

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 10 μ m. 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 abondance 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 CO₂ 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 pO₂ 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 (<10 μ m) 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'Ag₂S, plutôt qu'à un effet de protection par la MO.

Chapitre VII

DISCUSSION GENERALE

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 paragéométrique des événements 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 CO₂/g COT) et de faibles Tmax ($< 440^{\circ}\text{C}$). Cette immaturité s'accompagne de faibles valeurs de réflectance de la MO ($R_r = 0,80 - 0,85\%$), 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 CO₂/g COT) et des Tmax élevés ($> 510^{\circ}\text{C}$). Le caractère très mature est aussi souligné par des valeurs de R_r 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 CO₂/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'analyse 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 clausenthalite et la bétéchtinite 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	Pyrrhotite
		Covellite	Pyrite
		Bornite	Alabandite
		Chalcopyrite	Chalcopyrite
		Cobalto-gersdorffite	Sphalérite
		Pyrite	Pentlandite
		Cobalto-gersdorffite	
		Alliage Au-Ag	
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.

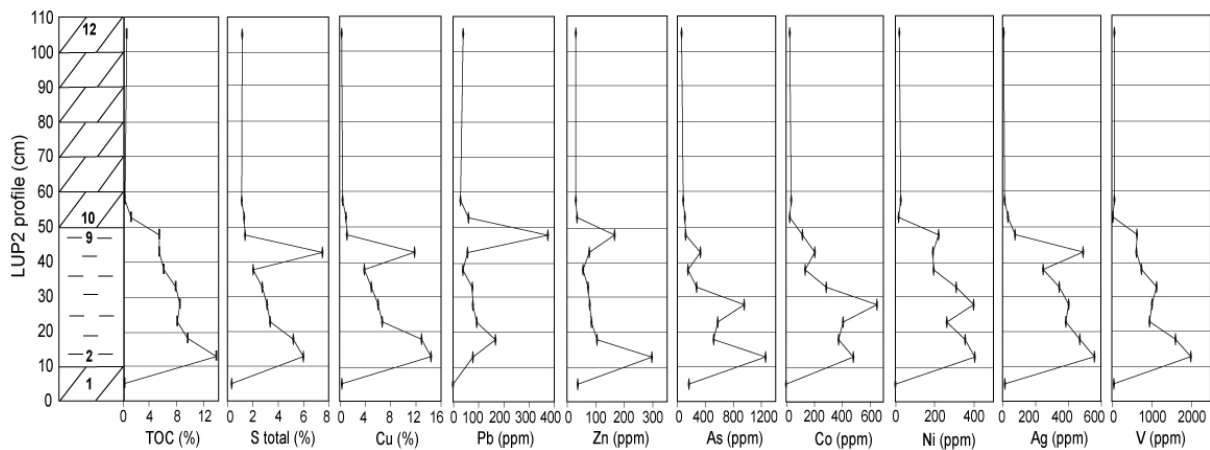


Figure VII-1 : Distribution du COT, de Cu et des principaux éléments traces dans le profil LUP2 de Lubin.

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.

