



HAL
open science

Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation

Mostafa Benzaazoua

► **To cite this version:**

Mostafa Benzaazoua. Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL011N . tel-01751124

HAL Id: tel-01751124

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751124>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



L.E.M.
Laboratoire Environnement et Minéralurgie



Laboratoire "Environnement et Minéralurgie"
U.R.A. n°235 du C.N.R.S.
Ecole Nationale Supérieure de Géologie Nancy

[M] 1996 BENZAAZOUA, M.

THESE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

en Géosciences - Matières Premières, Pétrologie et Géochimie

par

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

BENZA AZOUA MOSTAFA

**CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET
MINERALOGIQUE DE PRODUITS MINIERES SULFURES
EN VUE DE LA REDUCTION DE LEUR TOXICITE
ET DE LEUR VALORISATION**

Soutenue publiquement le 17 Janvier 1996

Membres du Jury

MM.	Y. DUSAUSOY (Professeur, Université Henri Poincaré - FRANCE)	Rapporteur, président du
	J.M. CASES (Directeur de Recherches CNRS, LEM/ENSG - FRANCE)	Directeur de recherches
	O.C. GASPAR (Docteur, Ministère de l'Industrie et de l'Énergie - PORTUGAL)	Rapporteur
	M.C. BOIRON (Chargée de Recherches CNRS, CREGU - FRANCE)	Examineur
	J. BOWLES (Professeur associé, Open University - GRANDE-BRETAGNE)	Examineur
	P. MARION (Maître de Conférences, LEM - ENSG - FRANCE)	Directeur de Thèse
	H.N. MIGEON (Ingénieur, Directeur du LAM, CRP/CU - LUXEMBOURG)	Invité
	A. PINTO (Ingénieur Minéralogiste, SOMINCOR - PORTUGAL)	Invité

*À la mémoire de ma mère
et ma grand-mère*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire "Environnement et Minéralurgie" de L'École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy dirigé par Mr J.M. Cases, je le remercie pour son accueil, de même que tous les collègues sympathiques qui travaillent à mes côtés dont particulièrement Mme M.C. Rouiller, l'entraide a toujours réussi.

La direction scientifique a été assurée d'une façon exemplaire par Mr Ph. Marion a qui je suis très reconnaissant pour avoir su m'offrir dans de très bonnes conditions de travail, une formation très solide et diversifiée qui me servira efficacement et sans doute dans la suite de mon chemin vers une insertion professionnelle. Je tiens à saluer aussi ces relations humaines m'ayant beaucoup encourager le long de ma présence dans son laboratoire. Je salue par la même occasion le reste de sa charmante famille et son hospitalité

Le projet à partir du quel est réalisé ce mémoire est réalisé dans le cadre de deux contrats Européens de type Brite-Euram, la Communauté Européenne a financé la totalité des recherches entreprises dans ce travail ainsi que ma bourse d'étude gérée conjointement par l'INPL et le CIES :

- Le programme SULFIXBACK : stabilisation chimique et mécanique et remblayage de stériles miniers sulfurés. Le commissaire chargé auprès de la CEE Mr G. Katalagarianakis est remercié ainsi que le coordinateur Mr D. Toscano. Je tiens a remercier vivement les autres partenaires notamment le Service d'Études, de Procédés et d'Analyse de la COGEMA : Mlle I. Picquet et Mr G.Videau, ainsi que le Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement : Mlle E. Hacquard et Mr J. Bessière pour leurs collaborations fructueuses.

- Le programme MEMNOFLOW : Amélioration des procédés de traitement de minerais sulfurés complexes afin de séparer et de récupérer les éléments mineurs et en traces contenus dans les concentrés de flottation). Le commissaire chargé auprès de la CEE Mr Mr Adjemian et le coordinateur Mr A. Franco sont a leur tour remerciés. La réalisation de ce projet a bénéficié d'une collaboration très étroite entre partenaires industriels principalement SOMINCOR avec son minéralogiste Mr A. Pinto et les laboratoires du LEM avec les équipes de Mr R.Houot (incluant Mme L. Liouville-Bourgeois et Mr R.Joussemet) d'une part et celle de Mr J.M. Cases (incluant entre autres Mr Ph. De Donato, Mr M. Kongolo et Mr J. Mielkzarski).

