ; Sun et Püttmann, 1997, 2000 ; Bechtel *et al.*, 2001). Mais certaines relations entre la MO et la minéralisation révèlent la contribution de ces mêmes processus dans la partie polonaise du gisement.

Le comportement des métaux se corrèle avec l'évolution du COT mais aussi avec les teneurs en S (Figure VII-1), ce qui suggère leur accumulation en relation avec la MO par processus de sulfato-réduction bactérienne (BSR), pendant le dépôt des black shales (Sun et Püttmann, 1997). Cependant, selon Sawlowicz (1990), la BSR provoquerait la minéralisation des sulfures de cuivre sous forme framboïdale. Or, les principaux minéraux framboïdaux sont des pyrites, incluses dans les filaments de bituminite. La minéralisation cuprifère est majoritairement finement disséminée dans la matrice carbonatée ou en remplissage de fractures, ce qui indique plutôt un enrichissement en métaux de base d'origine diagénétique (Sun et Püttmann, 1997).

VII-1.3.2. Les preuves d'une minéralisation précoce

Comme nous venons de le souligner, la première étape de minéralisation enregistrée dans le Kupferschiefer est provoquée par la BSR, avec la précipitation de pyrites primaires, framboïdales (Planche VII-1A et 1B) ou automorphes (Planche VII-1C et 1D) au sein de bituminite. Ce processus serait intervenu pendant la sédimentation et/ou au tout début de la diagenèse précoce, il y a 260 Ma au Permien supérieur (Menning, 1995 ; Bechtel *et al*., 2000 ; Brauns *et al*., 2003), à partir des ions Fe^{2+} présents dans l'eau de mer et de la production d'H_2S par réduction des sulfates marins (Figure VII-6, Stade I). Cependant, des phénomènes d'upwelling dans la mer du Kupferschiefer au moment du dépôt des shales, a permis un apport en éléments traces (Brongersma-Sanders, 1966). C'est pourquoi d'autres éléments ont été incorporés sous forme d'éléments traces dans la pyrite, les plus courants étant Co, Ni, As et Cu.

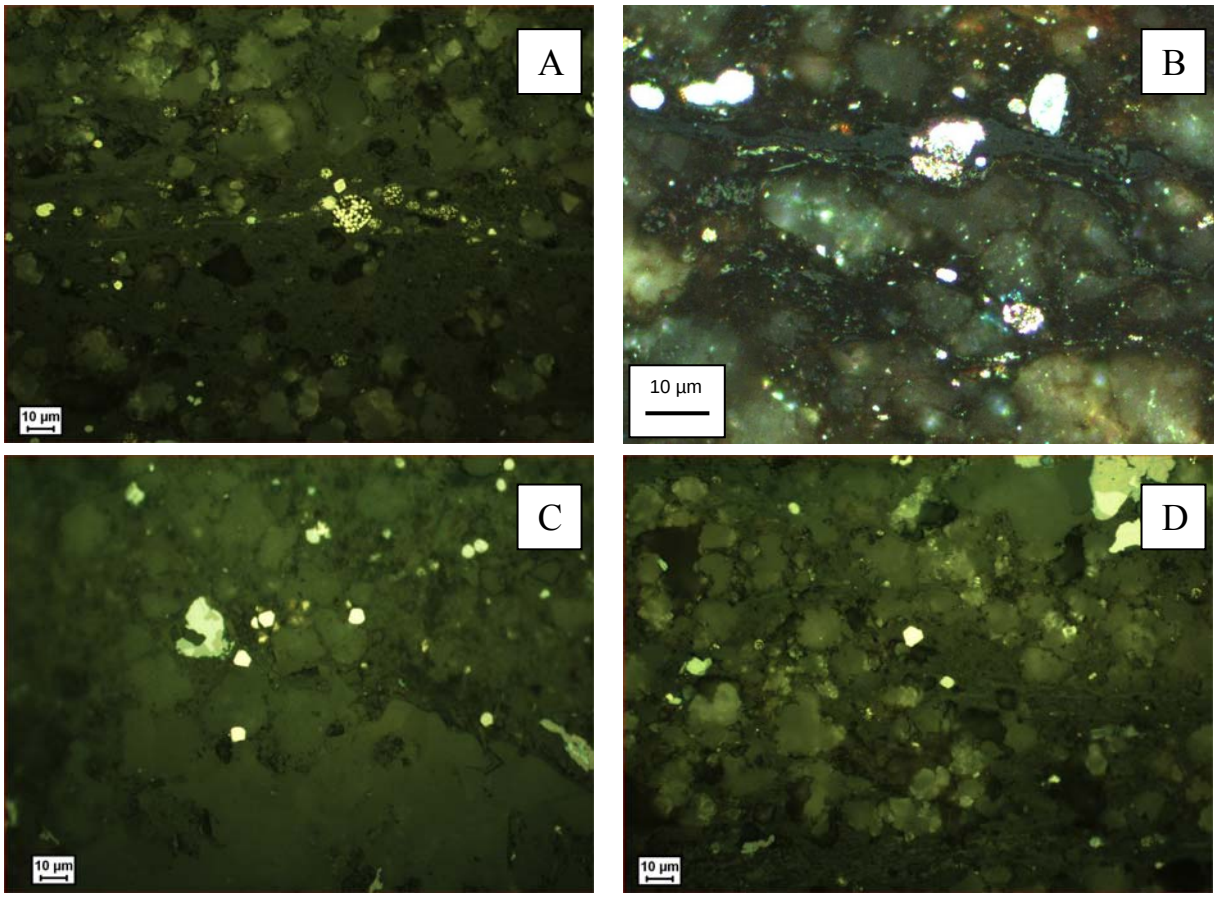


Planche VII-1 : Exemples de pyrites framboïdales et automorphes observées, en lumière réfléchie, dans la MO des échantillons de black shale de Lubin. A- Py framboïdales dans un filament de bituminite ; B- Py framboïdale dans un filament de bituminite observée sous objectif à immersion d'huile ; C- Py automorphes associées à la MO dans la porosité de la matrice carbonatée ; D- Py automorphe dans un filament de bituminite.

VII-1.3.3. Un enrichissement secondaire en métaux de base

Le processus de BSR n'est pas le seul processus responsable de l'accumulation des fortes teneurs en métaux de base, Cu notamment. Un enrichissement diagénétique plus tardif, daté à 240 Ma au Trias moyen (Pasava *et al.*, 2007) a été mis en évidence (Figure VII-6, Stade II), en relation avec des circulations hydrothermales estimées à 120 – 130°C d'après les valeurs de réflectance de la MO des black shales (Rr = 0,80 à 0,85% ; Barker et Pawlewicz, 1994). Les processus majeurs impliqués dans cet enrichissement en cuivre sont : (i) la sulfato-réduction thermochimique des sulfates (TSR) et (ii), le remplacement de la pyrite (PR).

Les preuves en faveur du processus de PR

Le processus de PR a opéré durant la diagenèse tardive, à la faveur de la circulation de fluides hydrothermaux enrichis en métaux, dans les black shales riches en pyrites. Il a duré tant que le soufre réduit piégé dans les pyrites primaires était suffisant pour la précipitation des sulfures de métaux de base (Sun et Püttmann, 1997, 2000). Ainsi, à Lubin, le fer et une

partie du soufre de la pyrite ont respectivement été substitués par Cu^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} et par As^{3}. *In fine*, ceci à abouti au remplacement des pyrites par : (i) des sulfures de cuivre de type chalcocite/digénite (Planche VII-2), (ii) des sulfures de type bornite ou chalcopyrite (Planche VII-2A, 2B, 2C), et (iii) des cobalto-gersdorffite (Planche VII-2A).

Comme l'ont envisagé Sun et Püttmann (1997) pour le bassin du Sangerhausen en Allemagne, à Lubin la pyrite était certes disponible dans la globalité du profil, mais elle ne peut cependant pas à elle seule expliquer les fortes teneurs de Cu accumulées. A l'exception de l'échantillon LUP2/9 dans lequel la teneur en Cu n'atteint que 1,1%, les quantités de Cu varient entre 3,9% et 14,4% dans le reste du profil et sont donc trop importantes par rapport à la quantité de soufre pyritique originel. Un autre processus a donc dû intervenir. En l'occurrence on peut évoquer la TSR.

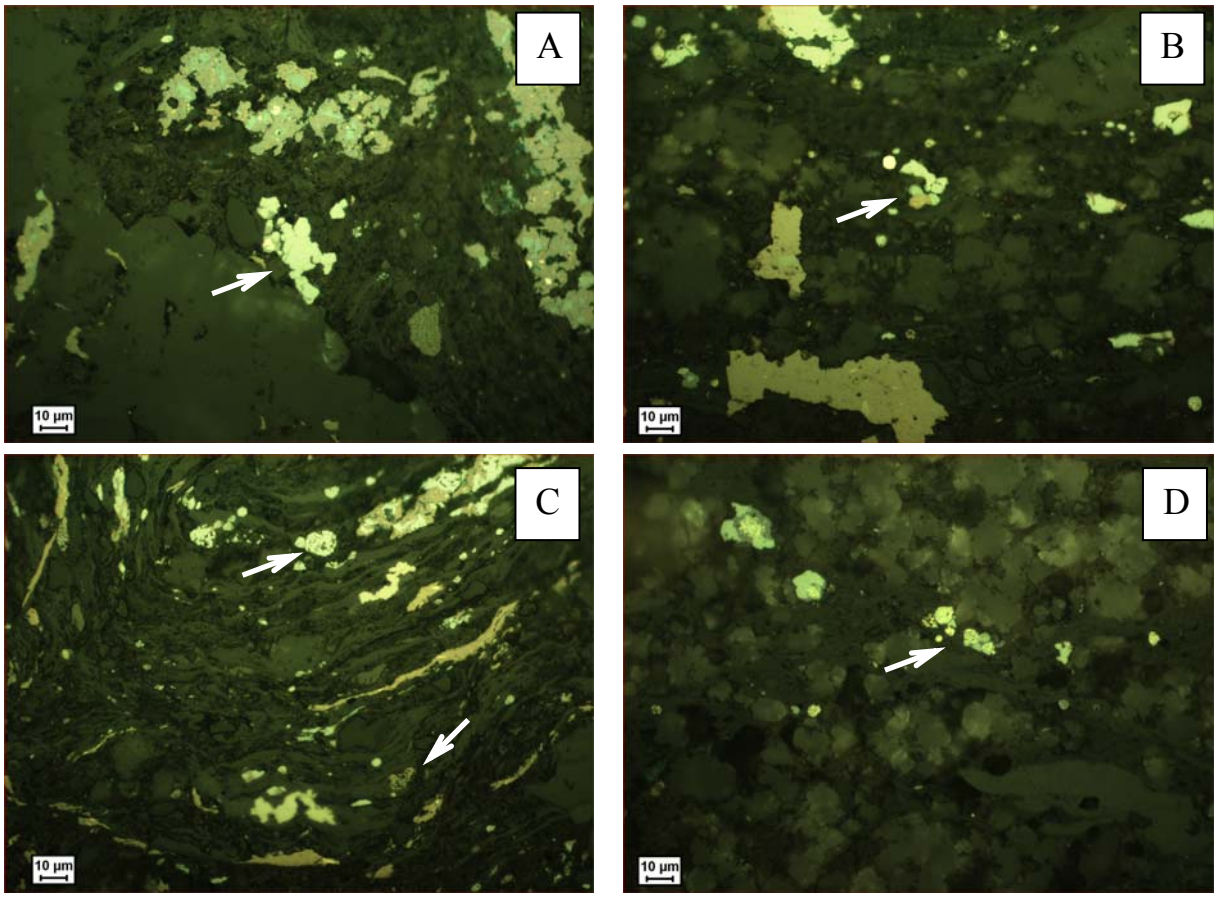


Planche VII-2 : Exemples de pyrites automorphes et framboïdales remplacées par des sulfures de Cu ou cobalto-gersdorffite, observées au microscope en lumière réfléchie. A- Py automorphes remplacées par de la chalcocite/digénite (gris-bleu), de la bornite (marron) et de la cobalto-gersdorffite (jaune clair) ; B- Py automorphes transformées en chalcocite/digénite et bornite ; C- Py framboïdales transformées en chalcocite/digénite et bornite ; D- Py framboïdales partiellement transformées en chalcocite/digénite.

Les preuves en faveur de la TSR

La TSR est un autre processus diagénétique susceptible de minéraliser une grande proportion de Cu. Pendant la diagenèse, la MO a subi une maturation thermique qui a produit des hydrocarbures (HC). Ces HC ont pu être utilisés par le processus de TSR pour produire l'H_2S utilisé pour la précipitation des sulfures de métaux de base (Machel *et al.*, 1995). Ceci est notamment conforté par les données pyrolyse Rock-Eval, qui montrent des IH anormalement faibles dans les échantillons LUP2/2 et LUP2/8 les plus riches en Cu (Figure VII-3A). Ces IH anormalement faibles se corrèlent avec une baisse du rapport Phe/Σ MePhe dans l'échantillon LUP2/2 (Figure VII-3B), et une augmentation des débris opaques au niveau optique (Figure VII-3C).

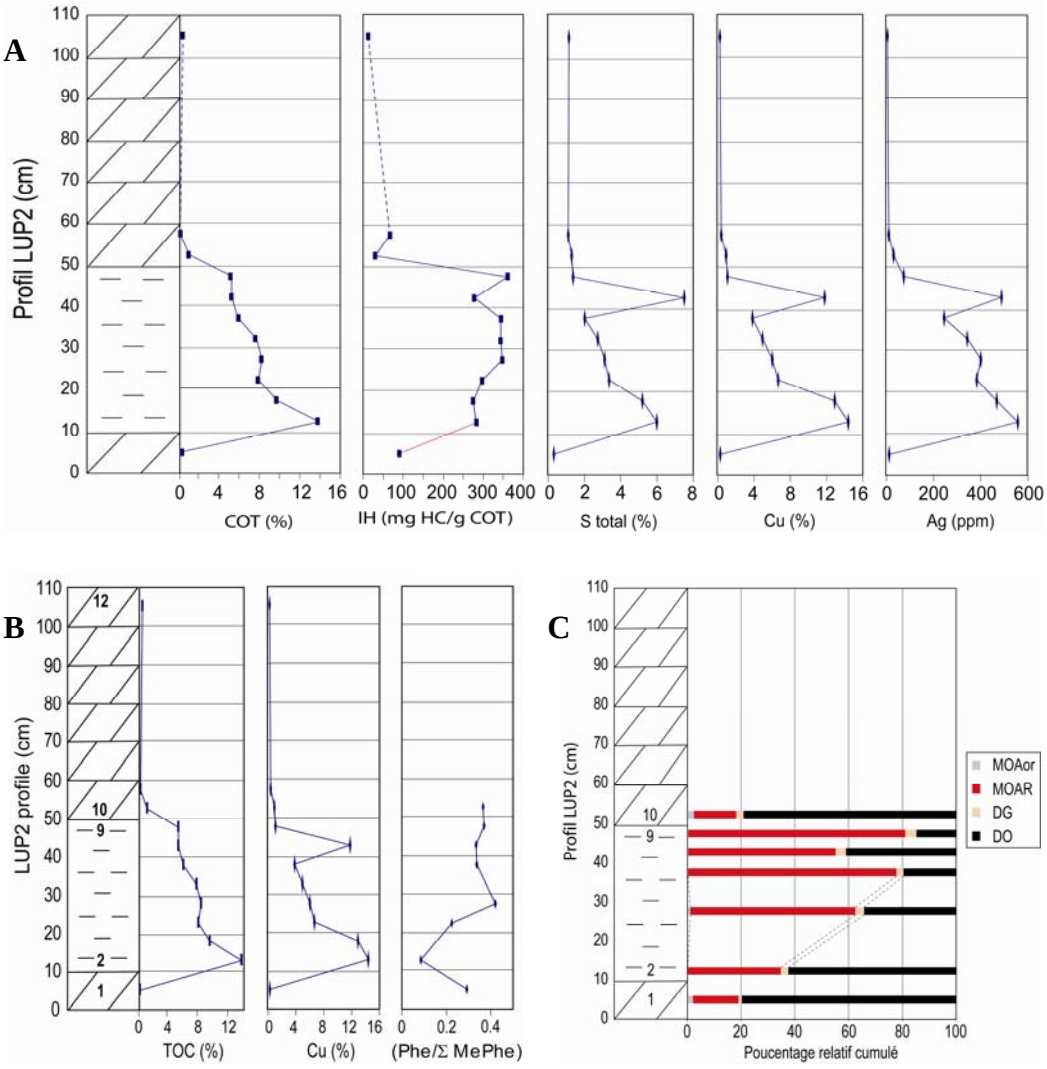


Figure VII-3 : Représentation de l'évolution en fonction de la position dans le profil LUP2 de Lubin : A- du COT, de l'IH, et des teneurs en S total, cuivre et argent ; B- du COT, de la teneur en cuivre et du rapport Phe/ΣMePhe ; C- des proportions des familles de MO particulaire.

Une autre preuve de la TSR est la présence de sulfures de métaux de base finement disséminés dans les black shales (Planche VII-3A), ou intimement liés à des métabituminites ainsi qu'à de la dolomie sparitique et/ou de la calcite (Planche VII-3B et 3C ; Sun et Püttmann, 1997).

Outre leur rôle minéralisateur les fluides ont provoqué une fracturation hydraulique des black shales et ont ainsi permis la formation de veines carbonatées à sulfures associés, discordantes ou concordantes avec la lithification (Planche VII-3D ; Jowett, 1992). Ils ont aussi comblé la porosité avec une association HC - carbonate - sulfure (Planche VII-3B).

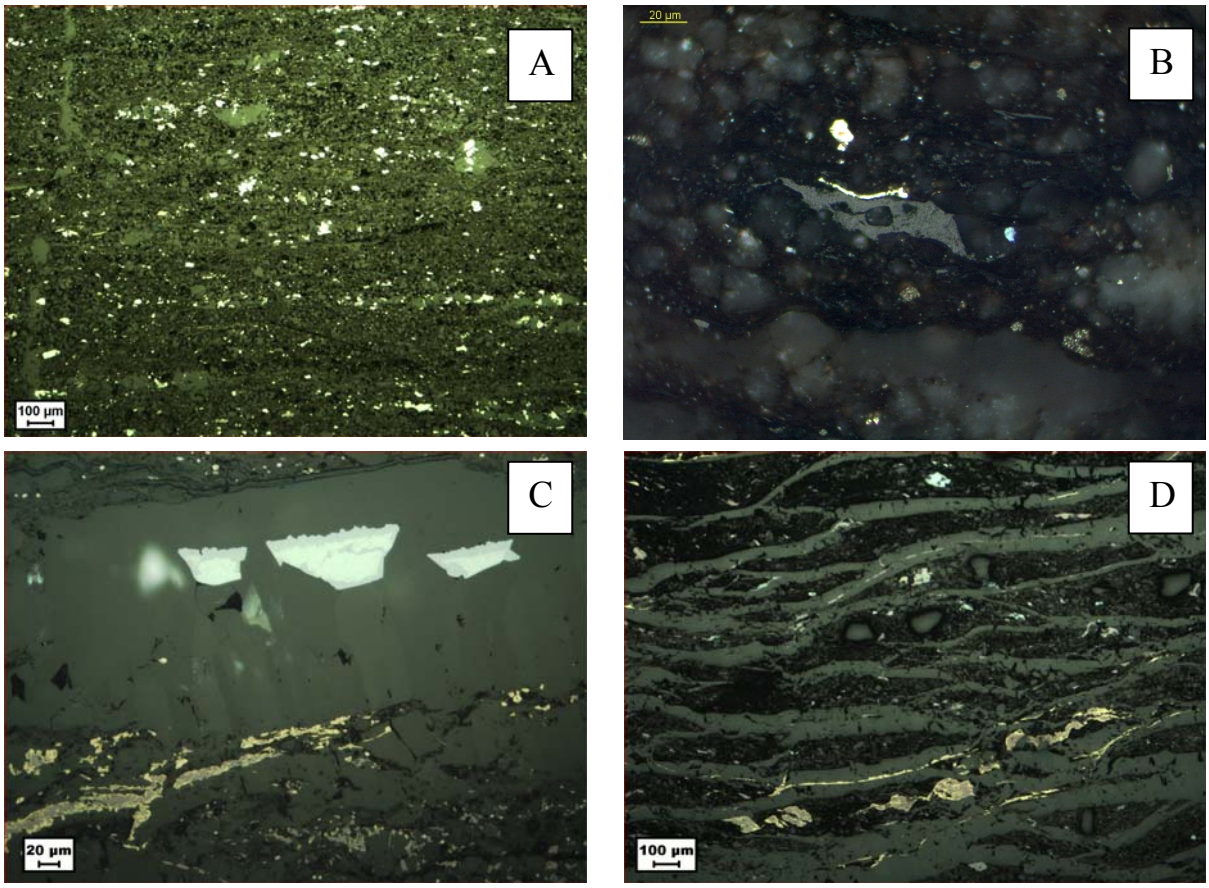


Planche VII-3 : Photos prises au microscope en lumière réfléchie illustrant la TSR. A- Sulfures finement disséminés dans la matrice des black shales ; B- Sulfure associé à de la métabituminite ; C- Sulfure composite à chalcocite-bornite associé à de la calcite sparitique ; D- Veines carbonatées associées à des sulfures (chalcocite-bornite ou chalcopyrite-bornite) formées par hydrofracturation.

L'enrichissement en Cu – S – Ag de l'échantillon LUP2/8, d'origine incertaine (cf. partie VII-1.2.1), aurait ainsi pu se produire pendant l'hydrofracturation, cet échantillon étant très riche en veines carbonatées à sulfures associés (Planche VII-3D).

Des conditions limites pour la TSR

La contribution des processus de BSR et PR semble évidente d'après nos observations. Cependant, la contribution de la TSR dans les processus de minéralisation n'apparaît pas très certaine au regard de la relativement bonne préservation de la MO. Un autre problème subsiste aussi sur la température des fluides supposés responsables du déclanchement de la TSR et qui d'après les estimations rapportées précédemment semble plutôt limite.

En effet, des travaux de laboratoire menés par Trudinger *et al.* (1985) n'ont montré aucune évidence d'une contribution de la TSR en dessous de 200°C. Néanmoins, selon des calculs thermodynamiques ce processus serait susceptible de se produire à des températures de 140 - 175°C (Goldstein et Aizenshtat, 1994), voire plus basses (100 - 140°C) dans les environnements géologiques (Powell et Macqueen, 1984; Machel *et al.*, 1995; Nöth, 1997). En présence d'HC légers gazeux, la TSR pourrait avoir lieu entre 80 et 100°C (Krouse *et al.*, 1988; Bechtel *et al.*, 1995; Machel *et al.*, 1995). Cependant, à de telles températures, sa cinétique devrait être trop lente pour pouvoir jouer un rôle minéralisateur effectif (Machel *et al.*, 1995).

Il est généralement admis que la température à laquelle la TSR commence à être efficace se situe vers 125 - 145°C, mais sous la dépendance de nombreux facteurs comme : (i) le gradient géothermique dans le bassin, (ii) la disponibilité des composés organiques réactifs, et (iii) la vitesse de dissolution et de dispersion des sulfates (Manzano *et al.*, 1997).

Comme cela est rappelé ci-dessus, à Lubin les températures impliquées se situaient à la limite inférieure de développement de la TSR. De plus, la MO des black shales est plutôt bien préservée, avec notamment de fortes valeurs d'IH qui impliquent une faible utilisation des HC produits pendant la diagenèse pour la formations de sulfures de Cu. Toutefois, la dissolution diagénétique des niveaux évaporitiques sus-jacents et la présence sous les grès sous-jacents aux black shales de charbons d'âge Carbonifère supérieur, étaient susceptibles d'alimenter les fluides hydrothermaux à la fois en sulfates et en HC légers (CH_4 ; Jowett, 1992).

Finalement, même si les températures étaient limites à Lubin, l'apport de sulfates et de composés réactifs d'origine profonde, par les fluides était suffisamment important pour entretenir la réaction de TSR, et donc la précipitation des sulfures de Cu dans les black shales.

VII-1.3.4. Evidences d'un évènement tardif à métaux précieux

Dans la mine de Polkowice, plusieurs évidences nous permettent d'avancer qu'un évènement tardif à métaux précieux s'y est produit (Figure VII-6, Stade III).

Tout d'abord, la MO des black shales de Polkowice est plus mature que celle de Lubin (Tmax > 500°C, Rr > 1,0%), peu abondante (1 à 3,5% COT), et ne présente qu'un caractère pétroligène résiduel (IH < 20 mg HC/g COT).

Du point de vue métallogénique, aucune pyrite n'est observée et, la teneur en Cu (0,33%) et la proportion de sulfures de cuivre sont faibles. De surcroît, la MO particulaire contient également moins de métaux de base. Cependant, on y observe une teneur moyenne en or de 4 ppm et des minéralisations à métaux précieux (alliage Au-Ag, clausthalite, Figure VII-4 et 5).

En fait, toutes ces caractéristiques sont attribuables à la percolation de fluides hydrothermaux d'une température de 150-160°C, qui ont lixivié les black shales originels (MO et sulfures de Cu) et déposé les métaux précieux. Les valeurs d'IO assez élevées dénotent le caractère oxydant de ces fluides (Bechtel *et al*., 1999 ; Kucha et Przybylowicz, 1999 ; Oszczepalski 1999 ; Piestrzyński *et al*. 2002).

