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 $50\mu m$; les autres types de sulfures sont en revanche plus petits ($\leq 20\mu m$). 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 - 2 μ m (Planche IV-1C). Ce sulfure de molybdène n'a été observé que dans cet échantillon. Des grains de pentlandite ($\approx 20\mu$ m) 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).

	1 d	Ро	Ру	Ala	Сср	Sp	Pn	Mlb
	1.4.	n = 1	n = 28	n = 1	n = 3	n = 1	n = 3	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 (%	6 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).

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 CO₂/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 CO₂/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.

CHA	APITRE IV –	Caractérisation o	les éc	hantillons	de	Ta	lvivaara (Finl	lande	2)
-----	-------------	-------------------	--------	------------	----	----	------------	------	-------	----

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 (\approx 7% en moyenne) et un caractère pétroligène plus important (IH > 250 mg HC/g COT et S2 > 20 mg HC/g roche).

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 ($\leq 0,05$ 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
Со	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
Р		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 (< 10 μ m), 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 suivante¹⁰ (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 %).



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, celleci 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.

CHAPITRE IV –	Caractérisation	des échantillons	de Talvivaara	(Finlande)	
				< / /	

$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$.02 0.(01 0.(01 0,	07 0,0	7 0,01	70 PUIC 0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,05	0,03							% ator	nique					
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Γ	Du 6	S L	e e	b A₅	Zu	Ag	ပိ	Mo	Ga	īz	Au	Mn	⁻ OTAL	Cu	S	Fe	- qc	As Z	u V	ပိ	Mo	Ga	ïz	Au	Mn
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	32	2,62 36	,42 27 45 27	,75 4, 12 - 1	56 < L.	d. 0,05	- l.d.	0,04	ס. ער י ע	ס <u>ו</u> ק ע ו	0,02	י ק.ק.	, .	101,45 04 74	23,61 24 72	52,26 2 51 50 2	2,85 1 2,61	,01	ò.	33	0,0			0,01		
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$, e	b As	ZU	. Ag	00	Wo	ea Ca	; Z	- Pri	Mn T	TOTAL	Cn	S S	Fe -	, dc	Z Z	Ϋ́Α	200 000	Mo	Ga	ïZ	Αu	Mn
