

**CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE
A L'ISSUE DES HYDRO- ET BIOTRAITEMENTS.**

Dans le chapitre précédent nous avons évoqué l'impact des traitements bio- et hydrométallurgiques sur les minéraux des minerais de Lubin et de Talvivaara. Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de ces mêmes traitements sur la MO. Le but de cette caractérisation est de mieux comprendre et prédire le comportement de la MO pendant les procédés, et de tester plus spécifiquement le rôle éventuellement pénalisant qu'elle est susceptible de jouer, pendant les traitements.

Les échantillons étudiés sont ceux qui ont fait l'objet de la caractérisation minéralogique, à savoir pour Talvivaara : 3 profils prélevés dans le tas de Talvivaara (P4, P6, P8), ainsi que 3 échantillons traités en batch ; et pour Lubin : (i) des échantillons produits dans le pilote et en batch du BRGM ; (ii) un résidu de lixiviation par des saumures fourni par Tecnicas Reunidas ; (iii) enfin, des résidus issus de tests de lixiviation sous pression expérimentés par l'Université de Wrocław. Pour tous les échantillons l'attention a été focalisée sur : (i) l'évolution qualitative de la MO ; (ii) le piégeage éventuel et la protection de minéraux au sein de la MO particulière ; (iii) le piégeage et/ou la libération de métaux directement liés à la MO.

Des échantillons d'hydrocarbures, extraits à partir des black shales de Lubin, ont également été caractérisés avant et après biotraitements.

Impact des bio-procédés

La matière organique, qu'elle soit mature ou non, est susceptible de réagir en réponse à des variations de conditions de son environnement. Aussi bien à l'affleurement, qu'en contexte expérimental (éventuellement à des températures plus élevées), en présence d'oxygène et/ou de fluide, la MO se trouve modifiée tant d'un point de vue géochimique que pétrographique (Lo et Cardott, 1995 ; Martinez et Escobar, 1995 ; Chang et Berner, 1999 ; Petsch *et al.*, 2000 ; Copard *et al.*, 2000, 2002, 2004 ; Berner *et al.*, 2004 ; Gouin, 2004). Ainsi, l'étude des données de pyrolyse Rock-Eval (COT, IH, IO, Tmax) et du carbone total délivré par le Leco CNS, mais également des palynofaciès ou du pouvoir réflecteur de la vitrinite, constitueront autant d'indicateurs d'une éventuelle altération de la MO des schistes noirs ou des black shales, pendant les procédés bio- et hydrométallurgiques.

VI-1.1. La biolixiviation en tas du minerai de Talvivaara

VI-1.1.1. Analyse C, N, S

Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, dans le tas, la teneur en C_{tot} ne montre pas de variations significatives avec la profondeur sauf une légère diminution de la teneur en C_{tot} dans la partie centrale des trois profils.

De plus, les données d'analyse C, N, S, confirment la différence de degré d'altération entre les 3 profils entrevue dans le chapitre précédent. Ainsi, les teneurs en C_{tot} sont généralement plus faibles ($5\% < C_{\text{tot}} < 6\%$) dans les profils où les températures sont les plus élevées (P4 et P6), que dans le profil P8 ($6\% < C_{\text{tot}} < 7\%$) où la température est plus faible. Selon ces observations l'altération éventuelle du carbone ne serait pas homogène à l'intérieur du tas. L'apparente hétérogénéité des impacts de la biolixiviation peut avoir diverses origines : (i) l'homogénéité initiale du tas ; (ii) la porosité, paramètre variant avec la compaction et la néoformation de minéraux ; (iii) les transferts de chaleur (entre le tas et l'extérieur ; dans le tas ; entre tas et sol) ; (iv) les circulations de fluides : lixiviat et O_2 (L. Guillou-Frottier, com. pers.).

L'évolution du C_{tot} dans les trois profils, laisse penser à une réaction d'oxydation du carbone du graphite par O_2 , aboutissant à une minéralisation du carbone en CO_2 , selon une relation d'oxydation banale du type : $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Il pourrait également s'agir d'une dissolution de carbonates résiduels présents dans les skarns associés aux schistes noirs.

Pyrolyse Rock-Eval 6

Les deux échantillons utilisés pour la caractérisation minéralogique, P4 5-6m et P8 4-5m, ont été analysés par pyrolyse Rock-Eval. Les résultats majeurs de cette analyse sont présentés dans le Tableau VI-1. Le COT de ces 2 échantillons a diminué par rapport à sa valeur originelle, de 0,69 % dans le minerai (TAL-ore) à 0,4 % et 0,47 % respectivement dans P4 5-6m et P8 4-5m, ce qui confirmerait l'hypothèse d'une oxydation du carbone graphitique. Dans le même temps, l'IO semble avoir légèrement augmenté, i.e. de 43 mg CO_2/g COT à 50 mg et 64 mg CO_2/g COT, respectivement pour P4 5-6m et P8 4-5m. Si l'on considère une marge d'erreur de 5 %¹⁹ sur la mesure de l'IO, son augmentation est faible mais paraît néanmoins significative. Une augmentation du IO est classique dans les processus d'oxydation de la MO (Lo et Cardott, 1995 ; Copard *et al.*, 2004). En revanche, l'IH et le S2

¹⁹ En se référant à Noël (2001), il apparaît que l'incertitude sur les mesures d'IO peut être importante ($\pm 5\%$), alors qu'elle n'est que de $\pm 3\%$ sur les autres paramètres.

ne manifestent aucun changement significatif, mais il est vrai que ces 2 paramètres ne présentent que des valeurs quasi nulles, conformes au degré de maturité très élevé atteint par la MO des échantillons étudiés. Enfin, le Tmax montre une augmentation de 382°C à 497°C P4 5-6m, alors qu'il ne varie guère pour l'échantillon P8 4-5m (Tmax = 394°C). Cependant, compte tenu des très faibles valeurs du signal S2 (Tableau VI-1), ces Tmax ne sont pas significatifs (cf. Chapitre IV-1.2.1.). Ainsi, l'évolution constatée dans l'échantillon du profil P4 ne peut donc pas être interprétés comme le résultat d'une quelconque altération de la MO pendant la biolixiviation en tas.

Echantillons	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)
TAL-ore	0,69	1	43	382	0,01
P4 5-6m	0,40	5	50	497	0,02
P8 4-5m	0,47	4	64	394	0,02

Tableau VI-1 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures du minerai initial TAL-ore, de l'échantillon le mieux lixivié P4 5-6m, et de l'échantillon le moins bien lixivié P8 4-5m.

VI-1.2. La biolixiviation en mode batch

Les schistes noirs de Talvivaara

Les 3 résidus de biolixiviation produits à Talvivaara (BioE, BioF et BioG) présentent une légère augmentation du COT (Tableau VI-2), de 0,69% dans le minerai initial à plus de 1%. Cette augmentation du COT s'accompagne d'une légère diminution des valeurs d'IO, de 43 mg CO₂/g COT dans TAL-ore à moins de 30 mg CO₂/g COT. Le Tmax baisse aussi de 382°C à 367°C dans BioE mais à moins de 320°C dans BioF et BioG. Cependant, ces valeurs, de Tmax anormalement basses pour de la MO aussi mature que celle des schistes noirs de Talvivaara (au même titre que celle des échantillons prélevés *in situ* ; cf. Chapitre IV), ne sont a priori pas significatives. Ceci est d'ailleurs conforme au fait que les valeurs de IH et de S2 des échantillons biolixiviés restent identiques à celles du minerai initial, soit quasi nulles.

Les teneurs en carbone total obtenues par analyse Leco CNS des 3 résidus sont pratiquement équivalentes à celles mesurées dans TAL-ore (≈ 6%). En fait, l'échantillon BioF présente bien une valeur de C_{tot} plus élevée (7,31%) que celles de BioE et BioG, mais il n'y a *a priori* aucune raison pour que la teneur en carbone total augmente. Cette forte valeur résulte probablement d'une mauvaise homogénéisation du minerai après broyage.

Echantillons	Pyrolyse Rock-Eval					Leco CNS
	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)	C total (%)
TAL-ore	0,69	1	43	382	0,01	6,12
BioE	1,03	2	19	367	0,02	5,66
BioF	1,11	2	27	313	0,02	7,31
BioG	1,39	1	14	308	0,02	6,39

Tableau VI-2 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures et teneur en carbone total du minerai initial TAL-ore, et de 3 échantillons bio-traités en batch (BioE, BioF et BioG).

VI-1.2.2. Le minerai de Lubin (Kupferschiefer)

Géochimie globale

Avant la biolixiviation, les échantillons LBS et LC ont été acidifiés à l'H₂SO₄ pour neutraliser les carbonates. Cette étape n'a pas d'effet discernable sur la fraction organique : les paramètres Rock-Eval des échantillons LBSN et LCN sont du même ordre de grandeur que leurs échantillons initiaux respectifs (Tableau VI-3). Toutefois, l'IO de LCN diminue notablement (de 47 à 9 mg CO₂/g COT). Dans le Chapitre III, nous avons vu que cet échantillon de concentré était plus riche en MO peu mature d'origine terrigène ou de type II oxydée, d'où un IO initial relativement élevé de 47 mg CO₂/g COT. Une hydrolyse de liaisons oxygénées sous l'effet de l'acidité du milieu (pH = 1,5 - 2) pourrait expliquer cette diminution de l'IO. Un constat similaire a déjà été fait précédemment, à l'issue d'expériences d'hydrolyse de MO immature de type III (i.e. de sols ; Gouin, 2004).

Cependant, des différences sont observées au niveau du C_{tot} déterminé lors des analyses CNS. En effet, le C_{tot} diminue fortement dans LBSN (de 10,3% à 6,5%). Il diminue également dans LCN, mais dans des proportions moindres (i.e. de 10% à 8,2%). Cependant, la diminution du C_{tot} n'a certainement aucun lien avec une altération de la MO mais marque tout simplement la destruction des carbonates.

Après la biolixiviation, le COT augmente remarquablement, soit de 6,43% à 8,44% dans LBS-bio et de 7,56% à 11,7% dans LC-bio. Il en est de même pour le signal S2 qui augmente de 17,13 à 29,51 mg HC/g roche pour LC-bio, provoquant ainsi une augmentation de l'IH de 237 à 252 mg HC/g COT. A l'opposé, dans LBS-bio, l'IH diminue à moins de 230 mg HC/g COT.

L'augmentation du COT est très certainement consécutive à l'importante perte de masse causée par la destruction des sulfures et des carbonates. Cette hypothèse est d'ailleurs immédiatement confirmée par le bilan massique (Tableau VI-3). En effet, compte tenu de l'incertitude analytique, la quantité de C_{org} demeure presque constante entre les échantillons après décarbonatation et après biolixiviation, soit de l'ordre de 10,5g pour les black shales et de 11,8g pour le concentré. De la même manière, la quantité d'hydrocarbures, qui augmente légèrement dans le concentré, peut être considérée comme constante. En revanche, celle-ci diminue dans les black shales, montrant qu'une partie des groupements hydrogènes constituant la MO se trouve libérée, ce qui se traduit pas une baisse de l'IH.

Ainsi, les traitements appliqués qui n'ont pas d'effet notable sur la quantité de carbone organique, seraient néanmoins à même de modifier qualitativement la MO par l'hydrolyse de fonctions organiques labiles oxygénées lors de l'acidification (i.e. baisse d'IO dans LCN) ou hydrogénées lors de la biolixiviation (i.e. baisse d'IH dans LBS-bio).

Echantillons	Masse (g)	Quantité C_{org} (g)	Quantité HC (mg)	IH (mg HC/g C_{org})
LBSN	162	$10,4 \pm 0,3$	2723 ± 82	$261 \pm 8,2$
LBS-bio	126,07	$10,6 \pm 0,3$	2418 ± 73	$227 \pm 7,3$
LCN	162	$12,2 \pm 0,4$	2775 ± 83	$227 \pm 6,2$
LC-bio	97,7	$11,4 \pm 0,3$	2883 ± 86	$253 \pm 8,6$

Tableau VI-3 : Bilan massique du carbone et composés hydrocarbonés pour des résidus LBS et LC de décarbonatation et biolixiviation.