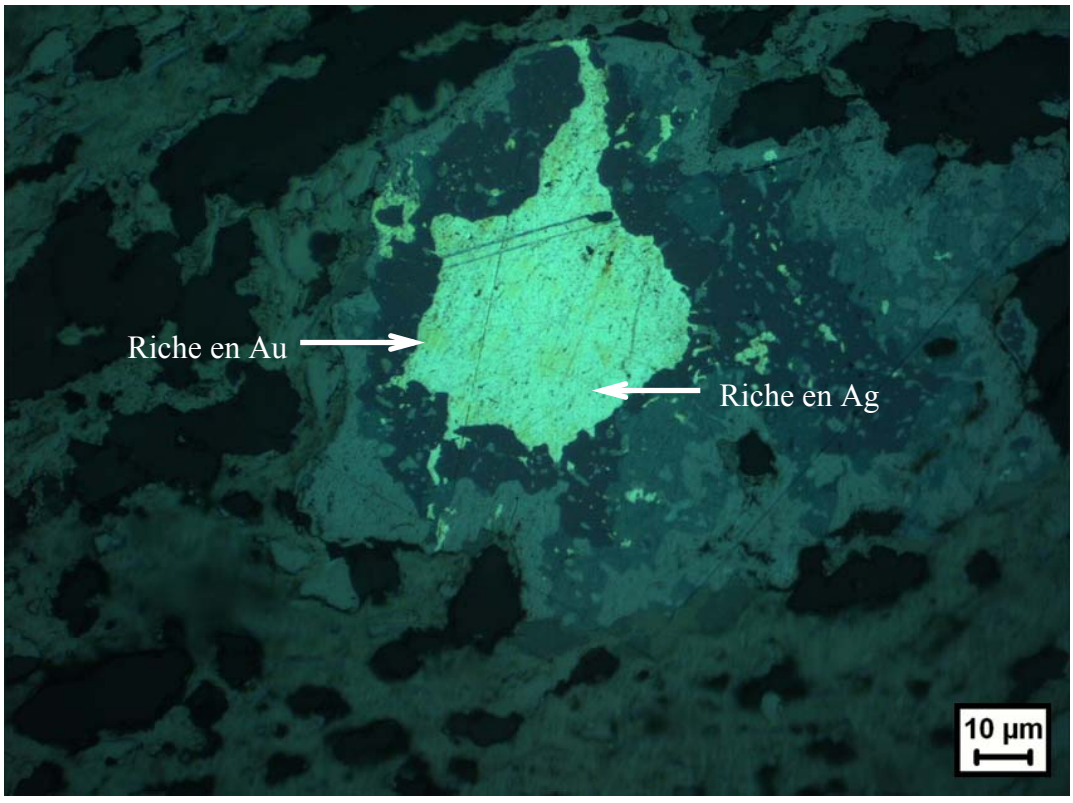


Figure VII-4 : Grain d'électrum observé dans un échantillon de la mine de Polkowice, montrant des zones enrichies en Au de teinte jaune et des zones riches en Ag de teinte plus blanchâtre.

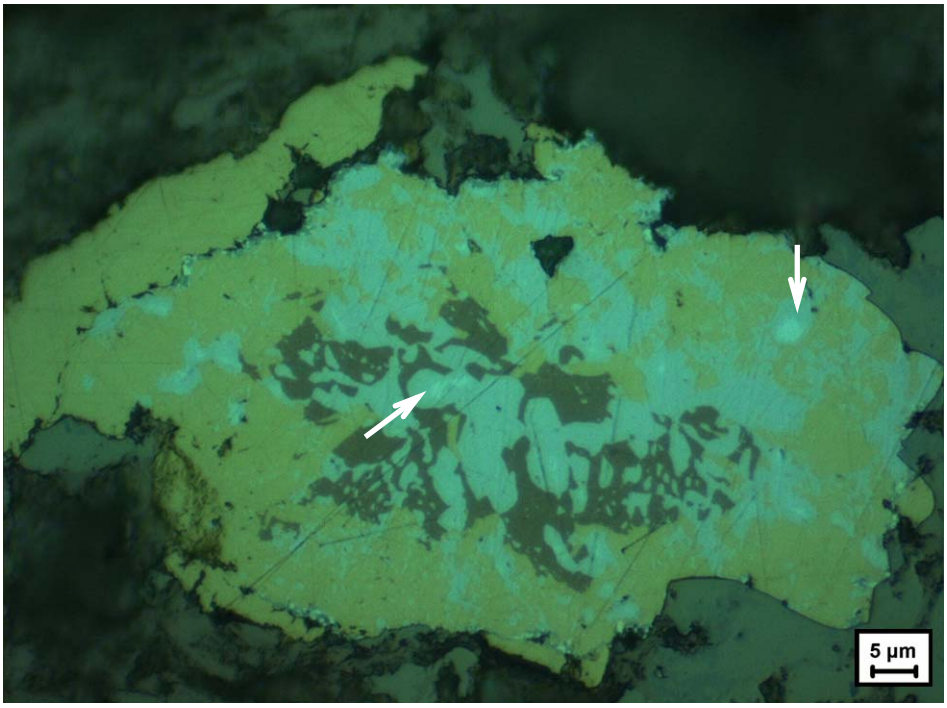


Figure VII-5 : Grain composite à chalcopyrite (jaune), bornite (marron) et galène (gris bleuté) observé dans un échantillon de la mine de Polkowice, présentant de petites inclusions de clausthalite indiquées par les flèches.

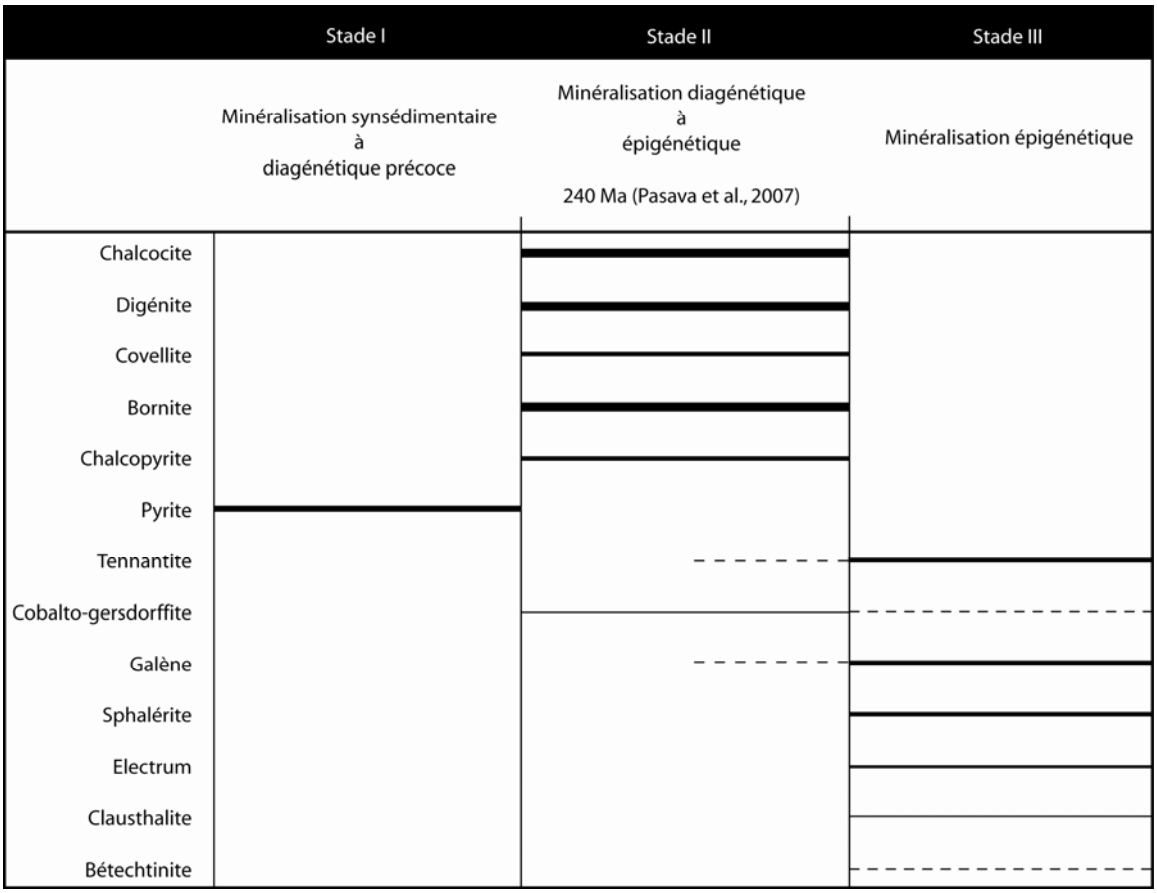


Figure VII-6 : Succession paragénétique des différents stades minéralisateurs mis en évidence dans le gisement du Kupferschiefer.

VII-2. Effets des traitements métallurgiques sur les minerais

VII-2.1. La préparation des échantillons

Dans ce paragraphe, l'accent est porté sur le cas de la mine de Lubin. En effet, avant les traitements métallurgiques, le minerai de Lubin, constitué d'un ensemble de 3 faciès (grès, black shale, dolomie), est broyé et enrichi par flottation. Trois produits principaux sont issus du traitement : (i) une fraction enrichie en métaux ou concentré de flottation (LC), (ii) une fraction intermédiaire appauvrie en métaux ou « middling » (LM), et (iii) une fraction stérile ou « tailing » qui n'a pas été étudiée dans ce travail. Dans l'optique des traitements métallurgiques, il était donc important, avant d'étudier leurs impacts sur ces échantillons (notamment LC et LM), d'examiner l'influence de la flottation sur leur composition (organique et métallogénique), et ce, en comparaison avec un échantillon de black shale moyen (LBS) qui constitue la partie la plus riche du minerai tout venant.

Le minerai de Talvivaara est presque exclusivement constitué par les schistes noirs, mais peut également présenter une contribution des skarns. De ce fait, que ce minerai soit préalablement enrichi par flottation ou non, en termes de MO (graphite), teneurs en métaux (< 1% Ni+Cu+Zn) et minéralisation (pyrrhotite et pyrite dominantes avec ± alabandite, chalcopyrite, sphalérite, pentlandite), il conserve des caractéristiques similaires aux échantillons prélevés en mine (cf. VII-1.1).

VII-2.1.1. Influence sur la MO

Au regard des résultats obtenus sur la MO (Tableau VII-6), le premier constat est une augmentation du COT pendant la flottation dans LC-2005, LC-2006 et LM par rapport à LBS.

Outre cette augmentation de la teneur en carbone organique, la flottation provoque aussi une ségrégation de la MO. En effet, les concentrés présentent des caractéristiques géochimiques et une composition en hydrocarbures proches de celles des black shales, en soulignant ainsi une contribution dominante de la MO des black shales dans les concentrés. Néanmoins, la réflectance de la MO du concentré est légèrement plus élevée que celle de LBS : 0,86% dans LC-2005 et seulement 0,80% dans LBS. Ceci implique un enrichissement : (i) en MO plus mature (métabituminites, ± pyrobitumes), i.e. altérée par les fluides hydrothermaux et/ou les processus minéralisateurs (IO plus élevés), et peut-être, dans une moindre mesure (ii) en particules de vitrinite et inertinite, peu abondantes. En revanche, le middling se caractérise par une concentration relative en MO immature, s'exprimant par un IH plus élevé (316 mg HC/g COT) que dans LBS (254 mg HC/g COT), mais aussi par une

valeur de réflectance de la MO plus faible (Rr = 0,73%) et une fraction hydrocarbonée dominée par les HC saturés (86,4 %).

Toutefois, cette différence ne s'observe pas sur le contenu organique particulaire. En effet, l'étude des palynofaciès ne montre aucune variation entre LBS et LM, qui montrent tout deux une prédominance de MOAR (> 65%), une proportion importante de DO (25 – 30%) et une contribution faible de DG (< 5%). LC n'a pas été étudié par cette méthode, cependant, il est très largement constitué de MO provenant des black shales, ce qui nous laisse supposer que son contenu organique particulaire est probablement très similaire à LBS et LM.

		LBS	LC-2005	LC-2006	LM
Pyrolyse RE	COT (%)	6, 9	***7,6***	***8,7***	***10,1***
	IH (mg HC/g COT)	254	***237***	***283***	***316***
	IO (mg CO_2/g COT)	12	***47***	***18***	11
	Tmax (°C)	432	428	432	432
Réflectance MO	Rr (%)	0,80	***0,86***		***0,73***
Composition HC	Saturés (%)	37,5	42		***86,4***
	Aromatiques (%)	32,5	30,6		***0***
	Résines (%)	16,3	14,7		***3,2***
	Asphaltènes (%)	13,7	12,7		***10,4***
Palynofaciès	MOAR (%)	69,8			67,8
	DG (%)	4,8			4,8
	DO (%)	25,4			27,5

Tableau VII-6 : Bilan des principaux résultats obtenus sur la MO pour les échantillons LBS, LC-2005, LC-2006 et LM utilisés dans les procédés métallurgiques.

VII-2.1.2. Influence sur la composition minéralogique

La minéralogie des black shales (LBS) est relativement simple (Figure VII-7). Elle est principalement constituée de chalcocite/digénite (90,5%) et de bornite (9%), avec une contribution minime d'autres minéraux dont notamment la cobalto-gersdorffite (0,6%). La minéralogie de LC-2005 et de LM est nettement plus diversifiée en sulfures que celle de LBS, plus particulièrement avec chalcopyrite, covellite, pyrite, tennantite, sphalérite et galène. Ces sulfures supplémentaires sont au moins partiellement issus des grès et de la dolomie.

Le concentré est plus diversifié en sulfures cuprifères (tennantite, chalcocite/digénite, bornite, chalcopyrite, covellite) que le middling. La part de ces sulfures représente 83,6%

dans LC-2005, et seulement 60,7% dans LM. Dans LM, la plus faible contribution de sulfures de cuivre est compensée par des proportions accrues de galène, sphalérite et pyrite (Figure VII-7).

Le procédé de flottation est efficace pour la concentration du cuivre (la teneur en Cu est de 17,1% dans LC-2005), mais pas optimum, car LM contient encore 2,3% de Cu. Il en est de même pour l'essentiel des métaux (cf. Chapitre III). De plus, si nous nous référons aux quantifications des fractions lourdes et légères (Figure VII-7), nous constatons qu'il demeure une proportion importante de minéraux de gangue qui ont pour effet de diluer les teneurs en métaux de base, soit 73% dans LC-2005 et 86% dans LM. Ce problème semble cependant délicat à éviter, et résulte de la taille généralement très faible des sulfures (< 50µm). Avant la flottation, le minerai tout venant est broyé à 100µm. De ce fait, la majorité des sulfures demeurent associés à des constituants de la gangue (carbonates, MO, …), en général sous forme de particules mixtes.

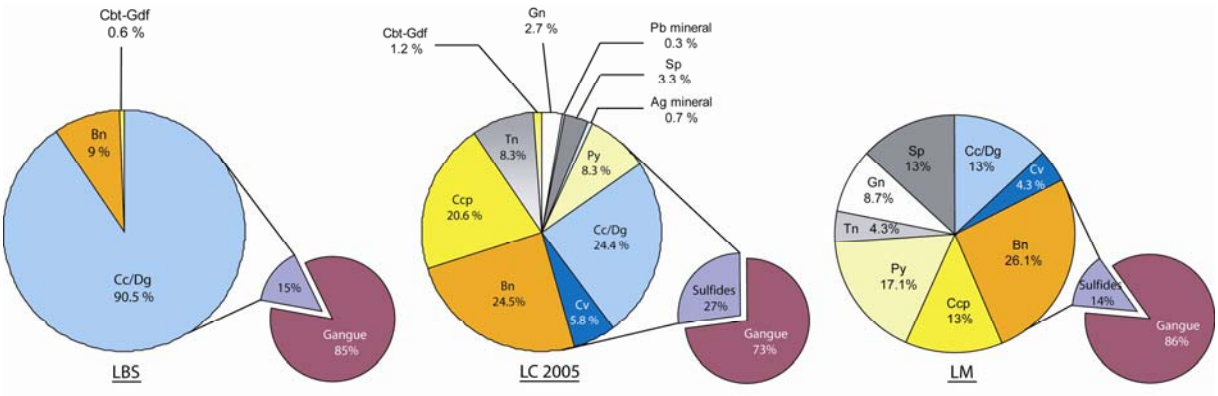


Figure VII-7 : Bilan de la minéralogie des échantillons LBS, LC-2005 et LM utilisés pour les traitements.

VII-2.1.3. Evidence d'une variabilité rapide dans le Kupferschiefer

L'étude de deux lots de concentré, LC-2005 et LC-2006, a permis de mettre en évidence une variabilité importante au sein du district de Lubin. D'abord, la qualité et la quantité de MO varient sur de courtes distances. Ainsi, d'après les données de pyrolyse (Tableau VII-6), par rapport à LC-2006, LC-2005 se caractérise par : (i) une MO moins abondante, (ii) appauvrie en hydrogène et (iii) enrichie en oxygène. Ceci suggère que LC-2005 a été produit à partir d'un minerai tout venant, très probablement, extrait d'une zone plus affectée par les fluides hydrothermaux oxydants que le minerai originel de LC-2006.

Le même constat s'applique à la minéralisation et aux métaux. Ainsi les teneurs de Cu et Fe passent respectivement de 16,1 et 6,4 % dans LC-2005 à 17,1 et 7,1% dans LC-2006. Ceci traduit une diminution de la contribution des sulfures de cuivre (chalcocite/digénite, covellite) et une augmentation des sulfures mixtes à Cu-Fe (bornite, chalcopyrite, et autres du type : idaite, …, Figure VII-8).

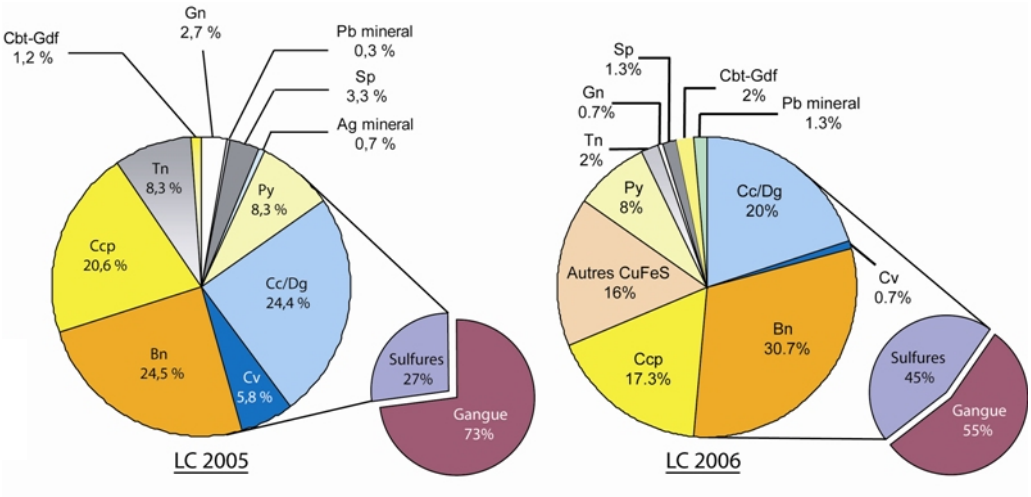


Figure VII-8 : Composition minéralogique des échantillons de concentré de la mine de Lubin.

VII-2.2. Les procédés de lixiviation

Les procédés testés au cours de ce travail sont au nombre de cinq : (i) trois méthodes bio-hydrométallurgiques (en tas, en réacteur et en pilote continu), et (ii) deux méthodes hydrométallurgiques (sous pression et avec des saumures).

Il s'agit tout d'abord d'évaluer l'impact des traitements sur les MO matures (Talvivaara) et immatures (Lubin), d'abord afin d'identifier les processus d'altération mis en cause dans l'évolution de la MO, puis de juger de l'inertie ou non de la MO vis-à-vis des métaux au cours des traitements appliqués.

Dans un deuxième temps, nous discuterons de l'impact des procédés sur la minéralogie dans les minerais, afin d'essayer d'élaborer un modèle d'évolution des minerais durant les traitements.

VII-2.2.1. Impacts sur la MO

La qualité de la MO

D'après les informations délivrées par la géochimie globale (Tableau VII-7), la MO des schistes noirs de Talvivaara ne montre pas de modification de l'IH durant les traitements. Cependant, l'IO augmente pendant la biolixiviation en tas, en traduisant ainsi un gain d'oxygène, et, diminue au cours du traitement en batch, en matérialisant une perte d'oxygène de la MO.

Les traitements bio- et hydrométallurgiques appliqués aux échantillons de la mine de Lubin (LBS, LC, LM), conduisent à une diminution globale de l'IH qui souligne une perte en hydrogène de la MO. En revanche, avec les échantillons LBS et LC, l'IO n'est pas affecté ou diminue durant les biotraitements (batch et pilotes), ce qui marque une perte en oxygène nulle ou légère. En revanche l'IO de l'échantillon LM augmente, ce qui manifeste un gain d'oxygène.

	Biolixiviation								Lixiviation			
	Tas		Batch		Pilote 1		Pilote 2		Pression		Saumures	
Echantillons	IH	IO	IH	IO	IH	IO	IH	IO	IH	IO	IH	IO
Talvivaara	=	↑	=	↓								
LBS			↓	=								
LC			↑ (?)	↓	=	=	↓	=			↓	↓
LM									↓	↑		

Tableau VII-7 : Bilan des variations des paramètres IH (mg HC/g COT) et IO (mg CO_2/g COT) au cours des procédés métallurgiques.

La composition des hydrocarbures

Après biolixiviation en réacteur, la composition en hydrocarbures de LBS et LC (Tableau VII-8) montre une diminution des fractions saturés et/ou aromatiques, donc une dégradation d'une partie des HC légers, avec une augmentation relative des fractions résines (LBS) ou asphaltènes (LC), témoin d'une altération nulle ou moins prononcée des HC lourds.

	Saturés	Aromatiques	Résines	Asphaltènes
LBS	↓	=	↑	=
LC	↓	↓	=	↑

Tableau VII-8 : Bilan des variations de la composition en hydrocarbures des échantillons LBS et LC après la biolixiviation en réacteur.

La pétrographie organique

La MO particulaire des échantillons de Lubin est constituée de matière organique amorphe rougeâtre (MOAR), débris gélifiés (DG) et débris opaques (DO). Après la biolixiviation en batch, le contenu organique particulaire de l'échantillon LBS est demeuré inchangé, les proportions de chaque constituant étant restées constantes (Tableau VII-9). Cependant, si la proportion de DG ne varie pas pendant le traitement de LM en lixiviation sous pression, la contribution des MOAR diminue au profit d'une augmentation relative des DO.

D'un point de vue général, les trois classes de particules considérées, toutes qualifiées de résistantes, n'ont pas le même comportement vis-à-vis de l'altération (Gouin, 2004). Un classement de ces particules, par ordre de résistance croissante face aux procédés de lixiviation utilisés, peut donc être proposé : MOAR < DG < DO.

	MOAor	MOAR	DG	DO
LBS	0	=	=	=
LM	0	↓	=	↑

Tableau VII-9 : Bilan des résultats de l'étude des palynofaciès dans l'échantillon LBS après la biolixiviation en batch et dans l'échantillon LM après la lixiviation sous pression.

Les éléments associés à la MO

D'après les résultats de l'analyse des éléments restés piégés dans la MO après les traitements métallurgiques, nous avons pu voir qu'ils ont un comportement très contrasté vis-à-vis de la MO selon le traitement appliqué (Tableau VII-10).

La constance des teneurs en soufre au sein même des particules de MO à l'issue des traitements de biolixiviation, voire même croissante au cours de la lixiviation sous pression, montrent le lien du soufre avec des groupes fonctionnels très stables non affectés par les processus employés. Le cobalt qui n'a été détecté que dans l'échantillon LBS présente un comportement similaire.

Certains éléments présentent des évolutions conjointes lors de tous les traitements appliqués. C'est notamment le cas des couples Cu-Fe et Ni-V (Tableau VII-10). Par exemple, lors de la biolixiviation en batch de LBS, lorsque la teneur en Cu diminue, celle en Fe diminue également. Notons également que pour le couple Cu-Fe, les teneurs s'amoindrissent pendant deux types de traitement (biolixiviation en batch et lixiviation sous pression), alors

que le couple Ni-V n'est affecté de façon négative, que dans le cas de la lixiviation sous pression.

D'autres éléments (Ag, Au, Pb, Zn) ont été détectés occasionnellement et n'apparaissent pas dans le Tableau VII-10. Ces éléments, peu présents dans la MO à l'origine, disparaissent ou ne sont que très ponctuellement analysés après les traitements de lixiviation.

Nous pouvons ainsi proposer un classement par affinité croissante apparente des éléments avec la MO, selon la dureté des traitements : Ag-Zn-Pb-Au < Cu-Fe < Co-Ni-V < S.

Biolixiviation en batch	Co	Cu	Fe	Ni	S	V
LBS	↑	↓	↓	↑	=	↑
LC		x	↓	=	=	=
Autre biolixiviation						
Hydrocarbure 1		↑	↑	↑	=	↑
Hydrocarbure 2		=	=	↑	=	↑
Lixiviation sous pression						
LM		x	↓	↓	↑	↓

Tableau VII-10 : Bilan de l'évolution des éléments présents en teneurs significatives dans les échantillons LBS, LC et les hydrocarbures après biolixiviation (1 = en réacteur, 2 = en erlenmeyer), et dans l'échantillon LM après la lixiviation sous pression. x = disparition de l'élément.