Je ne pourrais oublier de remercier les gens du Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy I (Mrs A. Kohler, J. Gambaja, J.M. Claude et Sandrine), et qui ont été derrière toutes les analyses par les microscopies électroniques à balayage et à transmission et la microsonde électronique. Le Laboratoire "Analyse des

matériaux" de Centre de Recherche Publique du Luxembourg dirigé par Mr Migeon, avec ces opérateurs (Y. Gao et W. Bieck) méritent une grande reconnaissance pour l'avancement important au niveau de l'études des éléments en traces dans les sulfures par la microsonde ionique.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury Mlle M.C. Boiron et Mrs Y. Dusausoy, J.M. Cases, O.C. Gaspar, J. Bowles, H.N. Migeon, A. Pinto, qui ont bien accepter de juger ce travail.

Et enfin, un très grand dévouement à celui qui n'a pas hésité un seul moment à ce que j'aïlle le plus loin dans mes études en m'offrant soutien moral et financier, mon charmant père, sans oublier la globalité de ma douce et tendre famille à Oujda, Casablanca, Meknes et Perpignan, ainsi que mes amis (es) en France et au Maroc.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE : POSITION DES PROBLÈMES	2
ÉCHANTILLONS : ORIGINES ET APERÇUS GÉOLOGIQUES	6
I/ MINÉRALISATIONS DE LA CEINTURE PYRITEUSE IBÉRIQUE (IPB)	6
I-1/ Situation géographique	6
I-2/ Contexte géologique	6
I-2-1/ Société SOMINCOR (PORTUGAL)	7
I-2-2/ Société ALMAGRERA (ESPAGNE)	7
I-2-3/ Société PIRITES ALENTEJANAS (PORTUGAL).....	7
I-2-4/ Société APIRSA (ESPAGNE).....	8
I-3/ Type d'exploitation et traitements.....	8
II/ MINÉRALISATIONS DU DISTRICT DU BOURNEIX	9
III/ PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS.....	11
III-1/ Minerais, concentrés de flottation.....	11
III-2/ Échantillons à or "invisible"	11
III-3/ Produits destinés à l'inertage.....	11
III-4/ Principaux minéraux références.....	12
IV/ REPRÉSENTATIVITÉ DES ÉCHANTILLONS	12
MATÉRIELS ET MÉTHODES	14
I/ CONFECTION DES SUPPORTS D'ANALYSE	14
I-1/ Échantillons rocheux	14
I-2/ Échantillons en poudre	15
I-3/ Sections polies de mortiers.....	15
I-4/ Standards implantés.....	16
I-4-1/ Confection de plaquettes minérales.....	16
I-4-2/ Implantation ionique.....	16
I-5/ Supports d'analyse en MET	16
II/ MINÉRALOGIE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE.....	17
II-1/ MICROSCOPIE OPTIQUE.....	18
II-2/ MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE à BALAYAGE (MEB)	18
II-3/ MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE à TRANSMISSION (MET)	19
II-4/ DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	19
II-5/ Dosages ponctuels et répartition élémentaire.....	19

II-5-1/ Analyse en dispersion d'énergie (EDS).....	19
II-5-2/ Microsonde électronique (WDS).....	20
II-5-3/ Microsonde ionique (SIMS).....	20
III/ ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES.....	20
III-1/ SUR SOLUTIONS.....	20
III-2/ SUR POUDRES.....	21
IV/ ÉTUDE DE L'ÉTAT DE LIAISON.....	21
IV-1/ SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER.....	21
IV-2/ SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION DES PHOTOÉLECTRONS (XPS).....	22
V/ ÉLECTROCHIMIE.....	22
VI/ DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.....	23
VI-1/ GRANULOMÉTRIE.....	23
VI-2/ SURFACES SPÉCIFIQUES.....	23
VI-3/ CONDUCTIVITÉ.....	24
VI-4/ POROSIMÉTRIE MERCURE.....	24
VII/ ÉTUDE BACTÉRIOLOGIQUE.....	24
VIII/ ANALYSE D'IMAGES.....	25
IX/ CALCULS MINÉRALOGIQUES.....	25
X/ PURIFICATION DES STÉRILES SULFURÉS.....	26

PARTIE I

ÉTUDE DES ÉLÉMENTS EN TRACES CONTENUS DANS LES CONCENTRÉS DE FLOTTATION DE SULFURES.....27

I-A/ ÉTUDE DES ÉLÉMENTS EN TRACES CONTENUS DANS LES SULFURES ET SULFOSELS DES MINÉRAIS SUD-IBÉRIQUES.....	28
- Introduction.....	28
- Des techniques pour l'analyse des éléments en traces.....	28
- Les objectifs du projet MEMNOFLOW.....	29
I-A-1/ DESCRIPTION MINÉRALOGIQUE.....	31
I-A-1-1/ Minerais de SOMINCOR.....	31
I-A-1-2/ Minerais d'ALMAGRERA.....	32
I-A-1-3/ Minerais de PIRITES.....	32
I-A-1-4/ Minerais d'APIRSA.....	32
I-A-2/ DÉTERMINATION DES MINÉRAUX PORTEURS DE TRACES.....	34
I-A-2-1/ Apport de la microanalyse en microscopie électronique à balayage.....	34
I-A-2-2/ Dosage par la microsonde électronique (MSE).....	35