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	v	I.d. 33,	,46 9,	85 <	.d. <l.< td=""><td>d. 48,4</td><td>6 < I.d.</td><td>0,05</td><td>< I.d.</td><td>< I.d.</td><td>< I.d.</td><td>< I.d.</td><td>5,60</td><td>97,42</td><td></td><td>50,57 8</td><td>3,55</td><td></td><td>- 35</td><td>91 -</td><td>0,0</td><td>+</td><td></td><td></td><td></td><td>4,94</td></l.<>	d. 48,4	6 < I.d.	0,05	< I.d.	< I.d.	< I.d.	< I.d.	5,60	97,42		50,57 8	3,55		- 35	91 -	0,0	+				4,94
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		S nC	S F	e E	b As	s Zn	Ag	ပိ	Mo	Ga	ï	ΡN	Mn 7	⁻ OTAL	Cu	S	Fe I	∕ qc	As Z	۹ ۹	°C C	Mo	Ga	ïZ	Au	Mn
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	V	I.d. 32,	,33 27	,01 <	.d. <l.< td=""><td>d. <1.d</td><td>. < I.d.</td><td>2,75</td><td>0,25</td><td>< I.d.</td><td>32,48</td><td>< I.d.</td><td>0,24</td><td>95,06</td><td></td><td>48,04 2</td><td>3,04</td><td>ī</td><td>1</td><td></td><td>2,2;</td><td>2 0,12</td><td></td><td>26,35</td><td></td><td>0,21</td></l.<>	d. <1.d	. < I.d.	2,75	0,25	< I.d.	32,48	< I.d.	0,24	95,06		48,04 2	3,04	ī	1		2,2;	2 0,12		26,35		0,21
Cid 36.36 5.50 cid cid cid cid cid cid 57.3 98.2 i 9.80 cid cid cid 7.5 7.5 98.6 i 9.6 cid cid cid cid 7.5 7.5 10 cid cid cid 7.5 10 cid cid cid 7.5 10 cid cid cid cid cid 7.5 10 cid cid cid cid 7.5 10 cid cid cid cid 7.5 10 cid cid cid cid 7.5 10 cid cid cid cid cid 7.5 10 cid cid cid cid cid 7.5 10 cid		s nc	S F	e F	b As	s Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn T	⁻ OTAL	Cu	S	Fe I	/ qc	Z SV	n A	J Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	v	I.d. 36,	,36 5,	26 <	.d. <	d. <1.d	. < I.d.	< I.d.	< I.d.	∠ I.d.	< I.d.	< I.d. 5	57,20	98,82	.	49,86 4	,14				•	•	•			45,77
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	v	I.d. 36,	,56 5,	20 <	.d. <l.< td=""><td>d. <1.d</td><td>. < I.d.</td><td>0,05</td><td>< I.d.</td><td>< I.d.</td><td>0,05</td><td>< I.d. 5</td><td>56,94</td><td>98,81</td><td>ı</td><td>50,13 4</td><td>,09</td><td></td><td></td><td></td><td>0,0</td><td>- +</td><td></td><td>0,04</td><td></td><td>45,56</td></l.<>	d. <1.d	. < I.d.	0,05	< I.d.	< I.d.	0,05	< I.d. 5	56,94	98,81	ı	50,13 4	,09				0,0	- +		0,04		45,56
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		s nC	SF	e F	b As	s Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn T	⁻ OTAL	Cu	S	Fe I	/ qc	VS Z	n A	J Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	όv	,04 39 I d 40	,04 57 15 56	,43 0, 67 <	22 < l. d < l.	d. <		0,03 0.05	pi o v v	 - 1.d. 0.04 	0,39 0.43	< I.d.	 I.d. 	97,14 97,45	0,03 -	54,01 4 54 85 4	5,61 0 4.45	,05 -			;0'0 0		- 0.03	0,29 0.32	- 032	- 0.26
$ \begin{array}{c} 11 & 22.78 \ 45.4 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$			L C	e e	b As	ZU	Aq	8	Mo	Ga	Z	Au	Mn T	TOTAL	Cu	S	Fe I	q	As Z	h A	c o	Mo	Ga	z,	Au	Mn