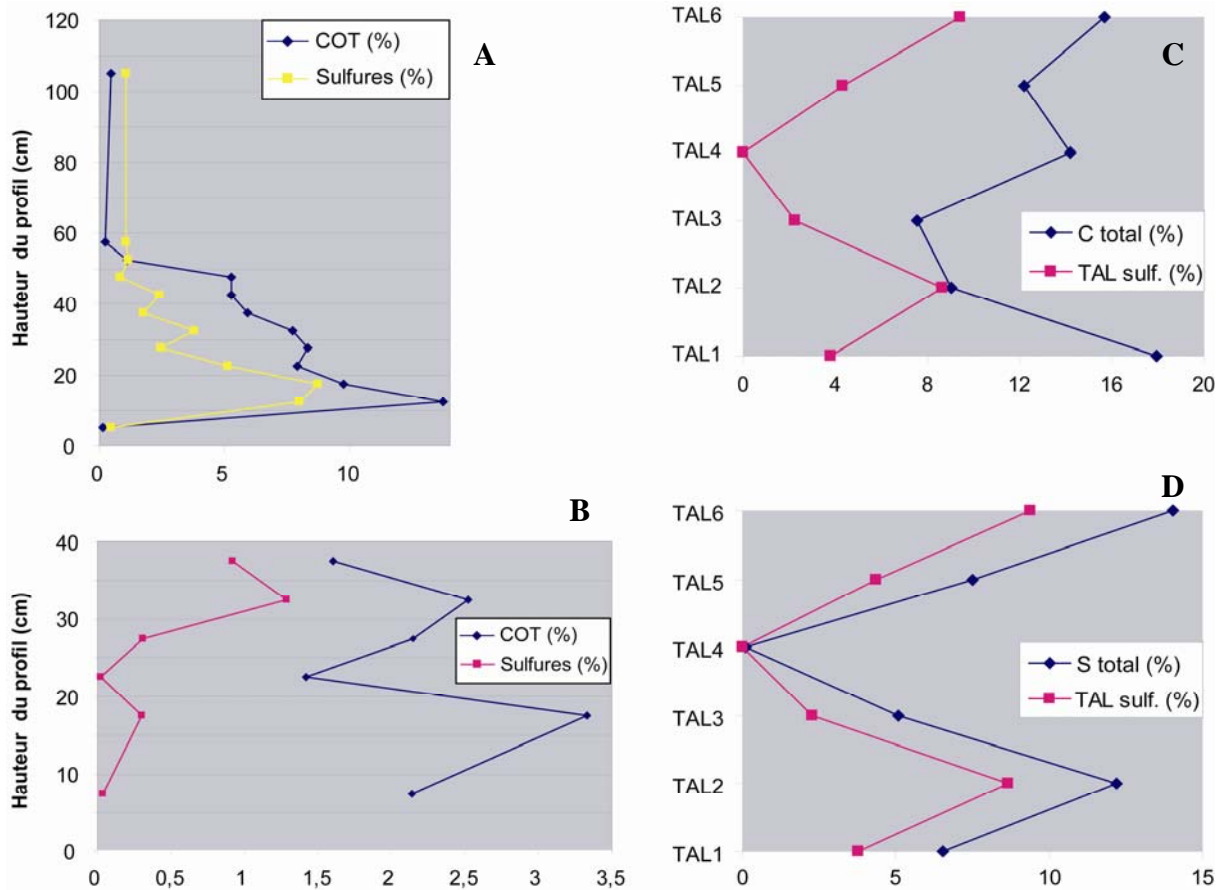


Figure VII-2 : Diagramme représentant l'évolution de la proportion de sulfures : A- en fonction de l'évolution du COT dans le profil LUP2 de la mine de Lubin, B- en fonction de l'évolution du COT dans le profil POL1 de Polkowice, C- en fonction de la teneur en carbone total dans les échantillons de Talvivaara, 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			HC	Polkowice
	bituminite	métabituminite	vitrite/inertinite		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 particulière et les hydrocarbures (HC) de Lubin, ainsi que dans la MO particulière 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.