Pouvoir réflecteur de la MO

Le pouvoir réflecteur de la vitrinite R_o est un paramètre de rang qui permet de rendre compte de la maturité de la MO. Les mesures effectuées dans LBS et LC, avant et après les 2

Echantillons	Rr (%)
LBS	0,80
LBSN	0,84
LBS-bio	0,86
LC 2005	0,86
LCN	0,86
LC-bio	0,89

Tableau VI-4 : Mesures du pouvoir réflecteur de la MO dans les échantillons avant et après traitements.

traitements, sont reportées dans le Tableau VI-4. Les particules de vitrinite n'étant pas abondantes dans les échantillons, les analyses ont été réalisées sur les métabituminites et les vitrinites. Les valeurs présentées dans le tableau ci-contre doivent donc être prises avec précaution et seulement considérées à titre indicatif. La réflectance augmente très légèrement de 0,80% à 0,86% pour les black shales, et de 0,86% à 0,89% dans le concentré. Cette augmentation du R_r n'est sans doute pas significative si l'on se réfère aux travaux de Copard *et al.*

(2004). En effet, il aurait fallu d'une part que les températures appliquées lors des traitements (42°C) soient au moins supérieures aux paléo-températures maximales d'enfouissement (PTME) subies par la MO ($\approx 120^\circ\text{C}$).

Caractérisation des hydrocarbures

Les échantillons biolixiviés, LBS-bio et LC-bio (Tableau VI-5) qui voient leur COT augmenter, présentent respectivement une diminution (LBS-bio) et une augmentation (LC-bio) de leurs quantités d'extraits totales, en accord direct avec l'évolution de la quantité d'HC (Tableau VI-3). La composition des deux résidus est relativement différente. LBS-bio montre une légère diminution des HC aromatiques et des asphaltènes, une réduction notable de la proportion des HC saturés (de 37,1% à 29,1%) et l'accroissement des résines (de 16,3% à 29,1%). Alors que LC-bio présente une proportion quasi constante de résines ($\approx 15\%$), une diminution marquée des HC saturés et aromatiques (de 42% à 28,9% et de 30,6% à 25,2% respectivement), et une forte croissance des asphaltènes (de 12,7% à 30,6%).

Globalement, LBS-bio n'est pas très différent de LBS. En effet, les asphaltènes représentent 10,9% de l'extrait (contre 13,7% pour LBS) et, la fraction RAS (Résines + Aromatiques + Saturés) représente de 85% à 90% dans le black shale tout venant avant et après biolixiviation, témoignant d'une non altération de la fraction hydrocarbonée. A contrario, LC-bio se caractérise par une proportion plus élevée de HC lourds par rapport à LC, et semble donc plus affecté par la biolixiviation que LBS.

Qu'il s'agisse des black shales ou du concentré, la diminution de la proportion des fractions HC saturés et aromatiques, indique une dégradation de ces fractions légères pendant les biotraitements. En revanche, la différence de comportement des fractions résines et asphaltènes observée entre les deux résidus pourrait trouver son origine dans la nature même des constituants organiques.

Echantillons	COT (%)	mg extrait total/g COT	Saturés (%)	Aromatiques (%)	Résines (%)	Asphaltènes (%)
LBS	6,89	38,07	37,5	32,5	16,3	13,7
LBS-bio	8,44	24,42	29,1	30,9	29,1	10,9
LC 2005	7,63	37,90	42	30,6	14,7	12,7
LC-bio	11,7	51,91	28,9	25,2	15,3	30,6

Tableau VI-5 : Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC des échantillons LBS et LC initiaux et après biolixiviation.

Palynofaciès

L'étude des palynofaciès n'a été effectuée que sur l'échantillon LBS-bio. Elle révèle un contenu organique particulière similaire à l'échantillon de black shale initial. Le résidu de biolixiviation du black shale contient exclusivement les trois mêmes classes de particules que l'échantillon initial: MOAR, DG et DO.

Les proportions de chaque classe de particules sont reportées dans le Tableau VI-6. Les MOAR sont majoritaires et représentent 68,5%, les DO sont relativement abondants avec 23,1%, enfin, les DG forment la classe minoritaire avec une proportion de 8,4%. D'après Noël (2001), l'erreur sur la quantification est de $\pm 5\%$ quand les populations de particules dépassent une proportion relative de 10% (MOAR et DO); lorsque la proportion est inférieure à 10% (DG), le comptage n'est pas obligatoirement significatif. Nous pouvons ainsi considérer que la composition palynofaciès du résidu LBS-bio n'a pas été modifiée pendant la décarbonatation et la biolixiviation.

Echantillons	MOAor (%)	MOAR (%)	DG (%)	DO (%)
LBS	0,0	69,8	4,8	25,4
LBS-bio	0,0	68,5	8,4	23,1

Tableau VI-6 : Proportions des classes de MO particulière identifiées dans LBS et LBS-bio.

Cette étude n'a pas été menée sur le concentré LC. Néanmoins, au regard de la composition géochimique globale initiale et de l'évolution des paramètres Rock-Eval après biolixiviation, très similaires à celles rencontrées pour l'échantillon de black shale, nous pouvons supposer que la composition du palynofaciès doit être relativement équivalente à LBS, et que celle-ci n'a probablement pas subi de modification pendant la biolixiviation.

VI-1.3. Le pilote continu

L'échantillon de concentré utilisé dans le pilote provenait d'un second lot fourni par KGHM-CUPRUM. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le Chapitre III, cet échantillon diffère légèrement du lot utilisé pour la biolixiviation en batch (VI-1.2.2.). Les résultats obtenus sur les résidus des différents réacteurs des deux pilotes sont reportés dans le Tableau VI-7.

L'analyse des résidus de la première campagne du pilote continu montre une augmentation de la teneur en $C_{org.}$, de 8,67% à 12,55%. L'IH diminue fortement dans le réacteur R1 tout comme l'IO, soit respectivement de 283 à 184 mg HC/g COT et de 18 à 8 mg CO_2 /g COT. Ceci pourrait traduire une perte de groupes fonctionnels labiles riches en hydrogène et dans une moindre mesure en oxygène. La baisse d'IH est soulignée par une diminution conjointe du signal S2, de 24,53 à 21,46 mg HC/g roche.

La qualité de la MO du résidu R3 ne semble pas avoir été affectée par la biolixiviation. L'IH et le S2 augmentent, alors que l'IO reste stable (7 mg CO_2 /g COT). Quant au Tmax, sa valeur est similaire dans R1 comme dans R3 (420°C), ce qui montre que la baisse de l'IH et de l'IO dans R1 est effectivement due à une hydrolyse des groupes fonctionnels labiles évoquée auparavant.

R4, déconnecté du pilote et utilisé comme batch, présente des valeurs plus élevées de chacun des paramètres Rock-Eval que dans le concentré initial, à l'exception du Tmax (432°C) ainsi que de l'IO dont la valeur reste équivalente à celle des résidus R1 et R3 du pilote. Néanmoins, il semblerait que la MO du résidu R4 ne soit pas affectée par le traitement, sauf peut-être par une perte de fonctions oxygénée par hydrolyse.

Lors de la seconde campagne, seules les conditions dans R2 et R3 ont été modifiées par rapport au premier essai pilote. Néanmoins les résultats des trois essais en réacteurs sont très différents par rapport à ceux de la première campagne (Tableau VI-7). Le COT augmente de 8,67 à 10 - 11%, mais est plus faible que dans le pilote précédent. L'IH et le S2 diminuent

largement dans le R1, tout comme l'IO, et ne semblent plus varier par la suite, ni dans R2 ni dans R3. Le Tmax (435°C) augmente très légèrement, mais cette hausse n'est pas significative. Comme dans le cas précédent, des fonctions labiles contenant de l'hydrogène et de l'oxygène semblent être hydrolysées dans R1, sans qu'il y ait une quelconque maturation de la MO.

De ces expériences de biolixiviation en continu nous pouvons donc retenir que : (i) la quantité de C_{org.} n'est pas affectée, (ii) des groupes fonctionnels labiles contenant H et O sont rapidement hydrolysés et (iii) il n'y a aucune maturation thermique de la MO.

Il est toutefois très important de souligner la différence entre le R1 des deux pilotes. Les conditions expérimentales étaient les mêmes, cependant la MO du résidu R1 du second pilote paraît plus affectée par la biolixiviation. Il pourrait s'agir ici d'un problème d'homogénéité du concentré.

Echantillons	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)
LC 2006	8,67	283	18	432	24,53
Première campagne (novembre 2006)					
R1	11,68	184	8	434	21,46
R3	12,55	252	7	432	31,6
R4	13,1	305	8	432	39,89
Seconde campagne (avril 2007)					
R1	10,08	109	5	435	11
R2	10,72	149	5	435	15,98
R3	10,28	109	9	435	11,21

Tableau VI-7 : Données de pyrolyse Rock-Eval majeures du concentré (LC) avant et après deux tests de biolixiviation dans le pilote (BRGM) ; R4 ayant fonctionné comme batch dans la première campagne.

VI-1.4. Synthèse

La biolixiviation en tas de la MO hypermature des schistes noirs de Talvivaara a contribué à : (i) une perte de carbone dans les zones chaudes (> 70°C) et (ii) à un gain d'oxygène. Ce qui suggère une probable minéralisation du C graphite en CO₂ dans le tas, avec une éventuelle maturation d'une fraction hydrocarbonée résiduelle caractérisée par l'augmentation du Tmax dont les valeurs sont très faibles.

La biolixiviation en batch de la MO hypermature a simplement provoqué une perte d'oxygène. En revanche, sur la MO peu mature du minerai de Lubin, la biolixiviation a provoqué : (i) une perte d'hydrogène et d'oxygène ; (ii) perte d'H soulignée par une diminution des fractions HC saturés et aromatiques ; (iii) aucune maturation de la MO, caractérisée par des valeurs de Tmax et Rr invariantes ; et (iv) aucune modification du contenu organique particulière.

La biolixiviation en continu de la MO immature a entraîné une perte d'hydrogène plus importante qu'en batch, ainsi qu'une perte d'oxygène, mais sans maturation de la MO. La différence de comportement entre le pilote et le batch peut être due : (i) à la composition différente des deux lots de concentré utilisés pour les traitements, tant du point de vue organique que métallique ; ou (ii) aux conditions de traitements elles-mêmes (potentiel redox différent, interactions entre les particules, ...).

VI-2. Impacts des hydro-procédés

VI-2.1. La lixiviation sous pression

VI-2.1.1. Géochimie globale

Les échantillons traités par ce procédé ont été les middlings de Lubin ; les conditions opératoires sont décrites dans le Chapitre V-3.1.

Les expériences ont un impact significatif sur le COT. En effet, à l'exception de PL/11/09, les valeurs de COT des résidus des expériences qui sont comprises entre 9,17% et 13,80%, augmentent par rapport à l'échantillon initial (PL/0/0 = 10,06% COT) (Tableau VI-8). Ces valeurs démontrent que le processus de lixiviation testé n'a a priori aucun effet significatif sur la quantité de carbone organique. En revanche, les données d'analyse CNS et de dosage du carbone minéral (MINC) par pyrolyse Rock-Eval, montrent une attaque des carbonates. Ainsi, le C_{tot} diminue de 3,14% dans l'échantillon PL/0/0, à moins de 2,05% dans les résidus. Comme dans le cas de la biolixiviation en batch de LBS et LC, l'augmentation de la teneur en carbone organique résulte simplement de la perte de masse globale des échantillons. L'augmentation parallèle des teneurs en S_{tot} de 0,57% à plus de 2,95%, indiquerait alors une précipitation importante de sulfates. Néanmoins celle-ci ne paraît pas suffisante pour compenser la perte de masse induite par la dissolution des carbonates et des sulfures.

L'IH et l'IO sont plus ou moins affectés selon les conditions testées, et montrent une évolution certaine (Figure VI-1). L'IH reste élevé, mais il diminue cependant de 316 mg HC/g COT dans PL/0/0 à des valeurs comprises entre 192 mg HC/g COT (PL/8/09) et 283 mg HC/g COT (PL/2/10). A l'inverse, les IO sont très faibles dans les résidus (8 à 27 mg CO₂/g COT), mais paraissent toutefois plus élevés quand la pression en pO₂ est plus élevée (10 atm. et 7,5 atm. respectivement), comme en témoignent les échantillons PL/8/09 et PL/9/09 (IO de 27 et 25 mg CO₂/g COT respectivement). Ceci témoigne très certainement : (i) d'une hydrolyse des fractions hydrocarbonées labiles, et (ii) d'un début d'oxydation de la fraction organique résiduelle (Figure VI-1).