Synthèse

La MO hypermature de Talvivaara n'est que très peu affectée par les traitements de lixiviation utilisés. En revanche, la MO immature des black shales de Lubin est plus altérée par les procédés de lixiviation.

Lors des traitements, la diminution de l'IH des échantillons de Lubin s'accompagne d'une diminution en HC saturés et aromatiques, et d'une augmentation des résines et asphaltènes. Nous avons observé ce phénomène dans les échantillons de la base du profil LUP2 de Lubin affectés par les fluides hydrothermaux. Ainsi, au même titre que les fluides hydrothermaux, les fluides de lixiviation provoquent un lessivage des HC de bas poids moléculaire (Disnar et Pradier, 1990).

Deux traitements induisent une augmentation de l'IO : (i) la biolixiviation en tas et (ii) la lixiviation sous pression, qui sont tous deux traitements réalisés sous aération ou à pression variable. Le procédé oxydatif de lixiviation sous pression induit, outre une augmentation de

l'IO, une augmentation de la proportion des DO au niveau du contenu organique particulaire de la MO immature des middlings.

L'évolution des paramètres géochimiques et du contenu organique particulaire est en accord une précédente étude menée par Gouin (2004), dans le cadre de l'altération de MO réfractaires par différents types d'altérations.

Le classement par affinité des éléments avec la MO, correspond également à une échelle de résistance croissante des constituants organiques auxquels les éléments sont liés, vis à vis des traitements métallurgiques : plus les traitements appliqués sont sévères, plus les métaux sont lixiviés de la MO. Ainsi, la lixiviation sous pression au cours de laquelle l'essentiel des éléments est extrait de la MO, est le plus rude des traitements testés. De plus, à travers les caractéristiques géochimiques de la MO, à savoir une diminution de l'IH et une augmentation de l'IO, ce procédé semble présenter des analogies avec ce qui s'est produit dans la mine de Polkowice, à la suite de circulations hydrothermales très chaudes.

VII-2.2.2. Impacts sur la minéralisation

Minéraux instables, minéraux résistants et minéraux néoformés

Qu'il s'agisse du minerai de Talvivaara ou des échantillons de Lubin, globalement tous les minéraux de la paragenèse primaire sont attaqués à des degrés variés par les procédés de biolixiviation. Certains sont complètement détruits, comme (Tableau VII-11) : (i) la pyrrhotite, l'alabandite, la sphalérite et la pentlandite à Talvivaara, et (ii) la chalcocite/digénite, la bornite et la cobalto-gersdorffite à Lubin. D'autres sont plus réfractaires aux processus de lixiviation (Tableau VII-11) : (i) la pyrite et la chalcopyrite à Talvivaara, et (ii) la covellite, la chalcopyrite, la pyrite, la tennantite, la galène, la sphalérite à Lubin.

Les traitements métallurgiques provoquent également la formation de minéraux secondaires. Les biotraitements en réacteur ou le pilote permettent la précipitation de sulfates (Tableau VII-11) : (i) de Fe grâce à l'attaque de la pyrrhotite, principalement à Talvivaara, et (ii) polymétalliques grâce à l'attaque des sulfures et enfin, de Ca-Ba-Ce grâce à la dissolution des carbonates et autres minéraux de la gangue à Lubin. De plus, les procédés oxydatifs (biolixiviation en tas et lixiviation sous pression) permettent la néoformation d'oxy-hydroxydes de Fe.

Cependant, outre des sulfates et/ou des oxydes, des sulfures secondaires peuvent aussi précipiter, soit (i) comme phase intermédiaire de lixiviation de sulfures primaires : comme la covellite pour la chalcocite/digénite ou encore la chalcopyrite, et d'autres sulfures de Cu-Fe (idaite, nukundamite,…) pour la chalcopyrite, soit (ii) comme phase néoformée stable dans les conditions appliquées : comme l'acanthite dans les biotraitements du minerais de Lubin.

Minerai de Talvivaara									
Biolixiviation	Po	Py	Ala	Ccp	Sp	Pn	Cv	Fe-ox.	Fe-SO_4
Tas	x	↓	x	↓	↓	x	↑	↑	
Réacteur	x	↓	x	↓	x	x		↑	↑

Black shales de Lubin													
Lixiviation	Cc/Dg	Cv	Bn	Ccp	Autres CuFeS	Py	Tn	Gn	Sp	Cbt-Gdf	Mnx d'Ag	$PbSO_4$	Autres sulfates
Bioréacteur	x	↑	↓		↑	↑					↑		↑

Concentré de Lubin													
Bioréacteur	x	↓	x	↓		↓	↓	↑	=	x	↑	↑	↑
Saumures		↓		↓		↓	↓	↓	↓		x	x	x

Pilote1 R1	x	↑	↓	↓	↓	↓	↓	=	=	↓		↑	↑
Pilote1 R3	x	↓	x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	x	↑	↓	=

Pilote2 R1	x	↑	↓	↑	↓	↓	↓	=	=	x		↑	↑
Pilote2 R2	x	↑	x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	x		↓	↓
Pilote2 R3	x	↓	x	↓	↓	↓	↓	↓	↓	x	↑	x	↓

Middling de Lubin														
Lixiviation	Cc/Dg	Cv	Bn	Ccp	Autres CuFeS	Py	Tn	Gn	Sp	Cbt-Gdf	Mnx d'Ag	$PbSO_4$	Autres sulfates	Fe/Pb ox.
Pression	x	↓	x	↓		↓	x	↓	x	x		↑	↑	↑

Tableau VII-11 : Récapitulatif de l'évolution de la minéralisation durant les traitements métallurgiques (↑ = augmentation de la proportion, ↓ = diminution de la proportion, x = disparition du sulfure considéré).

Implication dans le rendement des procédés

A Talvivaara, les enjeux se situent au niveau de la récupération de Ni, Co, Zn et Cu. Les taux de mise en solution varient d'un traitement à l'autre pour ces mêmes métaux. Par rapport à la biolixiviation en réacteur qui permet de récupérer 94% du Cu et 93% du Co, seuls 27% de Cu et 26% de Co sont extraits par lixiviation en tas En revanche, le taux de mise en solution est meilleur pour Zn et Ni tant dans le tas (65,5% de Zn et 72,7% de Ni), que dans le bioréacteur (100% de Zn et Ni). Cette différence s'explique par l'évolution de la composition

minéralogique. En effet, Cu et Co sont respectivement contenus dans la chalcopyrite et dans la pyrite, qui sont tous deux réfractaires aux traitements et sont moins bien lixiviés dans le tas que dans le bioréacteur. De plus, la covellite qui se forme dans le tas piège une partie de Cu. La présence de ces sulfures dans les résidus explique la faible mise en solution du cuivre et du cobalt. A l'opposé, Zn et Ni qui sont respectivement contenus dans la sphalérite et, dans la pyrrhotite (± pyrite) et la pentlandite, qui sont relativement peu stables et très largement dégradés dans le tas et complètement dégradés dans le bioréacteur.

L'intérêt du traitement des middlings réside dans la valorisation des faibles teneurs de métaux économiquement intéressants : Cu, Co, Ni et Ag. Compte tenu des plus faibles teneurs en Cu (2,3%) qu'il contient, par rapport aux black shales (8,6% Cu) ou au concentré de sulfures (17,1% Cu), ce matériel n'a pas été traité en biolixiviation, mais par lixiviation sous pression. Le rendement de mise en solution de Cu est très bon - jusqu'à 97%-, les 3% de Cu restants se trouvant dans la covellite résiduelle (± chalcopyrite). La récupération du cobalt est un peu moins performante, cependant près de 80% sont lixiviés, le Co résiduel restant piégé au sein des pyrites. Quant aux autres métaux, ils ne passent pas en solution : Ag et Ni sont piégés dans les phases résiduelles, notamment la covellite pour Ag et la pyrite pour Ni, mais également dans des sulfates polymétalliques dans le cas de Ag et dans des néoformations de NiS et alliages Fe-Ni-Cr pour le nickel (cf. Chapitre V).

L'objectif du traitement du concentré de Lubin dans le pilote vise plus particulièrement la récupération de Cu et Ag. Grâce aux résultats d'analyse minéralogique des résidus dans le réacteur et dans le pilote, nous avons pu proposer un modèle d'évolution des minéraux cuprifères (Figure VII-9). D'abord, ceci nous permet de voir que la destruction des sulfures de cuivre se produit à toutes les étapes du procédé. Ensuite, il apparait que le cuivre résiduel est principalement piégé dans la covellite, la chalcopyrite et les autres sulfures de Cu-Fe. Enfin, il suffirait peut être d'allonger la durée du procédé pour lixivier complètement les sulfures de cuivre et augmenter le rendement de récupération de Cu à plus de 92%.

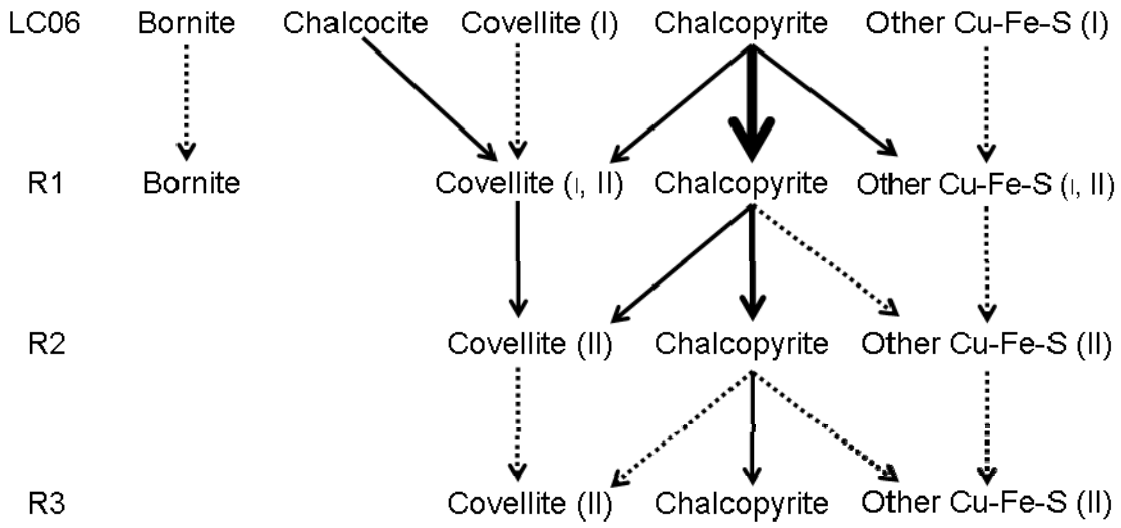


Figure VII-9 : Schéma de l'évolution des sulfures de cuivre au cours du pilote BRGM. La contribution des minéraux dans l'évolution de la paragenèse est indiquée par des flèches pointillées quand la contribution est faible, plus la flèche est en gras et plus la contribution est importante. I = minéral de la paragenèse primaire, II = minéral néoformé.

Cependant, un voire deux processus, au moins, peuvent limiter la lixiviation des minéraux cuprifères. Il s'agit d'abord de la précipitation des phases néoformées (Planche VII-4A, 4C, 4D), qui peuvent contenir du Cu, de l'encroûtement des minéraux métalliques par des minéraux réfractaires (Planche VII-4B, 4C, 4D), ou encore, d'un phénomène de passivation dans le cas de la chalcopyrite (cf. Chapitre V).

Concernant Ag, d'après les analyses chimiques, moins de 1% passe en solution pendant les traitements de biolixiviation. En fait, dès qu'il est lixivié des sulfures primaires, Ag précipite rapidement : (i) dans les sulfures de Cu néoformés, (ii) en Ag_2S (acanthite), et (iii) dans des sulfates polymétalliques. La biolixiviation sert en quelque sorte à concentrer Ag dans le résidu, d'où la nécessité d'utiliser un autre procédé pour récupérer ce métal. Les résidus produits ont donc été traité par lixiviation à l'aide de saumures. Ce processus a notamment permis la mise en solution de l'acanthite et des sulfates polymétalliques, ainsi qu'une partie des sulfures de Cu résiduels, permettant la récupération de 92% de Ag. Il a aussi favorisé la dissolution des minéraux de Pb (galène, anglésite), et donc la récupération de 97% de Pb.

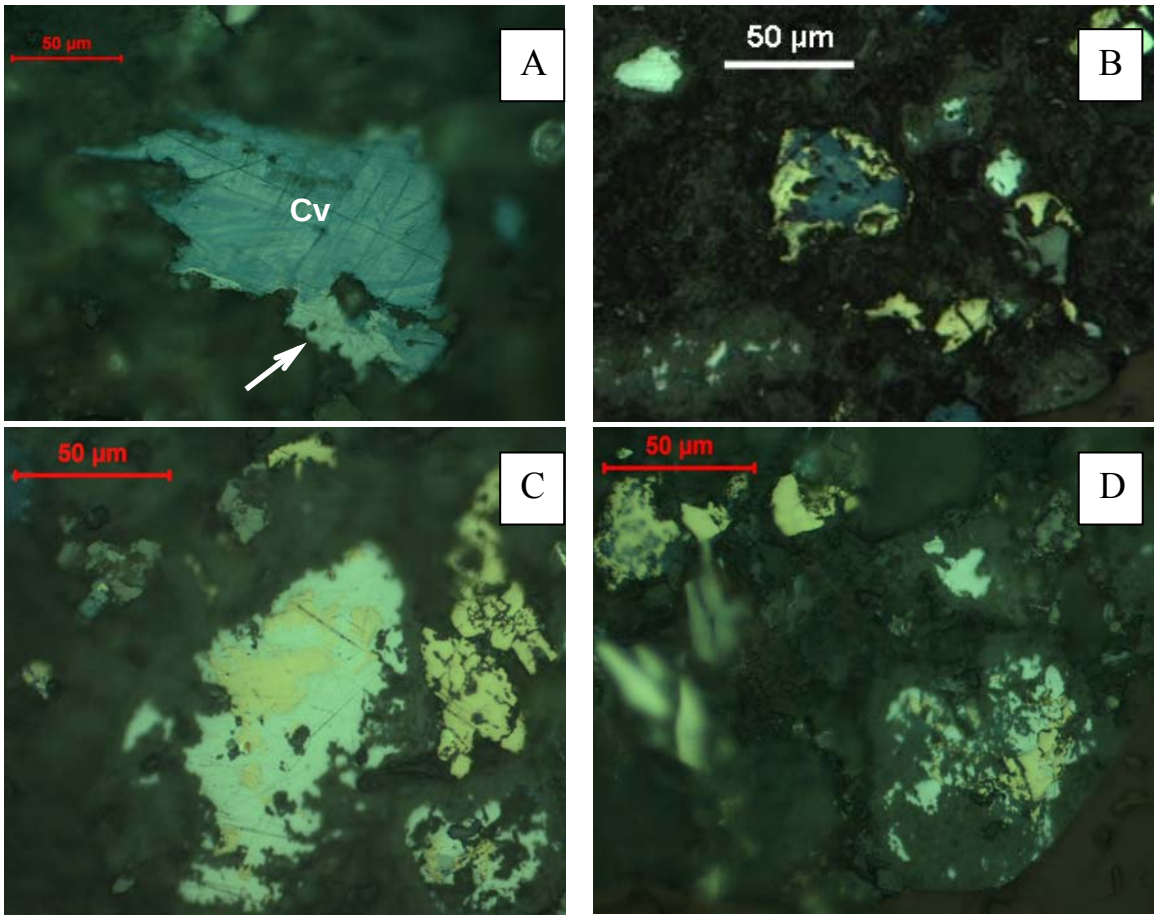


Planche VII-4 : Photos prises au microscope en lumière réfléchie montrant la protection de sulfures de cuivre par d'autres minéraux : A- acanthite autour de covellite, B- chalcopyrite autour de covellite, C- et D- galène autour de chalcopyrite encroutées par des sulfates polymétalliques.

VII-2.2.3. Synthèse

Au vu des résultats des procédés de lixiviation, il apparaît que la MO est relativement inerte et qu'elle ne pénalise en rien la récupération des métaux, et ce, qu'elle soit hypermature (Talvivaara) ou immature (Lubin). En effet, pour la plupart des métaux, les taux de récupération sont bons voire très bons. De plus, lorsqu'elle est traitée, la MO immature libère les métaux qu'elle est susceptible de recéler, même présents en faible quantité, dans les solutions de lixiviation.

La minéralogie initiale est un paramètre important à prendre en compte avant tout traitement métallurgique (Gouin *et al*., 2007). Certains minéraux sont plus réfractaires (pyrite, chalcopyrite, galène,…), d'autres plus facilement lixiviables (pyrrhotite, pentlandite, chalcocite/digénite, bornite,…). Néanmoins, même dans le cas d'un minerai constitué par une proportion importante de minéraux dits réfractaires, des conditions de traitement adaptées et une durée de traitement suffisamment longue permettent une bonne optimisation de l'extraction des métaux.

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisé sur des schistes noirs provenant de deux gisements européens différents, en termes de métaux, de minéralisation et d'état de maturité de la MO. Il s'agit d'une part des schistes noirs de Talvivaara (Finlande), qui renferment une MO abondante d'origine marine (type II) et hypermature (> 7% de graphite). Ils présentent des teneurs faibles en Zn, Ni et Cu, avec une minéralisation dominée par la pyrrhotite et la pyrite auxquelles s'associent de l'alabandite, de la chalcopyrite, de la sphalérite et de la pentlandite. D'autre part, il s'agit des black shales du Kupferschiefer (Pologne), qui renferment également de fortes proportions de MO d'origine marine (≈ 8% de COT) mais généralement peu mature (Rr = 0,80-0,85%, Tmax < 440°C, riches en HC légers). Ces black shales présentent de fortes teneurs en cuivre (7-8% de Cu), mais aussi en autres métaux de base (Ni, Co, Pb, Zn, ...) ainsi que d'Ag, se caractérisent par une prédominance de sulfures de cuivre : chalcocite, digénite, covellite, bornite, chalcopyrite. Le Kupferschiefer présente parfois aussi des zones où la MO est très mature (Tmax > 500°C, Rr > 1,0%, riches en asphaltènes) et peu abondante (< 3% de COT), avec des teneurs plus faibles en métaux de base, notamment Cu (< 1% de Cu), et des teneurs plus élevées en métaux précieux et rares (Au, Se, EGP, ...), se caractérisant par une minéralisation de sulfures de cuivre moins abondante et la présence d'électrum ainsi que de clausthalite.

Les thèmes majeurs abordés au cours de cette étude ont été : (i) le rôle de la MO dans la mise en place des gisements de type de black shales, avec un intérêt particulier porté à la spéciation des métaux et à leurs relations génétiques, texturales et/ou géochimiques avec la MO, et (ii) l'effet des traitements bio- et hydrométallurgiques sur ce type de minerai, en se focalisant sur l'évolution de la minéralisation ainsi que de la MO, cette dernière étant couramment jugée comme pénalisante pour la récupération des métaux, mais également porteur potentiel de métaux.

1- La MO dans les gisements de type black shales

L'implication de la MO dans la mise en place de la minéralisation dans les black shales du Kupferschiefer ne fait aucun doute, au regard des fortes teneurs en métaux et des proportions importantes de minéralisation associée aux fortes valeurs en COT. De plus, plusieurs évidences ont permis de confirmer un enrichissement en métaux polyphasé.

Une première phase, syngénétique à diagénétique très précoce, qui est attribuée au processus de réduction bactérienne des sulfates (« BSR »), se caractérise par la présence de pyrites framboïdales intimement liées à la MO dans le black shales de Lubin. Cette phase est suivie par un enrichissement diagénétique plus tardif en métaux de base (Cu, Co, Ni,…) et en Ag, daté à environ 240 Ma (Pasava *et al*., 2007), qui a mis en œuvre un processus de substitution de la pyrite (« PR ») ainsi que de réduction thermochimique des sulfates (« TSR »). L'apport en métaux est lié à des circulations hydrothermales (120-130°C) enrichies par lessivage des grès de base. Cette phase s'exprime par des minéralisations abondantes à sulfures de cuivre : (i) en remplacement des pyrites primaires (PR), (ii) finement disséminées dans les black shales et (iii) associées à des carbonates sparitiques et des métabituminites. Les zones les plus riches se distinguent par des IH anormalement faibles et une perte en hydrocarbures saturés, vraisemblablement utilisés pour la formation des sulfures. Enfin, le passage de fluides plus chauds (150-160°C), grâce à la probable présence d'une zone de fracturation au sein des black shales, a permis la mise en place d'une minéralisation tardive épigénétique à Polkowice. Ces fluides ont contribué (i) à lessiver les black shales, d'où les faibles teneurs en COT et métaux de base, (ii) à accroître la maturité de la MO et (iii) à déposer des métaux précieux (alliage Au-Ag et clausthalite : PbSe).

A Talvivaara, la présence sporadique de pyrites framboïdales souligne une contribution de la BSR. Cependant, les minéralisations ne montrent pas de relation quantitative avec les teneurs en graphite mais uniquement et comme cela est logique, avec les teneurs en soufre. Les conditions extrêmes pendant le métamorphisme (T = 640 à 650°C et P = 2 à 4 kbar ; Loukola-Ruskeeniemi, 1999) ont effacé toute preuve d'une relation entre la MO et la concentration des métaux. En revanche, le métamorphisme est à l'origine d'une minéralisation de sulfures secondaires, dans les plans de schistosité et les charnières de plis.

Au-delà de son implication dans le dépôt de la minéralisation, la MO joue aussi un rôle dans le piégeage des métaux. La MO peu mature des black shales de Lubin présente des teneurs faibles mais significatives en Cu, Fe, Co, Ni, V, qui se seraient concentrés au même titre que le soufre, au cours des divers processus de minéralisation des métaux de base, notamment durant les épisodes de BSR et la TSR (Sun et Püttmann, 1997, 2000). De plus, l'état de maturité croissant abaisse apparemment la capacité de la MO à piéger les éléments, puisque : (i) la MO mature de Polkowice ne contient que S, Fe, et V, et (ii) la MO hypermature de Talvivaara n'en contient pas.

Finalement, la MO, par son abondance et son caractère peu mature, joue un rôle direct dans le piégeage des métaux en ce qui concerne les processus de BSR et de TSR, respectivement par l'intermédiaire de l'activité des bactéries sulfato-réductrices et des hydrocarbures. En revanche, elle joue un rôle que l'on peut qualifier d'indirect dans les processus de remplacement de la pyrite et de mise en place des métaux précieux, où ce sont ses propriétés réductrices qui favorisent la minéralisation.

2- Effet des traitements métallurgiques

Les traitements métallurgiques appliqués aux minerais de Talvivaara et de Lubin, préalablement enrichis ou non par des processus de flottation, ont un effet notoire sur les sulfures. Ainsi, nous avons identifié (i) des sulfures facilement lixiviables (pyrrhotite, pentlandite, alabandite, sphalérite, chalcocite, digénite, bornite,…), d'où la bonne récupération potentielle de Ni, Mn et Zn à Talvivaara et de Cu à Lubin ; (ii) des sulfures plus réfractaires (pyrite, chalcopyrite, galène,…) et (iii) des minéraux néoformés (covellite, acanthite, sulfates polymétallique,…). L'existence ou la formation de ces diverses espèces explique la non récupération de Ag et Pb du minerai de Lubin et les faibles taux d'extraction de Co et Cu à Talvivaara.

Les divers traitements métallurgiques n'ont pas d'effets notables sur la MO. Les processus d'hydro et biolixiviation ont cependant une incidence sur la qualité de la MO, mais pas sur son degré de maturité. Ainsi, ils sont susceptibles de provoquer (i) un lessivage de fonctions hydrogénées et/ou oxygénées labiles comme cela s'observe pour la MO peu mature de Lubin qui enregistre une perte en hydrocarbures légers (saturés et aromatiques), et (ii) une oxydation de la MO, voire de celle hypermature de Talvivaara, lors de processus oxydatifs (biolixiviation en tas et lixiviation sous pression), ceux-ci occasionnant une opacification de la MO particulaire. Cette altération de la MO présente des analogies avec ce qu'à provoqué le passage des fluides hydrothermaux dans la mine de Polkowice.

Enfin, les traitements métallurgiques favorisent la libération d'une partie des métaux contenus dans la MO, permettant alors d'identifier des sites préférentiels de liaisons de ces éléments. Ainsi, les métaux lessivés de la MO (Cu, Fe, Co, …) semblent être adsorbés sur des fonctions organiques labiles, alors que S, Ni et V, qui restent concentrés de façon significative, sont certainement associés à des constituants organiques plus stables tels que des entités aromatiques polycycliques (i.e. S-HAP, Sun et Püttmann, 1997, 2000) ou des porphyrines (i.e. Ni- et V-porphyrines, Sadowski *et al*., 2006).

Le choix d'un traitement adapté est déterminant dans l'optique de la récupération des métaux, comme par exemple pour les schistes noirs de Talvivaara où la biolixiviation en réacteur a conduit à de meilleurs résultats (lixiviation des métaux > 90%) que la biolixiviation en tas (< 75%). Il en est de même pour le minerai de Lubin pour lequel les biotraitements appliqués sont spécifiques de la récupération du cuivre. Ainsi, malgré la présence de minéraux de cuivre dans les résidus finaux (covellite et chalcopyrite principalement), plus de 90% de Cu est extrait. Cependant, des métaux tels que Ag et Pb sont concentrés pendant les biotraitements, et une lixiviation par des saumures a été nécessaire pour les extraire des résidus (92% de Ag et 97% de Pb récupérés). Finalement, au regard des taux d'extraction des métaux à la fin des traitements métallurgiques, la MO apparaît comme un constituant inerte dont la présence, même à des teneurs élevées, ne semble en aucun cas pénalisante pour les procédés testés. Les facteurs les plus importants à prendre en compte pour le choix d'un traitement adapté, réside (i) dans la composition minéralogique initiale du minerai, plus particulièrement de l'abondance des minéraux dits réfractaires comme la chalcopyrite dans le cas du cuivre, et (ii) dans le choix d'une population bactérienne susceptible de dégrader efficacement la minéralisation du minerai.