a/ Généralités.....	35
b/ Établissement des programmes d'analyse.....	36
b1/ Interférences spectrales (en longueur d'onde).....	36
b-1-1/ Interférences au niveau de In	36
b-1-2/ Interférences au niveau de Hg	36
b2/ Étude des seuils de détection.....	39
b3/ Programmes d'analyse.....	40
c/ Principaux résultats	42
I/ NEVES CORVO.....	42
1/ Le minerai principal MC.....	42
2/ Autres faciès.....	44
2-1/ Le minerai MS.....	44
2-2/ Le minerai MT	45
2-3/ Le minerai MH.....	45
2-4/ Le minerai de Nord Neves	45
II/ ALMAGRERA	46
III/ PIRITES.....	46
IV/ APIRSA.....	46
d/ Conclusions.....	46
I-A-2-3/ Étude par la microsonde ionique (SIMS).....	47
a/ Généralités.....	47
b/ Étude des interférences spectrales (en masse).....	49
c/ Quantification en MSI.....	53
c1/ Standardisation	53
c2/ Conditions analytiques	55
c3/ Les résultats de la quantification avec standards.....	56
c3-1/ Indium.....	56
c3-2/ Mercure.....	63
d/ Conclusions.....	66
I-A-3/ RÉPARTITION DES MINÉRAUX PORTEURS DE TRACES DANS DES PRODUITS DE FLOTTATION.....	67
I-A-3-1/ CALCUL MINÉRALOGIQUE	67
a/ Matrice des analyses chimiques.....	68
b/ Matrice de la composition minérale.....	68
c/ Résultats du calcul minéralogique	69
d/ Traitement statistique des résultats	70
d1/ Analyse en composantes principale	70
d2/ Régression multiple.....	70
e/ Conclusion.....	72

I-A-3-2/ ÉTUDE DE L'ÉTAIN PAR SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER.....	72
I-A-3-3/ ÉTUDE PROSPECTIVE DE L'ARSENIC PAR XPS.....	79
I-A-3-4/ QUELQUES ÉLÉMENTS DE REFLEXION À BASE CRISTALLOCHIMIQUE	80
I-A-4/ CONCLUSION.....	82
I-B/ ETUDE DES SULFURES À OR "INVISIBLE".....	85
I-B-1/ ÉTUDES ANTÉRIEURES : ÉTAT DE L'ART.....	86
I-B-1-1/ HISTORIQUE.....	86
I-B-1-2/ APPROCHE PLURIDISCIPLINAIRE SUIVIE À NANCY POUR LA CARACTÉRISATION DE L'OR "INVISIBLE" DANS LES SULFURES.....	87
I-B-1-3/ LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION.....	90
I-B-1-4/ CONCLUSION	90
I-B-2/ APPROCHE CLASSIQUE DU PROBLÈME	91
I-B-2-1/ MÉTHODES ANALYTIQUES : Les mises au points nécessaires.....	91
I-B-2-1-1/ La microsonde électronique.....	91
a/ Sulfures références.....	91
b/ Programme d'analyse MSE pour Fe, As, S et Au	91
I-B-2-1-2/ La microsonde ionique.....	92
a/ Étude des interférences au niveau de la masse 197.....	92
b/ Standardisation.....	93
b1/ Standards implantés.....	93
b1-1/ Simulation d'implants.....	94
b1-2/ Implants réels	94
b1-3/ Facteur de sensibilité relative RSF et calcul des teneurs	96
b2/ Relation entre émission et statut de l'or.....	96
b2-1/ Constatations sur des poudres	96
b2-2/ Statut de l'or dans les implants.....	98
c/ Conditions analytiques.....	98
I-B-2-2/ RÉSULTATS.....	98
I-B-2-2-1/ Les pyrites.....	98
a/ Pyrites de Colombie.....	98
a1/ Étude MSE.....	99
a2/ Étude Mössbauer	101
a3/ Étude MSI.....	102
b/ Pyrites du Châtelet.....	103
c/ Analyse statistique et interprétations des résultats MSE.....	106
c1/ Colombie	106
c2/ Comparaisons intergisements.....	107