Conformément aux valeurs d'IH, celles du paramètre S2 sont très élevées (18,70 à 33,80 mg HC/g roche) et tendent à diminuer pendant les traitements, sauf pour les échantillons PL/2/10, PL/10/09 et PL/14/09. Au regard des conditions de traitement de ces trois échantillons (cf. Chapitre V-3), il ne semble pas y avoir d'explication rationnelle pour expliquer leur différence de comportement. Il pourrait s'agir d'un problème d'homogénéité du middling initial. Le Tmax ne paraît pas affecté par les expériences de lixiviation sous pression : il varie de 427°C à 436°C selon les échantillons, mais reste dans la gamme de l'échantillon initial (Tmax = 432°C), et ce bien que la plupart d'entre eux (PL/7/09 à PL/15/09) aient subi des températures de 140°C à 180°C plus élevées, que les paléo-températures maximales d'enfouissement. En fait, à ces températures, des durées de traitement d'environ 210 minutes étaient probablement trop faibles pour provoquer augmentation de la maturité de la matière organique et donc du paramètre Tmax.

La lixiviation sous pression n'a apparemment donc aucun effet sur la quantité de carbone organique. Néanmoins, d'un point de vue qualitatif, la MO est altérée. Elle subit probablement une hydrolyse des fonctions organiques labiles hydrogénées (i.e. baisse d'IH) et une oxydation lorsque la pression de O₂ est suffisante (i.e. augmentation d'IO). Pour rendre compte d'un impact réel des procédés de lixiviation sous pression sur la quantité de carbone organique, il serait cette fois encore nécessaire d'établir un bilan massique. Toutefois, les masses totales des différents résidus produits par l'Université de Wroclaw ne sont pas disponibles en raison de l'étude en continu du liquide et du solide en suspension.

Echantillons	Pyrolyse Rock-Eval						Leco CNS	
	COT (%)	MINC (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)	C total (%)	S total (%)
PL/0/0	10,06	3,14	316	11	432	31,74	12,39	0,57
PL/1/10	11,59	0,73	251	12	432	29,07	11,15	4,81
PL/2/10	11,95	0,37	283	8	436	33,80	10,92	5,13
PL/7/09	13,80	2,02	213	16	436	29,34	12,58	3,86
PL/8/09	13,19	0,81	192	27	435	25,30	12,13	3,64
PL/9/09	12,02	0,71	204	25	429	24,47	10,56	4,19
PL/10/09	12,74	0,70	248	12	436	31,60	10,79	4,44
PL/11/09	9,17	0,51	204	16	427	18,70	10,47	4,01
PL/12/09	11,22	0,84	222	20	432	24,91	10,60	3,57
PL/13/09	11,97	0,58	232	14	429	27,76	10,57	4,13
PL/14/09	12,37	0,89	260	14	436	32,14	11,68	4,23
PL/15/09	12,04	2,05	239	12	432	28,72	11,30	2,95

Tableau VI-8 : Principales données de Rock-Eval et de Leco du middling initial (PL/0/0), après acidification (PL/1/10 et PL/2/10) et après traitements de lixiviation sous pression (PL/7/09 à PL/15/09).

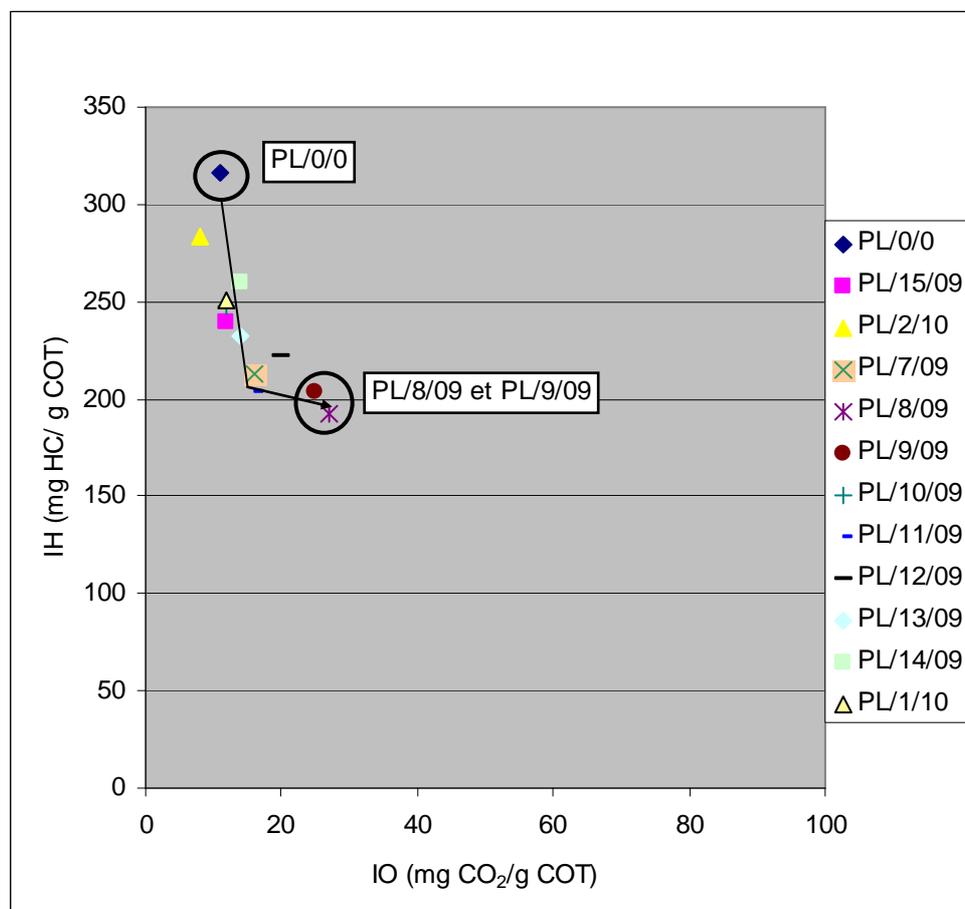


Figure VI-1 : Evolution dans un diagramme IH-IO des échantillons de middlings, de l'échantillon initial (PL/0/0) aux différents résidus du traitement de lixiviation sous pression (PL/1/10 à PL/15/09).

VI-2.1.2. Pouvoir réflecteur de la MO

La mesure du pouvoir réflecteur n'a été effectuée que sur l'échantillon traité à 180°C (PL/15/09). Le résultat confirme les données de Rock-Eval. En effet, la réflectance moyenne n'augmente que très légèrement de 0,73% dans PL/0/0 à 0,77% dans PL/15/09. Ici encore, la proportion de vitrinite étant très faible, nous avons également mesuré la réflectance des pyrobitumes. Ainsi l'augmentation de la réflectance observée, si elle est effective, pourrait en fait refléter une maturation de la fraction bitume à l'origine immature, plutôt que de la vitrinite.

VI-2.1.3. Palynofaciès

L'étude des palynofaciès du résidu PL/15/09 montre une modification du contenu organique particulière par rapport à l'échantillon PL/0/0 (Tableau VI-9). La classe des MOAR diminue, de 67,8% à 54,3%, au profit de la classe des DO qui augmente relativement de 27,5% à 41,1% (Gouin, 2004). Dans le même temps, la proportion de DG ne varie pas pendant le processus de lixiviation sous pression. La classe des MOAR étant la seule à diminuer significativement nous pouvons donc relier la baisse de l'IH de la pyrolyse Rock-Eval avec l'altération des MOAR, constituant majeur de la bituminite immature (et qui porte certainement une large part des potentialité pétrologènes de la MO ; e.g. Ramanampisoa *et al.*, 1992). L'augmentation des DO peut être causée par un processus d'oxydation, conduisant à une opacification de ces MO et permettant d'expliquer l'augmentation constatée du pouvoir réflecteur de la MO (cf. VI-2.1.2). Les MOAR sont issues de la fraction bituminite (peu mature) et métabituminite (plus mature). Ces fractions ont évolué de la même manière pendant les traitements, et à ce titre, la fraction de MOAR issue de la métabituminite, plus mature, a probablement contribué en majorité à l'augmentation de la proportion de DO par son oxydation.

Au vu des résultats de pyrolyse Rock-Eval, nous pouvons imaginer que les autres résidus de lixiviation sous pression ont un comportement similaire vis-à-vis de ce type d'altération.

Echantillons	MOAor (%)	MOAR (%)	DG (%)	DO (%)
PL/0/0	0,0	67,8	4,8	27,5
PL/15/09	0,0	54,3	4,6	41,1

Tableau VI-9 : Proportions des classes de MO particulière identifiées dans PL/0/0 et PL/15/09.

VI-2.2. La lixiviation avec des saumures

L'échantillon LC-TR produit par Tecnicas Reunidas a aussi été soumis à la pyrolyse Rock-Eval. Il s'avère que la MO associée à ce résidu de lixiviation avec des saumures, a aussi été affectée par ce procédé notamment utilisé pour la récupération de l'argent et du plomb (Tableau VI-10). Pour mémoire, l'échantillon initial de ce traitement est le résidu de biolixiviation en batch LC-bio. A la fin de la lixiviation avec des saumures, une partie des sulfures résiduels de biolixiviation comme la galène, l'anglésite, les minéraux argentifères (acanthite), et probablement aussi une partie de la chalcopyrite, de la pyrite, de la covellite, de la tennantite et de la sphalérite, ont été lixiviés. Ceci contribue à une augmentation du paramètre S2 de l'échantillon LC-TR ainsi que de son COT jusqu'à 17,6% (Tableau VI-10). Cependant, l'IH reste dans la gamme de celle des échantillons précédents soit de 225 mg HC/g COT (contre 237 et 252 mg HC/g COT, respectivement pour LC et LC-bio). En revanche, l'IO continue à décroître, pour atteindre une valeur très faible de 6 mg CO₂/g COT (Tableau VI-10). Globalement, l'évolution qualitative de la MO du concentré, depuis la biolixiviation en batch jusqu'au traitement par des saumures, présente des similitudes avec la maturation provoquée par la diagenèse d'enfouissement (Durand, 2003 ; cf. Figure III-8, Chapitre III-1.2.2.). Ainsi une évolution thermique de la MO semble être suggérée par la légère augmentation du paramètre Tmax de 426°C à 436°C (Tableau VI-10). Néanmoins, cette valeur demeure proche de la marge d'incertitude de la pyrolyse Rock-Eval, ce qui suggère finalement un effet négligeable ou presque de la lixiviation avec des saumures sur la maturité de la MO.

Echantillons	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g roche)
LC	7,63	237	47	428	18,12
LC-bio	11,7	252	12	426	29,51
LC-TR	17,6	225	6	436	39,68

Tableau VI-10 : Principales données de Rock-Eval du concentré de Lubin initial (LC), après biolixiviation (LC-bio), et après lixiviation par des saumures (LC-TR).

VI-2.3. Synthèse

Comme l'attestent les données de pyrolyse Rock-Eval, la lixiviation sous pression appliquée aux middlings a apparemment provoqué une hydrolyse de groupes fonctionnels riches en H (diminution de l'IH) et une légère oxydation de la MO résiduelle (augmentation de l'IO). Cependant, la maturité de la MO ne semble pas affectée par le traitement, le Tmax et le Rr ne varient pas de manière significative à la fin des tests. Néanmoins, le contenu organique particulaire est modifié, avec une diminution des MOAR au profit des DO.

Quant à la lixiviation avec des saumures, elle a un effet limité sur la MO, avec une hydrolyse de fractions riches en O (diminution de l'IO), qui est peut être accompagnée par la maturation d'une certaine fraction hydrocarbonée peu mature (légère augmentation du Tmax).

Les hydroprocédés, lixiviation par des saumures ou sous pression, sont des traitements de courte durée, respectivement à température modérée (80 - 90°C) ou relativement élevée (140 - 180°C). Même si la quantité et la maturité de la MO ne sont apparemment pas affectées dans un cas comme dans l'autre, les impacts sur la qualité de la MO sont plus importants lors des traitements de lixiviation sous pression, aux températures les plus élevées.

Finalement, ces procédés, comme les biotraitements, conduisent aux mêmes résultats sur la MO, avec une lixiviation de fractions organiques labiles contenant de l'hydrogène et de l'oxygène, sans modification ni de la quantité ni de la maturité de la MO. Ces spécificités pourraient témoigner de l'inertie totale ou presque de la MO vis-à-vis des traitements minéralurgiques (hydro- et bioprocédés).

VI-3. Les métaux liés à la MO

La possibilité qu'une partie des métaux valorisables, présents dans les minerais de type black shale, puisse être directement (chimiquement) associé avec la MO a été envisagée au début du projet Bioshale, tout comme le fait que la MO puisse interférer dans les nombreux procédés de traitement appliqués. C'est pourquoi, des analyses spécifiques ont été conduites sur la MO.