3- Perspectives

Tout d'abord, compte tenu de l'orientation donnée au projet Bioshale sur le cuivre et l'argent, l'étude des processus de concentration et le traitement des métaux de haute technologie (Ge, Re, EGP, Sc,…) a été, volontairement ou non, mise de côté. En ce sens, l'étude d'échantillons du Kupferschiefer provenant de niveaux riches en éléments de ce type (Rote Faüle ou niveau à thucholites) parait une priorité dans l'optique de leur valorisation.

Un autre aspect intéressant, consisterait à étudier un profil d'altération supergène des schistes noirs de Talvivaara, afin d'identifier des points communs et des différences entre un processus d'altération naturel et une dégradation expérimentale (i.e. biolixiviation en tas). Ceci pourrait peut être permettre de mettre en évidence une altération de minéraux réfractaires, voire d'en rechercher les agents.

Enfin, même si des investigations préliminaires ont été menées durant ce travail sur des hydrocarbures séparés des black shales de Lubin, il serait judicieux de continuer à élargir la prospection à d'autres types de gisements riches en MO, comme par exemple les sables bitumineux souvent enrichis en métaux lourds et les charbons. L'objectif consisterait à approfondir les connaissances sur la relation entre les métaux et les hydrocarbures d'une part, et une MO d'origine continentale (type III) d'autre part. Ce dernier point a d'ailleurs été l'objet d'une étude menée pendant cette thèse, sur des charbons à Ge dans les Rhodopes de l'Est en Bulgarie (Gouin *et al*., 2007 ; Annexe 3).

BIBLIOGRAPHIE

A

Ahonen L. et Tuovinen O., 1990. Catalytic Effects of Sylver in the Microbiological Leaching of Finely Ground Chalcopyrite containing Ore Materials in Shake Flasks. *Hydrometallurgy*, 24, pp. 219-236.

Airo M.L. et Loukola-Ruskeeniemi K., 2004. Caracterisation of sulphide deposits by airborne magnetic and gamma-ray responses in eastern Finland. *Ore Geology Reviews*, 24, pp. 67-84.

Alpern B., 1967. Quelques applications géologiques du pouvoir réflecteur des charbons. Communication présentée au colloque international "Le charbon en tant que roche et matière première", Freiberg, 2-4 octobre 1967, document intérieur CERCHAR, 1768, 22 p.

Arneth J.D. et Matzigkeit U., 1986. Laboratory-simulated thermal maturation of different types of sediments from the Williston Basin, North America : effects on the production rates, the isotopic and organo-geochemical composition of various pyrolysis products. *Chemical Geology*, 58, pp. 339-360.

Arthur M.A., Sageman B.B., 1994. Marine black shales; depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annual Review of Earth Planetary Science*, 22, p. 499-551.

Augé T., Gouin J., Bailly L., Langwaldt J., Laukkanen J., Groudev S., Georgiev P., Spasova I., Nicolova M. et Kovachev V., 2006. Ore Characterisation. Rapport Bioshale, Délivrable 5-1 (Confidentiel), 86 p.

B

Barker C.E. et Pawlewicz M.J., 1994. Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories and peak temperatures. In *ACS Symposium Series 570, Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter, Applications and Limitations*. Mukhopadhyay P. K. & Dow W. G. Eds. Chapter 14, pp. 216-229.

Baratt D.J. et McElroy R.O., 1990. Heap leaching for precious metals. *Engineering and Mining Journal*, 191, pp. 41-46.

Barrett J., Hugues M.N., Karvaïko G.I. et Spencer P.A., 1993. "*Metal extraction by bacterial oxidation of minerals*", Ellis Horwood Series in *Inorganic Chemistry*, England, 191 p.

Bechtel A., Püttmann W. et Hoernes S., 1995. Reconstruction of the thermal history of the Kupferschiefer within the Zechstein basin of Central Europe: A stable isotope and organic geochemical approach. *Ore Geology Reviews*, 9, pp. 371-389.

Bechtel A., Oszczepalski S. et Ghazi A.M., 1999. Mobility and accumulation of platinum-group metals and select trace metals in the Poland Kupferschiefer. Ninth annual V. M. Goldschmidt conference. United States (USA): Lunar and Planetary Institute, Houston, TX, United States (USA). 22 p. (LPI-CONTRIB-971).

Bechtel A., Gratzer R., Püttmann W. et Oszczepalski S., 2000. Geochemical and isotopic composition of organic matter in the Kupferschiefer of the Polish Zechstein Basin : relation to maturity and base metal mineralization. *International Journal of Earth Sciences*, 89, pp. 72-89.

Bechtel A., Sun Y., Püttmann W., Hoernes S. et Hoefs J., 2001a. Isotopic evidence for multi-stage base metal enrichment in the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Chemical Geology*, 176, pp. 31-49.

Bechtel A., Gratzer R., Püttmann W. et Oszczepalski S., 2001b. Variable alteration of organic matter in relation to metal zoning at the Rote Fäule front (Lubin-Sieroszowice mining district, SW Poland). *Organic Geochemistry*, 32, pp. 377-395.

Bechtel A., Ghazi A.M., Elliott W.C. et Oszczepalski S., 2001c. The occurrences of the rare earth elements and the platinum group elements in relation to base metal zoning in the vicinity of Rote Fäule in the Kupferschiefer of Poland. *Applied Geochemistry*, 16, pp. 375-386.

Bechtel A., Gratzer R., Püttmann W. et Oszczepalski S., 2002. Geochemical characteristics across the oxic/anoxic interface (*Rote Fäule* front) within the Kupferschiefer of the Lubin-Sieroszowice mining district (SW Poland). *Chemical Geology*, 185, pp. 9-31.

Bernard S., 2007. Altération de la matière organique du Kupferschiefer de Pologne, Durant le dépôt de la minéralisation cuprifère associée et la traitement du minerai. *Rapport de Master 1, Université d'Orléans*, non publié, 39 p.

Berner R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, pp. 1-23.

Berner R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation–An update. *Geochemicha et Cosmochemica Acta*, 48, pp. 605-615.

Berner, R.A., Bolton, E.W., Wildman, R.A.et Petsch, S.T., 2004. Organic matter weathering and atmospheric oxygen: a field and modeling study of black shale oxidation. *IAGC Conference on Water-Rock Interaction, Saratoga Springs, NY*, 4 p.

Berwick L., Greenwood P., Kagi R. et Croue J.-P., 2007. Thermal release of nitrogen organics from natural organic matter using micro scale sealed vessel pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 38, pp. 1073-1090.

Billon G., Ouddane B., Laureyns J. et Boughriet A., 2001. Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. Phys. Chem. Chem. Phys., 3, pp. 3586-3592.

Blum N. et Puchelt H., 1991. Sedimentary-hosted polymetallic massive sulfide deposits of the Kebrit and Shaban Deeps, Red Sea. *Mineralium Deposita*, 26, pp. 217-227.

Blundell D.J., Karnkowski P.H., Alderton D.H.M., Oszczepalski S. et Kucha H., 2003. Copper mineralisation of the Polish Kupferschiefer: a proposed basement fault-fracture system of fluid flow. *Economic Geology*, 98, pp. 1487-1495.

Brauns C.M., Pätzold T. et Haack U., 2003. A Re–Os study bearing on the age of the Kupferschiefer black shale at Sangerhausen (Germany). Abstract *XVth International Congress of Carboniferous Permian Stratigraphy*, In Universiteit Utrecht, Utrecht, pp. 66.

Breit G.N. et Wanty R.B., 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks : A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology*, 91, pp. 83-97.

Brongersma-Sanders M., 1966. Metals of Kupferschiefer supplied by normal sea-water. *International Journal of Earth Sciences,* 55, pp. 365–375.

C

Campbell A.C., Gieskes J.M., Lupton J.E. et Lonsdale P.F., 1988. Manganese geochemistry in the Guyamas basin, Gulf of California. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 52, pp. 345-357.

Chaffee A.L., Strachan M.G. et Johns R. B., 1986. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, pp. 2037-2043.

Chang S. et Berner R.B., 1999. Coal weathering and the geochemical carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimca Acta*, 63, 19/20, pp. 3301-3310.

Copard Y., 2002. Altération diagénétique et post-diagénétique (thermicité, oxydation) des charbons carbonifères du Massif Central français (Saint-Etienne, Graissessac et autres lieux). *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, 245 p.

Copard Y., Disnar J.R., Becg-Giraudon J.F. et Boussafir M., 2000. Evidence and effects of fluid circulation on organic matter in intramontane coalfields (Massif Central, France*). International Journal of Coal Geology*, 44, pp. 49-68.

Copard Y., Disnar J.R. et Becq-Giraudon J.F., 2002. Erroneous maturity assessment given by Tmax and HI Rock-Eval parameters on highly mature weathered coals. *International Journal of Coal Geology*, 49, pp. 57-65.

Copard Y., Disnar J.R., Becq-Giraudon J.F. et Laggoun-Défarge F., 2004. Erroneous coal maturity assessment caused by low temperature oxidation. *International Journal of Coal Geology*, 58, pp. 171-180.

Coveney R.M. Jr., Murowchick J.B., Grauch R.I., Glascock M.D. et Denison J.R., 1992. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals. *Chemical Geology*, 99, pp. 101-114.

Cox D.P., Lindsey D.A., Singer D.A. et Diggles M.F., 2003. Sediment-hosted copper deposits of the World: deposit models and database. USGS Open File Report 03-107, Version 1.0, 10 p.

Craig J.R., Callahan J.E., Kimbell J.T. et Solberg T.N., 2002. Corrosion mineralogy of an 1800 spannish piece of eight. *The Canadian Mineralogy*, 40, pp. 585-594.

D

Degens E., 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In E. Eglington, M.T.J. Murphy (Eds.), *Organic Geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 304-325.

D'Hugues P., 1996. Biolixiviation d'une chalcopyrite cobaltifère: Optimisation des conditions de culture et bilan gazeux. *Thèse de Doctorat, Université de Provence Aix-Marseille I*, 230 p.

Disnar J.R., 1994. Determination of maximum paleotemperatures of burial (MPTB) of sedimentary rocks from pyrolysis data on the associated organic matter : basic principles and pratical application. *Chemical Geology*, 118, pp. 289-299.

Disnar J.R. et Pradier B., 1990. Les hydrocarbures, indicateurs de circulations de fluides dans les séries sédimentaires du Sud du Bassin de Paris (forage GPF de Sancerre-Couy).

Approches géochimique et pétrologique. *Bulletin de la Société Géologique de France 8*, VI, pp. 731-738.

Disnar J.R. et Sureau J.F., 1990. Organic matter in ore genesis : Progress and perspectives. *In Advances in Organic Geochemistry* 1989 (Edited by B. Durand and F. Béhar). *Organic Geochemistry*, 16, pp. 577-599.

Disnar J.R. et Héroux Y., 1994. Dégradation et lessivage des hydrocarbures de la formation ordovicienne de Thumb Mountain encaissant le gîte Zn – Pb de Polaris (Territoires du Nord-Ouest, Canada). *Canadian Journal of Earth Sciences*, 32, pp. 1017-1034.

Dobretsov N.L., Konnikov E.G. et Dobretsov N.N., 1992. Precambrian ophiolite belts of southern Siberia, Russia, and their metallogeny. *Precambrian Research*, 58, pp. 427-446.

Donnelly T.H. et Jackson M.J., 1988. Sedimentology and geochemistry of a Mid-Proterozoic lacustrine unit from northern Australia. *Sedimentary Geology*, 58, pp. 145-169.

Dreisinger D., 2005. Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper. *Proceedings of the 16th International Biohydrometallurgy Symposium*, Editors: S.T.L. Harrison, D.E. Rawlings and J. Peterson, IBSN: 1-920051-17-1.

Durand B., 2003. Oil and Gas Science and Technology. Technip Ed., *Revue de l'IFP*, 58, pp. 203-231.

Dutrizac J.E., 1989. Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28 (4), pp. 337–344.

Dutrizac J.E. et Chen T.T., 1995. The leaching of Galena in Ferric Sulfate Media. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26, pp. 219-227.

E

Einsalo K., Loukola-Ruskeeniemi K. et Laine E., 2007. Geological Modelling of the Talvivaara Ni-Cu-Zn deposits in Finland. In « *Digging Deeper* », Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting, Dublin 2007, Edited by Andrew C.J. *et al.*, 2, pp. 1271-1273.

Ervamaa P. et Eino T., 1980. A progress report on ore prospecting in the Kainuu-North Savo black schist-serpentinite formations in 1977-1979: Finland Geological Survey, Unpublished Report M19/3344/-80/1/10, 73 p. (in Finnish)

Espitalié J., 1985. Use of T_{max} as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance In: J. Burrus, Editors, *Thermal modeling in sedimentary basins.* Editions Technip (1985), pp. 475–496.

Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J. et Boutefeu A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'IFP*, XXXII, 1, pp. 23-42.

Espitalié J., Deroo G. et Marquis F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième Partie. *Revue de l'IFP*, 40, pp. 755-785.

Evans H.T., Jr et Konnert J.A., 1976. Crystal structure refinement of covellite. *American Mineralogist*, 61, pp. 996-1000.

F-G

Fjellvag H., Gronvold F., Stolen S. et Andresen A.F., 1988. Low-temperature structural distortion in CuS. *Zeitschrift für Kristallographie*, 184, pp. 111-121.

Frias C., Dias G., Ocaña N. et Lozano J.I., 2002. Silver, gold and lead recovery from bioleaching residues using the PLINT process. *Minerals Ingineering*, 15, pp. 877-878.

Gatellier J.P. et Disnar J.R., 1988. Mécanismes et aspects cinétiques de la réduction de l'or (III) par la matière organique sédimentaire. Importance métallogénique. *Compte rendu hebdomadaire de l'Académie des Sciences de Paris*, 306, Série II, pp. 979-984.

Gatellier J.P. et Disnar J.R., 1989. Organic matter and gold-ore association in hydrothermal deposit, France. *Applied Geochemistry*, 4, pp. 143-149.

George S.C., 1992. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Organic Geochemistry*, 18, 5, pp. 705-723.

Goldschmidt V.M., 1935. Rare element in coal ashes. *Industrial and Engineering Chemistry*, 27, pp. 1100-1102.

Goldstein T.P. et Aizenshtat Z., 1994. Thermochemical sulphate reduction a review. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 42, pp. 241-290.

Gomez E., Ballester A., Blazquez M.L. et Gonzalez F., 1999. Silver-catalysed bioleaching of a chalcopyrite concentrate with mixed cultures of moderately thermophilic microorganisms. *Hydrometallurgy*, 51, pp. 37-46.

Gormely L.S. et Branion R.M.R., 1989. Engineering design of microbiological leaching reactors. In "*Biohydrometallurgy*", Proceedings of the International Symposium, Jakson

Hole, Wyoming, USA, 1989, (Salley J., McCready R.G.L. and Wichlacz P.L. Eds.), pp. 499-518, CANMET SP89-10, Ottawa.

Gouin J., 2004. Nature et altérabilité des carbones réfractaires. *Mémoire de DEA, Université d'Orléans*, non publié, 38p.

Gouin J., Augé T., Bailly L., D'Hugues P., Disnar J.-R. et Keravis D., 2007. Organic and mineral characteristics of Kupferschiefer ore from Lubin mine (Poland) : implications for bioleaching of the ore. In « *Digging Deeper* », Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting, Dublin 2007, Edited by Andrew C.J. *et al.*, 1, pp. 269-272.

Gouin J., Lerouge C., Deschamps Y., Widory D., Laggoun-Defarge F., Yossifova M. et Yanev Y., 2007. Petrological and geochemical characterization of the Ge-bearing coals from the eastern Rhodopes, Bulgaria. In « *Digging Deeper* », Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting, Dublin 2007, Edited by Andrew C.J. *et al.*, 2, pp. 1521-1524.

Greffié C., Bailly L. et Milési J.-P., 2002. Supergene Alteration of Primary Ore Assemblages from Low-Sulfidation Au-Ag Epithermal Deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareño, Peru. *Economic Geology*, 97, pp. 561-571.

H

Hansford G.S. et Miller D.M., 1993. Biooxidation of a gold-bearing pyrite-arsenopyrite concentrate. *FEMS Microbiological Review*, 11, pp. 175-182.

Haynes D.W., 1986a. Stratiform copper deposits hosted by low energy sediments. I. Timing of sulphide precipitation – a hypothesis : *Economic Geology*, 81, pp. 250-265.

Hertogen J., Janssens M.-J. et Palme H., 1980. Trace elements in ocean ridge basalt glasses : Implications for fractionations during mantle evolution and petrogenesis. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 44, pp. 2125-2143.

Hiroyoshi N., Arai M., Miki H., Tsunekawa M. et Hirajima T., 2002. A new reaction model for catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 63, pp. 257-267.

Hoefs J., 1987. Stable Isotope Geochemistry. 3rd edn. Springer, Berlin, 208 pp.

Hu Y., Guanzhou Q., Jun W. et Dianzuo W., 2002. The effect of silver-bearing catalysts on bioleaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 64, pp. 81-88.

Hulbert L.J., Grégoire D.C., Paktung D. et Carne R.C., 1992. Sedimentary nickel, zinc, and platinum-group-element mineralizationin Devonian black shales at the Nick property, Yukon, Canada : A new deposit type. *Exploration and Mining Geology*, 1, pp. 39-62.

Huerta-Diaz M.A. et Morse J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 56, pp. 2681-2702.

I-J

ICCP, 1993. International Handbook of Coal Petrology. 3ième supplément à la 2nde édition, CNRS Eds, non paginé.

ICCP, 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994), *Fuel,* 77, pp. 349–358.

ICCP 2001.The new inertinite classification (ICCP System 1994), *Fuel*, 80, pp. 459–471.

Imamura M., Okamoto H. et Nakamura I., 2005. Process of recovering copper from ore. United States Patent 6921426.

Jowett E.C., 1986. Genesis of Kupferschiefer Cu-Ag deposits by convective flow of Rotliegendes brines during Triassic rifting. *Economic Geology*, 81, pp. 1823-1837.

Jowett E.C., 1987. Formation of sulfide-calcite veinlets in the Kupferschiefer Cu-Ag deposits in Poland by natural hydrofracturing during basin subsidence. *Journal of Geology*, 95, pp. 513-526.

Jowett E.C., 1992. Role of organics and methane in sulphide ore formation, exemplified by Kupferschiefer Cu-Ag deposits, Poland. *Chemical Geology*, 99, pp. 51-63.

Jowett E.C., Pearce G.W. et Rydzewski A., 1987. A Mid-Triassic paleomagnetic age of the Kupferschiefer mineralization in Poland based on a revised apparent polar wander path of Europe and Russia. *Journal of Geophysisical Research*, 92, pp. 581-598.

K

Katz B.J., 1983. Limitations of « Rock-Eval » pyrolysis for typing organic matter. *Organic Geochemistry*, 4, pp. 195-199.

Knicker H. et Skjemstad J.O., 2000. Nature of organic carbon and nitogen in physically protected organic matter of some Australian soils as revealed by solid-state ^{13}C and ^{15}N-NMR spectroscopy. *Australian Journal of Soil Research*, 38, pp. 113-127.

Knicker H., Scaroni A.W., et Hatcher P.G., 1996b. ^{13}C and ^{15}N-NMR spectroscopic investigation on the formation of fossil algal residues. *Organic Geochemistry*, 24, pp. 661-669.

Koistinen T.J., 1981. Structural evolution of an Early Proterozoic stratabound Cu-Co-Zn deposit, Outokumpu, Finland. Royal Society of Edinburgh Transactions, *Earth Sciences*, 72, pp. 115-158.

Kontinen A., 1987. An Early Proterozoic ophiolite - The Jormua Mafic-Ultramafic Complex, Northeastern Finland. *Precambrian Research*, 35, pp. 313-341.

Koch J., 1997. Organic petrographic investigations of the Kupferschiefer in northern Germany. *International Journal of Coal Geology*, 33, pp. 301-316.

Kribek B., 1991. Metallogeny, structural, lithological and time controls of ore deposition in anoxic environments. *Mineralium Deposita*, 26 (2), pp. 122-131.

Krouse R.H., Viau C.A., Eliuk L.S., Ueda A. et Halas S., 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoir. *Nature*, 333, pp. 415-419.

Kucha H., 1981. Precious Metal Alloys and Organic Matter in the Zechstein Copper Deposits, Poland. *Tschermaks Mineral. Petr. Mitt.*, 28, pp. 1-16.

Kucha H., 1995. Redefinition of Rote Fäule, Kupferschiefer, Poland. Third Biennal SGA Meeting, Prague, August 28-30 1995, *Proceedings*, pp. 953-956.

Kucha H. et Pawlikowski M., 1986. Two-bruine model of the genesis of stratabound Zechstein deposits (Kupferschiefer type), Poland. *Mineralium Deposita*, 25, pp. 262-271.

Kucha H. et Przybylowicz W., 1999. Noble Metals in Organic Matter and Clay-Organic Matrices, Kupferschiefer, Poland. *Economic Geology*, 94, pp. 1137-1162.

Kucha H., Przybylowicz W., Lankosz M., van Langevelde F. et Traxel K., 1993. EPMA, micro-PIXE, synchrotron microprobe and TEM study of visible and invisible accumulations of Au and PGE in black shales and organic matrix, Kupferschiefer, Poland. In *Mineralogical Magazine*, March 1993, 57, pp. 103-112.

Kucha H., Plimer I.R. et Stumpfl E.F., 1998. Geochemistry and mineralogy of gold and PGE's in mesothermal and epithermal deposits and their bearing on the metal recovery. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, pp. 7-30.

L

Landis C.R. et Castaño J.R., 1995. Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 22, pp. 137-149.

Leveau J.Y. et Bouix M., 1993. Bioengéniérie. Dans « *Biotechnologies* », (Scriban R., Coord.), pp. 211-279, Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris.

Leventahl J.S., 1983. An interpretation of carbon and sulphur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, pp. 133-137.

Leventhal J.S. et Giordano T.H., 2000. The Nature and Roles of Organic Matter Associated with Ores and Ore-Forming Systems : an introduction. Reviews in *Economic Geology*, 9, pp.1-26.

Lo H.B. et Cardott B.J., 1995. Detection of natural weathering of Upper Mc Alester and Woodford shale, Oklahoma, U.S.A.. *Organic Geochemistry*, 22, 1, pp. 73-83.

Lo Monaco S., Lopez L., Rojas H., Lugo P., Garcia D. et Gastiel J., 2007. Applications of electron microprobe analysis (EPMA) in the study of Venezuelan source rocks: La Luna and Querecual Formations. *Fuel*, 86, pp. 641-648.

Loukola-Ruskeeniemi K., 1991a. Mercury concentrations in Proterozoic black schists in Finland: Environmental and explorational aspects. In "*Source, Transport and Deposition of Metals*", Pagel M. and Leroy J.L. (Eds), 1991 Balkema, Rotterdam. ISBN 90 5410 020 6.

Loukola-Ruskeeniemi K., 1991b. Geochemical evidence for the hydrothermal origin of sulfur, base metals and gold in Proterozoic metamorphosed black shales, Kainuu and Outokumpu areas, Finland. *Mineralium Deposita*, 26, pp. 152-164.

Loukola-Ruskeeniemi K., 1992. Geochemistry of Proterozoic metamorphosed black shales in eastern Finland, with implications for exploration and environmental studies. Academic dissertation, Helsinki University.

Loukola-Ruskeeniemi K., 1995. Origin of the Talvivaara Black-Shale-Hosted Ni-Cu-Zn deposit, Eastern Finland. Geological Survey of Finland, Special Paper, 20, pp. 31-46.

Loukola-Ruskeeniemi K., 1999. Origin of Black Shales and Serpentinite-Associated Cu-Zn-Co Ores at Outokumpu, Finland. *Economic Geology*, 94, pp. 1007-1028.

Loukola-Ruskeeniemi K. et Heino T., 1996. Geochemistry and Genesis of the Black Shale-Hosted Ni-Cu-Zn Deposit at Talvivaara, Finland. *Economic Geology*, 91, pp. 80-110.

Loukola-Ruskeeniemi K. et Airo M.L., 2007. Origin of the Talvivaara Ni-Cu-Zn deposit in Finland, and indications for ore potential of 2.1-1.9 Ga black shale formations in the world. In "*Digging Deeper*", Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting, Dublin 2007, Edited by Andrew C.J. *et al.*, 1, pp. 43-46.

Loukola-Ruskeeniemi K., Heino T., Talvitie J. et Vanne J., 1991. Base-metal-rich metamorphosed black shales associated with Proterozoic ophiolites in the Kainuu schist belt, Finland : a genetic link with the Outokumpu rock assemblage. *Mineralium Deposita*, 26, pp. 143-151.