I-B-2-2-2/ Les arsénopyrites du Châtelet.....	108
a/ Étude Mössbauer.....	108
b/ Analyse des résultats MSE.....	109
c/ Comparaisons intergisement.....	109
I-B-3/ ÉTUDE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION.....	112
I-B-3-1/ PRINCIPE.....	114
I-B-3-2/ RAPPELS SUR LA CRISTALLOCHIMIE DES DISULFURES.....	116
a/ Pyrite.....	116
b/ Arsénopyrite.....	117
c/ Synthèse.....	117
I-B-3-3/ OBSERVATIONS DIRECTES.....	118
a/ Pyrite de Colombie.....	118
b/ Arsénopyrite du Châtelet.....	118
c/ Conclusion.....	118
I-B-3-4/ MICRODIFFRACTION ÉLECTRONIQUE.....	119
a/ Principe de l'indexation des clichés de diffraction.....	120
b/ Pyrite de Colombie.....	122
c/ Arsénopyrite du Châtelet.....	122
d/ Références.....	123
e/ Interprétation des résultats.....	123
f/ Conclusion.....	124
I-B-3-5/ MICROANALYSE EDS.....	125
a/ Pyrite de Colombie.....	125
b/ Arsénopyrite du Châtelet.....	125
c/ Conclusion.....	125
I-B-2-6/ CONCLUSION.....	127
I-B-4/ CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	128
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES : PARTIE I.....	129

PARTIE II

PRÉDICTION ET ÉTUDE DE L'ALTÉRABILITÉ DE STÉRILES MINIERS SULFO-ARSÉNIÉS INCLUS DANS UN LIANT HYDRAULIQUE.....	134
II-A/ INTRODUCTION.....	135
II-B/ GÉNÉRALITÉS.....	137

II-B-1/ LES SULFURES.....	137
II-B-1-1/ Minéralogie (Cf. I-B-2-2).....	137
a/ La pyrite.....	137
b/ L'arsénopyrite.....	137
II-B-1-2/ Altérabilité.....	138
a/ Oxydation chimique.....	139
a1/ Cas de la pyrite.....	140
a2/ Cas de l'arsénopyrite.....	140
b/ Oxydation électrochimique.....	141
b1/ Cas de la pyrite.....	141
b2/ Cas de l'arsénopyrite.....	141
c/ Altération biologique.....	142
II-B-1-3/ Autres minéraux et les éléments en traces.....	142
II-B-2/ CEMENTS ET BÉTONS.....	144
II-B-2-1/ Fabrication du ciment Portland.....	144
II-B-2-2/ Variétés et coûts.....	145
II-B-2-3/ Hydratation, prise et durcissement.....	145
a/ Poudre de clinker.....	145
b/ Autres réactifs.....	147
II-B-2-4/ Minéralogie des hydrates et leur stabilité chimique.....	147
II-B-2-5/ Confection des bétons et leur altérabilité.....	149
II-B-3/ RÉACTIVITÉ DES SULFURES AU SEIN DES LIANTS HYDRAULIQUES.....	150
II-B-4/ PROBLÈMES LIÉS AU STOCKAGE DES STÉRILES MINIERES SULFURÉS.....	153
II-B-5/ PROCÉDÉS DE STABILISATION - SOLIDIFICATION (PSS).....	157
II-B-6/ STABILISATION DE L'ARSENIC.....	159
II-B-7/ CHOIX DU LIANT.....	162
II-C/ CARACTÉRISATION DES STÉRILES SULFURÉS.....	163
II-C-1/ COMPOSITION CHIMIQUE.....	163
II-C-2/ MINÉRALOGIE - MIXITÉ.....	164
II-C-3/ GRANULOMÉTRIE.....	168
II-C-4/ RÉPARTITION MINÉRALOGIQUE - GRANULOMÉTRIE.....	170
II-C-5/ SURFACE SPÉCIFIQUE.....	175
II-C-5-1/ Stériles bruts.....	175
II-C-5-2/ Élimination de la gangue.....	176
II-C-6/ AUTO-AGRÉGATION DES GRAINS.....	178
II-C-7/ HUMIDITÉ.....	179