Trois types de MO sont distingués dans cette étude : (i) la vitrinite (matériel terrigène), (ii) la bituminite (matériel marin), et (iii) les hydrocarbures (principalement dérivés de MO marine). Les deux premiers peuvent facilement être distingués au microscope et étudiés séparément, alors que les hydrocarbures nécessitent d'être chimiquement extraits des black shales.

Les échantillons dont nous allons principalement parler dans cette partie sont les échantillons de Lubin (LBS et LC) traités en batch, les middlings traités par *pressure leaching* et des hydrocarbures séparés et biolixiviés par l'Université de Wrocław (Pologne).

L'approche sélectionnée a été la microsonde électronique qui, comparée à d'autres techniques, permet une analyse semi-quantitative et quantitative d'une particule, incluant la MO particulaire. Les conditions analytiques sont données dans le Chapitre II. L'utilisation de la microsonde pour le dosage des éléments traces dans la MO particulaire est très peu référencée, mais a déjà été utilisée dans le cas du Kupferschiefer pour le dosage des ET dans les thucolites (Kucha *et al.*, 1993, 1998), ou dans les kérogènes de roches mères dans les formations de La Luna et Querecual (Vénézuéla) (Lo Monaco *et al.*, 2007). Un test de grillage sur des fractions enrichies en MO, séparées au bromoforme (LBS, LC, LBS-bio et LC-bio) ou par flottation (*Cleaner tailing*), a aussi été réalisé pour tester la présence de métaux liés à la MO (Gatelier et Disnar, 1989).

VI-3.1. Relation entre les éléments en traces et la MO

Selon des données antérieures (Goldschmidt, 1935 ; Swaine, 1990 ; Swaine et Goodarzi, 1995 ; Disnar et Sureau, 1990), sur les éléments traces dans la MO, il semble qu'il existe trois stades d'enrichissement de la MO en éléments traces (ET): (i) pendant la croissance des plantes, (ii) pendant les processus diagénétiques précoces et (iii) durant les épisodes minéralisateurs syn- et post-diagénétiques. Pour les deux premiers stades, on parlera d'ET hérités et pour le dernier d'ET secondaires. Au cours du premier stade, la nature et l'enrichissement des ET sont fonction, d'une part de l'environnement dans lequel la plante se développe, et d'autre part de sa tolérance pour l'ET considéré. Toutefois, chaque élément analysé dans un échantillon peut se retrouver associé à la MO, mais également à la fraction minérale (MM), ce qui peut s'exprimer comme suit:

$$[ET]_{TOTAL} = [ET]_{ORGANIQUE} + [ET]_{INORGANIQUE} \quad (1)$$

Néanmoins, il est difficile de connaître les parts respectives de l'élément considéré associé à la MO et à la MM, car même si la MO est considérée comme pure, elle peut renfermer des micro-inclusions minérales. Ainsi, les deux termes de la relation (1) sont fonction de facteurs divers : (i) la nature de l'élément ; (ii) son comportement vis-à-vis de la MO et (iii), la nature de la MM.

Il existe différents modes d'association des ET avec la MO, notamment la complexation (e.g. métallo-porphyrines) ou l'adsorption (e.g. cas du chlore). Le processus de complexation met souvent en jeu des groupes fonctionnels thermiquement instables tels que COOH, OH, SH, NH. La disparition progressive de ces groupes réactifs avec l'augmentation du degré de maturité de la MO doit provoquer simultanément une diminution de la fraction $[ET]_{ORG.}$ de l'équation (1). La répartition des ET semble liée à la composition macérale de la MO. Il semblerait notamment que dans les charbons, les vitrinites soient particulièrement riches en ET.

Conjointement, une augmentation de la teneur en $[ET]_{INORG.}$ doit être également observée. Autrement dit, pour des MO très évoluées, la totalité des ET doit se retrouver liée à la MM, à l'exception de ceux éventuellement liés par des liaisons assez résistantes, comme les ponts sulfures ou ET-C (cas du germanium).

L'évolution générale des ET avec l'accroissement de la maturité de la MO ne reste valable que si aucun évènement tardif, comme des circulations de fluides, ne vient altérer la MO et interrompre le cours normal de son évolution diagénétique. En effet, il est bien connu que la MO est à même de concentrer les éléments traces selon des processus d'oxydo-réduction, de complexation et d'adsorption (Disnar et Sureau, 1990). Ce phénomène semble bien marqué dans le Kupferschiefer. L'évolution diagénétique « normale » de la MO dans la mine de Lubin, se caractérise par d'abondants ET (Fe, Cu, Ni, Co,...) dans la MO particulière peu mature (cf. Chapitre III). *A contrario*, dans la mine de Polkowice, où les black shales ont été affectés par un évènement thermique plus chaud (e.g. hydrothermalisme), la MO particulière plus mature est appauvrie en ET (e.g. uniquement Fe et V).

VI-3.2. Grillage de la MO

Les fractions légères ($d < 2,8$) enrichies en MO, obtenues après une séparation densimétrique au bromoforme de différents échantillons (LBS, LC, LBS-bio, LC-bio) avant et après biolixiviation en mode batch, ou après flottation du minerai de Talvivaara (Cleaner tailings), ont été analysées par ICP-MS après un traitement spécifique (cf. Chapitre II Méthodologie), sans ou après grillage à 900°C. Ce grillage permet la destruction préalable du matériel carboné (e.g. la MO), susceptible de résister aux traitements triacides préalables. Ainsi, les résultats d'analyse ICP-MS avant et après grillage peuvent ensuite être comparés pour tester la présence de métaux liés à la MO (Tableau VI-11). Cette approche a

précédemment été utilisée par Gatelier et Disnar (1989) pour étudier la quantité d'or piégée dans la MO du prospect de Vigès (Creuse, France).

La roche totale et les fractions lourdes ont également été analysées par ICP-MS. Les taux de concentration des principaux éléments traces du black shale et du concentré de cuivre de Lubin, dans les fractions légères et lourdes séparées par bromoforme, ont été calculés. Le but final consiste en fait à calculer le coefficient d'enrichissement de chaque élément dans la fraction densimétrique considérée pour un échantillon donné, d'après la relation suivante :

$$\delta(\text{ET})_{\text{fraction densimétrique}} = ([\text{ET}]_{\text{fraction densimétrique}} - [\text{ET}]_{\text{roche totale}}) \times 100 / [\text{ET}]_{\text{roche totale}}$$

Une fois calculés, les coefficients ont été reportés par éléments, avec les teneurs en S et C_{org.} dans la Figure VI-2 pour LBS et LBS-bio et dans la Figure VI-3 pour LC et LC-bio. Par comparaison avec la roche totale, il apparaît que la fraction lourde est enrichie en éléments tels que Ag, As, Cu, Sb, Pb, S et Zn, alors que la fraction légère est appauvrie en ces mêmes éléments. Ceci signifie que la plupart des métaux se retrouvent principalement dans la fraction lourde où ils sont associés aux sulfures. Les autres éléments comme Ni, V et C_{org.} sont plutôt enrichis dans la fraction légère suggérant une relation entre Ni, V et la MO. Cependant, il y a quelque fois des problèmes dans la distribution des éléments, le cobalt dans l'échantillon LC par exemple, montre un appauvrissement dans la fraction légère (< 2,8) comme dans la fraction lourde (> 2,8). Cependant, ceci est probablement dû à l'efficacité du processus de séparation densimétrique des échantillons. Comme cela a été évoqué dans le Chapitre II, la séparation gravitaire de particules fines, en l'occurrence d'une granulométrie inférieure à 100µm dans LC et LBS avant et après biolixiviation, est très délicate même par centrifugation.

Les tests de grillage réalisés sur les fractions légères (d < 2,8) de LBS et LC avant et après biolixiviation en batch, indiquent que la MO ne contient pas de quantités significatives de métaux. La Figure VI-4, dans laquelle sont représentées les teneurs de certains éléments avant et après grillage, montre que les teneurs en éléments, à l'exception de celles du soufre, se retrouvent presque toutes alignées sur une droite de pente 1, ce qui indique une absence de déficit de teneur des métaux imputable à la présence de MO. Le constat est identique dans le cas du cleaner tailing provenant de Talvivaara. Les variations induites par l'absence de grillage de la MO sont parfois faibles, de quelques ppm à quelques milliers de ppm selon l'élément considéré (Tableau VI-11, Figure VI-4). Finalement ceci confirme que la MO, si

elle piège des métaux, ne le fait que dans de très faibles proportions, qu'il s'agisse de MO hypermature comme à Talvivaara ou de MO peu mature, comme dans le Kupferschiefer.

	Ag	As	C _{org.}	Co	Cu	Fe ₂ O ₃	Ni	Pb	Sb	S _{tot.}	V	Zn
Limite de détection	1 mg/kg	20 mg/kg	0,05 %	0,01 %	5 mg/kg	1 %	10 mg/kg	10 mg/kg	10 mg/kg	0,01 %	10 mg/kg	5 mg/kg
LBS	340	206	6,7	234	86000	1,4	304	112	26	2,56	1530	10
LBS > 2,8	925	580	3,6	312	329000	1,6	212	244	76	12	776	144
LBS < 2,8	252	88	8,2	152	7260	1,2	296	48	-	7,7	1392	64
LBS < 2,8 _{grillé}	259	123	-	167	7810	1,3	338	79	19	5,7	1470	60
LBS-bio	350	62	7,6	166	7000	1,3	328	423	-	6,5	1140	83
LBS-bio > 2,8	Trop faible quantité pour l'analyse											
LBS-bio < 2,8	166	176	7,3	208	46600	1,6	316	76	24	1,8	1476	48
LBS-bio < 2,8 _{grillé}	116	168	-	209	45000	1,2	321	106	-	1,77	1450	41
LC	910	4930	9,03	1384	171000	10	534	47400	140	12,5	854	8330
LC > 2,8	1060	7420	4,3	1248	301000	12	352	58000	168	23,2	312	11900
LC < 2,8	615	3160	9,7	1228	120000	8	540	42200	44	13,2	876	6940
LC < 2,8 _{grillé}	590	3020	-	1178	117000	7,7	538	39200	48	4,04	858	6510
LC-bio	1150	1570	12,7	200	7700	4	398	63400	117	8,3	834	3190
LC-bio > 2,8	3920	2730	5,8	336	47300	6,8	180	256000	120	16,5	392	22500
LC-bio < 2,8	930	996	12,4	194	5870	3,6	380	52000	72	9,5	1068	1724
LC-bio < 2,8 _{grillé}	805	1300	-	184	5713	3,7	396	50500	76	4,5	1066	1700
Cleaner tailing	-	56	12,5	108	1276	6,8	2856	44	-	4,8	544	2444
Cleaner tailing _{grillé}	-	63	-	99	1134	6,3	2600	53	-	0,08	517	2300

Tableau VI-11 : Géochimie des échantillons de roches totales (en grisé), des fractions lourdes (> 2,8) et des fractions enrichies en MO avant et après grillage.