Loukola-Ruskeeniemi K., Einsalo K., Grotowski A., Kudelko J., Baranska-Buslik A., Kobylanska M., Korzekwa W., Pinka J., Pasava J., Vymazalova A., Salpeteur I., Laukkanen J., Ahonen L. et Kalapudas R., 2006. Characteristics of the Talvivaara, Lubin and Mansfeld black shale deposits – description of the samples selected for the Bioshale project. Rapport Bioshale Délivrable 1-1 (Confidentiel), 60 p.

Loukola-Ruskeeniemi K., Einsalo K., Grotowski A., Kudelko J., Korzekwa W., Pyra J., Niedbal M. et Salpeteur I., 2007. Geological modelling of the Talvivaara and Lubin black shale deposits: Identification of potential new ressources. Rapport Bioshale Délivrable 6-2 (Confidentiel), 123 p.

M

Machel H.-G., 1989. Relationship between sulfate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits. *Carbonates and Evaporites*, 4, pp. 137-151.

Machel H.-G., Krouse H.R. et Sassen R., 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemitry*, 10, pp. 373-389.

Manzano B.K., Fowler M.G. et Machel H.G., 1997. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada. *Organic Geochemistry*, 27, pp. 507-521.

Martinez M. et Escobar M., 1995. Effect of coal weathering on some geochemical parameters. *Organic Geochemistry*, 23, 3, pp. 253-261.

Maynard J.B., 1983. Geochemistry of Sedimentary Ores Deposits. Springer-Verlag New York Inc., 305 p.

Menning M., 1995, A numerical time scale for the Permian and Triassic Periods: An integrated time analysis, *in* Scholle, P.E., Peryt, T.M., and Ulmer- Scholle, D.S., eds., *The Permian of northern Pangea*. 1. Paleogeography, paleoclimates, stratigraphy: Berlin, Springer-Verlag, pp. 77–97.

Meyers P.A. et Lallier-Vergès E., 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology*, 21, pp. 345-372.

Middelburg J.J., 1991. Organic carbon, sulfur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, pp. 815-828.

Miller J.D., McDonough P.J. et Portillo H.Q., 1981. Electrochemistry in silver catalyzed ferric sulfate leaching of chalcopyrite. Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems. SME/AIME, pp. 327–338.

Morin D., 1995a. Bacterial leaching of refractory gold sulphide ores. In "*Bioextraction and Biodeterioration of metals*", (Gaylarde C.C. et Videla H.A. Eds.), pp 25-62, University Press, Cambridge, UK.

Morin D., 1995b. Biotechnologie dans la métallurgie extractive. Dans "*Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques*", M2238, pp. 1-11, Paris.

Muñoz J.A., Dreisinger D.B., Cooper W.C. et Young S.K., 2007a. Silver catalyzed bioleaching of low-grade copper ores. Part I: Shake flasks tests. *Hydrometallurgy*, 88, pp. 3-18.

Muñoz J.A., Dreisinger D.B., Cooper W.C. et Young S.K., 2007c. Silver catalyzed bioleaching of low-grade copper ores. Part II: Stirred tank tests. *Hydrometallurgy*, 88, pp. 19-34.

Muñoz J.A., Dreisinger D.B., Cooper W.C. et Young S.K., 2007c. Silver catalyzed bioleaching of low-grade copper ores. Part III: Column reactors. *Hydrometallurgy*, 88, pp. 35-51.

N-O

Noël H., 2001. – Caractérisation et calibration des flux organiques sédimentaires dérivant du bassin versant et de la production aquatique (Annecy, le Petit Lac) – Rôles respectifs de l'Homme et du climat sur l'évolution des flux organiques au cours des 6000 dernières années – *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, 273 p. + Annexes.

Nöth S., 1997. High H2S contents and other effects of thermochemical sulfate reduction in deeply buried carbonate reservoirs: a review. *Geol Rundsch*, 86, pp. 275-287.

Olivarez A.M. et Owen R.M., 1989. The europium anomaly of seawater : Implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to oceans. *Chemical Geology*, 92, pp. 317-328.

Ohmasa M., Suzuki M. et Takeuchi Y., 1977. A refinement of the crystal structure of covellite, CuS. *Mineralogical Journal*, 8, pp. pp. 311-319.

Oszczepalski S., 1989. Kupferschiefer in southwestern Poland: Sedimentary environments, metal zoning, and ore controls. In: R.W. Boyle, A.C. Brown, E.C. Jowett and R.V.

Kirkham (Editors), Sediment-hosted Stratiform Copper Deposits. *Geological Association of Canada Special Paper*, 36, pp. 571-600.

Oszczepalski S., 1999. Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Mineralium Deposita*, 34, pp. 599-613.

Oszczepalski S. et Rydzewski A., 1997. Metallogenic Atlas of the Zechstein Copper Bearing Series in Poland. *Panstwowy Instytut Geologiczny*, Warsaw, 32 pp.

Oszczepalski S., Nowak G.J., Bechtel A. et Zak K., 2002. Evidence of oxidation of the Kupferschiefer in the Lubin-Sieroszowice deposit, Poland : implications for Cu-Ag and Au-Pt-Pd mineralisation. *Geological Quaterly*, 46, pp. 1-23.

P

Palmer S. E., 1984. Effect of water washing on C15 + hydrocarbon fraction of crude oils from northwest Palawan, Philippines. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68, pp. 137-149.

Pantelis G. et Ritchie A.I.M., 1993. Rate controls on the oxidation of heaps of pyritic material imposed by upper temperature limits on the bacterially catalysed process. *FEMS Microbiololgical Review*, 11, pp. 183-190.

Pasava J., 1993. Rift-related marine black shales : An important source of PGE. Biennal SGA Meeting, 2nd, Granada, Spain, September 9-11, 1993, *Proceedings*, pp. 451-535.

Pasava J., Barnes S.-J. et Vymazalová, 2003. The use of mantle normalization and metal ratios in the identification of the sources of platinum-group elements in various metal-rich black shales. *Mineralium Deposita*, 38, pp. 775-783.

Pasava J., Vymazalova A. et Korzekwa W., 2007. Re-Os study of the Polish Kupferschiefer: Implications for source and timing of metal enrichment. Goldschmidt Conference Abstracts 2007.

Petsch S., Edwards K. et Eglinton T., 2000. Microbes That Utilize Kerogen : Degradation of Ancient, Refractory Organic Matter During Black Shale Weathering. Goldschmidt 2000, Oxford, U.K., Journal of Conference Abstracts, 5 (2), pp. 788.

Piestrzyński A. et Sawlowicz S., 1999. Exploration for Au and PGE in the Polish Zechstein copper deposits (Kupferschiefer). *Journal of Geochemical Exploration*, 66, pp. 17-25.

Piestrzyński A. et Wodzicki A., 2000. Origin of the gold deposit in the Polkowice-West Mine, Lubin-Sieroszowice Mining district, Poland. *Mineralium Deposita*, 35, pp. 37-47.

Piestrzyński A., Pieczonka J. et Gluszek A., 2002. Redbed-type gold mineralisation, Kupferschiefer, south-west Poland. *Mineralium Deposita*, 37, pp. 512-528.

Pinches A., Chapman J.T., Te Riele W.A.M. et Van Staden M., 1988. The performance of bacterial leach reactors for the preoxidation of refractory gold-bearing sulphide concentrates. In "*Biohydrometallurgical*", Proceedings of the International Symposium,Warwick, U.K., 1987, (Norris P.R. et Kelly D.P., Eds.), pp. 329-344, Science and Technology Letters, Kew Surrey, UK.

Pinches A., Myburgh P.J. et van der Merwe C., 2001a. Process for the rapid leaching of chalcopyrite in the absence of catalysts. *United States Patent* 6, 277,341 B1.

Pinches A., Gericke M. et Van Rooyen J. V., 2001b. A method of operating a bioleach process with control of redox potential. *World Patent* WO/2001/031072.

Powell T.G. et MacQueen R.W., 1984. Precipitation of sulphide ores and organic matter: sulphate reactions at Pine Point, Canada. *Science*, 224, pp. 63-66.

Pruyers P.A., de Lange G.J., Middelburg J.J. et Hydes D.J., 1993. The diagenetic formation of metal-rich layers in sapropel-containing sediments in the eastern Mediterranean. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 57, pp. 527-536.

Püttmann W. et Goßel W., 1990. The Permian Kupferschiefer of southwest Poland : a geochemical trap for migrating, metal-bearing solutions. *Applied Geochemistry*, 5, pp. 227-235.

Püttmann W., Hagemann H. W., Merz C. et Speczik S., 1988. Influence of organic material on mineralization processes in the Permien Kupferschiefer Formation, Poland. *Organic Geochemistry* 13, pp. 357-363.

Püttmann W., Merz C. et Speczik S., 1989. The secondary oxidation of organic material and its influence on Kupferschiefer mineralization of Southwest Poland. *Applied Geochemistry*, 4, pp. 151-161.

Püttmann W., Heppeneimer H. et Diedel R., 1990. Accumulation of copper in the Permian Kupferschiefer: a result of post-depositional redox reaction. *Organic Geochemistry*, 16, pp. 1145-1156.

Q-R

Quigley T.M., Mackenzie A.S. et Gray J.R., 1987. Kinetic theory of petroleum generation. In Doligez, B. (Ed.), Proc. Conference on Migration of Hydrocarbons in Sedimentary basins. Editions Technip, Paris, pp. 649-665.

Radke M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, pp. 224-236.

Raiswell R., Buckley F., Berner R.A. et Anderson T.F., 1988. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, pp. 812-819.

Ramanampisoa L.R., Bertrand P., Disnar J.R., Lallier-Verges E., Pradier B. et Tribovillard N.P., 1992. Etude a haute resolution d'un cycle de carbone organique des argiles du Kimméridgien du Yorkshire (Grande-Bretagne): résultats préliminaires de géochimie et de pétrographie organique. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, 314, pp. 1493–1498 Sér. II

Rentzsch J., 1974. The Kupferschiefer in comparison with the deposits of the Zambian copperbelt. *In* P. Bartholomé, Ed., Gisements stratiformes et Provinces Cuprifères, Société Géologique de Belgique, Liège, pp. 403-426.

Riekkola-Vanhanen M., 2007. Talvivaara black schist bioheapleaching demonstration plant. *Advanced Materials Research*, 20-21, pp. 30-33.

Robert P., 1980. The optical evolution of kerogen and geothermal histories applied to oil and gas exploration. In *Kerogen*, B. Durand Eds, Technips, Paris, pp. 385-414.

S

Sakaguchi H., Torma A.E. et Silver M, 1976. Microbiological Oxidation of Synthetic Chalcocite and Covellite by Thiobacillus ferrooxidans. *Applied and Environmental Microbiology*, 31, pp. 7-10.

Salo-Zieman V.L.A., Sivonen T, Plumb J.J., Haddad C.M., Laukkanen K., Kinnunen P.H.M., Haksonen A.H., Franzmann P.D. et Puhakka, 2006. Characterization of a thermophilic sulphur oxidizing enrichment culture dominated by a *Sulfolobus sp*. Obtained from an underground hot spring for use in extreme bioleacing conditions. *Journal for Industrial Microbiology and Biotechnology*, 33, pp. 984-994.

Sadowski Z., Farbiszewska T., Farbiszewska-Kiczma J., Sklodowska A., Matlakowska R., Groudev S., Spasova I., Georgiev P., Nicolova M. Bratkova S., Langwaldt J., Battaglia-Brunet F., Joulian C., d'Hugues P., Coupland C., Hallberg K. et Jonhson B., 2006. Selection of bacterial consortia for process scale-up tests. Rapport Bioshale, Délivrable D3-1 (Confidentiel), 135 p.

Salpeteur I., 2007. Major base metal districts favourable for future bioleaching technologies. Rapport BRGM/RP-55610-FR, 71 p.

Sawlowicz S., 1990. Primary copper sulphides from the Kupferschiefer, Poland. *Mineralium Deposita*, 25, pp. 262-271.

Schidlowski M., 1987. Application of stable carbon isotopes to early biochemical evolution on earth. *Annual Review of the Earth and Planetary Sciences*, 15, pp. 47-72.

Schreck P., Schubert M., Freyer K., Treutler H.C. et Weiss H., 2005. Multi-metal contaminated stream sediment in the Mansfeld mining district: metal provenance and source detection. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 5, pp. 51-57.

Silverman M.P. et Lundgren D.G., 1959. Studies on the chemo-autotrophic iron bacterium *Ferrobacillus Ferrooxidans*: I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*, 77, pp. 642-647.

Simonen A., 1980. The Precambrian of Finland. Finland Geological Survey, Bulletin 304, 58 p.

Speczik S. et Püttmann W., 1987. Origin of the Kupferschiefer mineralization as suggested by coal petrology and organic geochemical studies. *Acta Geologica Polonica*, 37, pp. 167-187.

Stopes M.C., 1935. On the petrology of banded bituminous. *Fuel*, 14, pp. 4-13.

Stribrny B. et Puchelt H., 1991. Geochemical and metallogenetic aspects of organic carbon-rich pelitic sediments in Germany. In "*Source, Transport and Deposition of Metals*", eds Pagel M. and Leroy J.L. , pp. 593-598. A.A. Balkema, Rotterdam.

Stüben D., Stoffers P., Cheminée J.-L., Hartmann M., McMurtry G.M., Richnow H.-H., Jenisch A. et Michaelis W., 1992. Manganese, methane, iron, zinc, and nickel anomalies in hydrothermal plumes from Teahitia and MacDonald volcanoes. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 56, pp. 3693-3704.

Sun Y. et Püttmann W., 1997. Metal accumulation during and after deposition of the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Applied Geochemistry*, 12, pp. 577-592.

Sun Y. et Püttmann W., 2000. The role of organic matter during copper enrichment in the Kupferschiefer from the Sangerhausen basin, Germany. *Organic Geochemistry*, 31, pp. 1143-1161.

Sun Y. et Püttmann W., 2001. Oxidation of Organic Matter in the Transition Zone of the Zechstein Kupferschiefer from the Sangerhausen basin, Germany. *Energy end Fuels*, 15, pp. 817-829.

Sun Y., Püttmann W. et Speczik S., 1995. Differences in the depositional environment of basal Zechstein in southwest Poland : implication for base metal mineralisation. *Organic Geochemistry*, 23, No. 9, pp. 819-835.

Swaine D.J., 1990. Trace Elements in Coal. Butterworths (Eds), London, 278 p.

Swaine D.J. et Goodarzi F., 1995. Environmental aspects of trace elements in coal. In : *Energy and Environment*, Swaine D. J. and Goodarzi F. (Eds), Kluwer, 2, 312 p.

Szubert A., Sadowski Z., Gros C.P., Barbe J.M., et Guilard R., 2006. Identification of mtalloporphyrins extracted from the copper bearing black shale of Fore Sudetic Moncline (Poland). *Minerals Engineering*, 19, pp. 1212-1215.

T-U-V

Takeuchi Y., Kudoh Y. et Sato G., 1985. The crystal structure of covellite CuS under high pressure up to 33 kbar. *Zeitschrift für Kristallographie*, 173, pp. 119-128.

Teichmüller M., 1958. Métamorphisme du charbon et prospection du pétrole. *Revue de l'Industrie Minérale*, numéro spécial, pp. 99-113.

Teichmüller M. and Durand B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the rock-eval pyrolysis; *International Journal of Coal Geology*, 2, pp. 197-230.

Third K. A., Cord-Ruwisch R. et Watling H. R., 2002. Control of the redox potential by oxygen limitation improves bacterial leaching of chalcopyrite. *Biotechnology and Bioengineering*, 78, p. 433-441.

Trudinger P.A., Chambers L.A. et Smith J.W., 1985. Low temperature sulphate reduction: biological versus abiological. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, pp. 1910-1918.

Tshilombo A.F., Peterson J. et Dixon D.G., 2002. The influence of applied potentials and temperature on the electrochemical response os chalcopyrite during bacterial leaching. *Minerals Engineering*, 15, pp. 809-813.

Tyson R.V., 1995. Sedimentary Organic Matter: organic facies and palynofacies. *R.V. Tyson (Ed.). Chapman et al.,* 615p.

Van Zyl D., 1983. Construction and investigation of heap leach clay pad. In "*Au and Ag heap dump leaching practise*", Proceedings of the SME Fall Meeting, (Hiskey J.B., Ed.), pp. 61-68, Society of Minning Engineers Inc., AIME, Littleton, USA.

Vine J.D. et Tourtelot E.B., 1970. Geochemistry of black shales deposits – A summury report. *Economic Geology*, 65, pp. 253-272.

W-X-Y-Z

Wallace H.E., Thomson J., Wilson T.R.S., Weawer P.P.E., Higgs N.C. et Hydes D.J., 1988. Active diagenetic formation of metal-rich layers in N.E. Atlantic sediments. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 52, pp. 1557-1569.

Wang M., Zhang Y., Deng T. et Wang K., 2004. Kinetic modeling fort he bacterial leaching of chalcopyrite catalyzed by sylver ions. *Minerals Engineering*, 17, pp. 943-947.

Warren J., 1999. Evaporites : their evolution and economics. Blackwell Science, pp. 448.

Warren G.W., Wadsworth M.E. et El-Raghy S.M., 1982. Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions. *Metallurgical and Materials Transactions*, 13B, pp. 571–579.

Waters W.A., 1963. Mechanisms of oxidation of organic compounds, 170 pp. Methuen, J. Wiley.

Watling H. R., 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. *Hydrometallurgy*, 84, p. 81-108.

Wasson J.T., 1985. Meteorites: Their record of early solar-system history: New-York, Freeman, 267 p.

Wolf M., David P., Eckardt C.B., Hagemann H.W. et Püttmann W., 1989. Facies and rank of the Permian Kupferschiefer from the Lower Rhine Basin and NW Germany. In W. Pickhardt (Ed.), Erich Stach Memorial Issue. *International Journal of Coal Geology*, 14, pp. 119-136.

Wood S.A., 1996. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews*, 11, pp. 1-31.

Wyzykowski J., 1971. The Zechstein copper-bearing formation in Poland. *Przeglad Geologiczny*, 19, n° 3, pp. 117-122.

Zeibig G., Kubanek F. et Luck J., 1989. Pressure leaching of boron from argillaceous sediments for facies analysis. *Geochemical Geology*, 74, pp. 343-349.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Quantité de cuivre en tonnes de différents gisements sédimentaires de type black shale classés par âge, d'après Cox *et al*. (2003). 14
Figure I-2 : Résumé des environnements marins modernes majeurs d'accumulation de la matière organique montrant : a) morphologie du bassin et bathymétrie, distribution des masses d'eau, position dominante de la limite redox, et climat dominant (la pluie sous le nuage indique précipitation > évaporation ; les serpentins derrière les nuages indiquent des vents offshore) ; b) macrofaune dominante rapportée aux parties pauvres en oxygène de chaque environnement ; c) caractéristiques de la matière organique associée à chaque environnement (teneur en carbone organique, indice d'hydrogène HI et origine) ; d) références clés pour chaque environnement. (Salpeteur, 2007 ; d'après Arthur et Sageman, 1994) 16
Figure I-3 : Représentation schématique de la métallogénie des environnements anoxiques. Les flèches indiquent les processus contribuant à l'origine des minerais. 1- Adsorption et précipitation à partir de l'eau de mer ; 2- Remobilisation des métaux par des circulations d'eaux et de saumures ; 3-4- Apports de métaux exhalatifs sous-marin ; 5- Remobilisation des métaux dans les black shales à cause d'un évènement métamorphique ; 6- Black shales comme source de métaux ; 7- Black shale comme environnement d'accueil pour les minerais métamorphiques ; 8- Remobilisation des métaux par des processus magmatiques ; 9- Black shales comme source de minéralisation dans les processus post-magmatiques hydrothermaux ; 10- Processus d'infiltration. (d'après Kribek, 1991 *in* Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 2006). .. 20
Figure I-4 : Cuivre des Shales Permien - Carte de l'extension actuelle des dépôts marins du Zechstein en Europe Centrale. 1) limite actuelle ou probable des dépôts du Zechstein ; 2) ligne limitant au nord l'aire prise pour le calcul de la superficie couverte par les shales ; 3) principales zones cuprifères. D'après J. Wyzykowski, 1971 et J. Rentzsch, 1974. 22
Figure I-5 : Colonne stratigraphique du Kupferschiefer polonais, mine de Lubin. D'après Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2006. 22
Figure I-6 : Variante du diagramme IH-IO de Van Krevelen des différents types de MO. La flèche indique le rôle de l'oxydation de la MO sur les paramètres IH et IO. D'après Espitalié *et al*. (1985). 23

Figure I-7 : Diagrammes de corrélation des teneurs en soufre total en fonction (a) du Corg et (b) des teneurs en fer total. Les numéros indiqués représentent la position de l'échantillon dans le profil, 1 = base du profil jusqu'à 13 = sommet du profil. D'après Bechtel *et al*. (2001a). 25
Figure I-8 : Diagramme de corrélation des valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ vs teneurs en C_{org} dans les échantillons du Kupferschiefer du bassin de Sangerhausen. D'après Bechtel *et al*. (2001a). . 26
Figure I-9 : Carte géologique simplifiée du SW de la Pologne, localisation des mines de Lubin et Polkowice. 35
Figure I-10 : Section schématique de la série minéralisée du Kupferschiefer montrant la Rote Fäule oxydée, la zone de transition et la zonation des métaux en respectant les strates encaissantes. D'après Oszczepalski (1999). 38
Figure I-11 : Carte géologique générale de la zone de Kainuu - Outokumpu dans le Bouclier Fennoscandien. Districts à sulfures massifs : I = Outokumpu; II = Skellefte; III = Vihanti-Pyhäsalmi (gisement de Zn-Cu-Pb de Vihanti); IV = Aijala-Orijärvi; V = Bergslagen. Prospects de la ceinture schisteuse de Kainuu: 1 = Puolanka; 2 = Melalahti; 3 = Jormua, Lahnaslampi = mine de talc; 4 = schistes noirs à Ni-Cu-Zn de Talvivaara; 5 = Alanen; 6 = Pappilanmäki et Korpimäki; 7 = Ruukinsalo. Prospects et mines closes dans le district d'Outokumpu: 8 = Losomäki, Luikonlahti = mine de Co-Zn-Ni; 9 = Miihkali; 10 = Viurusuo; 11 = mine de Cu-Co-Zn de Kereti; 12 = Kaasila; 13 = Kalaton; 14 = mine de Cu-Zn-Co de Vuonos; 15 = Sukkulansalo, Horsmanaho = mine de talc; 16 = Kylylahti; 17 = Sola. (A) Lahnaslampi – Talvivaara, (B) Luikonlahti – Kokka, (C) Outokumpu – Kylylahti. D'après Airo et Loukola-Ruskeeniemi (2004). 40
Figure I-12 : Evolution A- de Ir-Pt-Pd-Au des schistes noirs de Talvivaara (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996) et B- de Re-EGP-Au dans les niveaux de sulfures à Ni-Mo-As des black shales Cambrien Chinois (Coveney *et al*., 1992), normalisés aux données de la chondrite C1 de Wasson (1985). 42
Figure I-13 : Les différents types de minerai observés dans le gisement de Talvivaara. 1-disséminé, 2- brèche, 3- rubané, 4- skarn-trémolite. (Augé *et al*., 2006)..... 47
Figure I-14 : Modèle stratigraphique de la zone de Talvivaara. Les contacts marqués par une ligne pointillée ne sont pas exposés. Les lentilles dolomitiques sont représentées par des lignes avec une étoile. Les âges sont des évaluations basées sur des comparaisons lithologiques avec d'autres prospects d'âge radiométrique connu (Koistinen, 1981; Kontinen, 1989). D'après Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996). 51

Figure I-15 : Quatre modèles pour la formation des boues riches en Ni-Cu-Zn. Si les concentrations élevées en Ni-Cu-Zn étaient présentes pendant le dépôt, alors l'eau de mer contenait de fortes concentrations de ces métaux. Trois mécanismes possibles ont été évoqués : a) les fluides hydrothermaux étaient plus légers que l'eau de mer et sont remontés vers la surface ; b) les fluides sont remontés jusqu'à ce qu'ils atteignent un équilibre densimétrique avec l'eau de mer, contribuant à un transport latéral stratifié ; c) les fluides ont migré près du fond océanique. Une quatrième possibilité serait que d) les fluides hydrothermaux aient diffusé dans les sédiments sous le fond de la mer. (Loukola-Ruskeeniemi *et al*., 2007)..... 53
Figure I-16 : Carte géologique de la région de Talvivaara. 55
Figure II-1 : Exemple d'enregistrement obtenu pendant une analyse en pyrolyse Rock-Eval et définition des principaux paramètres (S1, S2, S3 et Tmax)..... 65
Figure II-2 : Molécule d'hopane avec R = -H, -CH_3, -i-C_3H_7 à -i-$C_{13}H_{27}$. 67
Figure II-3 : Molécule de stérane avec R1 = -H, -CH_3 et R2 = -H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7. 67
Figure II-4 : Molécule de Naphtalène. 68
Figure II-5 : Spectre de masse de la molécule de phénanthrène. 68
Figure II-6 : Unité de biolixiviation du pilote continu (BRGM)..... 74
Figure II-7 : Logs stratigraphiques des affleurements dans la mine de Lubin (A = LUP1 et B = LUP2) et dans la mine de Polkowice (C) avec la position des différents échantillons prélevés. La légende est commune à ces trois logs. 77
Figure II-8 : Schéma de principe simplifié d'une cellule de flottation dans un concentrateur de la mine de Lubin (données KGHM Cuprum, A. Grotowski)..... 79
Figure II-9 : Photographies du gisement de Talvivaara. 1- Vue générale des schistes noirs après dévégétalisation, juste avant l'exploitation. Aspect des échantillons à l'affleurement : 2- minéralisation de pyrrhotite-pyrite dans la schistosité, 3- minéralisation de pyrrhotite-pyrite dans les plis ; 4- affleurement du niveau de schistes noirs riche en Mn, 5- nodule de skarn dans les schistes noirs, 6- intercalation de skarn dans les schistes noirs..... 81
Figure III-1 : Evolution des teneurs en métaux, du soufre et de l'arsenic dans le profil LUP2. 86
Figure III-2 : Evolution des teneurs en métaux, du soufre et de l'arsenic dans le profil POL1. 87
Figure III-3 : Répartition et abondance relative des sulfures identifiés dans le profil LUP2 de la mine de Lubin..... 91