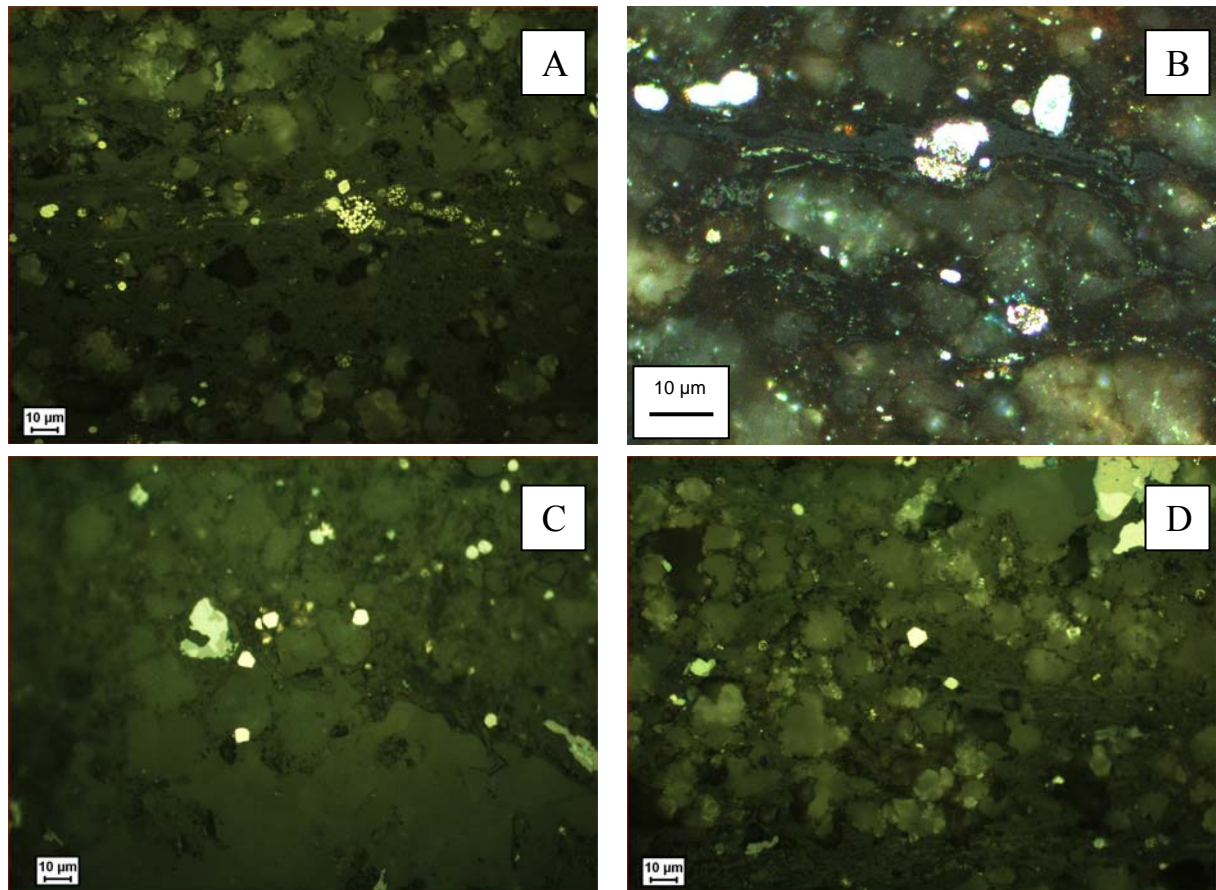


Planche VII-1 : Exemples de pyrites framboïdales et automorphes observées, en lumière réfléchie, dans la MO des échantillons de black shale de Lubin. A- Py framboïdales dans un filament de bituminite ; B- Py framboïdale dans un filament de bituminite observée sous objectif à immersion d’huile ; C- Py 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 ($R_r = 0,80$ 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 a 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.