II-C-8/ ÉTAT DE SURFACE	179
II-C-8-1/ Étude par MEB.....	179
II-C-8-2/ Étude XPS : état de liaison de l'arsenic.....	180
a/ Les références.....	180
a1/ Les arsénates.....	181
a2/ Les sulfures et arséniures.....	182
b/ Les stériles	183
II-C-9/ PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET LIXIVIABILITÉ	184
II-C-9-1/ Lixiviation en bouteilles agitées.....	184
a/ Mode opératoire	184
b/ Résultats de la lixiviation.....	185
c/ Interprétation des résultats de la lixiviation	185
c1/ Lixiviation en milieu acidulé.....	185
c2/ Lixiviation en milieu ciment	185
II-C-9-2/ Comportement électrochimique	187
a/ Confection des électrodes de travail	188
b/ Résultats.....	190
b1/ Les minéraux purs massifs.....	190
b1-1/ Pyrite Es.....	192
b1-2/ Arsénopyrite Pan	192
b2/ Les minéraux purs en poudre	192
b2-1/ Pyrite Es.....	192
b2-2/ Arsénopyrite Pan	194
b2-3/ Pyrite Es + arsénopyrite Pan.....	194
b2-4/ Comparaison des courbes électrochimiques des sulfures en poudre.....	194
b3/ Les stériles sulfurés	194
b3-1/ Stérile de COGEMA.....	196
b3-2/ Stérile de PIRITES	196
b3-3/ Stérile d'ALMAGRERA.....	196
b3-4/ Comparaison des réponses électrochimiques de différents stériles	196
c/ Conclusion.....	196
II-C-10 ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ	199
a/ Échantillons.....	200
b/ Détermination du caractère semi-conducteur	200
c/ Mesure de la conductivité	202
II-C-11/ ÉTUDE MICROBIOLOGIQUE.....	203
II-C-12/ CONCLUSION	206

II-D/ CARACTÉRISATION DE MORTIERS À SULFURES.....	207
II-D-1/ ASPECT TEXTURAL DES MÉLANGES	207
II-D-1-1/ Observations microscopiques	208
II-D-1-2/ Etude de la microporosité	213
II-D-2/ CARACTÉRISATION DE L'ALTÉRABILITÉ	217
II-D-2-1/ Extraction soxhlet	217
II-D-2-2/ Étude minéralogique des éprouvettes altérées	218
a/ Procédure de l'analyse EDS (Fig.II-48)	219
b/ Incertitudes dans les mesures EDS	221
c/ Tests de fiabilité des analyses EDS.....	222
d/ Résultats de l'étude pluridisciplinaire de l'altération des mélanges.....	224
d-1/ Mortiers à base de ciment CPA	226
d-1-1/ CPA 10% - stérile de COGEMA.....	226
d-1-2/ CPA 10% - stérile de COGEMA vieilli pendant 1an.....	226
d-1-3/ CPA 20% - stérile de COGEMA.....	230
d-1-4/ CPA 20% - chaux 20% - stérile COGEMA	232
d-1-5/ CPA 17% - chaux 17% - stérile COGEMA porphyrisé.....	234
d-1-6/ CPA 20% - chaux 20% - stérile COGEMA vieilli au fond de la mine en ambiance oxydante saturée en humidité.....	236
d-1-7/ Étude XPS des mortiers altérés	237
d-1-8/ Étude de surface au MEB.....	238
d-1-9/ Sulfures purs dans un CPA.....	238
d-2// Mortiers à base de ciment CLK.....	241
d-2-1/ CLK 10% - stérile de COGEMA	241
d-2-2/ CLK 10% - chaux 5% - stérile COGEMA.....	241
d-2-3/ CLK 20% - stérile de COGEMA	244
d-3/ Mortiers à base de ciment CA.....	246
e/ La carbonatation dans un CPJ.....	246
f/ Expériences Soxhlet complémentaires	250
f-1/ Perte de poids et analyse des lixiviats	250
f-2/ Mortiers lixiviés.....	251
f-3/ Quelques interprétations.....	251
g/ Mesure de conductivité sur des mortiers à sulfures.....	252
h/ Synthèse des résultats de l'étude de l'altérabilité	253
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES : PARTIE II.....	 254
 CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES.....	 262

***INTRODUCTION GÉNÉRALE :
POSITION DES PROBLÈMES***

INTRODUCTION GÉNÉRALE : POSITION DES PROBLÈMES

La plupart des industries minières européennes, qu'elles soient productrices de métaux de base ou même de métaux rares et précieux, exploitent et traitent des minéralisations sulfurées. Les productions en concentrés de métaux de base (Cuivre, Plomb, Zinc) sont mis sur le marché mondial et sont sévèrement pénalisées par les teneurs plus ou moins élevées en éléments mineurs ou en traces. Les plus importants sont le mercure, le thallium, le sélénium, le bismuth, le cadmium, l'arsenic et l'antimoine. L'indium, bien qu'il soit valorisant et récupérable lors de la fusion des concentrés de cuivre et de zinc, ne représente aucune valeur ajoutée pour celui-ci. Seuls certains éléments tels que l'argent et l'or contribuent à l'augmentation de la valeur du concentré qui les renferme. Des formules sont envisagées afin de réduire les teneurs en éléments pénalisants ou valorisants dans les concentrés afin de permettre aux industries minières qui les produisent de consolider leur capacités économiques sur le marché. Pour d'autres, ceci leur permettra de survivre uniquement. La flottation différentielle constitue une des voies qu'il est prévu d'explorer. Pour cela l'apport de la minéralogie est primordiale : détermination des minéraux porteurs des éléments en traces, teneurs de ces derniers.