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	V	I.d. 52,	,72 45,	44 <	.d. <	d. <1.d	. < I.d.	< I.d.	0,27	Ld.	0,13	0,12	0,30	98,99		66,59 3	2,95				'	0,11	•	0,09	0,03	0,22
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	v	I.d. 52,	,64 45,	.16 0,	20 < I.	d. 0,32	2 × I.d.	0,61	0,15	< I.d.	l	k l.d.	0,20	99,27		66,40 3	2,70 0	,04	ó -	20	0,4;	2 0,06	'	'	, I	0,15
e.ld. 32.86 4497 0.31 0.10 0.12 club 3 8.1d. club 7 club 38.9d. e.ld. 32.86 4497 0.31 0.10 0.12 club 38.1d. club 37.1d. club 38.4d. e.ld. 32.81 44.7d. club 37.1d. 2007 0.30 8.83 club 37.1d. club 37.2d. e.ld. 32.84 44.7d. club 37.1d. 2007 0.30 8.83 club 37.1d. club 37.2d. e.ld. 32.84 44.7d. club 37.1d. 21.1d. 0.21 club 37.1d. club 38.4d. e.ld. 32.84 44.7d. club 37.1d. 21.1d. 0.21 club 37.1d. club 38.5d. e.ld. 32.84 44.7d. club 37.1d. 21.1d. 0.21 club 37.1d. club 38.5d. e.ld. 32.84 44.7d. club 37.1d. 21.1d. 21.2d. club 38.5d. e.ld. 32.84 44.7d. club 37.1d. 21.1d. 21.2d. club 38.5d. e.ld. 33.84 4.7d. club 37.1d. 21.1d. 21.2d. club 38.5d. e.ld. 33.84 4.7d. club 37.1d. club 37.1d. club 38.5d. e.ld. 33.84 4.7d. club 37.1d. club 37.1d. club 38.5d. e.ld. 33.84 4.7d. club 37.1d. club 37.5d. club 38.5d. e.ld. 33.84 4.7d. club 37.1d. club 37.5d. club 38.5d. e.ld. 33.84 4.7d. club 37.5d. club 37.5d. club 38.5d. e.ld. 33.34 4.417 club 4.1d. 0.7d. club 38.8d.4d. club 38.8d.4d. e.ld. 33.34 4.417 club 4.1d. 0.7d. club 38.8d.4d. club 38.8d.4d. e.ld. 33.34 4.417 club 4.1d. 0.7d. club 38.8d.4d. club 38.8d.4d. e.ld. 33.34 4.417 club 4.1d. 0.7d. club 38.8d.4d. club 38.8d.4d. e.ld. 33.34 4.417 club 4.1d. 0.7d. club 38.8d.4d. club 38.8d.4d. e.ld. 33.34 4.417 club 4.1d. 0.7d. club 38.8d.4d. club 38.8d.4d. e.ld. 33.34 4.417 club 4.1d. 0.7d. club 38.8d.4d. club 38.8d.4d. e.ld. 33.34 4.417 club 4.1d. 0.7d. club 38.8d.4d.4d.6d.4d. 0.7d.4d.4d.8d.4d.4d.8d.4d.4d.4d.4d.4d.4d.4d.4d.4d.4d.4d.4d.4d	Ó,	,04 52,	,96 44,	98 <	.d. <l.< td=""><td>d. 0,19</td><td>e l.d.</td><td>0,30</td><td>0,08</td><td>Ld.</td><td>0,07</td><td>د ا.d.</td><td>0,03</td><td>98,64</td><td>0,03</td><td>66,92 3</td><td>2,63</td><td></td><td>, 0</td><td>12</td><td>0,2</td><td>1 0,03</td><td>•</td><td>0,05</td><td>•</td><td>0,02</td></l.<>	d. 0,19	e l.d.	0,30	0,08	Ld.	0,07	د ا.d.	0,03	98,64	0,03	66,92 3	2,63		, 0	12	0,2	1 0,03	•	0,05	•	0,02
$ \begin{array}{c} < 0.5.18 \ 44.74 \ cit{a} \ 0.03 \ 0.02 \ cit{a} \ 0.01 \ cit{b} \ 0$	v	I.d. 52	,95 44	,97 0,	31 0,1	0 0,12	- l.d.	0,47	< I.d.	< l.d.	× I.d.	v. I.d.	< I.d.	98,92	'	66,88 3	2,61 0	,06 0	06 0,	- 10	0,3	' 0	0,01	ı		ı
$ \begin{array}{c} \mbox{ld} $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $$	v	I.d. 53,	,18 44,	74 <	.d. 0,3	1 0,20	0,03	0,83	 I.d. 	Ld.	0,11	k l.d.	0,04	99,43	•	66,78 3	2,25	0	17 0,	12 0,0	1 0,5	- 2	•	0,07	•	0,03