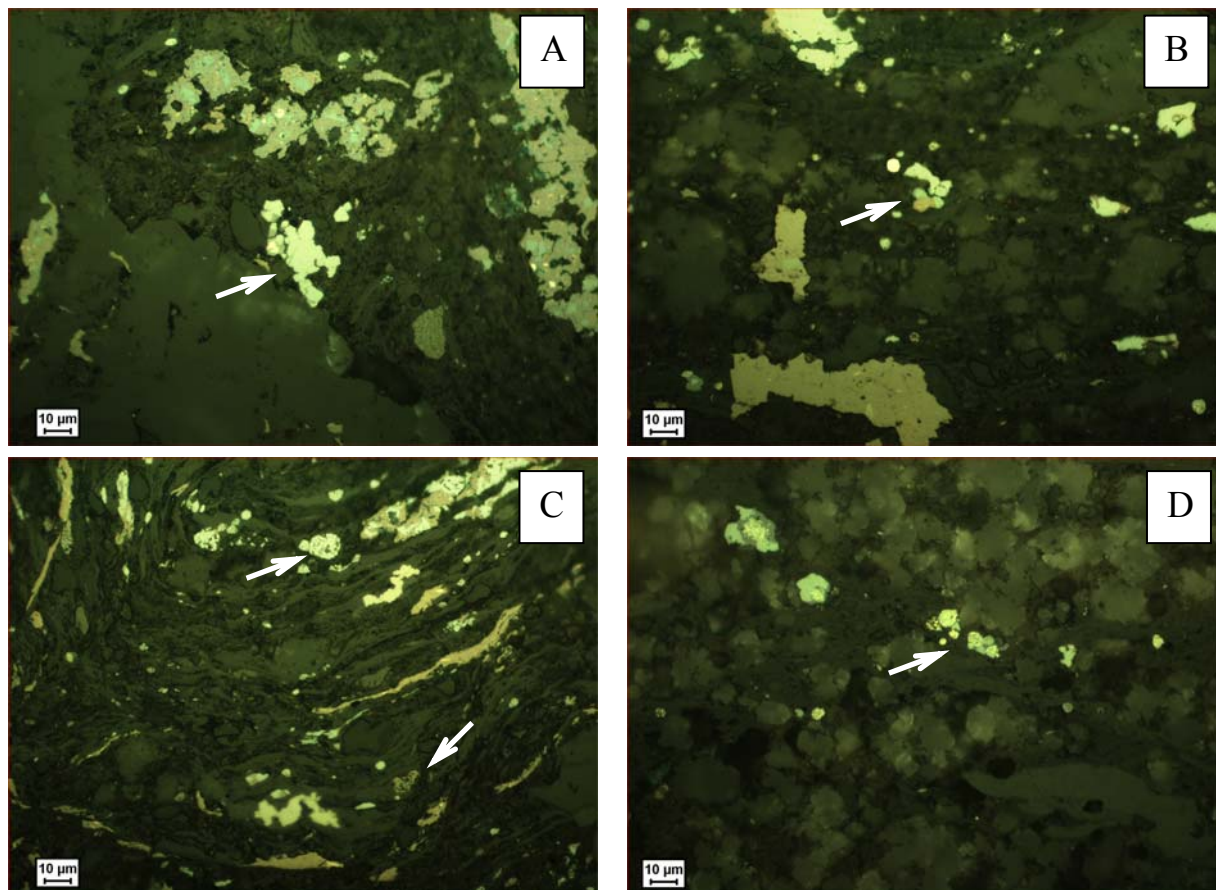


Planche VII-2 : Exemples de pyrites automorphes et framboïdales remplacées par des sulfures de Cu ou cobalto-gersdorffite, observées au microscope en lumière réfléchie. A- Py automorphes remplacées par de la chalcocite/digénite (gris-bleu), de la bornite (marron) et de la cobalto-gersdorffite (jaune 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'H₂S 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).