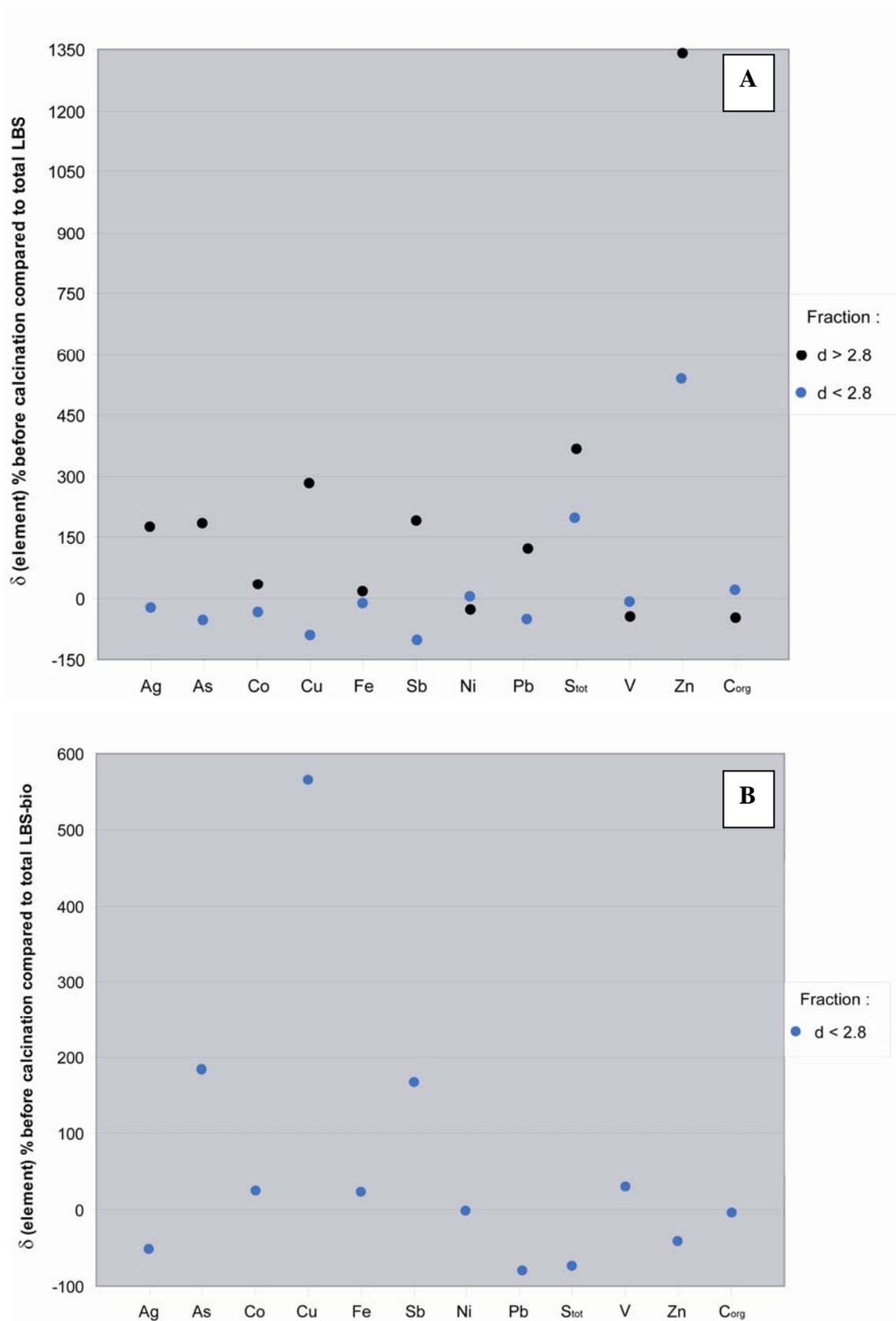


Figure VI-2 : Taux de concentration des éléments dans la fraction légère (< 2,8) et la fraction lourde (> 2,8) par rapport à la teneur des éléments dans la roche totale : A- pour LBS, et B- seulement la fraction légère (< 2,8) pour LBS-bio (à cause de la faible quantité de minéraux lourds après la biolixiviation). La ligne 0% ne correspond à aucun enrichissement ou appauvrissement de l'élément considéré dans une fraction donnée par rapport à la teneur mesurée de ce même élément dans la roche totale.

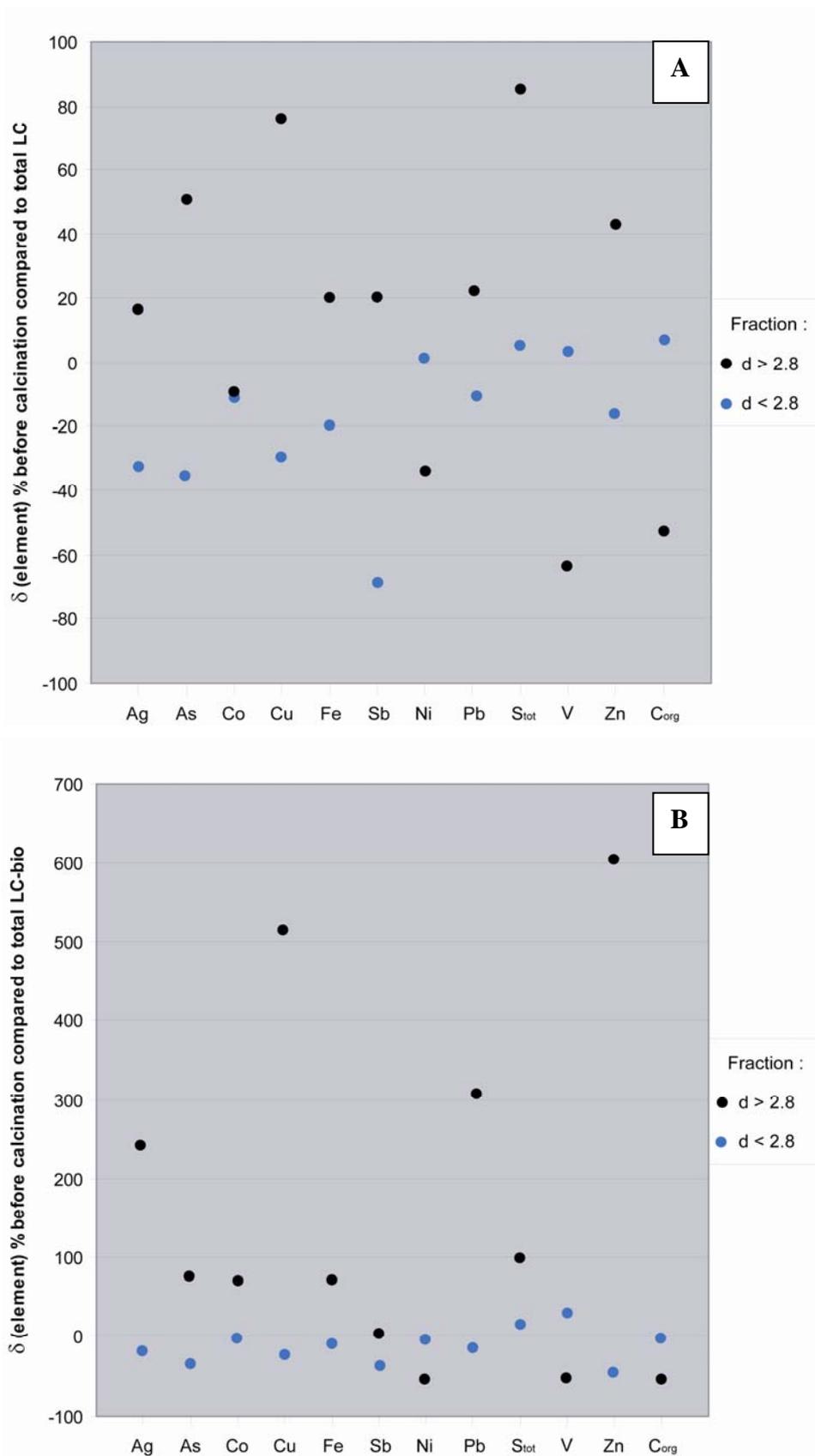


Figure VI-3 : Taux de concentration des éléments dans les fractions légères (< 2,8) et lourdes (> 2,8) par rapport à la teneur des éléments dans la roche totale : A- pour LC et B- pour LC-bio. La ligne 0% ne correspond à aucun enrichissement ou appauvrissement de l'élément considéré dans une fraction donnée par rapport à la teneur mesurée de ce même élément dans la roche totale.

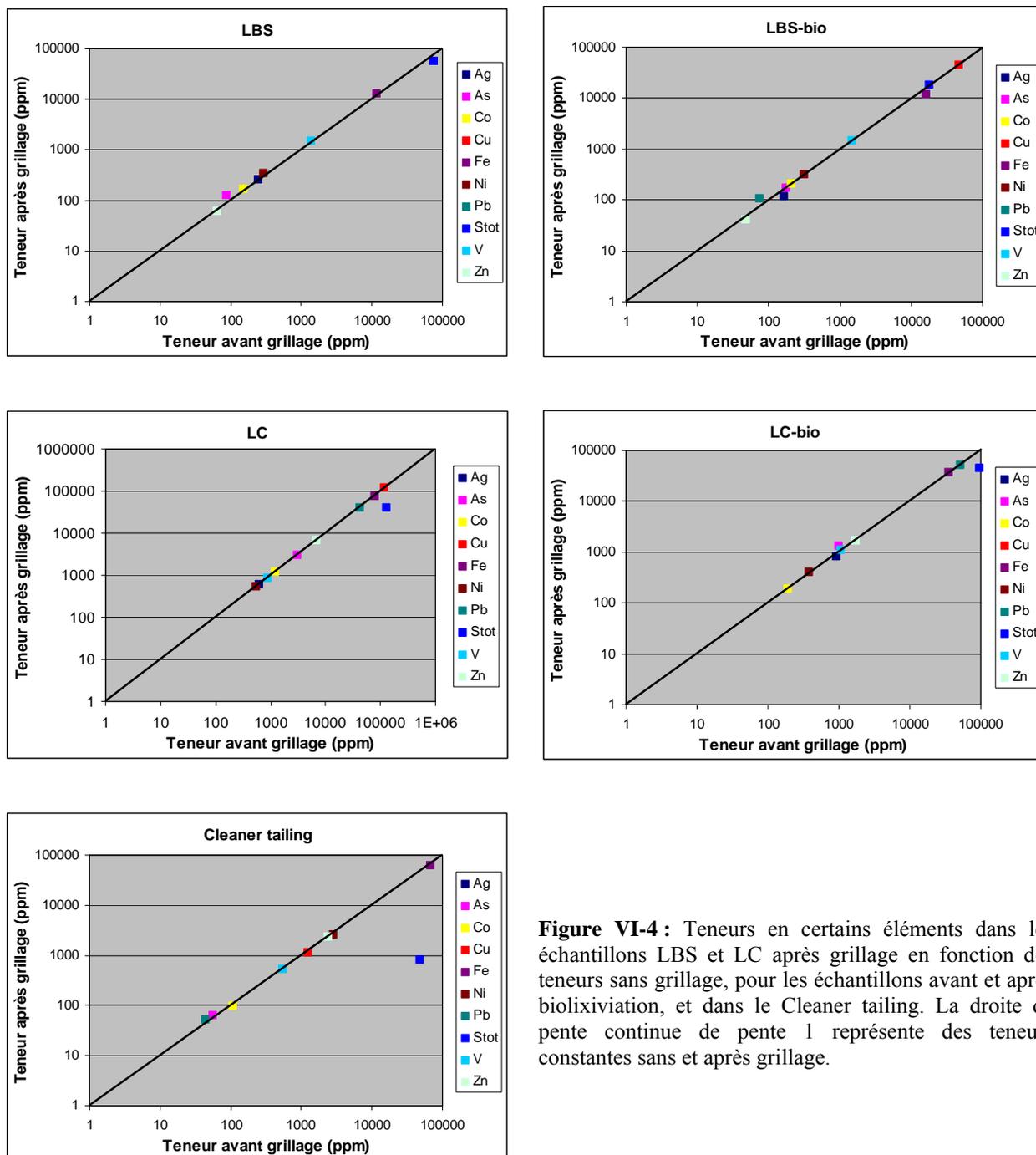


Figure VI-4 : Teneurs en certains éléments dans les échantillons LBS et LC après grillage en fonction des teneurs sans grillage, pour les échantillons avant et après biolixiviation, et dans le Cleaner tailing. La droite de pente continue de pente 1 représente des teneurs constantes sans et après grillage.

VI-3.3. Microsonde électronique

VI-3.3.1. Teneur en métaux dans la MO particulière

Black shales de Lubin

L'analyse de la MO particulière des black shales de Lubin (LBS) avant la biolixiviation, montre que la bituminite ($\approx 1,8\%$) est plus riche en S que la vitrinite ($\approx 0,7\%$, Tableau VI-12). La bituminite tend également à être plus riche en métaux que la vitrinite, avec $0,12\%$ Fe (contre $0,11\%$ dans la vitrinite), $0,11\%$ Co (contre $0,01\%$), $0,18\%$ Ni (contre $0,04\%$). Seul le cuivre est plus concentré dans la vitrinite ($0,29\%$) que dans la bituminite ($0,24\%$). D'autres éléments sont ponctuellement détectés en proportions significatives, comme Zn et V, et plus rarement Pb, Ag et Au.

Après la biolixiviation en batch (LBS-bio après décarbonatation ; Tableau VI-12), la teneur en soufre demeure inchangée avec environ $1,9\%$ dans la bituminite et $0,8\%$ dans la vitrinite. Cinq éléments sont présents à des teneurs significatives dans la bituminite : Fe, Cu, Co, Ni et V. Cependant, Fe tend à diminuer après la biolixiviation, alors que Co, Ni et V tendent à augmenter. Fe, Ni et V sont présents en proportion significative dans la vitrinite, et ne montrent pas d'évolution pendant le traitement. La teneur en Cu semble inchangée dans les bituminites, en revanche, elle diminue de $0,29\%$ à $0,03\%$ dans les vitrinites.