1.4. 2.277 4.3. $5 \ 1.4.$ 0.38 $< 1.4.$ < 0.12 0.37 < 0.12 0.02 < 0.11 0.37 < 0.12 0.02 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 0.03 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.11 0.37 < 0.12 0.01 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 < 0.12 $<$	v	I.d. 52	,89 44	,52 <	l.d. 0,1	1 0,16	s < I.d.	0,62	0,28	I.d.	0,01	∠I.d.	0,10	98,68	·	66,89 3	2,32	•	06 0,	10	0,4	2 0,12	·	0,01		0,07
$ \begin{array}{c} 0.18 \ 25.68 \ 42.28 \ $	v	l.d. 52	,47 44,	,35 <	l.d. 0,3	8 < I.d	. < I.d.	0,24	0,12	< l.d.	0,02	0,14	< I.d.	97,72		67,01 3	2,51	•	21		0,1	7 0,05	•	0,01	0,03	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	ò,	,18 52,	,66 44	,28 <	.d. <l.< td=""><td>d. <1.d</td><td>. 0,11</td><td>0,37</td><td>0,32</td><td>I.d.</td><td>0,07</td><td>k I.d.</td><td>0,07</td><td>98,05</td><td>0,12</td><td>66,98 3</td><td>2,34</td><td></td><td></td><td>0,0</td><td>4 0,2;</td><td>5 0,14</td><td>•</td><td>0,05</td><td>•</td><td>0,05</td></l.<>	d. <1.d	. 0,11	0,37	0,32	I.d.	0,07	k I.d.	0,07	98,05	0,12	66,98 3	2,34			0,0	4 0,2;	5 0,14	•	0,05	•	0,05
eld. 35,87 45,36 0,13 0,10 eld. eld. 0,02 eld. eld. 0,12 eld. eld. 99,40 e 67,04 32,53 0,02 0,05 e eld. 94,0 eld. 35,33 44,97 eld. 0,11 eld. eld. 0,02 eld. eld. 0,03 eld. eld. 0,04 eld. 0,04 eld. 0,03 eld. eld. 0,04 eld. 0,04 eld. 0,03 eld. eld. 0,04 eld. 0,03 eld. eld. 0,03 eld. eld. 0,04 eld. 0,04 eld. 0,04 eld. 0,03 eld. eld. 0,04 eld. 0,03 eld. eld. 0,04 eld. 0,14 eld. eld. 0,17 eld. eld. 0,11 eld. eld. 0,12 eld. eld. 0,12 eld. eld. 0,14 eld. eld. eld. eld. 0,14 eld. eld. eld. 0,12 eld. 0,12 eld. 0,22 eld. eld. 0,24 eld. 0,10 eld. eld. eld. 0,12 eld. 0,12 eld. eld. 0,24 eld. eld. 0,12 eld. eld. eld. 0,12 eld. eld. eld. 0,14 eld. eld. eld. 0,14 eld. eld. eld. 0,12 eld. 0,12 eld. eld. eld. 0,14 eld. eld. eld. 0,12 eld. 0,12 eld. eld. eld. 0,14 eld. eld. 0,14 eld. eld. eld. 0,12 eld. 0,12 eld. 0,12 e	v	l.d. 53,	,38 44	,27 <	.d. 0,0	8 <1.d	. < I.d.	0,73	I.d.	0,04	×I.d.	- <u>-</u>	∠ I.d.	98,50	•	67,35 3	2,06	•	04		0,5(· 0	0,02		•	
$ \begin{array}{c} \mbox{-ld} $353 4497 < \mbox{-ld} $0,11 < \mbox{-ld} $10,052 < \mbox{-ld} $10,052 < \mbox{-ld} $10,052 < \mbox{-ld} $10,050 < \mbox{-ld} $10,01 < \mbox{-ld} $10,02 \\ \mbox{-ld} $$	v	l.d. 53	,67 45	,36 0,	13 0,1	0 < I.d	. < l.d.	0,02	 I.d. 	I.d.	0,12	P.I.v	I.d.	99,40	•	67,04 3	2,53 0	,02 0	05		1	'	•	0,00	·	ı
$ \begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	V	I.d. 53	,53 44	,97 <	.d. 0,1	1 < 1.0	. < [.d.	0,62	v	v l.d.	0,03		v I.d.	99,25		66,98 3	2,30	•	90		4,0	'	•	0,01	•	