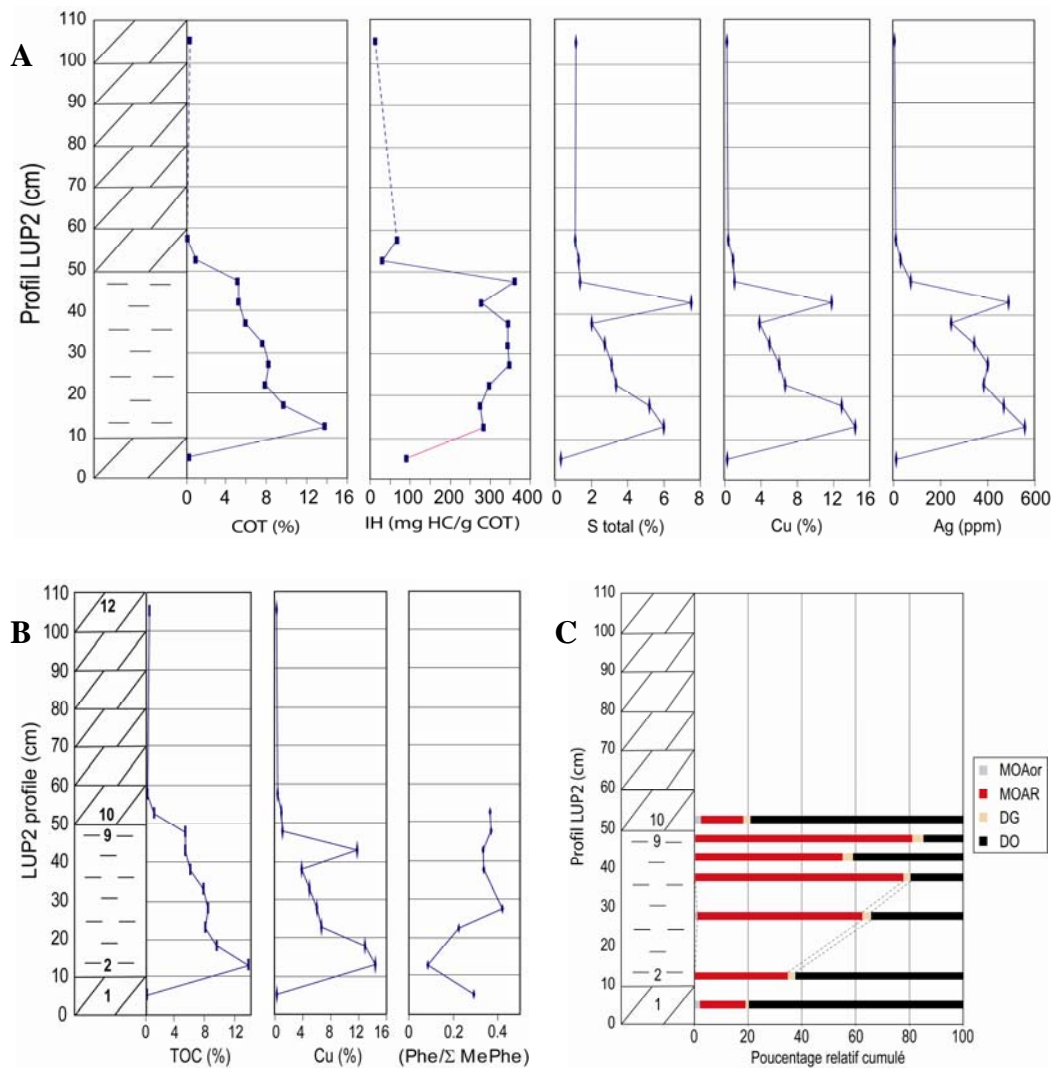


Figure VII-3 : Représentation de l'évolution en fonction de la position dans le profil LUP2 de Lubin : A- du COT, de l'IH, et des teneurs en S total, cuivre et argent ; B- du COT, de la teneur en cuivre et du rapport Phe/ΣMePhe ; C- des proportions des familles de MO particulière.

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).

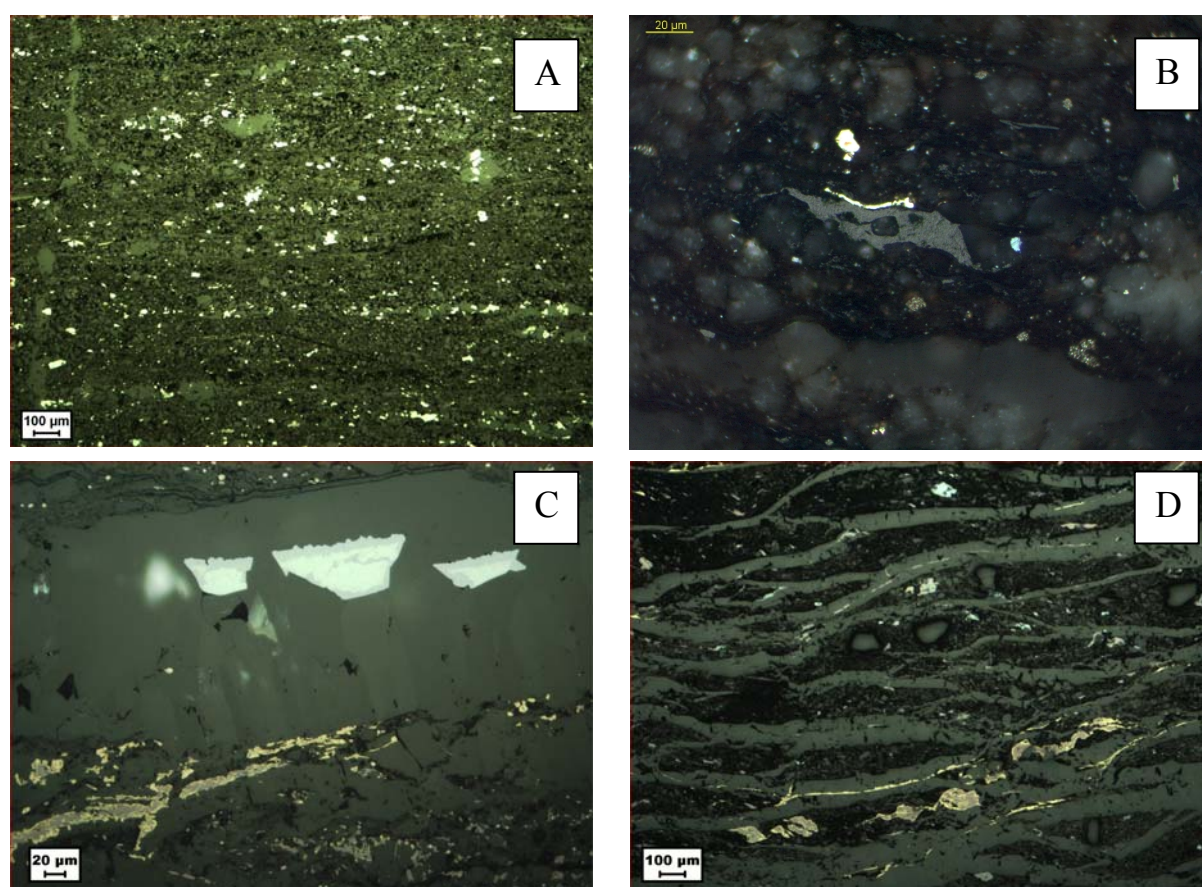


Planche VII-3 : Photos prises au microscope en lumière réfléchie illustrant la TSR. A- Sulfures finement disséminés dans la matrice des black shales ; B- Sulfure associé à de la métabituminite ; C- Sulfure composite à chalcocite-bornite associé à de la calcite sparitique ; D- Veines carbonatées associées 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 déclenchement 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 (CH₄; Jowett, 1992).