La caractérisation du statut de l'or dans les paragenèses sulfurées est un sujet qui a préoccupé de nombreux auteurs depuis fort longtemps. Les études ont été menées en vue d'améliorer le traitement métallurgique des minerais à sulfures aurifères, qui peuvent être classés en deux catégories:

- Des minerais facilement cyanurables où l'or se présente en général sous forme native,
- Des minerais où l'or n'est pas directement cyanurable, c'est ce qu'on nomme "Minerais réfractaires", ces types de minerais nécessitent des prétraitements spécifiques tels que le grillage, l'oxydation sous pression ou la bio-oxydation bactérienne.

S'il est maintenant clairement établi que l'or peut se trouver au sein de sulfures communs (pyrite et arsénopyrite) dans un état autre que métallique (WAGNER & MARION. 1991), aucune preuve n'a jusqu'à présent été apportée de manière déterminante en ce qui concerne l'état minéralogique de cet or. Cependant deux hypothèses principales restent ouvertes :

- L'or est inséré dans le réseau cristallin des sulfures hôtes c'est l'or "invisible" : c'est l'hypothèse la plus probable.
- L'or est sous forme de microprécipités de taille inférieure à $0,1\mu\text{m}$ qui ne peuvent donc être visualisés que par microscopie électronique à transmission en haute résolution. Dans ce cas, l'or pourrait être une phase aurifère (minéral d'or appartenant aux familles déjà connues tels que les tellurures, ou minéral non encore défini).

D'autre part, ces industries minières laissent en fin de procédés des quantités considérables de rejets sulfurés. Ces rejets, qui contiennent fréquemment de la pyrite comme minéral majeur, sont d'une part facilement oxydables et sont aussi porteurs de composés dont la toxicité potentielle est bien connue (minéraux de l'arsenic, minéraux du plomb, du mercure...etc.). La plupart de ces produits ne peuvent pas être orientés vers une filière classique pyrométallurgique de grillage oxydant, car leur valeur contenue (or par exemple) est en général faible, et les productions d'acide sulfurique ou de trioxyde d'arsenic sont actuellement non attractives économiquement. Il en est de même pour les filières hydrométallurgiques telles que l'oxydation sous pression et l'oxydation bactérienne, pour lesquelles la gestion des rejets se pose de toutes les façons.

Le stockage à l'air libre de ces rejets, malgré des progrès récents dans ce domaine tels que le stockage sous-aquatique, une surveillance accrue et la dépollution des eaux percolant les produits stockés, ne peut pas offrir une solution satisfaisante à long terme. Certains gros pays miniers comme le Canada sont actuellement devant un problème extrêmement délicat de gestion de millions de tonnes de ce type de stériles anciens causant des dommages sur l'environnement déjà très importants. Les industries minières sont donc actuellement obligées de prendre en compte ces problèmes dans leurs projets et dans leurs schémas de traitement existants. L'évolution des législations européennes va évidemment dans ce sens.

Le remblayage en mine souterraine de ces stériles après leur avoir fait subir un processus de stabilisation-solidification semblerait un moyen efficace pour éviter leur impact sur l'environnement et même une exploitation plus complète (piliers de soutènement) de ces gisements.

La figure ci-dessous (Fig. 1) illustre très schématiquement les problématiques décrites ci dessus. Les méthodes envisagées pour y remédier font l'objet de deux contrats de recherche financés par des programmes BRITE-EURAM de l'Union Européenne à savoir "SULFIXBACK" et "MEMNOFLOW".

PROGRAMME "MEMNOFLOW"

Pour atteindre les objectifs fixés, le programme dit "MEMNOFLOW" (Nouveaux schémas de traitement pour la séparation et la récupération des éléments mineurs contenus dans les minerais sulfurés) nécessite une connaissance globale et très complète de la minéralogie de ces éléments en traces. Une approche minéralogique pluridisciplinaire regroupant plusieurs techniques en particulier la microscopie électronique à balayage, la microsonde électronique, la microsonde ionique, l'analyse d'image et la spectroscopie Mössbauer, est mise aux point pour l'étude des éléments en traces dans les sulfures et les sulfosels porteurs ainsi que leur mode d'occurrence vis à vis du traitement minéralurgique.