$ \begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	V	I.d. 53	24 44	,17 <	.d. .d.	d. <	. 0,02	0,03	- <u>-</u>	- - - -	0,04	<u></u>	0,89	98,40	,	67,04 3	1,93			0.0	0,0	' - '	•	0,01	•	0,56
$ \begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	v	I.d. 52	,79 44	,10 10 10	.d. 0,4	2 0 0 0	3 0,03	0,73	<u>v</u>	- <u>-</u>	0,02	<u>.</u>	- <u>-</u>	98,15 22,22		66,86 3	2,07	0 0 - 00	24 0,	0,0	0,50	'		0,00	•	ı
IV-6: Compositions chiming use the product of the transmission of the transmissinterviets and the transm	V	1.d. 54	,11 43 77 43	, 87 0, _	13 0,3	0 0 0		0,16	v .	v .d.	0,12		v [.d.	98,69		67,79 3 50 77 3	1,55 0	,02 0 0	16		0,0	' - (, c	0,08		1
IV-6: Compositions chimiques des principaux sufficiency of the constraint of the c	V	ים ויק 20	44 01,	v v	י ה'י ה'י		. v. o	10,0	<u>ק</u> קייי		א ד ה' ה		0,00	99,00 08 54		67,78 2	0,52 0,52	> •	2		5 C	י י ה ר	0,02	0,00		
< I:d. 52,97 44,27 0,21 < I:d. 0,04 < I:d. < I:d. < I:d. < I:d. < 0,11 < 0,77 $= 67,43 32,35 0,04 $ $= 0,02 $ $= = = 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,08 $ $= 0,03 $ $= 0,04 $ $= 0,02 $ $= = = 0,08 $ $= 0,01 $ <t< td=""><td>/ /</td><td>l.d. 52.</td><td>76 45.</td><td>, 00 00 /</td><td>19 0.2</td><td></td><td>. 0.05</td><td>0.14</td><td></td><td>v rd</td><td>0.22</td><td></td><td>t d.</td><td>98.56</td><td></td><td>66.85 3</td><td>2.73 0</td><td>04 0</td><td>÷</td><td>0.0</td><td>20,0</td><td>י י ה ה</td><td></td><td>0.15</td><td></td><td>5</td></t<>	/ /	l.d. 52.	76 45.	, 00 00 /	19 0.2		. 0.05	0.14		v rd	0.22		t d.	98.56		66.85 3	2.73 0	04 0	÷	0.0	20,0	י י ה ה		0.15		5
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 Fe 0,09 0,80 44,74 0,18 <1d.	v	I.d. 52,	97 44	27 0,	21 <1.	d. 0,0 ²		 I.d. 	× I.d.	×.	0,11	k. Ld.	0,11	97,71	ı	67,43 3	2,35 0	8	ò	- ' 2		•	•	0,08		0,08
The 0,09 0,80 44,74 0,18 <1.4. 0,07 <1.4. 0,02 <1.4. 0,12 <1.4. 0,72 <1.4. 0,72 <1.4. 0,72 <1.4. 0,12 <1.4. 0,12 <1.4. 0,12 <1.4. 0,13 $-$ 0,13 $-$ 0,13 $-$ 0,05 $-$ - 0,25 $-$ 1,55 $-$ 1,55 $-$ 0,11 1,47 42,24 <1.4. 0,09 0,08 <1.4. 0,09 0,18 0,05 0,10 <1.4. 0,69 45,09 0,21 5,57 91,71 - 0,15 0,14 - 0,18 0,23 0,08 0,20 - 1,52 0,15 0,11 1,47 42,24 <1.4. 0,09 0,08 <1.4. 0,09 0,18 0,05 0,10 <1.4. 0,59 9,5,09 0,21 5,57 91,71 - 0,15 0,14 - 0,18 0,23 0,08 0,20 - 1,52 0,15 0,14 - 0,18 0,23 0,08 0,20 - 1,52 0,15 0,14 - 0,16 0,21 5,57 91,71 - 0,15 0,14 - 0,18 0,23 0,08 0,20 - 1,52 0,15 0,16 0,09 0,08 c,16 0,09 0,08 c,16 0,09 0,08 c,16 0,09 0,18 0,05 0,10 c,16 0,09 0,21 5,57 91,71 - 0,15 0,14 - 0,18 0,23 0,08 0,20 - 1,52 0,15 0,15 0,16 0,09 0,08 c,16 0,09 0,09 0,08 c,16 0,09 0,09 0,09 0,08 c,16 0,09 0,09 0,09 0,09 0,09 0,09 0,09 0,0		Su S	S L	e E	b As	s Zn	βA	රි	Mo	Ga	ïZ	٩u	Mn 7	⁻ OTAL	Cu	S	Fe I	/ qc	As Z	Ч Ч	ပိ	Mo	Ga	ïZ	Au	Mn