Concentré de Lubin

Dans le concentré de Lubin avant biolixiviation (LC), la bituminite ($\approx 2,2\%$) est également plus riche en S que la vitrinite ($\approx 0,7\%$). La bituminite est également plus riche en métaux que la vitrinite, avec $0,15\%$ Fe (contre $0,13\%$ dans la vitrinite), $0,10\%$ Ni (contre $0,01\%$), $0,33\%$ Cu (contre $0,24\%$), $0,07\%$ V (contre 0%) et $0,04\%$ Co (contre 0%). D'autres éléments ont été ponctuellement détectés comme Zn et Pb, Ag et Au sont plus rares (Tableau VI-12).

Après la biolixiviation en batch (LC-bio après la décarbonatation, (Tableau VI-12), la teneur en soufre de la MO demeure quasiment inchangée, soit environ $2,1\%$ dans la bituminite et $0,6\%$ dans la vitrinite. La teneur moyenne en Fe diminue significativement dans la bituminite et la vitrinite, de $0,15\%$ à $0,11\%$ et de $0,13\%$ à $0,03\%$ respectivement, et celle en Ni reste stable ($0,1\%$) dans la bituminite. A l'inverse, la quantité de vanadium augmente dans la bituminite, de $0,07\%$ avant à $0,14\%$ après la biolixiviation. Les quantités des autres métaux (Co, Zn, Pb, Ag, Au) sont faibles ou non significatives. Quant à Cu, il semble avoir été

presque complètement lixivié de la MO, avec des teneurs moyennes dans la bituminite et la vitrinite proche de 0% (Tableau VI-12).

Middlings de Lubin

Dans le middling initial (PL/0/0, Tableau VI-12), la bituminite ($\approx 1,6\%$) est cette fois encore plus riche en S que la vitrinite ($\approx 0,9\%$). Certains métaux tels que Fe, Cu, Ni et V présentent des teneurs moyennes de 0,1 - 0,2% dans la bituminite, et sont en proportions plus faibles ou non significatives dans la vitrinite ($< 0,1\%$). Le cobalt atteint ponctuellement des seuils significatifs, spécialement dans la bituminite (0,07% en moyenne), les autres éléments comme Zn, Pb, Ag et Au étant plus rarement exprimés dans les particules organiques (Tableau VI-12).

Après la décarbonatation (PL/1/10, Tableau VI-12), la teneur en soufre de la bituminite s'élève jusqu'à environ 3,4% en moyenne. Fe, Cu, Co, Ni et V y sont aussi présents à des teneurs moyennes significatives, mais qui se réduisent globalement à moins de 0,1% après décarbonatation. Des métaux tels que Zn et Pb sont ponctuellement concentrés dans la MO particulaire, et plus rarement aussi Au et Ag.

A l'issue de la lixiviation sous pression (PL/8/09, Tableau VI-12), la teneur moyenne en soufre atteint 3,9% dans la bituminite et 1,5% dans la vitrinite. Fe (0,1%), Ni (0,15%) et V (0,1%) montrent des valeurs significatives dans la bituminite, mais toutefois plus faibles que dans l'échantillon initial. Les autres éléments (Zn, Cu, Pb, Co, Ag et Au) sont pratiquement absents, mais montrent ponctuellement des teneurs importantes.

	I.d. % pds	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	Total
LBS	bituminite n = 15	0,01 (0-0,08)	1,78 (0,40-2,84)	0,12 (0-0,41)	88,03	< l.d.	0,24 (0,09-0,60)	0,01 (0-0,08)	0,11 (0-0,24)	0,18 (0,02-0,37)	0,00 (0-0,04)	0,03 (0-0,20)	0,04 (0-0,15)	90,56
	vitritite n = 8	0,01 (0-0,05)	0,72 (0,56-1,02)	0,11 (0-0,40)	90,80	< l.d.	0,29 (0,06-0,57)	< l.d.	0,01 (0-0,05)	0,04 (0-0,11)	< l.d.	< l.d.	0,04 (0-0,14)	92,02
LBS-bio	bituminite n = 16	0,00 (0-0,04)	1,89 (1,38-2,53)	0,10 (0-0,54)	87,53	< l.d.	0,25 (0-0,92)	0,01 (0-0,10)	0,15 (0,02-0,31)	0,26 (0,12-0,37)	< l.d.	0,01 (0-0,17)	0,14 (0-0,90)	90,33
	vitritite n = 6	0,01 (0-0,03)	0,81 (0,63-1,00)	0,08 (0,02-0,17)	92,20	< l.d.	0,03 (0-0,08)	< l.d.	0,00 (0-0,03)	0,05 (0-0,14)	< l.d.	< l.d.	0,04 (0-0,09)	93,21
LC	bituminite n = 10	< l.d.	2,20 (1,12-2,83)	0,15 (0,07-0,22)	85,46	< l.d.	0,33 (0,20-0,74)	0,02 (0-0,13)	0,04 (0-0,11)	0,10 (0-0,16)	0,00 (0-0,05)	0,01 (0-0,10)	0,07 (0-0,11)	88,38
	vitritite n = 9	0,02 (0-0,09)	0,72 (0,24-2,58)	0,13 (0,06-0,38)	88,88	< l.d.	0,24 (0,13-0,48)	0,03 (0-0,13)	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,07)	< l.d.	0,05 (0-0,35)	< l.d.	90,08
LC-bio	bituminite n = 6	0,02 (0-0,05)	2,13 (1,31-2,67)	0,11 (0,02-0,17)	89,03	< l.d.	< l.d.	0,01 (0-0,08)	0,03 (0-0,05)	0,10 (0-0,14)	0,01 (0-0,05)	0,01 (0-0,08)	0,14 (0-0,34)	91,58
	vitritite n = 6	0,01 (0-0,08)	0,59 (0,37-0,81)	0,03 (0-0,07)	94,43	< l.d.	0,02 (0-0,08)	0,01 (0-0,08)	0,01 (0-0,03)	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,04)	0,03 (0-0,13)	< l.d.	95,15
PL/0/0	bituminite n = 11	0,01 (0-0,05)	1,60 (0,76-2,64)	0,13 (0,02-0,44)	87,76	< l.d.	0,11 (0-0,34)	0,01 (0-0,09)	0,07 (0-0,22)	0,20 (0-0,33)	0,00 (0-0,03)	0,02 (0-0,22)	0,11 (0-0,24)	90,01
	vitritite n = 4	0,00 (0-0,02)	0,85 (0,55-1,13)	0,09 (0-0,14)	93,51	< l.d.	0,07 (0-0,13)	< l.d.	< l.d.	0,02 (0-0,06)	0,01 (0-0,04)	< l.d.	0,04 (0-0,10)	94,59
PL/1/10	bituminite n = 12	0,03 (0-0,10)	3,38 (2,11-4,47)	0,06 (0-0,16)	86,87	< l.d.	0,06 (0-0,18)	0,04 (0-0,36)	0,06 (0-0,28)	0,16 (0-0,79)	0,01 (0-0,05)	0,02 (0-0,17)	0,07 (0-0,38)	90,74
	vitritite n = 1	< l.d.	0,62	< l.d.	95,69	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,35
PL/8/09	bituminite n = 17	0,01 (0-0,10)	3,87 (2,80-5,13)	0,10 (0-0,25)	81,75	< l.d.	0,01 (0-0,09)	0,02 (0-0,07)	0,03 (0-0,13)	0,15 (0-0,21)	0,01 (0-0,10)	< l.d.	0,10 (0-0,33)	86,06
	vitritite n = 9	0,01 (0-0,04)	1,53 (0,98-2,27)	0,01 (0-0,03)	90,73	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01 (0-0,05)	0,07 (0-0,43)	0,04 (0-0,25)	0,03 (0-0,24)	0,03 (0-0,07)	92,46

Tableau VI-12 : Teneurs moyennes des éléments traces obtenues à la microsonde électronique dans la MO particulière des échantillons de Lubin avant (LBS, LC, PL/0/0) et après traitement (LBS-bio, LC-bio, PL/1/10, PL/8/09) ; n = nombre d'analyse, les chiffres entre parenthèses indiquent respectivement les valeurs min et max.

Synthèse

La MO particulaire des trois échantillons initiaux (LBS, LC, LM) présente globalement des teneurs moyennes en soufre équivalentes : de 1,6% à 2,2% dans les particules de bituminite, et, de 0,7% à 0,9% dans les particules de vitrinite. En ce qui concerne les éléments contenus dans la MO particulaire, Fe, Co, Ni, Cu et V sont significativement présents notamment dans la bituminite, la vitrinite ne contenant en général que Fe et Cu. Les autres métaux (Zn, Pb, Ag, Au) ne sont qu'occasionnellement observés dans la MO. La bituminite apparaît donc quantitativement et qualitativement plus riche en ET et en soufre que la vitrinite.

La différence observée quant à la nature des métaux décelés dans les échantillons initiaux, notamment LC et LM, pourrait s'expliquer par la ségrégation qui s'opère pendant les processus de flottation. Il est aussi intéressant de noter la présence de V dans LC et LM, alors que cet élément n'est pas présent en teneur significative dans LBS. Ceci implique que la MO contenant V proviendrait préférentiellement des dolomies et/ou des grès encaissant le black shale.

Après les traitements de lixiviation, les teneurs moyennes en S mesurées dans la MO particulaire des résidus LBS-bio et LC-bio (1,4 – 1,6%) demeurent dans la gamme de teneur des échantillons initiaux (LBS et LC). A l'opposé, S augmente jusqu'à 3,1 – 3,2% dans les middlings après la décarbonatation et la lixiviation sous pression. Un comportement qui s'est observé pour l'ensemble des particules organiques (bituminite et vitrinite).

Dans les trois échantillons, une diminution globale de Fe et Cu s'observe dans la MO particulaire à l'issue des traitements. Les teneurs des autres éléments comme Co, Ni et V augmentent ou demeurent stables dans LBS-bio et LC-bio. En revanche, les teneurs de ces éléments diminuent pendant la lixiviation sous pression. De ce constat, nous pouvons déduire que : (i) Fe et Cu sont probablement complexés par des groupes fonctionnels facilement lixiviables dans des conditions douces (biolixiviation) ; (ii) alors que Co, Ni et V sont complexés à des groupes fonctionnels ou incorporés dans des structures plus stables, comme des métallo-porphyrines, mises en évidence dans le cadre du projet Bioshale (Sadowski *et al.*, 2006 ; Szubert *et al.*, 2006), qui nécessitent des conditions de lixiviation plus rudes pour être dégradées (lixiviation sous pression).

Enfin, les teneurs mesurées à la microsonde notamment dans les échantillons LBS-bio et LC-bio, à l'exception du soufre dans LBS-bio et de V, sont généralement supérieures aux teneurs obtenues lors des expériences de grillage de la MO. Ceci suggère que des

microsulfures intimement liés dans des particules de MO ont pu être analysés, expliquant ainsi les fortes teneurs ponctuelles enregistrées pour ces métaux.

VI-3.3.2. Teneurs en métaux dans les hydrocarbures séparés de black shale

L'équipe de S. Sadowski de l'Université de Technologie de Wrocław (WUT, Pologne) a conduit des études spécifiques, dans le cadre du projet Bioshale, pour tester la possibilité de biodégrader des HC séparés du minerai de black shale, afin de provoquer la mise en solution des métaux potentiellement associés à la MO.

Les HC ont été séparés par Soxhlet. Sur ce matériel, deux tests de biodégradation ont été effectués. Les HC, avant et après les expériences de biolixiviation, nous ont été fournis par WUT pour une caractérisation complémentaire, qualitative et quantitative (e.g. analyse à la microsonde électronique) de la présence des métaux dans ces hydrocarbures.

Hydrocarbures initiaux

L'analyse à la microsonde des HC initiaux montre qu'ils contiennent environ 1,9% de soufre en moyenne (Tableau VI-13). Le nickel apparaît être le seul métal détecté dans des quantités significatives, soit 0,04% en moyenne. Toutefois, d'autres éléments ont également été détectés occasionnellement, comme par exemple : Zn, Fe, Cu, Ag et V (Tableau VI-13).