Figure III-4 : Evolution de la proportion de sulfures dans le profil 2 de Lubin (LUP2) et le profil 1 de Polkowice (POL1). 94
Figure III-5 : Evolution des paramètres Rock-Eval 6 au sein des profils de Lubin (LUP1 et LUP2) et Polkowice (POL1). 100
Figure III-6 : Diagramme IH – IO pour la détermination de l'origine de la MO. Les flèches indiquent les évolutions génétiques. D'après Espitalié *et al*. (1985). 101
Figure III-7 : Diagramme IH – Tmax montrant l'évolution des différents kérogènes en fonction de leur maturité thermique. 101
Figure III-8 : Représentation schématique de la formation de bitume et de gaz à partir de kérogène en fonction de la profondeur. 1) composés oxygénés de faible poids moléculaire ; 2) résines et asphaltènes ; 3) biomarqueurs ; 4) pyrobitumes insolubles (coke) formés à partir de bitumes en conséquence de la formation de gaz. D'après Durand (2003). 104
Figure III-9 : Exemple de chromatogramme des HC saturés obtenu à partir de l'échantillon LUP2/4. 107
Figure III-10 : Exemple de distribution des n-alcanes et isoprénoïdes (Pr + Ph) (GC-MS ; surveillance des ions spécifiques m/z 57 + 71 + 85 + 99 + 113) ; échantillon LUP2/2. * = standard interne (squalane)..... 108
Figure III-11 : Distribution des hopanes dans les échantillons de black shales de la mine de Lubin (GC-MS ; surveillance de l'ion spécifique m/z 191). Echantillons (de la base vers le sommet) : LUP2/2, LUP2/4, LUP2/5, LUP2/7, LUP2/8, LUP2/9. 108
Figure III-12 : Exemple de chromatogramme d'HC aromatiques extraits des black shales du Kupferschiefer (GC-MS ; enregistrement du courant de l'ion total) ; échantillon LUP2/9... 109
Figure III-13 : Evolution du COT (%), de la teneur en Cu (%) et du rapport Ph/ΣMePhe dans le profil 2 de Lubin. 110
Figure III-14 : Evolution de la proportion des classes de MO particulaire dans le profil LUP2. 117
Figure III-15 : Evolution de la proportion des classes de MO particulaire dans le profil POL1. 117
Figure III-16 : Distribution du COT du Cu et des principaux éléments traces dans le profil LUP2 de Lubin. 119
Figure III-17 : Distribution du COT et des principaux éléments traces dans le profil 1 de Polkowice. 119
Figure III-18 : Diagramme représentant l'évolution de la proportion de sulfures dans les profils LUP2 de Lubin (A) et POL1 de Polkowice (B)..... 120

Figure III-19 : Résultats des quantifications de la fraction des sulfures pour LBS et LC (2005, 2006) fournis par KGHM-Cuprum en 2005. Le petit cercle montre la proportion massique des sulfures par rapport aux minéraux de gangue, le grand cercle donne la proportion de chaque sulfure de métaux de base recalculée à 100%. 128
Figure III-20 : Diagramme IH-IO pour la détermination de l'origine de la MO. Les flèches indiquent l'évolution génétique de chaque type de MO. D'après Espitalié *et al*. (1985). 130
Figure IV-1 : Proportion de sulfures des échantillons de Talvivaara reportées en fonction : A) du COT ; B) du carbone total ; C) du soufre total. 150
Figure IV-2 : Minéralogie de TAL-ore observée au microscope en lumière réfléchie après concentration des sulfures par liqueur dense. 155
Figure V-1 : Localisation des 3 profils étudiés (P4, P6, P8) dans le tas de Talvivaara. 166
Figure V-2 : Evolution de la teneur en carbone total en fonction de la profondeur dans les 3 profils étudiés. Chaque point correspond à un échantillon métrique. 167
Figure V-3 : Evolution de la teneur en soufre total en fonction de la profondeur dans les 3 profils étudiés. 167
Figure V-4 : Teneurs en métaux en fonction de la teneur en S dans les 3 profils échantillonnés dans le tas de Talvivaara. La ligne pointillée correspond à la teneur initiale du métal considéré. Les analyses chimiques ont été réalisées par GTK. 170
Figure V-5 : Photo de l'échantillon P4 5-6m prise au microscope en lumière réfléchie montrant une minéralisation très altérée : de la pyrrhotite très oxydée, des oxy-hydroxydes de fer, de la sphalérite, de la covellite formée à partir de la lixiviation de la chalcopyrite et des émoussées. 172
Figure V-6 : Photo de l'échantillon P8 4-5m prise au microscope en lumière réfléchie montrant une minéralisation moins altérée, avec de la pyrrhotite, de la chalcopyrite, de la sphalérite, et des pyrites moins émoussées que dans l'échantillon P4 5-6. 172
Figure V-7 : Photo prise au microscope en lumière réfléchie de la fraction lourde de l'échantillon BioE montrant un oxy-hydroxyde de fer formé pendant le biotraitement, une chalcopyrite émoussée et des pyrites moins attaquées. 177
Figure V-8 : Photo prise au microscope en lumière réfléchie de la fraction lourde de l'échantillon BioF montrant une grande proportion de pyrite peu émoussées, de la pyrrhotite présentant des états d'oxydation variable aboutissant à la formation d'oxy-hydroxydes de fer, et de la chalcopyrite et sphalérite altérées. 177
Figure V-9 : A- et B- Photos du résidu LBSN-bio au microscope en lumière réfléchie montrant de la covellite mal cristallisée (bleue) et présentant des encroûtements d'acanthite

(gris clair) indiqués par les flèches ; C- Photo MEB prise en mode BSE présentant la structure lamellaire de la covellite ; D- Photo MEB en mode BSE montrant les taches enrichies en Ag lors de la microsonde..... 186
Figure V-10 : Composition minéralogique de la fraction sulfurée dans LBS, LBSN et LBSN-bio, comparé à la proportion des minéraux de gangue..... 187
Figure V-11 : Proportions des sulfures recalculées sur l'ensemble des échantillons ; LBS, LBSN, LBSN-bio. 187
Figure V-12 : Photo prise au microscope en lumière réfléchie, montrant quelques minéraux identifiés dans le résidu LCN-bio..... 190
Figure V-13 : Composition minéralogique de la fraction sulfurée dans LC, LCN et LCN-bio, comparé à la proportion des minéraux de gangue..... 191
Figure V-14 : Proportions de sulfures recalculées sur l'ensemble des échantillons ; LC, LCN, LCN-bio. 191
Figure V-15 : Composition minéralogique des minéraux lourds de LC-2006, des résidus R1 et R3 du pilote, et de celui du réacteur R4 testé en batch. La fraction de minéraux lourds représente 46,6% dans LC-2006, 11,3% dans le résidu R1, 7,9% dans le résidu R3 et 4,4% dans le résidu R4. 197
Figure V-16 : Proportions de chalcopyrite recalculées dans LC-2006 et dans les différents résidus (R1, R3, R4) globaux (minéraux lourds + gangue). 197
Figure V-17 : Composition minéralogique de la fraction sulfurée dans LC-2006 et les résidus des réacteurs (R1, R2, R3) de la seconde campagne du pilote test. 202
Figure V-18 : La structure cristalline de la covellite, montrant les liaisons Cu–S et S-S. Les grands et les petits cercles représentent le soufre et le cuivre, respectivement. Les lignes en gras et les lignes pointillées indiquent les liaisons Cu^{III}–S et Cu^{IV}-S, respectivement. Les lignes doubles indiquent les liaisons S-S connectant la couche supérieure et la couche inférieure. D'après Takeuchi et al. (1985). 207
Figure VI-1 : Evolution dans un diagramme IH-IO des échantillons de middlings, de l'échantillon initial (PL/0/0) aux différents résidus du traitement de lixiviation sous pression (PL/1/10 à PL/15/09)..... 244
Figure VI-2 : Taux de concentration des éléments dans la fraction légère (< 2,8) et la fraction lourde (> 2,8) par rapport à la teneur des éléments dans la roche totale : A- pour LBS, et B- seulement la fraction légère (< 2,8) pour LBS-bio (à cause de la faible quantité de minéraux lourds après la biolixiviation). La ligne 0% ne correspond à aucun enrichissement ou

appauvrissement de l'élément considéré dans une fraction donnée par rapport à la teneur mesurée de ce même élément dans la roche totale. 252
Figure VI-3 : Taux de concentration des éléments dans les fractions légères (< 2,8) et lourdes (> 2,8) par rapport à la teneur des éléments dans la roche totale : A- pour LC et B- pour LC-bio. La ligne 0% ne correspond à aucun enrichissement ou appauvrissement de l'élément considéré dans une fraction donnée par rapport à la teneur mesurée de ce même élément dans la roche totale. 253
Figure VI-4 : Teneurs en certains éléments dans les échantillons LBS et LC après grillage en fonction des teneurs sans grillage, pour les échantillons avant et après biolixiviation, et dans le Cleaner tailing. La droite de pente continue de pente 1 représente des teneurs constantes sans et après grillage. 254
Figure VII-1 : Distribution du COT, de Cu et des principaux éléments traces dans le profil LUP2 de Lubin. 275
Figure VII-2 : Diagramme représentant l'évolution de la proportion de sulfures : A- en fonction de l'évolution du COT dans le profil LUP2 de la mine de Lubin, B- en fonction de l'évolution du COT dans le profil POL1 de Polkowice, C- en fonction de la teneur en carbone total dans les échantillons de Talvivaara, et D- en fonction de la teneur en soufre total dans les échantillons de Talvivaara. 276
Figure VII-3 : Représentation de l'évolution en fonction de la position dans le profil LUP2 de Lubin : A- du COT, de l'IH, et des teneurs en S total, cuivre et argent ; B- du COT, de la teneur en cuivre et du rapport Phe/ΣMePhe ; C- des proportions des familles de MO particulaire. 281
Figure VII-4 : Grain d'électrum observé dans un échantillon de la mine de Polkowice, montrant des zones enrichies en Au de teinte jaune et des zones riches en Ag de teinte plus blanchâtre. 284
Figure VII-5 : Grain composite à chalcopyrite (jaune), bornite (marron) et galène (gris bleuté) observé dans un échantillon de la mine de Polkowice, présentant de petites inclusions de clausthalite indiquées par les flèches. 285
Figure VII-6 : Succession paragénétique des différents stades minéralisateurs mis en évidence dans le gisement du Kupferschiefer. 285
Figure VII-7 : Bilan de la minéralogie des échantillons LBS, LC-2005 et LM utilisés pour les traitements. 288
Figure VII-8 : Composition minéralogique des échantillons de concentré de la mine de Lubin. 289

Figure VII-9 : Schéma de l'évolution des sulfures de cuivre au cours du pilote BRGM. La contribution des minéraux dans l'évolution de la paragenèse est indiquée par des flèches pointillées quand la contribution est faible, plus la flèche est en gras et plus la contribution est importante. I = minéral de la paragenèse primaire, II = minéral néoformé. 296

LISTE DES PLANCHES PHOTOS

Planche II-1 : Photos de sections polies de l'échantillon LC prises au microscope en lumière réfléchie, avec de gauche à droite : LC avant préparation au bromoforme, fraction de minéraux lourds non compactée, fraction de minéraux compactée à la presse hydraulique.... 61

Planche III-1 : Photos prises au microscope optique en lumière réfléchie : A) Veine carbonatée dans LUP2/10 à chalcopyrite (Ccp), bornite (Bn) et covellite (Cv) ; B) Veine carbonatée dans LUP2/6 à Ccp-Bn ; C) Grain grossier de Dg dans niveau minéralisé à Ccp-Bn-Cv de LUP2/6 ; D) Niveau minéralisé à Ccp-Bn-Dg-Cv et cobalto-gersdorffite (Cbt-Gdf), et chalcocite (Cc) disséminées dans la matrice de LUP2/6 ; E) Pyrites (Py) automorphes dans LUP2/12 ; F) Py framboïdales associées à Bn dans LUP2/12 ; G) et H) Particules de MO et minéralisation disséminée de Ccp, Bn, Dg, Cc. 96

Planche III-2 : Photos prises au microscope optique en lumière réfléchie sous objectif à sec (Lubin : A et Polkowice : F, G, H), et sous objectif à immersion d'huile (Lubin : B, C, D, E). A) Grain grossier mixte à Bn-Dg dans une particule de MO de LUP2/6 ; B) et C) Les différentes matrices identifiées des black shales dans LUP2/8 ; D) et E) Particules de MO oxydée associées à des sulfures dans LUP2/4 ; F) Grain composite de Ccp, Bn, galène (Gn), et clausthalite (Cl) dans POL1/2 ; G) Inclusions de Cbt-Gdf-Bn-Ccp-Gn dans une tennantite (Tn) dans POL1/2 ; H) Grain d'électrum (Au-Ag) dans un grain composite à Bn-Dg-Gn dans POL1/5. 97

Planche III-3 : Photos de particules de MO prises en lumière réfléchie sous immersion d'huile dans les black shales de Lubin (A → F) et Polkowice (G – H). A- Filaments de bituminite (noir) soulignant le litage ; B- Particule de métabituminite ; C- Métabituminite dans la porosité ; D- Métabituminite associée à des sulfures ; E- Particule de vitrinite ; F- Vitrinite (ou pyrobitume ?) associé à des sulfures ; G- Reliques de filament de bituminite et métabituminite dans la porosité ; H- Particule de vitrinite. 113

Planche III-4 : Photos de particules organiques observées au microscope après une préparation palynofaciès. A- MOAor ; B- MOAR ; C- Membrane ; D- DG ; E- DO ; F- Pollen ; G- Débris ligno-cellulosique dégradé ; H- Pyrofusinite. 115

Planche III-5 : Photos des sulfures de l'échantillon LM prises en lumière réfléchie. A) Chalcocite (bleu clair) associée à un grain composite de covellite-bornite-chalcopyrite ; B) Grain composite de chalcopyrite-bornite-galène ; C) Tennantite avec des inclusions de

chalcopyrite et galène ; D) Galène avec des arrachements triangulaires ; E) Covellite entourée par un oxyde complexe (Fe-Pb-Zn) ; F) Pyrites framboïdales ; G) Grain composite à chalcopyrite-galène-sphalérite-bornite ; H) Tennantite avec des petites inclusions de cobalto-gersdorffite (points blancs)..... 129
Planche III-6 : Photos de particules de bituminite prises au microscope en lumière réfléchie sous objectif à sec. A) Filament de bituminite associé à des framboïdes de pyrite et pyrite épigénisées en chalcopyrite (LC) ; B) Filament de bituminite associé à des grains de chalcocite/digénite (LM) ; C) Petits grains de bornite-chalcopyrite dans une métabituminite (LC) ; D) Grains de digénite-bornite dans une métabituminite (LBS). 135
Planche III-7 : Photos de particules de vitrinite et inertinite, prises au microscope en lumière réfléchie sous objectif à sec, associées à aucune minéralisation : A) dans LC, B) dans LBS, C) dans LM ; D) Grains de digénite dans une vitrinite. 136
Planche IV-1 : Sulfures en général altérés, à l'exception de la pyrite, observés au microscope optique, en lumière réfléchie, dans les échantillons de Talvivaara. A. Grains de chalcopyrite (Ccp) et pentlandite (Pn) dans une pyrrhotite (Po) ; B. Grain de pentlandite (Pn) dans une pyrrhotite (Po) ; C. Baguette de molybdénite (Mlb) dans de la marcassite (Mar) ; D. Grain de chalcopyrite (Ccp) et marcassite (Mar) dans de l'alabandite (Alb) ; E. Grain composite de pyrite (Py), pyrrhotite (Po), chalcopyrite (Ccp) et sphalérite (Sp) ; F. Grains de pyrite (Py).146
Planche V-1 : Photos de la section polie LC avant (A- et B-) et après 1 jour (C- et D-) de décarbonatation prises au microscope en lumière réfléchie, montrant la corrosion de la chalcocite/digénite et la bonne préservation des autres sulfures, malgré une oxydation de surface qui donne une teinte rouille à la chalcopyrite par exemple. 188
Planche V-2 : Photos de la section polie LC avant (A- et B-) et après 1 jour (C- et D-) de biolixiviation prises au microscope en lumière réfléchie, montrant : (i) la destruction ou la transformation de la chalcocite/digénite en covellite qui présente des marques de dissolution, (ii) la forte altération de la bornite qui présente aussi des marques de dissolution et (iii) la relative préservation de la covellite primaire. 192
Planche V-3 : Photos de sulfures identifiés dans le résidu de lixiviation par des saumures prises au microscope, en lumière réfléchie. A- Vue générale des sulfures, montrant la dominance de la chalcopyrite et la petite taille des particules ; B- Pyrite framboïdale, grains de sphalérite et de covellite associée à de la tennantite ; C- Petits grains de pyrite et de chalcopyrite, et grain mixte plus grossier de chalcopyrite-covellite ; D- Grains de chalcopyrite et mixte chalcopyrite-covellite. Ccp = chalcopyrite, Cv = covellite, Py = pyrite, Tn = tennantite, Sp = sphalérite. 204

Planche V-4 : Photo prise au microscope en lumière réfléchie de sulfates polymétalliques néoformés formant une auréole autour de galène (A et C), d'acanthite (B) et de galène associée à de la chalcopyrite (D). 209
Planche V-5 : Photos des sulfures des middlings (PL/0/0) prises sous le microscope ; en lumière réfléchie. A) Cc/Dg (bleu clair) avec un grain mixte de Cv-Bn-Ccp ; B) Ccp avec un grain mixte de Bn (bleue et brun)-Ccp-Gn ; C) Tn avec des inclusions de Ccp-Gn ; D) Gn, E) Cv entourée d'un oxyde complexe (Fe-Pb-Cu) ; F) Py framboïdales ; G) Grain composite de Ccp-Gn-Sp-Bn ; H) Tn avec des petites inclusions de Cbt-Gdf (petits point blancs). 211
Planche V-6 : Photos de l'échantillon PL/1/10 prises au microscope en lumière réfléchie. A) Vue globale de l'échantillon avec Py-Cv-Ccp-sulfures de Cu-Fe (orange)-Sp-Gn-Tn ; B) Gros grain composite à Ccp-sulfure de Cu-Fe-Cv ; C) Autre vue globale ; D) Partie centrale de C) avec un grain mixte de sulfure de Cu-Fe-Cv-Gn ; E) Partie supérieure de C) avec un sulfure de Cu-Fe dans une tennantite associée à de la covellite, F) Petites pyrites avec de la tennantite dans le coin en haut à gauche et un grain de Cv-Ccp-sulfure de Cu-Fe dans le coin en bas à droite ; G) Py et grain composite de sulfure de Cu-Fe-Cv-Py-Tn ; H) Gros grain de galène avec de la covellite (bleue) et de la chalcopyrite (jaune). 214
Planche V-7 : Photos de l'échantillon PL/7/09 prises au microscope, en lumière réfléchie. A) Grain grossier de tennantite ; B) Covellite (bleue) avec des petites galènes (blanc) ; C) Grain de chalcopyrite entouré de grains de pyrite ; D) Petit grain de galène, avec un sulfure de Cu-Fe (orange) résultant probablement de l'altération de chalcopyrite ou bornite et entouré de covellite ; E) Grains de galène et chalcopyrite ; F) Autres petits grains de chalcopyrite et galène ; G) Grains de tennantite (gris), chalcopyrite (jaune) et galène (blanc) ; H) Petit grain de galène, avec un sulfure de Cu-Fe (orange = riche en Fe, pourpre = pauvre en Fe) résultant probablement de l'altération de chalcopyrite (petites tâches jaunes) et entouré de covellite. 218
Planche V-8 : Photos de l'échantillon PL/15/09 prises au microscope, en lumière réfléchie. A) grains de covellite et galène ; B) Détail de covellite secondaire de (A) avec de petites inclusions de tennantite ; C) Galène avec une très petite chalcopyrite, entourées par un sulfate complexe (Cu-Pb) ; D) Galène résiduelle entourée par un sulfate complexe (Cu-Pb) et probablement de la covellite (bordure de Gn bleue) ; E) Anglésite entourée par un sulfate complexe ; F) Probable oxyde de plomb ; G) Oxyde de fer (gris) avec une galène ; H) Groupe de pyrite framboïdales entouré par un sulfate complexe, avec 2 petits grains de galène. 219
Planche V-9 : Photos de l'échantillon PL/11/09 prises au microscope en lumière réfléchie. A) Tennantite avec des petites inclusions de galène ; B) Grain de chalcopyrite ; C) Association

Ccp-Gn ; D) Grains de pyrite avec un petit grain de chalcopyrite (jaune) ; E) Grain de chalcopyrite associé à de la covellite lamellaire ; F) Grain de galène. 223
Planche V-10 : Photos de l'échantillon PL/8/09 prises au microscope, en lumière réfléchie. A) Covellite avec des petites inclusions de NiS ; B) Grain de galène ; C) Reliques de pyrite framboïdales caractérisées par des pyrites automorphes ; D) Cristaux de galène irrégulier associés à des petites chalcopyrites (jaune) ; E) et F) Oxydes de fer ; G) et H) Alliages Fe (≈ 60%) Ni (≈ 10%) Cr (d'après des analyses MEB et MSE). 226
Planche VI-1 : Photos de particules de bituminite contenant des sulfures, prises au microscope en lumière réfléchie. A- Cc/Dg et Bn dans LBS ; B- Py, Ccp, Cc/Dg (gris à gris-bleu) et Cv (bleu) dans LBS ; C- Py framboïdales et Ccp dans LC ; D- Petits grains de Py et Bn dans LC ; E- Py framboïdales dans LM ; F- Cc/Dg (gris à gris-bleu) et Cv (bleu) dans LM. 262
Planche VI-2 : Photos de quelques sulfures présents dans la bituminite, prises au microscope en lumière réfléchie. A- et B- dans LBS-bio ; C- et D- dans LC-bio (D = cliché B. Ligouis, sous objectif à immersion d'huile, LAOP, Tübingen) ; E- et F- dans PL/1/10 ; G- et H- dans PL/8/09. 264
Planche VI-3 : Photos prises au microscope, de quelques minéraux observés en lumière réfléchie dans les hydrocarbures extraits des black shales de Lubin. A- et B- HC initiaux ; C- et D- HC après biolixiviation à pH7 (bioprocédé 1) ; E- et F- HC après biolixiviation à pH7+2 (bioprocédé 1) ; G- et H- HC après biolixiviation à pH7+2 en Erlenmeyer (bioprocédé 2).. 266
Planche VII-1 : Exemples de pyrites framboïdales et automorphes observées, en lumière réfléchie, dans la MO des échantillons de black shale de Lubin. A- Py framboïdales dans un filament de bituminite ; B- Py framboïdale dans un filament de bituminite observée sous objectif à immersion d'huile ; C- Py automorphes associées à la MO dans la porosité de la matrice carbonatée ; D- Py automorphe dans un filament de bituminite. 279
Planche VII-2 : Exemples de pyrites automorphes et framboïdales remplacées par des sulfures de Cu ou cobalto-gersdorffite, observées au microscope en lumière réfléchie. A- Py automorphes remplacées par de la chalcocite/digénite (gris-bleu), de la bornite (marron) et de la cobalto-gersdorffite (jaune clair) ; B- Py automorphes transformées en chalcocite/digénite et bornite ; C- Py framboïdales transformées en chalcocite/digénite et bornite ; D- Py framboïdales partiellement transformées en chalcocite/digénite. 280
Planche VII-3 : Photos prises au microscope en lumière réfléchie illustrant la TSR. A- Sulfures finement disséminés dans la matrice des black shales ; B- Sulfure associé à de la métabituminite ; C- Sulfure composite à chalcocite-bornite associé à de la calcite sparitique ;

D- Veines carbonatées associées à des sulfures (chalcocite-bornite ou chalcopyrite-bornite) formées par hydrofracturation. 282
Planche VII-4 : Photos prises au microscope en lumière réfléchie montrant la protection de sulfures de cuivre par d'autres minéraux : A- acanthite autour de covellite, B- chalcopyrite autour de covellite, C- et D- galène autour de chalcopyrite encroutées par des sulfates polymétalliques. 297