IV-6 : Compositions chimiques des principaux sulfures de TAL-ore mesurées à la microsonde électronique SX50.	Ге Ге О.	,09 0, 11 1.	80 44 47 42	,74 0, 24 <	18 < l. d. 0.0	d. 0,07 90.0		0,02 0,09	< I.d. 0.18	1.d.	0,12 0,10		0,72 0.69	46,74 45,09	0,16 0.21	2,95 9 5.57 9	4,81 0 1.71	, 10 0	- 0, 15 0,	13	0,0;	5 - 3 0.23	- 0.08	0,25 0.20		1,55 1.52
IV-6 : Compositions chimiques des principaux sulfures de TAL-ore mesurées à la microsonde électronique SX50.		-	+	× 11	5			000	5	200	5		200	2010	1		-		5	t	5		200	040		10,1
	1 IV-6	: Com	Ipositi	ons cl	nimiqu	es des	princij	paux su	ulfure	s de T.	AL-or	e mesi	urées <i>à</i>	à la mici	rosond	le électi	oniqu	e SX5	O							

र -		00	50	200	200	%	poids		20	60		30	8	-						-0 10	on ici no						
	n,uz	0,01	-0,0	10,01	10,01	10,0	0,UZ	100	10,0	, UJ	10.1	- <u>cn'r</u>	50,1		•		1	i		- 70 dl	nhiiin						
TAL-conc	л	S	Ъе	Рр	As	Zn	Ag	ပိ	Мо	Ga	īz	Au	Mn T(DTAL	Cu	S	Fe	Pp	As	Zu	Ag	c C C	Mo (3a P	li Ai	≥ r	Ē
Ро	 I.d. 	39,30	57,01	0,23	I.d.	0,07	-l.d.	0,10 、	, l.d.),07 (),51 <	. I.d.),07 g	7,36	1	54,18	45,13	0,06		0,02 C	,05 C	,07	-	,04 0,	39 -	°,0	06
Ро	0,45	39,66	57,67	0,17	י קיקי ערי		י ק	0,03	- i	0,04),66 2	. i.d.	0,04 0,0	8,73 7.00	0,31	54,00	45,08	0,04			40,0 7 0	,02	•	03 03	49	0 0 0	4 5
0	- n.	39, I 0	20,93	770	- I.d.	1 .d.				00	,000	1 13	2 00'	07,1	' (04,13	0 - 'C+	10'0		- 1	00,00	on'		5 -	40 C,C	0,0	5
ć	3	0	1 PC	270	AS		Pd T	3	0M	Ca Ca	Z					00 20	Le Le		AS	v V	Ag	0		1 00		2	=
	0, A 1	0+,-0	44,00	0,40	0,20		י די די די	v v 0 0 0		ייר הייר	v 1		- r - r	01,10	<u>.</u>	01,00	0,00	200	<u>, </u>			200	-	ŝ	-	ć	=
> ; - C	י <u>כ</u>	11,20	40,00	10.0			י די די די			י י ד וכ	י י ד כ	י י ק וכ	יי מ - יי	9,01		00,49	07,40					9,60				•	
2		03,44	40,04	0,08	0,08	17.0	י י <u>ס</u>			, v	v :0	v . 		9,04 7,04		00,19	07,90			0, I G		103	, 8	,			. 8
2 7	0.06	53,20	44,71	on'n v	0 0 0 0 0 0 0	0,0 1 d	108 008	0,200 (0,59 (- 7 - 7 - 7				, 04 06 10	0,43 10.32	- 0.04	00,7 I 66,49 :	32,78	, uz	8,8	, uz	- 20	0 40 0 0	9, C	5 	- 'n 		5 4
с.	5	o S	р Н	Чd	Ac	Δn	An	200	- W	a U	iz	AII	VIn T(5	c.	р Ц	, E	As	Zn Z	AG			a	Ji A	N I	
Ccb	34.13	34.91	29.05	- P. I v	P.I.S.	< 1.d.	P.I.	> 70.C	. I.d.	> 00.0		.11		8.33	24.99	50.66	24.20	2 -	0.02	1.	ں ہے	05	0	04	0.0	. E	
	Ū	S	Еe	Рh	As	Zn	Aa	Co Co	Mo	Ga	ïN	Au	Vn T(DTAL	Cil	ŝ	Fe	Ъh	As	Zn	Aa	Co	000	Ja P	Ji A	M	4
Ala	0.06	36,40	4,46	0.21	< I.d.	< l.d.	, i.d.	I.d.	, l.d.	.l.d.	No.	I.d. 5	7.35 9	8.47	0.04	50.21	3.53	0,04			, i					46.	16