Premier test

Le premier test de biolixiviation appliqué a été réalisé selon deux étapes : (i) les HC ont été laissés pendant 14 jours dans un réacteur à pH = 7 ; (ii) le résidu obtenu a ensuite été laissé pendant 14 jours dans un réacteur à pH = 2. Les deux résidus ont été analysés à la microsonde.

Après la première étape, les HC présentent quasiment la même teneur moyenne en soufre (1,7%) que les HC initiaux, mais montrent des teneurs moyennes plus élevées en Ni (0,11%, Tableau VI-13). Cu et V sont fréquemment détectés, alors que Zn, Fe et Co sont rarement concentrés dans ce résidu.

A la fin de la seconde étape, la teneur moyenne en soufre est restée inchangée (1,9%), la teneur en Ni a augmenté jusqu'à 0,12%, et les éléments comme Fe, Cu et V sont présents à des teneurs moyennes significatives : 0,06% Fe, 0,7% Cu et 0,05% V (Tableau VI-13).

Second test

Le second test de biolixiviation est effectué selon les mêmes conditions, mais cette fois dans volume plus restreint (erlenmeyer). Une fois encore, l'analyse à la microsonde du résidu à la fin de la biolixiviation (pH7+2), révèle que la teneur en soufre demeure similaire à celle du matériel de départ, soit 1,7 - 1,8% S en moyenne (Tableau VI-13). Ni et V montrent une augmentation : de 0,03 - 0,04% à 0,15% pour Ni et jusqu'à 0,06% pour V. D'autres éléments, principalement Fe, mais également Zn, Cu, Pb, Co et Ag sont sporadiquement détectés dans les hydrocarbures résiduels.

l.d. (% poids)		initial	Test 1		Test 2
		HC n = 7	pH 7 n = 9	pH 7+2 n = 5	pH 7+2 n = 9
Zn	0,01	0,01 (0-0,06)	0,00 (0-0,02)	< l.d.	0,01 (0-0,04)
S	0,01	1,86 (1,2-2,07)	1,72 (1,64-1,82)	1,89 (1,83-1,93)	1,75 (1,68-1,8)
Fe	0,01	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,04)	0,06 (0,03-0,13)	0,02 (0-0,06)
As	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
Cu	0,02	0,03 (0-0,12)	0,03 (0-0,12)	0,07 (0,03-0,09)	0,01 (0-0,08)
Pb	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,01 (0-0,1)
Co	0,01	< l.d.	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,03)	0,01 (0-0,03)
Ni	0,01	0,04 (0-0,08)	0,11 (0,08-0,14)	0,12 (0,10-0,15)	0,15 (0,12-0,19)
Ag	0,02	0,00 (0-0,02)	< l.d.	0,00 (0-0,02)	0,01 (0-0,06)
Au	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
V	0,04	0,03 (0-0,07)	0,06 (0-0,11)	0,05 (0-0,08)	0,06 (0-0,11)

Tableau VI-13 : Teneurs moyennes des éléments traces obtenues à la microsonde électronique dans les hydrocarbures initiaux extraits des black shales du Kupferschiefer, après les étapes à pH7 et pH7+2 du test 1 de biolixiviation, et à la fin du test 2 de biolixiviation à pH7+2 ; n = nombre d'analyse, les chiffres entre parenthèses indiquent respectivement les valeurs min et max.

Synthèse

Les hydrocarbures initiaux utilisés pour ces tests de biolixiviation sont riches en S, et présentent des teneurs équivalentes à celles mesurées auparavant dans les bituminites, à savoir 1,9% S en moyenne. Ils contiennent de plus des teneurs significatives en Ni (0,04%) et des traces d'autres éléments, tels que : Zn, Fe, Cu et V.

Cette étude nous a permis de constater que la biolixiviation des HC permettait bien de mettre en solution des métaux de base tels que Zn, Pb, Co, Ag, et à moindre degré Fe et Cu. En revanche, Ni et V ont tendance à être relativement plus concentrés dans les résidus. A l'instar de ce qui a été constaté dans la MO particulaire à la fin de la biolixiviation en batch du minerai de Lubin, il semblerait donc que les HC s'enrichissent relativement en Ni et V pendant les biotraitements, confirmant ainsi que ces deux éléments sont intimement liés à la MO, notamment dans les hydrocarbures.

La plupart des métaux de base paraissent complexés à des groupes fonctionnels relativement labiles, alors que Ni et V sont associés à des groupes fonctionnels plus résistants, vraisemblablement du type de ceux des porphyrines (Sadowski *et al.*, 2006).

VI-3.4. Minéraux associés à la MO

Les fractions légères ($d < 2,8$) séparées au bromoforme, ainsi que les hydrocarbures extraits des black shales ont été observés en microscopie optique afin d'identifier une éventuelle minéralisation associée à la fraction organique (MO particulaire et hydrocarbures) et d'en suivre l'évolution durant les traitements minéralurgiques.

VI-3.4.1. Avant lixiviation

Les échantillons initiaux (LBS, LC et LM) sont relativement riches en COT (i.e. > 6 - 7%). La MO est principalement constituée de bituminite, avec une faible fraction de vitrinite. Ceci a notamment été confirmé par l'analyse des palynofaciès, avec une proportion dominante de MOAR par rapport aux DO. Des observations au microscope (Planche VI-1) ont montré que des sulfures de petite taille ($\leq 10-15 \mu\text{m}$) étaient piégés dans la bituminite. Parmi ces sulfures, les plus fréquemment rencontrés sont la pyrite (en général framboïdale), la chalcocite, la covellite, la bornite et la chalcopyrite.

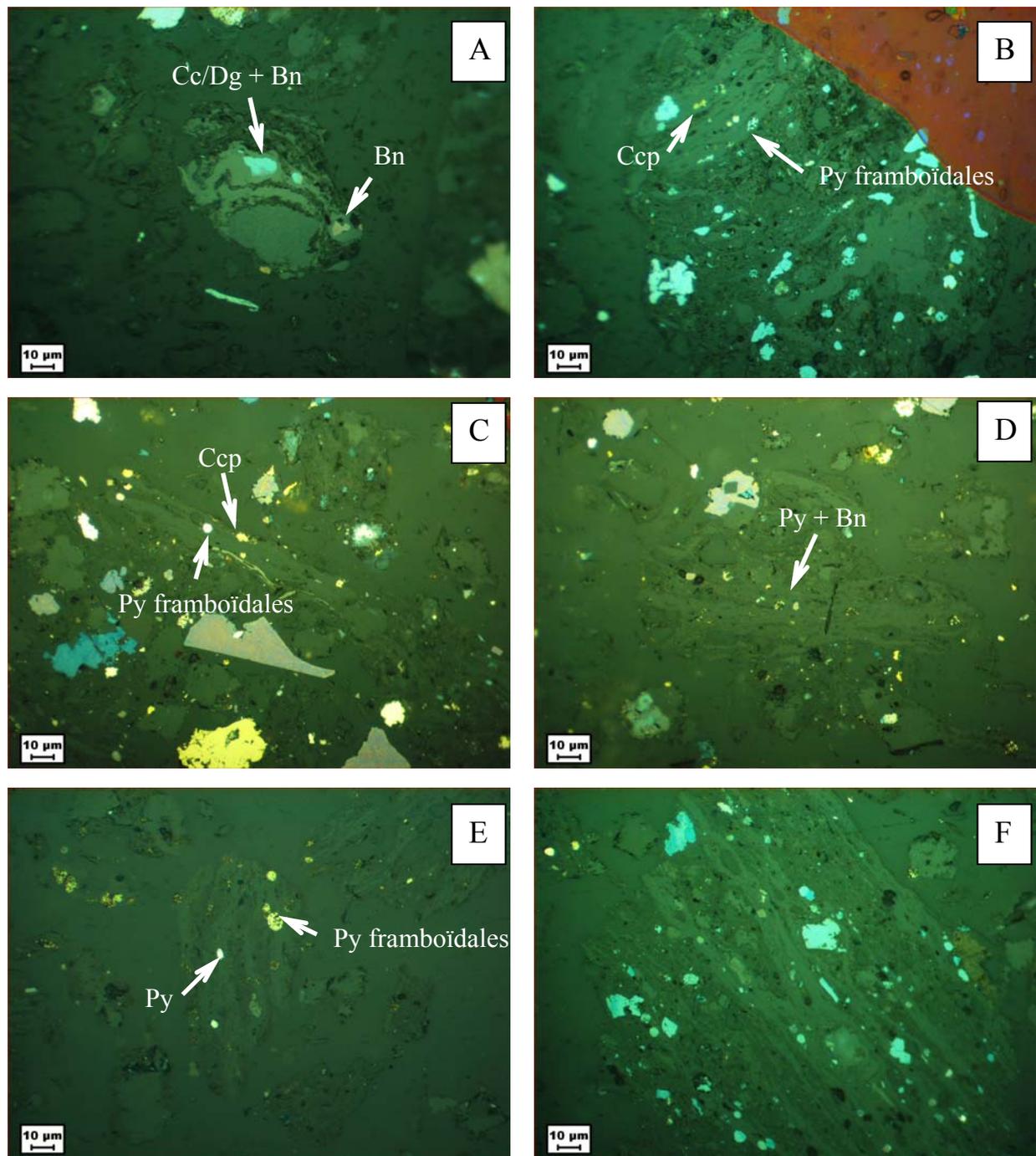


Planche VI-1 : Photos de particules de bituminite contenant des sulfures, prises au microscope en lumière réfléchie. A- Cc/Dg et Bn dans LBS ; B- Py, Ccp, Cc/Dg (gris à gris-bleu) et Cv (bleu) dans LBS ; C- Py framboïdales et Ccp dans LC ; D- Petits grains de Py et Bn dans LC ; E- Py framboïdales dans LM ; F- Cc/Dg (gris à gris-bleu) et Cv (bleu) dans LM.

VI-3.4.2. Après lixiviation

Les sulfures sont globalement moins abondants dans la bituminite, à l'exception de LBS-bio où ils demeurent très présents. Les minéralisations mises en évidence dans ce matériel résiduel, sont par ailleurs moins diversifiées que dans les échantillons initiaux, avec majoritairement de la covellite dans LBS-bio et de la pyrite dans LC-bio et les middlings traités par lixiviation sous pression.

La bituminite du black shale biolixivié est caractérisée par une dominance de la covellite, contenant parfois des petites inclusions de cobalto-gersdorffite, associée à de l'acanthite (Planche VI-2A et 2B).

La bituminite du concentré biolixivié possède très peu de sulfures. L'essentiel de la fraction sulfurée est composée de pyrites framboïdales (Planche VI-2C et 2D), très rarement accompagnées de chalcopryrite ou de covellite.

La bituminite de l'échantillon de middling traité à 100°C contient de nombreuses petites pyrites framboïdales, mais également des minéralisations plus grossières de grains de pyrite, de galène, ou de chalcopryrite associés à de la covellite (Planche VI-2E et 2F). En revanche, celui traité à 140°C et 10atm. ne contient presque exclusivement que de petits grains de pyrite (Planche VI-2G et 2H), framboïdale ou non.

Après lixiviation, à l'exception de l'échantillon de black shale, qui contient une part relativement importante de sulfures de cuivre (i.e. covellite), les autres échantillons (concentré de Cu et middling) montrent une bonne lixiviation des sulfures de cuivre associés à la bituminite. En effet, seules des pyrites résiduelles sont observables dans cette fraction de la MO particulière.

La différence de comportement constatée de l'échantillon de black shale réside dans sa composition chimique et *a fortiori* minéralogique initiale. Le black shale initial se caractérise par une abondance de chalcocite/digénite, représentant plus de 90% de la quantité totale de sulfures. Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'au cours d'une étape de dégradation intermédiaire, ces minéraux, produisaient de la covellite (Sakaguchi *et al.*, 1976 ; Imamura *et al.*, 2005). La covellite apparaît donc comme un produit intermédiaire de biolixiviation de la chalcocite/digénite piégée dans la bituminite. Toutefois, sa présence sous forme framboïdale nous laisse aussi supposer qu'elle pourrait aussi remplacer la pyrite ou même précipiter sous cette forme pendant le biotraitement.