Finalement, même si les températures étaient limitées 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 ($T_{max} > 500^{\circ}\text{C}$, $R_r > 1,0\%$), peu abondante (1 à 3,5% COT), et ne présente qu'un caractère pétrologène résiduel ($I_H < 20$ 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 particulière 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, clausenthalite, 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 Przybyłowicz, 1999 ; Oszczepalski 1999 ; Piestrzyński *et al.* 2002).

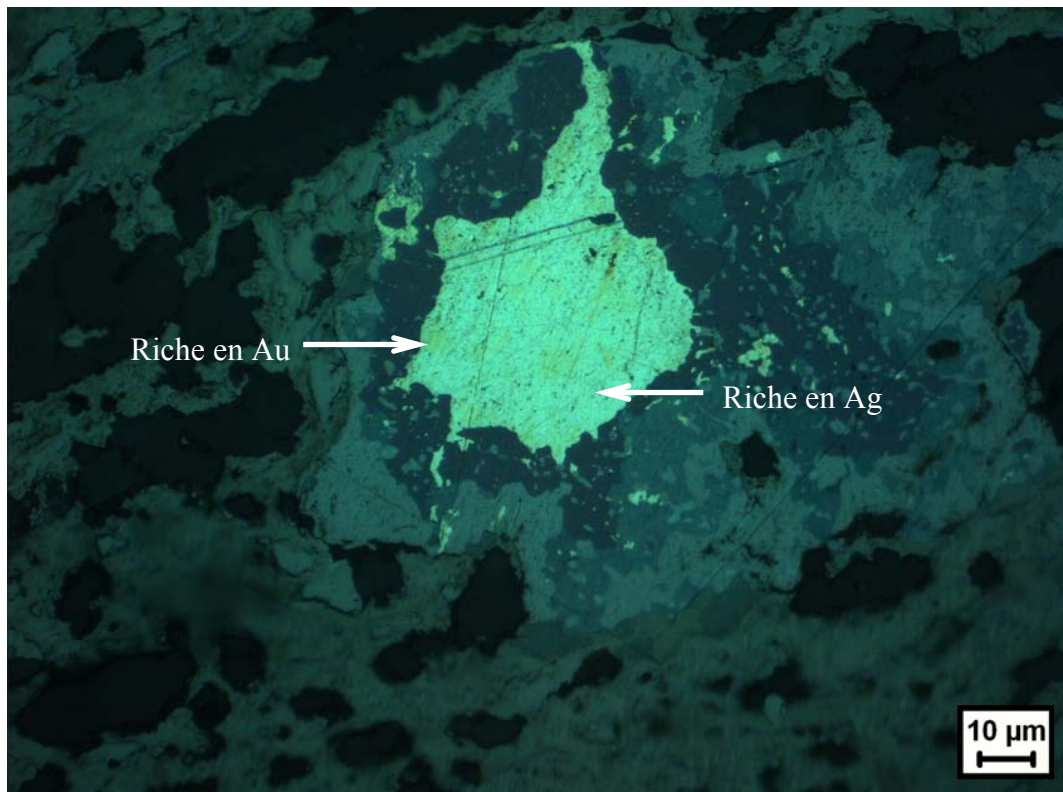


Figure VII-4 : Grain d'électron observé dans un échantillon de la mine de Polkowice, montrant des zones enrichies en Au de teinte jaune et des zones riches en Ag de teinte plus blanchâtre.