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1 : Paramètres de calibration de la microsonde électronique SX50 pour les analyses quantitatives multiéléments. Les limites de détections (l.d.) ont été calculées par C. Gilles (BRGM). 60
Tableau II-2 : Conditions expérimentales pour trois tests de biolixiviation réalisés par GTK. 70
Tableau II-3 : Conditions opératoires initiales pour la première campagne du pilote continu. 72
Tableau II-4 : Conditions opératoires initiales pour la seconde campagne du pilote continu. 73
Tableau II-5 : Conditions expérimentales des tests de lixiviation sous pression appliqués aux middlings de Lubin. 74
Tableau III-1 : Géochimie des Terres Rares dans les échantillons de black shales des profils de Lubin (LUP2) et de Polkowice (POL1). 87
Tableau III-2 : Géochimie des EGP dans les échantillons des profils de Lubin (LUP2) et de Polkowice (POL1). Données obtenues par J. Pasava dans Loukola-Ruskeeniemi *et al*. (2006). 88
Tableau III-3 : Compositions chimiques des sulfures obtenues à la microsonde électronique SX50 dans les échantillons du profil LUP2, exprimées en % poids. 90
Tableau III-4 : Compositions chimiques des sulfures obtenues à la microsonde électronique SX50 dans les échantillons du profil POL1, exprimées en % poids. 95
Tableau III-5 : Données de pyrolyse Rock-Eval 6 des échantillons des profils de Lubin et Polkowice. 99
Tableau III-6 : Données obtenues au Leco CNS pour les profils de Lubin et Polkowice. 104
Tableau III-7 : Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC de certains échantillons du profil 2 de Lubin et du profil 1 de Polkowice. (nd = non déterminé). 106
Tableau III-8 : Mesure de la réflectance moyenne de la MO sur les métabituminites et les vitrinites, dans les profils LUP2 de Lubin et POL1 de Polkowice. 112
Tableau III-9 : Résultats de comptage des palynofaciès des échantillons des mines de Lubin et Polkowice. 116
Tableau III-10 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon LUP2/5. 122
Tableau III-11 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon POL1/4. 123

Tableau III-12 : Teneurs obtenues par ICP-MS des principaux éléments présents dans les échantillons avant traitements (LBS, LM, LC-2005 et LC-2006). 126
Tableau III-13 : Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC des échantillons spécifiques LBS, LC 2005 et LM. 131
Tableau III-14 : Proportions des classes de MO particulaire identifiées dans LBS et LM. ... 132
Tableau III-15 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon LBS. 134
Tableau III-16 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon LC. 134
Tableau III-17 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon de middlings de Lubin. 137
Tableau IV-1 : Compositions chimiques moyennes (exprimées en % poids) des sulfures identifiés dans les échantillons de la mine de Talvivaara, obtenues à la microsonde électronique SX50. 145
Tableau IV-2 : Principaux paramètres de pyrolyse Rock-Eval obtenus à partir d'échantillons de Talvivaara. 148
Tableau IV-3 : Données de C total (%) et S total (%) obtenues par analyse au Leco CNS des échantillons de Talvivaara. 149
Tableau IV-4 : Composition géochimique du minerai (TAL-ore) et du concentré (TAL-conc) de Talvivaara (données GTK). Les éléments traces ont été dosés par ICP-MS ou par Spectroscopie d'Absorption Atomique ; les majeurs ont été dosés par Fluorescence X ; C et S ont été dosés au Leco CS. 153
Tableau IV-5 : Composition minéralogique du minerai de Talvivaara déterminée par GTK en combinant un MEB couplé à un EDX et une méthode automatique de comptage de point (XMOD-method). 154
Tableau IV-6 : Compositions chimiques des principaux sulfures de TAL-ore mesurées à la microsonde électronique SX50. 157
Tableau IV-7 : Compositions chimiques des principaux sulfures de TAL-conc mesurées à la microsonde électronique SX50. 158
Tableau IV-8 : Principaux paramètres Rock-Eval des échantillons de Talvivaara. 159
Tableau IV-9 : Données de C total (%) et S total (%) obtenus au Leco CNS dans le minerai (TAL-ore) et le concentré (TAL-conc) de Talvivaara. 160
Tableau V-1 : Composition moyenne des sulfures de métaux de base dans le minerai de Talvivaara (TAL-ore) obtenue à la microsonde électronique SX50. Le concentré (TAL-conc)

est donné à titre de comparaison car il est produit à partir du minerai par flottation ; n = nombre d'analyses, (valeur min, max). 165
Tableau V-2 : Données géochimiques des échantillons du tas de Talvivaara obtenues par spectrométrie d'absorption atomique par J. Langwaldt (GTK, Finlande). 169
Tableau V-3 : Paragenèse des principaux minéraux porteurs de métaux des échantillons P8 4-5m et P4 5-6m, comparée à celle du minerai. (XX = très abondants, X = abondant, x = présent). 171
Tableau V-4 : Compositions chimiques des principaux sulfures de l'échantillon P4 5-6 mesurées à la microsonde électronique SX50. 173
Tableau V-5 : Compositions chimiques des principaux sulfures de l'échantillon P8 4-5 mesurées à la microsonde électronique SX50. 174
Tableau V-6 : Conditions expérimentales et efficacité de la lixiviation vis à vis des métaux pour trois tests de biolixiviation (données GTK). 175
Tableau V-7 : Comparaison entre la proportion en sulfures de métaux de base du minerai, et celle des minéraux de la fraction lourde (d > 2,8) des 3 résidus des tests en bioréacteur. 176
Tableau V-8 : Compositions chimiques des principaux minéraux de l'échantillon TAL-ore BioE mesurées à la microsonde électronique SX50. 178
Tableau V-9 : Compositions chimiques des principaux minéraux de l'échantillon TAL-ore BioF mesurées à la microsonde électronique SX50. 179
Tableau V-10 : Compositions chimiques des principaux minéraux de l'échantillon TAL-ore BioG mesurées à la microsonde électronique SX50. 180
Tableau V-11 : Composition chimique des échantillons avant le traitement (LBS, LC-2005), après la décarbonatation (LBSN, LCN), après la biolixiviation (LBSN-bio, LCN-bio). 183
Tableau V-12 : Composition chimique obtenues à la microsonde électronique de covellites (Cv) plus ou moins argentifères, et d'acanthites (Aca) plus ou moins cuprifères. 185
Tableau V-13 : Compositions chimiques des sulfures présents dans LC après 1 jour de lixiviation à l'acide sulfurique obtenues à la microsonde électronique. 189
Tableau V-14 : Composition chimique des sulfures présents dans LC après 1 jour de biolixiviation obtenues à la microsonde électronique. 193
Tableau V-15 : Composition chimique des échantillons avant le traitement (LC-2006), après traitement dans le premier réacteur (R1) et à la fin du pilote (R3). L'analyse du résidu du réacteur R4 fonctionnant en batch n'a pas été réalisée. 195
Tableau V-16 : Compositions chimiques obtenues à la microsonde électronique des autres types de sulfures de Cu-Fe (idaite, nukundamite, wilhelmamrsayite), différents de

chalcopyrite et bornite, et des différents types de sulfates présents dans LC-2006 et dans les résidus R1, R3 et R4 du pilote 1. Les noms des espèces sont indiqués à titre indicatif, leur identification n'étant réalisée que sur la base des données microsonde obtenues pendant les quantifications. 198
Tableau V-17 : Comparaison des résultats des tests en batch (LCN-bio, R4) et du pilote (R3). 199
Tableau V-18 : Composition chimique des échantillons avant le traitement (LC-2006), dans le résidu R1 dans les mêmes conditions que le premier pilote, et dans les résidus R2 et R3 dans les conditions modifiées. 200
Tableau V-19 : Composition chimique obtenue à la microsonde des sulfures identifiés dans le résidu LC-TR produit par lixiviation par des saumures (Tecnicas Reunidas, Espagne)..... 204
Tableau V-20 : Conditions expérimentales des tests de lixiviation sous pression appliqués au middling de Lubin. 210
Tableau V-21 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/0/0 (middling initial) obtenues à la microsonde. 212
Tableau V-22 : Composition minéralogique et chimique, et conditions expérimentales correspondantes. 213
Tableau V-23 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/1/10, produit par lixiviation à l'acide sulfurique, obtenues à la microsonde. 215
Tableau V-24 : Composition minéralogique et chimique, et conditions expérimentales correspondantes. 216
Tableau V-25 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/7/09 (T = 140°C, pO_2 = 5 atm, $[H_2SO_4]$ = 5%) obtenues à la microsonde. 220
Tableau V-26 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/15/09 (T = 180°C, pO_2 = 5 atm, $[H_2SO_4]$ = 5%) obtenues à la microsonde. 221
Tableau V-27 : Composition minéralogique et chimique, et conditions expérimentales correspondantes. 222
Tableau V-28 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/11/09 (T = 140°C, pO_2 = 5 atm, $[H_2SO_4]$ = 2%) obtenues à la microsonde 224
Tableau V-29 : Composition minéralogique et chimique, et conditions expérimentales correspondantes. 225
Tableau V-30 : Composition chimique des minéraux métalliques de l'échantillon PL/8/09 (T = 140°C, pO_2 = 10 atm, $[H_2SO_4]$ = 5%) obtenues à la microsonde. Des analyses

complémentaires au MEB ont mis en évidence du chrome dans les particules assimilées à de l'acier. 227
Tableau V-31 : Synthèse des effets du pH, de pO_2 et de T sur la composition minéralogique des middlings comparé à l'échantillon de middling initial PL/0/0. 228
Tableau VI-1 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures du minerai initial TAL-ore, de l'échantillon le mieux lixivié P4 5-6m, et de l'échantillon le moins bien lixivié P8 4-5m. 235
Tableau VI-2 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures et teneur en carbone total du minerai initial TAL-ore, et de 3 échantillons bio-traités en batch (BioE, BioF et BioG). 236
Tableau VI-3 : Bilan massique du carbone et composés hydrocarbonés pour des résidus LBS et LC de décarbonatation et biolixiviation. 237
Tableau VI-4 : Mesures du pouvoir réflecteur de la MO dans les échantillons avant et après traitements. 238
Tableau VI-5 : Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC des échantillons LBS et LC initiaux et après biolixiviation. 239
Tableau VI-6 : Proportions des classes de MO particulaire identifiées dans LBS et LBS-bio. 239
Tableau VI-7 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures du concentré (LC) avant et après deux tests de biolixiviation dans le pilote (BRGM) ; R4 ayant fonctionné comme batch dans la première campagne. 241
Tableau VI-8 : Principales données de Rock-Eval et de Leco du middling initial (PL/0/0), après acidification (PL/1/10 et PL/2/10) et après traitements de lixiviation sous pression (PL/7/09 à PL/15/09). 244
Tableau VI-9 : Proportions des classes de MO particulaire identifiées dans PL/0/0 et PL/15/09. 245
Tableau VI-10 : Principales données de Rock-Eval du concentré de Lubin initial (LC), après biolixiviation (LC-bio), et après lixiviation par des saumures (LC-TR). 246
Tableau VI-11 : Géochimie des échantillons de roches totales (en grisé), des fractions lourdes (> 2,8) et des fractions enrichies en MO avant et après grillage. 251
Tableau VI-12 : Teneurs moyennes des éléments traces obtenues à la microsonde électronique dans la MO particulaire des échantillons de Lubin avant (LBS, LC, PL/0/0) et après traitement (LBS-bio, LC-bio, PL/1/10, PL/8/09) ; n = nombre d'analyse, les chiffres entre parenthèses indiquent respectivement les valeurs min et max. 257
Tableau VI-13 : Teneurs moyennes des éléments traces obtenues à la microsonde électronique dans les hydrocarbures initiaux extraits des black shales du Kupferschiefer, après les étapes à

pH7 et pH7+2 du test 1 de biolixiviation, et à la fin du test 2 de biolixiviation à pH7+2 ; n = nombre d'analyse, les chiffres entre parenthèses indiquent respectivement les valeurs min et max. 260
Tableau VI-14 : Résultats des analyses de microsonde sur les minéraux observés dans les hydrocarbures initiaux, après les étapes à pH7 et pH7+2 du test 1 de biolixiviation, et à la fin du test 2 de biolixiviation à pH7+2. 265
Tableau VII-1 : Données de pyrolyse Rock-Eval, d'anlyse CNS, de réflectance de la MO et de séparation des HC obtenues à partir des échantillons de black shales prélevés dans les différentes mines. * = moyennes des fractions RAS et Asphaltènes calculées pour les échantillons de black shales. 272
Tableau VII-2 : Teneurs moyennes des principaux éléments traces et métaux dans les black shales de Lubin (calcul à partir de LUP2), dans les black shales de Polkowice (calcul à partir de POL1) et dans les schistes noirs de Talvivaara. 273
Tableau VII-3 : Paragenèses minérales principales et minéraux accessoires identifiés dans les trois sites. 274
Tableau VII-4 : Analyses chimiques des fractions riches en MO des black shales de Lubin (LBS) et des schistes noirs de Talvivaara (TAL), avec et sans grillage préalable. 277
Tableau VII-5 : Compilation des teneurs moyennes mesurées dans la MO particulaire et les hydrocarbures (HC) de Lubin, ainsi que dans la MO particulaire de Polkowice. 277
Tableau VII-6 : Bilan des principaux résultats obtenus sur la MO pour les échantillons LBS, LC-2005, LC-2006 et LM utilisés dans les procédés métallurgiques. 287
Tableau VII-7 : Bilan des variations des paramètres IH (mg HC/g COT) et IO (mg CO_2/g COT) au cours des procédés métallurgiques. 290
Tableau VII-8 : Bilan des variations de la composition en hydrocarbures des échantillons LBS et LC après la biolixiviation en réacteur. 290
Tableau VII-9 : Bilan des résultats de l'étude des palynofaciès dans l'échantillon LBS après la biolixiviation en batch et dans l'échantillon LM après la lixiviation sous pression. 291
Tableau VII-10 : Bilan de l'évolution des éléments présents en teneurs significatives dans les échantillons LBS, LC et les hydrocarbures après biolixiviation (1 = en réacteur, 2 = en erlenmeyer), et dans l'échantillon LM après la lixiviation sous pression. x = disparition de l'élément. 292
Tableau VII-11 : Récapitulatif de l'évolution de la minéralisation durant les traitements métallurgiques (↑ = augmentation de la proportion, ↓ = diminution de la proportion, x = disparition du sulfure considéré). 294

ANNEXE 1

Calcul des limites de détection

Les limites de détection, pour les éléments analysés à la microsonde électronique SX50, ont été calculées par C. Gilles (BRGM) grâce à la relation suivant :

$$l.d. = 3*(C_{std}/I_{std})\ \sqrt{(BKG_x/t_s)}$$

où : l.d. = limite de détection

C_{std} = Concentration de l'élément dans le standard

I_{std} = Intensité du standard en coups par seconde

BKG_x = Bruit de fond sur l'échantillon en coups par seconde

t_s = Temps de comptage de l'élément sur l'échantillon

Les différents paramètres utilisés ainsi que les limites de détection déterminées sont répertoriées dans le Tableau A1 ci-après

Elément	Standard	Cstd (%)	Istd (c/s)	t (s)	BKGx (c/s)	Limite de détection (%)
Cu	Métal	100	18160	20	18	0,016
Fe	Pyrite	46,6	14020	10	16	0,013
S	Pyrite	53,4	7460	10	4	0,014
Pb	Galène	86,6	1940	10	3	0,073
Zn	Sphalérite	67	20402	10	15	0,012
Co	Métal	100	18860	20	10	0,011
Ni	Métal	100	19540	20	12	0,012
Mn	$MnTiO_3$	36,4	3100	10	6	0,027
As	AsGa	51,8	3380	10	22	0,068
Ag	Métal	100	6040	20	4	0,022
Au	Métal	100	4220	20	8	0,045
Sb	Stibine	71,7	6720	20	16	0,029
Se	Métal	100	6480	20	31	0,058
Mo	Métal	100	4480	20	19	0,065
V	Vanadinite	10,5	531	10	4	0,037

Tableau A1 : Eléments et paramètres utilisés pour le calcul des limites de détection pour les analyses à la microsonde électronique.

ANNEXE 2

Organic and mineral characteristics of Kupferschiefer ore from Lubin mine (Poland): implications for bioleaching of the ore.

J. Gouin, T. Augé, L. Bailly & P. D'Hugues
BRGM, BP 6009, 45060 Orléans cedex 2, France.

J.R. Disnar & D. Keravis
ISTO, UMR 6113, CNRS-University of Orleans, BP 6759, 45067 Orleans cedex 2, France.

ABSTRACT: The ore mineral and organic matter content of the Lubin black shale (LBS) are compared with copper concentrate (LC) obtained by flotation. Study of a mineralized profile shows a good correlation between the S, TOC and Cu, Co and Ag content, suggesting syngenetic bacterial sulfate reduction (BSR) accumulation. The presence of disseminated and fracture filling rather than framboidal Cu-minerals, suggests formation via diagenetic processes. Compared to the black shale, the LC shows a lower HI and a higher OI, and a much more diverse ore mineral content. The black shale ore is composed of 15 vol. % sulphide, this proportion reaches 27 % in the LC whereas the TOC is similar in the LC and LBS. The ore mineral diversity in the LC is due to the contribution of mineralized sandstone and dolomite adjacent the black shale ore.

KEYWORDS: mineralization, organic matter, black shale deposit, copper concentrate

1 INTRODUCTION AND GEOLOGICAL SETTING

The Lubin mine belongs to the Kupferschiefer organic and copper-rich black shale deposit, which covers about 54.5% of Poland (Piestrzyński & Sawlowicz 1999). This deposit is located in southwestern part of Poland (Fig. 1). It is the largest copper deposit in Europe and one the largest in the world as regard to the copper reserves.

In the framework of the European BioShale project (*http://bioshale.brgm.fr*), aiming at evaluating biotechnology for beneficiation of black shale ore, we had the opportunity to study the Lubin black shale and various samples in order to characterize the product before and after the bioleaching treatment.

The Lubin ore deposit is of the stratabound polymetallic type, with a size of about 550km². The Kupferschiefer mineralization occurs between the uppermost Lower Permian Rotliegendes terrestrial redbeds and the Upper Permian Zechstein marine sequence (Oszczepalski 1999), in the southwestern part of Poland, within the North Sudetic basin and the Foresudetic Monocline. These polymetallic ore-bearing sediments are developed in two distinct facies, a reduced one which consists of an organic-rich black shale containing base metal sulphides and an oxidized one (Rote Fäule) which consists of red-coloured organic-deficient shale containing most of the precious metals (Oszczepalski 1999; Piestrzyński *et al.* 2002).

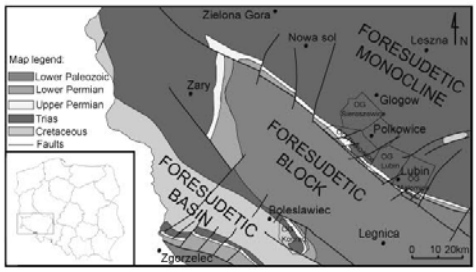


Figure 1. Geological map of Southwestern Poland, location of the Lubin deposit.

Results are presented for a 110cm thick profile through the reduced zone in the Lubin mine (LUP2-1 lowermost sample: boundary dolomite, LUP2-2 to 9: black shales, LUP2-10 to 12 uppermost sample: dolomites), analyzed to study sulphide distribution and relationships between metal enrichments and organic matter.

An "average black shale sample" (LBS) and the Lubin copper concentrate (LC) were also analyzed to compare the black shale ore and the industrial metal-enriched material for copper recovery. The Lubin copper concentrate (LC) is the final industrial product of the Lubin mine, obtained by flotation processes of a composite run of mine constituted by the three main formations of the Kupferschiefer: dolomite, black shale and sandstone.

2 MINERALIZATION

The most mineralized part of the orebody is the Kupferschiefer laminated black shale, with an average copper content of 7.1% (Piestrzyński & Sawlowicz 1999) on an average thickness of about 80cm. It shows a high organic content (TOC of 7-8% in average), clay minerals (illite), calcite/dolomite, detrital quartz and feldspars, and base metal sulphides. The organic matter is mainly represented by amorphous material of bituminite type, with vitrinite in various proportion and inertinite particles (Koch 1996). The main ore minerals are chalcocite, digenite, covellite, bornite, chalcopyrite, pyrite, tennantite, galena, sphalerite and silver minerals (Piestrzyński *et al.* 2002).

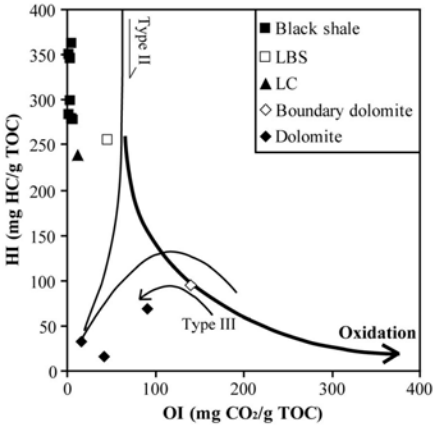


Figure 2. Hydrogen Index vs. Oxygen Index for recognition of genetic type of organic matter. Genetic paths after Espitalie *et al.* (1985).

3 METHODS

Rock-Eval Pyrolysis assay performed with a "Turbo" model RE6 pyrolyzer. Sulphide minerals were analyzed using a Camebax SX50 electron probe microanalyzer (EPMA) in routine conditions. For LBS and LC samples, sulphides minerals were concentrated by bromoform densimetric separation. The heavy fraction was compacted with a hydraulic press to obtain a disk which was then polished and analyzed by counting point technique with EPMA with a step of 200µm in same conditions as described above in order to accurately determine the proportion of each mineral.

Chemical analysis of the bulk samples was carried out by atomic absorption spectrophotometry and induced coupled plasma spectrophotometry. Loss of ignition was measured by heating the samples at 1000°C for 1h.

4 LUBIN PROFILE

4.1 *Organic matter characterization*

Two different types of organic matter (OM) can be distinguished in the profile of the reduced zone between black shale and dolomite samples. The black shale horizon is rich in OM, the TOC ranges from 5.27% to 13.7% (Fig. 2). This OM is typically of marine origin (type II kerogen) with high values of hydrogen index (HI up to 361 mg HC/g TOC) and low values of oxygen index (OI below 10 mg CO_2/g TOC) (Fig. 2). To the contrary, in all dolomite samples, the OM seems to be of terrigenous origin (type III kerogen). The TOC and HI are much lower (up to 1.11% and 93 mg HC/g TOC) and OI much higher (above 10 mg CO_2/g TOC). This is probably due to the low TOC contents with an artificial contamination of OI by carbonate material (Katz 1983).

4.2 *Metal distribution*

The boundary dolomite (LUP2-1) and the upper dolomite (LUP2-10 to 12) are poor in organic matter, and show very low metal contents: less than 1 wt.% Cu, less than 2 wt.% S, and less than 100-200 ppm As, Co, Ni, Ag. Organic-rich black shales (LUP2-2 to 9) exhibit, to the contrary higher contents of S (up to 7.5 wt.%), Cu (up to 14.4 wt.%) and hundreds of ppm As, Co, Ni, Ag.

The highest TOC, and metal content is observed in sample 2, except for S, and, there is a global tendency of decrease in metal contents toward the top of the profile (Fig. 3). Some enrichments in As, Co, Ni are observed in the middle of the profile corresponding to a higher content in cobaltite-gersdorffite group minerals.

The top of the profile is marked by an enrichment in S, Cu, Ag.

The metal patterns are globally in agreement with the S and TOC content, indicating that these metals were accumulated by bacterial sulphate-reduction during shale ore formation (Sun & Püttmann 1997). This process would however result in the formation of framboidal texture for the Cu-minerals as described by Sawlowicz (1990). With the exception of framboidal pyrite occurrences in black shale (mostly in algal filaments), the mineralization occurs as fine-grained disseminations and as fracture fillings indicating a base metal enrichment of diagenetic origin (Sun & Püttmann 1997).

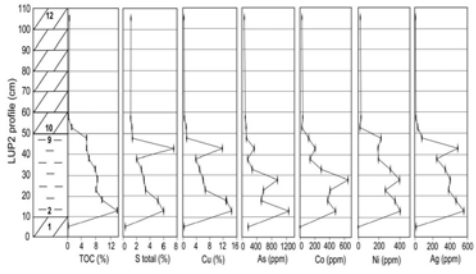


Figure 3. TOC and major elements distribution in LUP2.

5 COMPARISON OF LBS VS. LC

5.1 *Geochemistry*

LBS has a TOC value of 6.89%, lower than the mean value for the black shale ore of the profile (TOC = 7.98%), whereas TOC for LC is in the range with 7.63%. The OM, which composes LBS and LC is of marine origin as supported by the HI (254 and 237 mg HC/g TOC respectively) and OI (47 and mg CO_2/g TOC) (Fig. 2). Compared to the black shale of the profile, the two samples (LBS and LC) exhibit lower HI and higher OI (Fig. 2). LBS sample was probably collected in a more oxidized zone. Table 1 shows that the Lubin black shale has a similar composition to the average black shale of the profile. Compared to black shale ore, LC is enriched in total S and base metals, and depleted in V. The highest metal content in LC, (As - Pb - Zn being more than 10-times higher in the concentrate than in black shale ore), point to a probable input of metals from sandstones and/or dolomites, and the V depletion seems to be due to an effect of dilution (by the contribution of dolomite and sandstone in the concentrate) or a stronger affinity with gangue minerals.

Table 1. Geochemical data of average LUP2 black shales, LBS and LC.

	Avg. LUP2-BS	LBS	LC
TOC (%)	7.98	6.89	7.63
$S_{tot.}$ (%)	3.9	2.56	12.5
Ag (ppm)	372.3	340	910
As (ppm)	522.6	206	4930
Co (ppm)	334.5	234	1384
Cu (%)	7.73	8.6	17.1
Ni (ppm)	292.6	304	534
Pb (ppm)	121.1	112	4.74 %
V (ppm)	1084.3	1530	854
Zn (ppm)	117.6	10	8330

5.2 *Sulphide quantification*

As mentioned previously, LC is enriched in metal compared to black shale ore. This is confirmed by the fraction of heavy minerals (mainly sulphides) extracted from each sample. LBS is composed of 15% of sulphides and 85% of gangue minerals (OM, quartz, clay minerals, carbonates), whereas LC contains 27% of sulphides and 73% of gangue minerals.