PROGRAMME "SULFIXBACK"

Le principal objectif des recherches visées dans le cadre de ce projet, est de tenter d'apporter une nouvelle réponse au problème de stockage des résidus miniers sulfurés, en promouvant leur utilisation pour le remblayage des travaux miniers souterrains, après avoir assuré leur stabilité chimique (blocage de l'oxydation des sulfures essentiellement) et une solidification convenable (stabilité mécanique du remblai). Ainsi pourront être résolus des problèmes touchant d'une part à la place requise en surface pour le stockage traditionnel de ces rejets, ainsi qu'à l'altération des paysages et les risques de pollution qui peuvent s'en suivre, et d'autre part à l'économie de l'exploitation minière: en effet, le remblayage des zones déjà exploitées peut permettre une exploitation plus complète du gisement, et donc en prolonger la durée de vie (réserves). La stabilité mécanique est très liée à la stabilité chimique, dans la mesure où on ne peut pas attendre à priori de propriétés mécaniques stables de la part d'un produit qui ne serait pas stable chimiquement. De même un matériau aisément friable et poreux par exemple, est susceptible de voir son inertie chimique se dégrader rapidement, par contact des sulfures avec les solutions qui s'infiltrent dans le gisement.

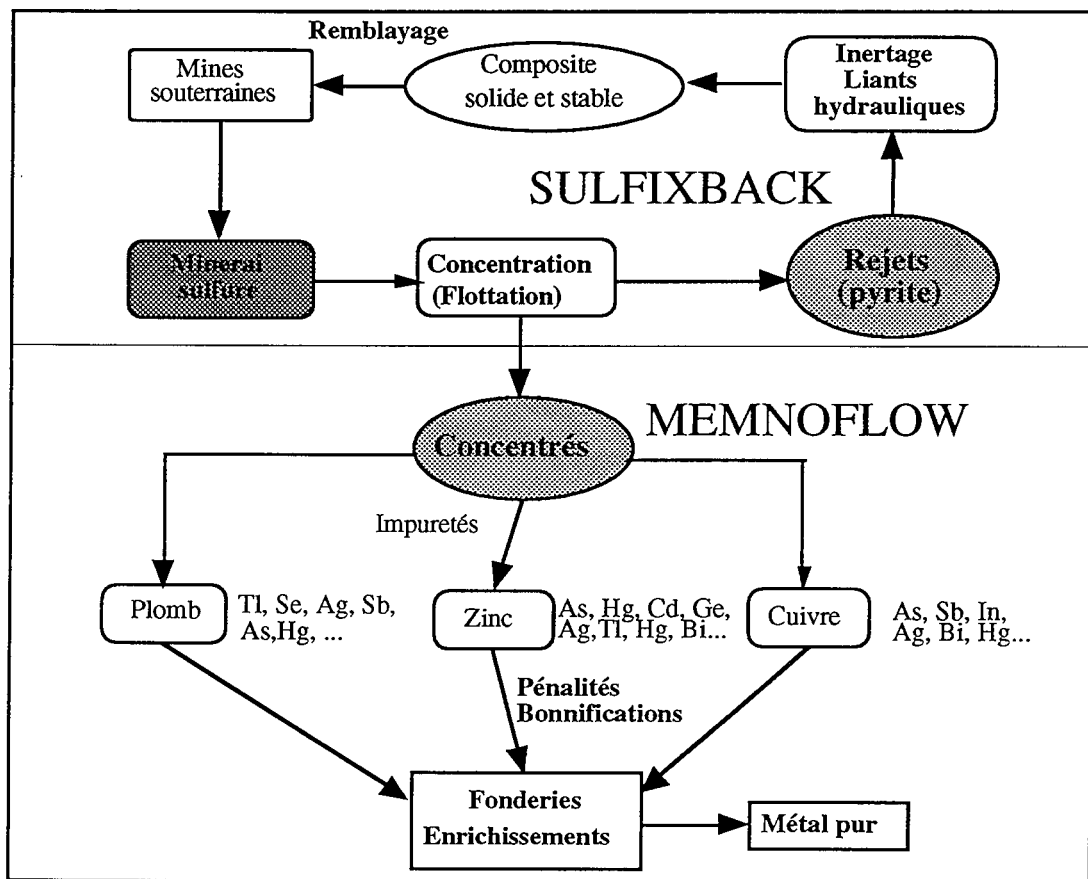


Fig. 1 Organigramme schématique du problème général évoqué par cette étude

ÉCHANTILLONS :
ORIGINE ET APERÇUS GÉOLOGIQUES

ÉCHANTILLONS : ORIGINE ET APERÇUS GÉOLOGIQUES

I/ MINÉRALISATIONS DE LA CEINTURE PYRITEUSE IBÉRIQUE (IPB)