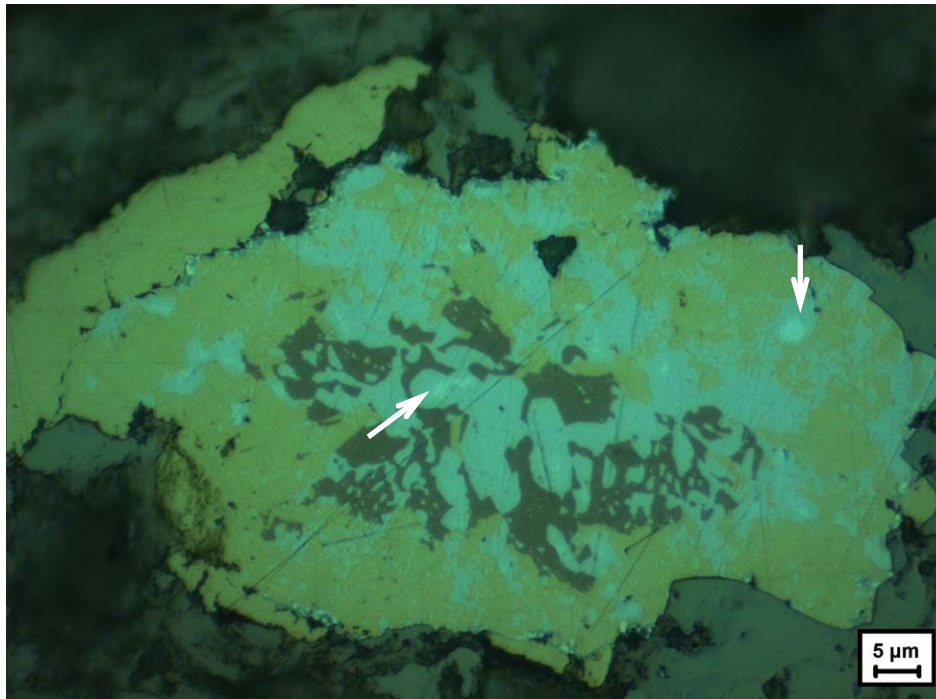


Figure VII-5 : Grain composite à chalcopryrite (jaune), bornite (marron) et galène (gris bleuté) observé dans un échantillon de la mine de Polkowice, présentant de petites inclusions de clausthalite indiquées par les flèches.

	Stade I	Stade II	Stade III
	Minéralisation syngénétique à diagenétique précoce	Minéralisation diagenétique à épigénétique 240 Ma (Pasava et al., 2007)	Minéralisation épigénétique
Chalcocite		—	
Digénite		—	
Covellite		—	
Bornite		—	
Chalcopryrite		—	
Pyrite	—		
Tennantite		---	—
Cobalto-gersdorffite			---
Galène		---	—
Sphalérite			—
Electrum			—
Clausthalite			—
Bétechtinite			---

Figure VII-6 : Succession paragenétique 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 \pm alabandite, chalcoppyrite, 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, \pm 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 ($R_r = 0,73\%$) 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.

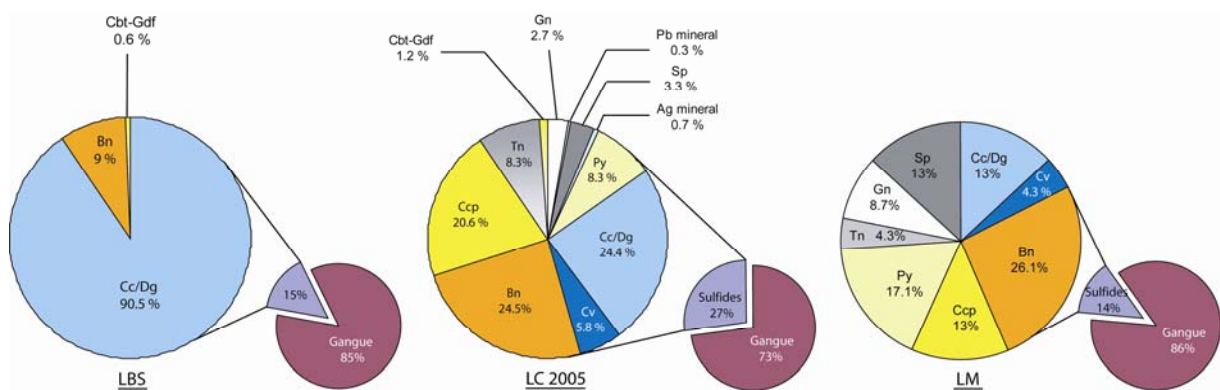


Figure VII-7 : Bilan de la minéralogie des échantillons LBS, LC-2005 et LM utilisés pour les traitements.

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 : idaïte, ..., Figure VII-8).