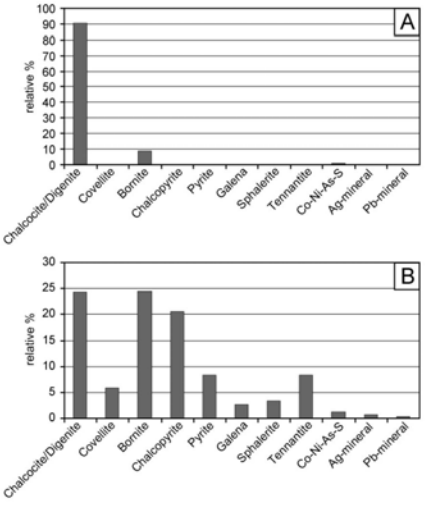


Figure 4. Relative proportion of each mineral phase in the heavy fraction in A) LBS and B) LC.

The differences observed in the chemical composition are reflected by the mineral composition. The sulphide fraction of LBS is

mainly composed of 3 main minerals (Fig. 4): chalcocite/digenite (>90%) - the distinction between the two was not possible with the technique used - and bornite (9%), with traces of Co-Ni-sulpharsenides (0.6%).

On the contrary, the sulphide fraction of LC is composed of about 11 minerals (Fig. 4). The four most abundant minerals are chalcocite/digenite (24.4%), bornite (24.5%) and chalcopyrite (20.6%), representing roughly 70% of the sulphide fraction. Three other minerals representing more than 20% of the sulphide fraction are pyrite (8.3%), tennantite (8.3%), covellite (5.8%). Less common minerals include galena (2.7%), sphalerite (3.3%), Co-Ni-sulpharsenides (1.2%). Rare Ag- and Pb-bearing minerals represent less than 1% of the sulphide fraction, and are poorly characterized.

The LBS is composed of 85% gangue minerals, 13.6% chalcocite/digenite, 1.4% bornite and 0.1% Co-Ni-sulpharsenide. The LC is more complex. It contains 73% gangue minerals, 6.6% chalcocite/digenite and bornite, 5.6% chalcopyrite, 2.2% pyrite and tennantite, 1.6% covellite, and less than 1% of other minor minerals (Table 2).

Table 2. Mineral composition and relative proportions in LBS and LC.

	LBS	LC
Chalcocite/Digenite (%)	13.6	6.6
Covellite (%)		1.6
Bornite (%)	1.4	6.6
Chalcopyrite (%)		5.6
Pyrite (%)		2.2
Galena (%)		0.7
Sphalerite (%)		0.9
Tennantite (%)		2.2
Co-Ni-sulpharsenide (%)	0.1	0.3
Ag-mineral (%)		0.2
Pb-mineral (%)		0.1
Gangue (%)	85	73

6 CONCLUSIONS

The black shale from the reduced zone of Lubin mine is rich in OM (marine origin) and base metals. The element enrichment (Cu, S, Co, Ni, Ag, V) is correlated with the presence of OM. Some metals such as Pb, Zn, As are however preferentially concentrated in sandstone and/or dolomite.

The black shales and Cu–concentrate from Lubin have similar organic material, but are different with regard to their metal contents and mineralization.

Some Cu-bearing sulphides, such as chalcopyrite, are known to degrade poorly during industrial bioleaching processes. It is thus important to quantify the sulphide, content and composition, in the black shale ore and Cu-concentrate to evaluate bioleaching efficiency for metal recovery.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the European Commission in the frame of Bioshale European project (6th Framework program - NMP2-CT-2004-505710), in collaboration with CUPRUM (Poland).

REFERENCES

Espitalie J., Deroo G. Marquis F. (1985) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue IFP* 41: 755-784.

Katz B.J. (1983) Limitations of « Rock-Eval » pyrolysis for typing organic matter. *Organic Geochemistry* 4: 195-199.

Koch J. (1996) Organic petrographic investigations of the Kupferschiefer in northern Germany. *Int. J. of Coal Geol.* 33: 301-3116.

Oszczepalski S. (1999) Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Mineralium Deposita* 34: 599-613.

Piestrzynski A. and Sawlowicz A. (1999) Exploration for Au and PGE in the Polish Zechstein copper deposits (Kupferschiefer) : *J. of Geochem. Expl.* 66: 17-25.

Piestrzynski A., Pieczonka J. and Gluszek A. (2002) Redbed-type gold mineralization, Kupferschiefer, south-west Poland : *Mineralium Deposita* 37: 512-528.

Sawlowicz Z. (1990) Primary copper sulphides from Kupferschiefer, Poland : *Mineralium Deposita* 25: 262-271.

Sun Y. and Püttmann W. (1997) Metal accumulation during and after deposition of the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany : *Applied Geochem.* 12: 577-592.

ANNEXE 3

Petrological and geochemical characterization of Ge-bearing coals from the eastern Rhodopes, Bulgaria

Jérôme Gouin, Catherine Lerouge, Yves Deschamps, David Widory
BRGM, BP 6009, 45060 Orléans cédex 2, France

Fatima Laggoun-Defarge
ISTO, UMR 6113, CNRS-University of Orleans, BP 6759, 45067 Orleans cedex 2, France

Mariana Yossifova, Yotzo Yanev
Geological Institute – Bulgarian Academy of Sciences Acad. G. Boncev St., Bl. 24, 1113 Sofia, Bulgaria

ABSTRACT: The coals from Pchelarovo and Vulce Pole are perhydrogenated coals showing high sulphur content (3.2 - 6.2 wt%) and significant Ga and Ge contents (0 - 480 ppm) in organic matter (OM). The coals from Medenbuk could be perhydrogenated coals modified by weathering processes. They show low sulphur content (1.5 wt%), high homogeneous Ge contents in OM (~2500 ppm) and an unusual enrichment in Ge (up to 0.8 wt%) and V (2.8 wt%) in weathered zones of framboïdal pyrite. Sulphur isotopic study of pyrite and organic sulphur provides evidence of bacterial reduction of dominantly seawater sulphates. However taking account the geological context of the three basins, the introduction of volcanic fluids in the basins of Pchelarovo and Vulce Pole during their formation cannot be excluded.

KEYWORDS: coal geochemistry, germanium, sulphur isotopes, eastern Rhodopes, Bulgaria

1 INTRODUCTION

Coal is the main energy resource in Bulgaria and is the subject of numerous investigations on metal contents on the primary resource and on ashes after combustion in power stations. Coals from Pchelarovo, Vulce Pole and Medenbuk were previouly studied for their Ge content (Eskenazy, 1996). Investigations on sulphur content and distribution, and on relationships between organic matter and metals are good indicators of the geological deposition. This abstract presents preliminary petrological and geochemical data of coals from the three coal deposits, in the aim to understand their conditions of deposition.

2 GEOLOGICAL SETTING

The Pchelarovo, Vulce Pole and Medenbuk coal deposits are located in the Eastern Rhodopes, resulting from the continental Macedonian - Rhodope - North-Aegean magmatic arc (Harkovska *et al.*, 1998), formed after the late Cretaceous-Palaeocene collision of the Serbo-Macedonian and Rhodopes Massifs with the Pelagonian microplate. Coal-bearing sediments were deposited within intra–orogenic extensional basins during the final stage of continental collision in the Palaeogene.

2.1 *Pchelarovo*

The Pchelarovo coal deposit is located about 20km north of Kardzhali. Coal-sediments belong to the Pchelarovo depression quite close to the southeast of the Borovitsa volcanic area. The basement of the basin is composed of immature conglomerates and sandstones, reworking the metamorphic basement (Central Rhodopean dome and metamorphosed Palaeozoic basement). The basin is infilled by Palaeogene sediments composed of pyroclastic and volcanic rocks of Upper Eocene and Oligocene ages. The petrology of the sandstones intercalated with coal layers at Pchelarovo shows a high proportion of devitrified hyaloclastic components in the sediments, indicating that coal deposition is contemporaneous with explosive volcanism whose volcanic centers were close to the northeastern border of the Borovitsa caldera. An intercalated marl-calcareous layer with microfossils indicates a marine transgression. A previous study of advanced argillic alteration (AAA) in Bulgaria has shown that volcanic rocks of the area are strongly hydrothermally altered (Kunov, 1999). Complementary isotopic (S, O, H) data on alunite indicate that AAA is of magmatic-hydrothermal

origin with an important participation of external seawater-derived fluids (Lerouge *et al.*, 2006). Coals occur as 5cm-thick vitrinite layers rich in pyrite (samples 6 to 9), or as thin seams (11-12). The sample 7 is characterized by small perpendicular fractures infilled by pyrite.

2.2 *Vulce Pole*

The coal samples were collected close to the Vulce Pole village in a tectonic depression 25 km long in east-west direction and 3-4 to 10 km wide, filled by Oligocene sediments. Coals occur as 10 to 50cm-thick seams (samples 29 and 31). The basement of the basin consists essentially of gneisses and amphibolites. Coal-bearing sediments of the basin are dominantly conglomerates and sandstones with intercalated volcanic tuffs and rare limestone at the bottom of the series, and clay layers at the top. The petrology of conglomerates and sandstones indicates immature sediments with a dominant contribution from the reworked basement (gneiss, granite) and an important component of devitrified volcanic clasts, suggesting that coal deposition is contemporaneous with explosive volcanic episode. Matrix of the elements is not abundant; carbonates are absent or rare, nodules of pyrite infill partially the porosity of some layers of sandstone and conglomerates suggesting sedimentation rather in a continental domain with late circulation of H_2S-bearing fluids. The volcanic centre close to the basin is the Madjarovo complex (120 km^2) in the south, dated by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ method on biotite and sanidine at around 32-33 Ma (Singer & Marchev, 2002). It induced intense magmatic-hydrothermal activity, marked by minor barren advanced argillic alteration and a well-developed epithermal adularia-sericite alteration associated with a base-metal-Au-Ag mineralization (Singer & Marchev, 2002).

2.3 *Medenbuk*

The coal sample (58) was collected from an outcrop of Palaeogene sediments, located 20km from Medenbuk. The basement of the basin is dominantly represented by gneisses and amphibolites of Proterozoic age. The coal-bearing sediments are close to the border and the basement of the basin; they are immature sandstones reworking exclusively components from the basement, consisting of gneisses, bioclast-rich carbonates but also mafic rocks marked by presence of epidote, amphibole and clinopyroxene. The matrix is abundant and represented by micritic carbonates, strongly suggesting deposition under relatively deep marine conditions. The coal was present as small lenses, then partly reworked in a fracture. Nodules of pyrite are observed in sandstones directly above coal lenses.

3 RESULTS

3.1 *Coal characterization*

HI, OI, Tmax, S1 and S2 were analysed by Rock-Eval® RE6 pyrolysis according to standard methods. Vitrinite reflectance measurements were performed using a Leica DMR XP microscope under reflected light, following ICCP procedures.

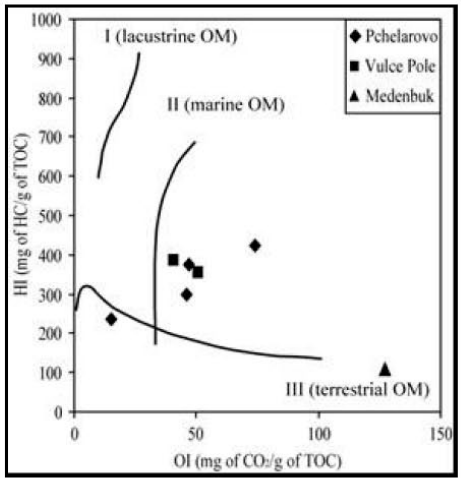


Figure 1: Location of Bulgarian coal samples in Van Krevelen's HI-OI diagram.

The coals from Pchelarovo are composed of dominantly collotelinite with minor humotelinite and semifusinite, whereas the coals from Vulce Pole and Medenbuk are composed of dominantly humotelinite with some collotelinite.

The vitrinite from the three basins shows high carbon contents (79-86 wt%), consistent with a bituminous high to medium volatile coal rank. However the vitrinite reflectance and Tmax values are low, rather indicating a subbituminous rank (Table 1). The coals from Vulce Pole and Pchelarovo are characterized by a bright green-yellow fluorescence and by abnormally high HI values and relatively low OI. These characteristics are typical of perhydrogenated coals (Jimenez *et al.*, 1998).

The sample 9 from Pchelarovo has OI and HI values characteristic of humic coals (Fig. 1). The coal from Medenbuk is very different with a low fluorescence intensity high OI and low HI values. These characteristics may be interpreted by two ways. First, the sample is an immature humic coal. Second, it could be a perhydrogenous coal comparable to that from Vulce Pole and Pchelarovo, which could have been altered through hydrothermal processes or weathering. The presence of secondary gypsum and iron oxi-hydroxides in the coal lenses and the low fluorescence are in favor of the second assumption.

N°	C %	S %	S2 (mg HC / g rock)	Tmax (°C)	Ro (%)	Mean Ro (%)
Pchelarovo						
6	84	4.5	75.75	419	0.41	0.46
9	80	6.2	30.61	415	0.47	
11	80	3.8	90.46	413	0.45	
12	86	3.2	93.46	414	0.49	
Vulce Pole						
29	83	4.3	141.33	370	0.27	0.30
31	84	4.3	163.88	374	0.33	
Medenbuk						
58	79	1.5	32.01	404	0.32	

Table 1: Rock-Eval pyrolysis, vitrinite reflectance, and C-S data measured by EPMA with a 10 kV acceleration voltage and a current beam of 20 nA.

3.2 *S, Ga, Ge and V distribution*

Organic matter from the three coal deposits was analyzed for C, S, Fe and metal contents, using a Camebax SX50 electron microprobe.

S contents are high whereas Fe contents are low, showing that sulphur can be attributed to organic matter. Organic sulphur contents show that Medenbuk (1.5 wt%) is a medium-sulphur coal and Pchelarovo (3.2 – 6.2 wt%) and Vulce Pole (4.3 wt%) are high-sulphur coals. They may be compared with coals overlain by a marine roof in which most of the sulphur is derived from seawater sulphate.

Ge and Ga contents were measured in vitrinite of the three ore deposits, with a 20 kV acceleration voltage and a current beam of 20nA. The ranges of Ga content in the three ore deposits are quite similar: 0-260 ppm at Pcelarovo and Vulce Pole, and 0-330 ppm at Medenbuk. The ranges of Ge content at Vulce Pole and Pchelarovo are similar (0-480 ppm). On the other hand, Ge contents in OM from Medenbuk are high (2418 ± 1033 ppm, n = 12) and associated with significant V contents (0-1100 ppm). Unusually high Ge and V contents (respectively up to 0.8 and 2.8 wt%) were measured in iron oxides (Fig. 2) resulting of the alteration of primary framboidal pyrites.

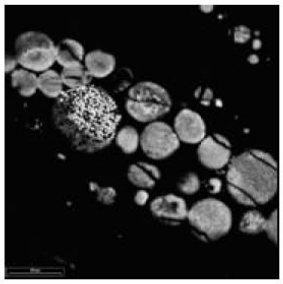


Figure 2: Backscattered electron image of partially oxidized framboidal pyrites showing high Ge and V contents.

3.3 *Sulphur isotopes*

Sulphur isotope analysis of pyrite, organic matter and secondary gypsum was performed using a CFIRMS system coupled with Flash EA and gas bench. Results are given in Table 2.

N°	observations	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)
Pchelarovo		
6	vitrinite	+10.0
7	Secant pyrite in coal	+2.9
8	Sub// pyrite in coal	+3.5
9	Sub// pyrite in coal	+4.1
	vitrinite	+6.3
12	vitrinite	+9.6
Vulce Pole		
31	vitrinite	+2.2
34	patches of pyrite in sandstone	+5.6
36	patches of pyrite in sandstone	+10.2
38	patches of pyrite in sandstone	+6.5
Medenbuk		
58	vitrinite	-12.1
58	Secondary gypsum in coal	-28.5
59	nodule of pyrite in sandstone	-30.2; -30.5

Table 2: Sulphur isotopic data on organic matter and sulphides from the three coal deposits.

3.3.1 Pchelarovo

Organic sulphur and syn-sedimentary pyrite have a relatively narrow range of $\delta^{34}S$. Independent of the geological context, these values may be interpreted by two ways: 1) bacterial reduction of marine sulphates in a relatively closed system, and 2) input of magmatic-hydrothermal fluids in the basin during its formation. Taking into account the contemporane-

ous volcanic activity of the basin ($\delta^{34}S_{fluid}$ ~ 0-3 ‰, Lerouge *et al.*, 2006) and the presence of marine sediments at Pchelarovo, the sulphur origin could be related to both circulation of volcanic-magmatic and seawater-derived fluids during the deposition of the sediments, with the basin evolving as a relatively closed system. The $\delta^{34}S$ of secant sulphides crosscutting the stratification is around +3 ‰ and is not significantly different from the $\delta^{34}S$ of the syn-sedimentary sulphides, suggesting either a partial remobilization of the syn-sedimentary sulphides, or a persistence of circulation of the same type of fluids during sedimentation and diagenesis.

3.3.2 Vulce pole

The $\delta^{34}S$ of the pyrite infilling the porosity of sandstones varies between +5.6 and +10.2 ‰ (CDT), whereas $\delta^{34}S$ organic matter is close to +2.2 ‰. Values are heterogeneous and higher than the $\delta^{34}S$ of the magmatic fluids associated with the Madjarovo volcanic activity. The data cannot exclude the participation of magmatic fluids in the basin, but they preferentially indicate bacterial reduction of sulphates present in the fluids of the basin. The positive and heterogeneous values could result from evolution of sulphate-reducing bacteria in isolated microenvironments.

3.3.3 Medenbuk

The $\delta^{34}S$ of syn-sedimentary pyrite in coal can be deduced from the secondary gypsum produced by weathering of pyrite. The $\delta^{34}S$ value of gypsum is -28.5 ‰; that is quite close to the $\delta^{34}S$ of the pyrite infilling the porosity of sandstone. The $\delta^{34}S$ of vitrinite is slightly higher than $\delta^{34}S$ of pyrite, as usual at Pchelarovo and most of coal deposits. This homogeneity of the $\delta^{34}S$ and the highly negative values are consistent with sedimentary sulphides resulting from the bacterial reduction of marine-derived sulphates in an open system for sulphates, and also in good agreement with petrological features of the studied samples.

4 DISCUSSION

The three coal basins were deposited during the late intra–orogenic extensional phase of the continental collision in the Palaeogene. Coals are rich in sulphur incorporated in organic matter and sulphides, and in metals. Coal from Medenbuk shows particularly high Ge content. Sulphur isotopes in organic matter and pyrite are used to interpret fluid origins. The $\delta^{34}S$ values of organic sulphur and pyrite range from -30 to +10 ‰ (CDT), consistent with sulphate bacterial reduction. However the complexity of the isotopic data requires to take into account the geological context. The three coal basins are different:

1) Depositional environment: The Medenbuk and Pchelarovo basins contain marine sediments just above coal seams. A part of sulphur (in organic matter and sulphides) results from the bacterial reduction of seawater-derived sulphates, in an open system at Medenbuk and in a closed system at Pchelarovo.

2) Contemporaneous volcanism: Pchelarovo and Vulce pole are close to volcanic centres, Medenbuk is far from any volcanism. Positive $\delta^{34}S$ values may be partly attributed to volcanic fluids involved in the basin at Pchelarovo and Vulce Pole.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the BRGM research projects and by the ECO-NET program (10161XM) between the BRGM (France), the Geological Institute of Sofia, Bulgarian Academy of Sciences (Bulgaria) and the University of Skopje (Macedonia).

REFERENCES

Eskenazy G (1996) Geochemistry of germanium in Bulgarian coal; *Fuel and Energy Abst.*37: 170.

Harkovska A, Marchev P, Machev PH, Pecskay Z (1998) Paleogene magmatism in the Central Rhodopes area, Bulgaria – A review and new data; *Acta Vulcanologica* 10: 199-216.

Jiménez A, Iglesias MJ, Laggoun-Défarge F, Suárez-Ruiz I (1998) Study of physical and chemical properties of vitrinites. Inferences on depositional and coalification controls; *Chem. Geol.* 150: 197-221.

Kunov A (1991) Secondary quartzites from the Northeastern periphery of the Borovitsa volcanic area: I. Geological-petrographic characteristics of the hydrothermally altered zones; *Geochem. Mineral. Petrol* 28: 46–72.

Lerouge C, Kunov A, Fléhoc C, Georgieva S, Hikov A, Lescuyer JL, Petrunov R, Velinova N (2006) Constraints of stable isotopes on the origin of alunite from advanced argillic alteration systems in Bulgaria. *J. of Geochem. Exploration* 90: 166-182.

Singer, B., Marchev, P., 2000. Temporal evolution of arc magmatism and hydrothermal activity, including epithermal gold veins, Borovitsa caldera, Southern Bulgaria; *Econ. Geol.* 95, 1155–1164.

Mode de genèse et valorisation des minerais de type black shales : cas du Kupferschiefer (Pologne) et des schistes noirs de Talvivaara (Finlande)

Résumé :
Réalisée dans le cadre du projet UE Bioshale, cette thèse vise à comprendre les processus de concentration des métaux dans les gisements de black shale, et à valoriser ces minerais par voies hydro- et biotechnologiques.
La matière organique (MO), peu mature, du minerai de Lubin (Kupferschiefer) est intervenue dans les processus syn-, dia- et épigénétiques de concentration des métaux. Le cuivre (>7%) ainsi que Ag, Co, Ni, Pb, Zn,… y sont principalement présents sous forme de chalcocite, covellite, bornite, chalcopyrite… Certains éléments (Cu, Fe, Co, Ni, V) se retrouvent à de faibles teneurs dans la MO (≤0,2%). La MO plus mature de Polkowice (Kupferschiefer), contient moins d'éléments associés (Fe, V, S). Les teneurs en métaux de base y sont plus faibles (<1% Cu), mais avec de l'or et du sélénium sous forme d'électrum et clausthalite. A Talvivaara, le minerai, graphitique, peu riche (Zn+Cu+Ni<1%), comprend pyrrhotite-pyrite (± chalcopyrite, alabandite, pentlandite, sphalérite). Tectonique et métamorphisme ont ici effacé tout lien entre processus minéralisateurs et MO (qui ne contient pas de métaux).
Les traitements des minerais de Lubin et de Talvivaara aboutissent à une mise en solution des métaux plus élevée en réacteur (>90%) que par lixiviation en tas (<75% à Talvivaara). Ces taux dépendent peu voir pas de la présence de la MO. Quelque soit le traitement, la chalcocite, la digénite, la bornite et la pyrrhotite sont plus facilement lixiviables que la pyrite et la chalcopyrite. Le biotraitement du minerai de Lubin ne permet pas la récupération de Ag et Pb. Cependant, plus de 92% de ces éléments sont solubilisés par un traitement additionnel du résidu de biolixiviation.

Mots-Clés : métaux de base, sulfure, black shale, biolixiviation, gisements du Kupferschiefer et Talvivaara

Genesis and beneficiation of black shale ores: the Kupferschiefer (Poland) and Talvivaara deposit (Finland) as case studies

Abstract:
This thesis was carried out in the frame of an EU-FP6 project (Bioshale) and has, as main objective a better understanding of metal concentration processes in black shale ores and their beneficiation by hydro-and biotechnologies.
The low mature organic matter (OM) of the Lubin ore (Kupferschiefer) played a role during syn-, dia- and epigenetic metal enrichment processes. The ore contains 7% of Cu as well as Ag, Co, Ni, Pb, Zn, as sulphides (chalcocite, covellite, bornite, chalcopyrite…). The concentration of some elements (Cu-Fe-Co-Ni-V) is low into the OM (≤0.2%). The more mature OM from Polkowice (Kupferschiefer) contains less associated elements (Fe-V-S). Base metal contents are lower (<1% Cu) than in Lubin ore, but with gold and selenium as electrum and clausthalite.
At Talvivaara, the low grade graphitic ore (Zn+Cu+Ni<1%) is dominated by pyrrhotite-pyrite (± chalcopyrite, alabandite, pentlandite, sphalerite). Tectonic and metamorphic processes erased most of relationships between mineralisation processes and OM (which does not contain any metal).
The treatments of the Lubin and Talvivaara ores contribute to a better metal solubilisation in batch (>90%) than during heap leaching (<75% for Talvivaara ore). The recovery of Cu-Ag-Pb is penalised by the precipitation of secondary covellite, acanthite and sulphate, but is improved by additional brine leaching. The efficiency is related to the operating system and conditions (heap vs. stirred tank bioleaching) not to the presence and characteristics of OM. Whatever the operating system chosen, it was observed that sulphides as chalcocite, digenite, bornite or pyrrhotite are more easily leachable than pyrite and chalcopyrite.

Keywords: base metals, sulphide, black shale, bioleaching, Kupferschiefer and Talvivaara deposits

Discipline : Géologie et Géochimie sédimentaires

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) – UMR 6113 CNRS/Université d'Orléans – Bâtiment Géosciences – Rue de Saint Amand, B.P. 6759, 45067 ORLEANS Cedex 2.

BRGM, Services Ressources Minérales, 3 avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45100 ORLEANS Cedex 2.