Ala	< I.d.	35,72	4,88	.	د ا.d.	د ا.d.	۲. م.	× I.d. ×	.l.d.	v.l.d.	v. V.	.I.d.	7,03 9	7,63	, 1	49,74	3,90	. '								46,	35
Ala	I.d.	36,09	5,35	0,09	 I.d. 	۲.d.	0,04	0,03 <	: I.d.),10 <	 .l.d. 	.I.d. 5	3,60 9	8,29	,	49,92	4,25	0,02		•	,02 0	,03	•	00,		45	69
	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Ag	ර	Mo	Ga	īz	Au	VIn T(DTAL	Cu	S	Fe	Ъb	As	Zu	Ag	с С	do 0	Ga N	li A	n M	۲
Sp	0,20	33,71	8,28	0,19	< I.d. 5	51,51	۲.d.	0,02 (),32 (,04 <	:I.d. C	0,08 4	,29 9	8,63	0,15 3	50,69	7,15	0,04		7,99	-	,01 0	,16 0	,02	- 0'0	02 3,7	76
Sp	 I.d. 	34,07	9,41		< l.d. 5	51,08	-I.d.	0,03 (0,10 、	: I.d. C),03 <	.I.d.	,12 9	8,83		50,83	8,06		ς γ	7,37		,02	,05	°,	02 -	'n	58
Sp	0,07	33,45	8,59	0,29	< I.d. 5	50,48	۲.d.	0,01 (),22 <	 !.d. 	×. .l.d.	·I.d.	,19 9	7,29	0,05 3	50,89	7,50	0,07	ς Γ	7,66		,01 0	, 1			'n	72
Sp	< I.d.	33,70	8,68	0,15	< I.d. 5	50,76	× I.d.	∠I.d.	· .b.l	 'I.d. 	× .p.l	·I.d.	,81 9	8,09		50,74	7,50	0,03	ς γ	7,48						4	23
Sp	< I.d.	32,36	5,14	< I.d.	0,09 5	: 69'.1	-I.d.	0,11 <	:I.d.	:I.d. <	×.i.d.	.i.d.	,82	7,21	,	49,97	4,55		,06 4	3,68		60'				1,0	64
Sp	< I.d.	32,69	6,90	< l.d.	< I.d. £	54,85	0,12	< I.d. (> 00 <	: I.d. C),16 <	: I.d.	,75 9	8,57	-	49,58	6,01		- 4	0,80 0	,05	- 0	,04	- 0,	14 -	3.5	32
	Cu	s	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo	Ga	Ni	Au	Mn 7	otal	Cu	s	Fe	Pb	As	Zn	Ag	Co	Mo (3a N	li Ai	n M	L
å	0.16	36.70	1877	011			ح ۱	2 70	ر ب	04 3	5 00 ~	7	9 72 0	2 02	0 12 1	54 44	15 95	0.03				64	- -	03 28	28 -	C	2
hn	0,16	36,79	18,77	0,11	v	v. id.		0,79 <		0,04 3	5,00 <	.id.	,37 9	2,02	0,12	54,44	15,95	0,03				,64	-	03 28	- 28	0	32
	(.			.				,				.												
Fableau IV	.7 : Co	mpos	itions	chimi	dues c	les pr	ncipa	ux sul	fures	de T∕	VL-co.	nc me	surées	à la m	icrosoi	nde él	ectron	ique S	X50.								
		4			-	-	4											-									

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 CO₂/g COT dans TAL-ore et 194 mg CO₂/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 CO₂/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 TALconc (Tableau IV-9). Elles sont plus faibles que celles mesurées par GTK¹¹. 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 GTK¹², 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.

IV-2.3. Synthèse

Les échantillons spécifiques du gisement de Talvivaara sont caractérisés par des COT $(\leq 0.5 \%)$, des IH (< 20 mg HC/g COT), des S1 et S2 ($\leq 0.05 mg$ HC/g roche) très faibles ; des IO (> 50 mg CO₂/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 \geq 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 (\approx 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 H₂S 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.