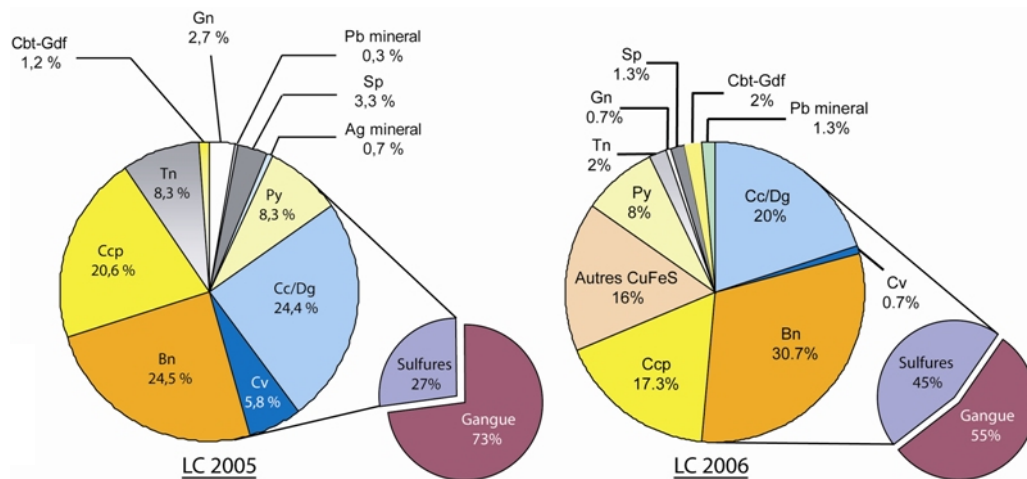


Figure VII-8 : Composition minéralogique des échantillons de concentré de la mine de Lubin.

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.

Echantillons	Biolixiviation								Lixiviation			
	Tas		Batch		Pilote 1		Pilote 2		Pression		Saumures	
	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 CO₂/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 particulière 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 particulière 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'amoinissent 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 particulière de la MO immature des middlings.

L'évolution des paramètres géochimiques et du contenu organique particulière est en accord avec 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 biotraitement 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'oxyhydroxydes 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 (idaïte, 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													
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 chalcopryrite 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 pyrrotite (\pm 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 (\pm chalcopryrite). 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 apparaît que le cuivre résiduel est principalement piégé dans la covellite, la chalcopryrite 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%.

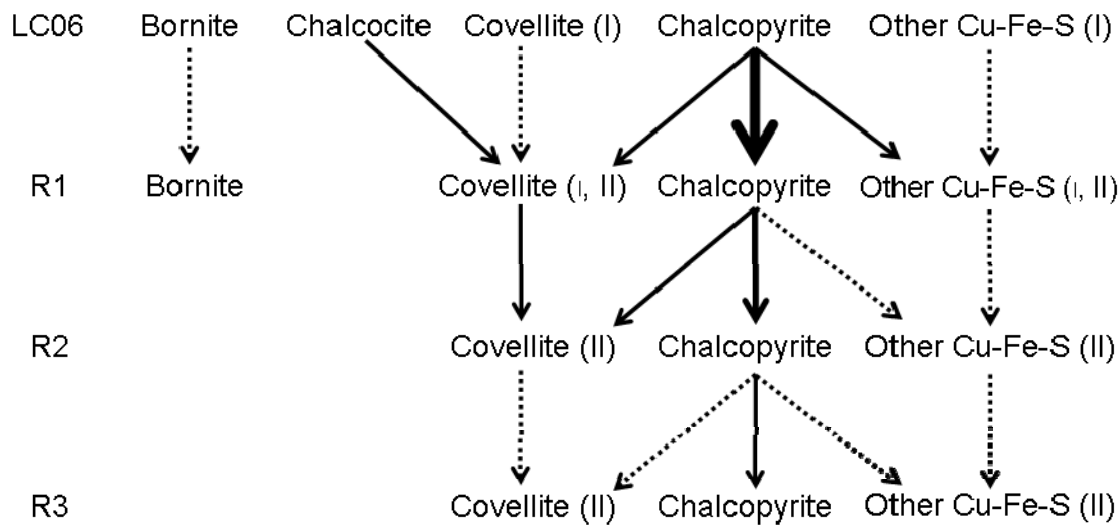


Figure VII-9 : Schéma de l'évolution des sulfures de cuivre au cours du pilote BRGM. La contribution des minéraux dans l'évolution de la paragenèse est indiquée par des flèches pointillées quand la contribution est faible, plus la flèche est en gras et plus la contribution est importante. I = minéral 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.