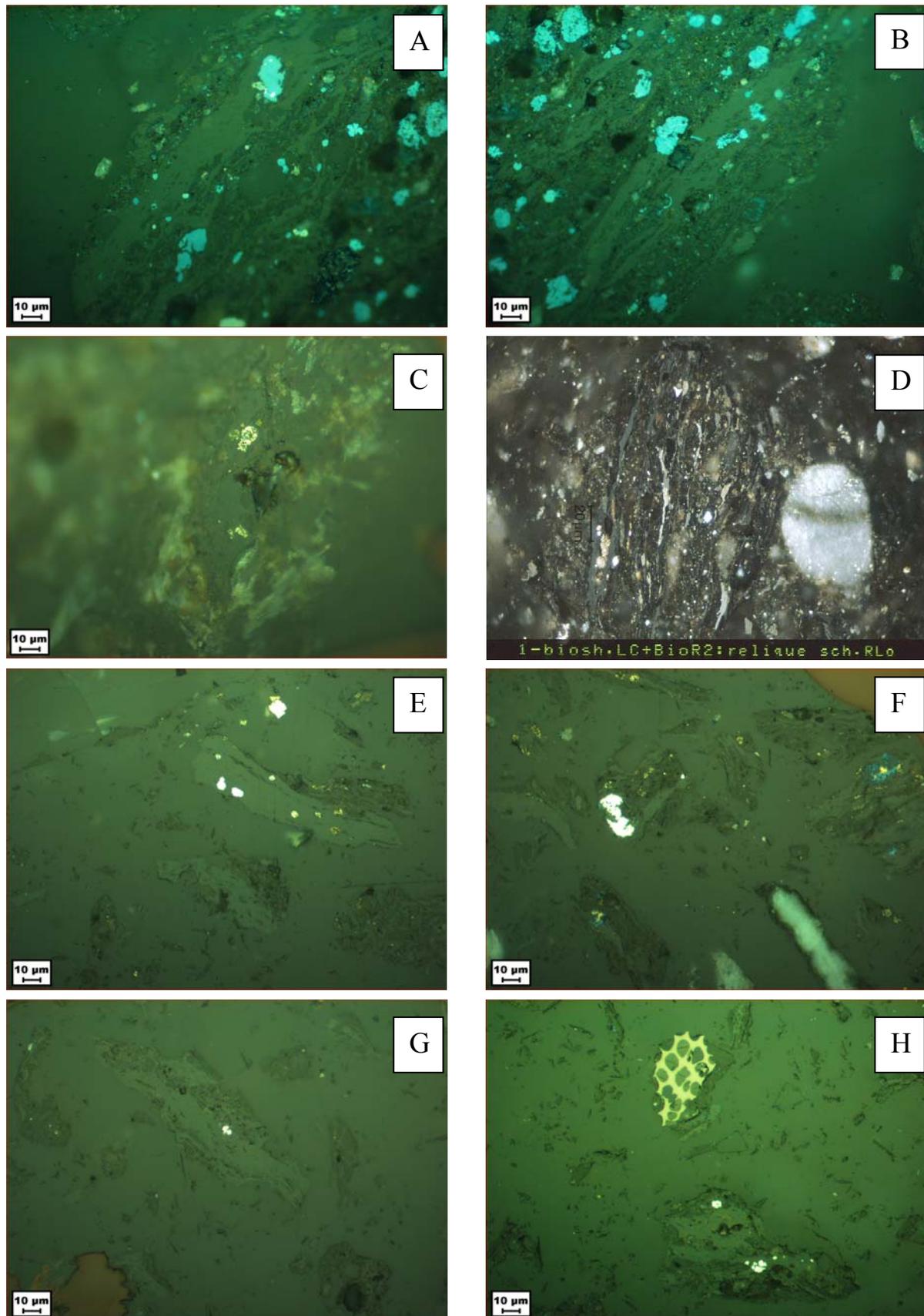


Planche VI-2 : Photos de quelques sulfures présents dans la bituminite, prises au microscope en lumière réfléchie. A- et B- dans LBS-bio ; C- et D- dans LC-bio (D = cliché B. Ligouis, sous objectif à immersion d'huile, LAOP, Tübingen) ; E- et F- dans PL/1/10 ; G- et H- dans PL/8/09.

VI-3.4.3. Les hydrocarbures

Tous les échantillons d'HC avant et après les traitements de biolixiviation, présentent des petits minéraux micrométriques (Planche VI-3). Les HC ayant été directement séchés sur des lames minces, il n'a pas été possible de polir les échantillons sans risque d'arracher les HC. C'est pourquoi nous n'avons pas pu déterminer les minéraux sous le microscope en lumière réfléchie, afin d'en réaliser une étude systématique. Cependant, la forte réflectivité de la plupart des minéraux rendait quasi évidente la présence de minéraux métalliques. Néanmoins, il a été possible d'analyser qualitativement certains d'entre eux grâce avec à la microsonde électronique. Les minéraux ainsi identifiés sont des sulfures de cuivre du groupe de la covellite ($\text{Cu}_{x<1,5}\text{S}$), la pyrite, des oxydes de fer, des minéraux de Pb et des minéraux de Fe-Ni (Tableau VI-14). Il n'est pas improbable que d'autres espèces minérales aient pu être identifiées dans de meilleures conditions.

Notons qu'un alliage Fe-Ni a précédemment déjà été identifié dans les middlings (Chapitre V-3.3.2.). Sa présence avait alors été interprétée comme un minéral secondaire formé pendant la lixiviation sous pression ou plus simplement comme un fragment de broyeur.

Néanmoins, le but de ces tests de biolixiviation étant de dégrader les hydrocarbures pour mettre en solution les métaux qui y sont associés, la présence de ces minéraux n'est en rien pénalisante pour le procédé. Cependant, la dégradation des minéraux pendant les biotraitements pourrait interférer sur la validité du bilan métal final.

I.d.	% poids										% atomique								
	0,01	0,01	0,01	0,02	0,07	0,01	0,01	0,02	0,04	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
HC initial	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
minéral de Pb	< l.d.	2,83	< l.d.	0,18	7,24	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	10,25	-	69,90	0,15	2,23	27,72	-	-	-	-
Py (?)	< l.d.	18,82	16,02	0,25	0,62	0,12	0,09	0,07	0,08	36,06	-	66,23	32,35	0,44	0,34	0,22	0,17	0,06	0,18
test 1 : pH7	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
minéral de Fe	< l.d.	0,16	85,34	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,56	-	0,32	99,60	-	-	0,07	-	-	-
minéral de Fe-Ni	0,04	0,88	30,12	< l.d.	< l.d.	0,02	4,23	< l.d.	< l.d.	35,29	0,10	4,30	84,29	-	-	0,06	11,25	-	-
minéral de Fe-Ni	0,03	0,42	53,35	< l.d.	< l.d.	0,05	6,70	< l.d.	< l.d.	60,54	0,04	1,21	88,15	-	-	0,08	10,53	-	-
minéral de Fe-Ni	< l.d.	0,22	58,29	0,15	< l.d.	0,25	6,94	< l.d.	< l.d.	65,85	-	0,57	88,75	0,19	-	0,36	10,06	-	-
minéral de Fe-Ni	< l.d.	1,34	36,04	0,08	< l.d.	0,04	6,32	< l.d.	0,11	43,93	-	5,22	80,75	0,16	-	0,09	13,48	-	0,27
minéral de Fe-Ni	< l.d.	0,15	62,90	< l.d.	< l.d.	0,31	7,96	< l.d.	0,06	71,38	-	0,38	88,47	-	-	0,41	10,65	-	0,09
test 1 : pH7+2	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
minéral type Cv	< l.d.	21,98	0,40	58,04	0,19	< l.d.	< l.d.	0,07	< l.d.	80,68	0,00	42,65	0,45	56,81	0,06	-	-	0,04	-
minéral de Fe-Ni	0,04	0,88	30,12	< l.d.	< l.d.	0,02	4,23	< l.d.	< l.d.	35,29	0,10	4,30	84,29	-	-	0,06	11,25	-	-
minéral de Fe-Ni	0,03	0,42	53,35	< l.d.	< l.d.	0,05	6,70	< l.d.	< l.d.	60,54	0,04	1,21	88,15	-	-	0,08	10,53	-	-
test 2 : pH7+2	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V	TOTAL	Zn	S	Fe	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	V
oxyde de Fe (?)	< l.d.	0,32	56,58	< l.d.	0,05	56,95	-	0,97	98,90	-	-	-	-	-	0,10				

Tableau VI-14 : Résultats des analyses de microsonde sur les minéraux observés dans les hydrocarbures initiaux, après les étapes à pH7 et pH7+2 du test 1 de biolixiviation, et à la fin du test 2 de biolixiviation à pH7+2.

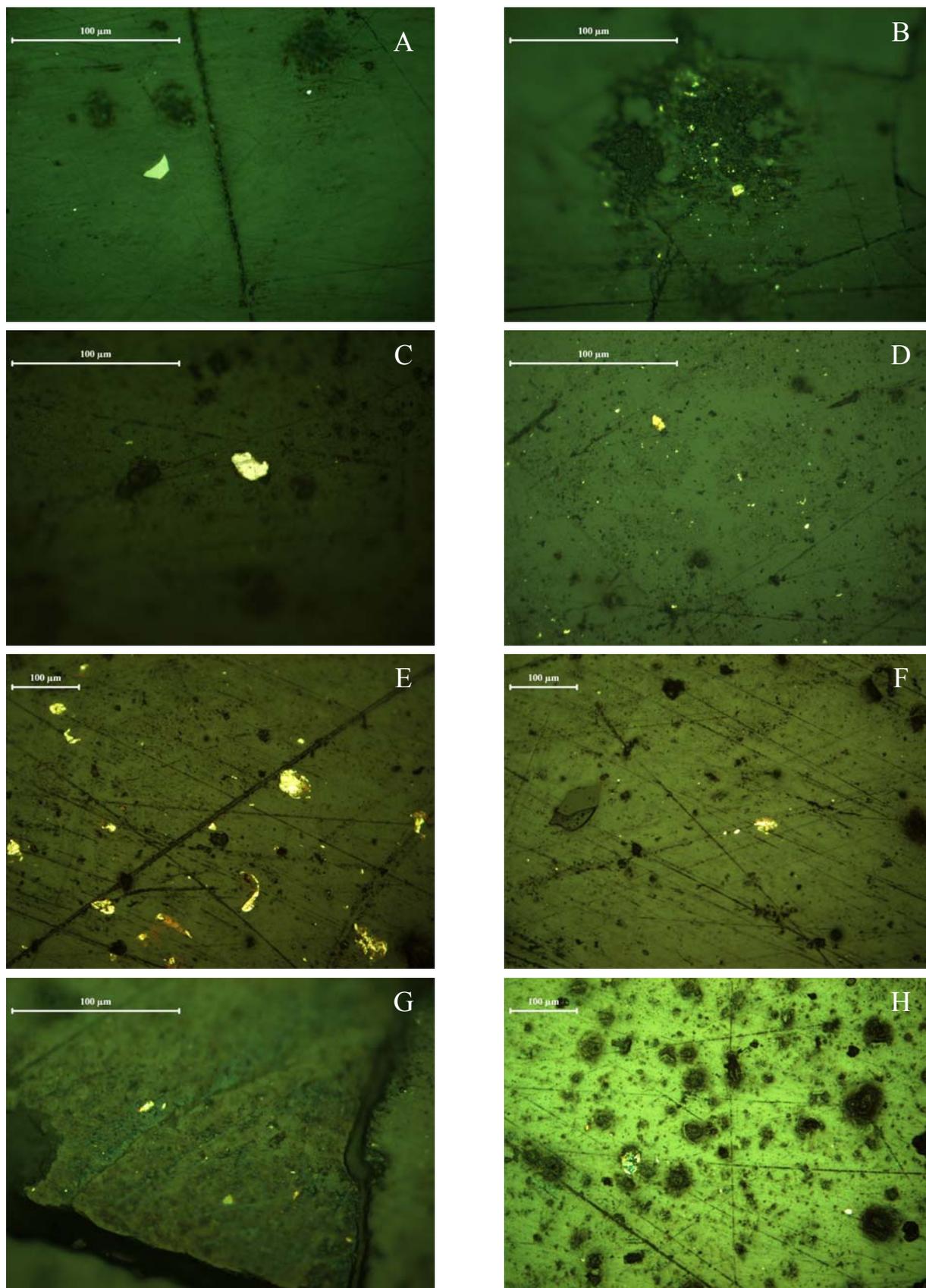


Planche VI-3 : Photos prises au microscope, de quelques minéraux observés en lumière réfléchie dans les hydrocarbures extraits des black shales de Lubin. A- et B- HC initiaux ; C- et D- HC après biolixiviation à pH7 (bioprocédé 1) ; E- et F- HC après biolixiviation à pH7+2 (bioprocédé 1) ; G- et H- HC après biolixiviation à pH7+2 en Erlenmeyer (bioprocédé 2).