I-1/ Situation géographique

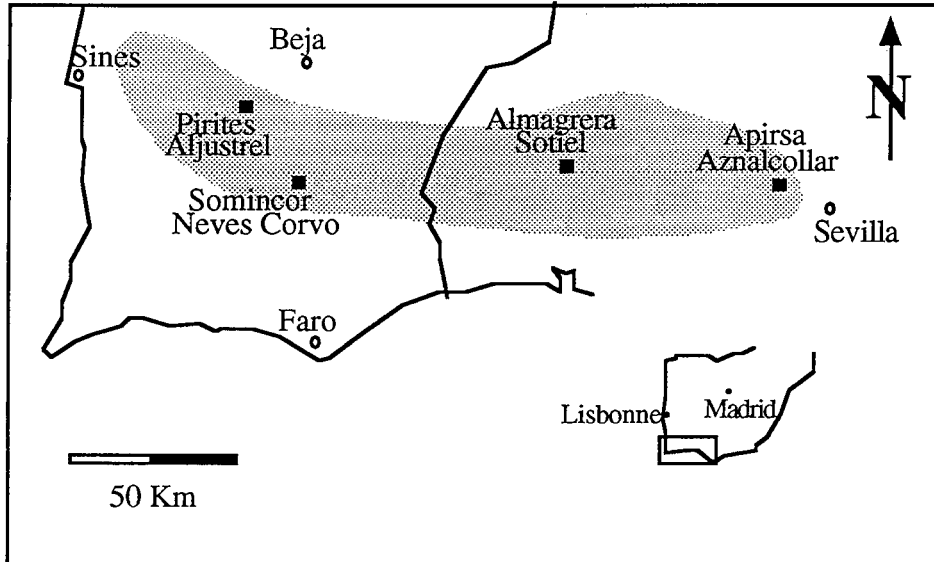


FIG. 2 Carte de l'IPB avec la localisation des quatre mines en question

I-2/ Contexte géologique

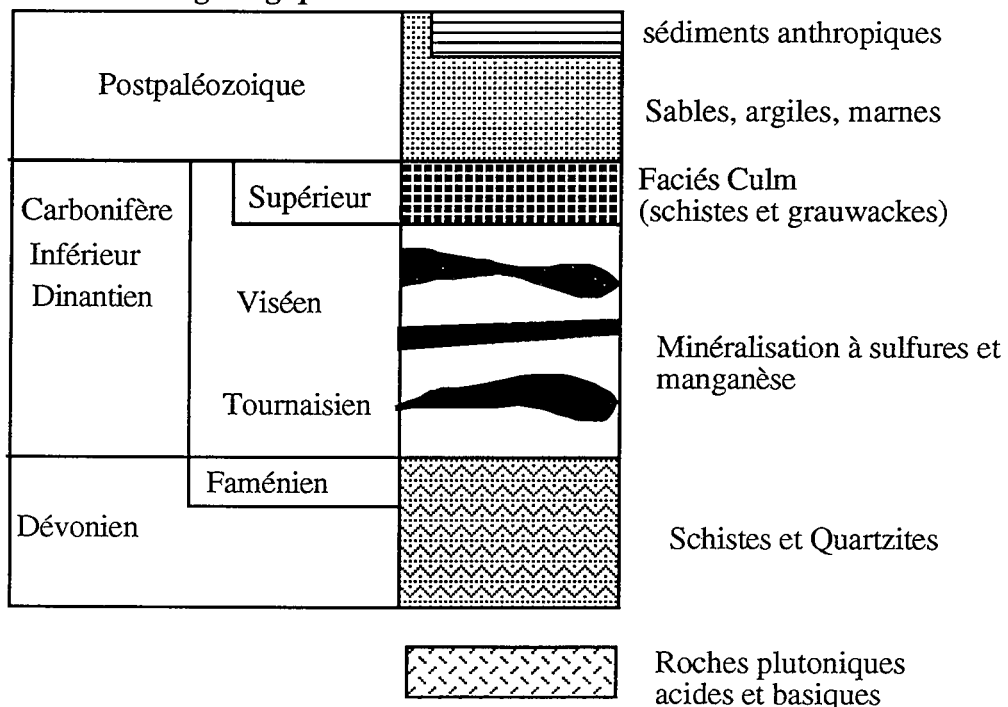


Fig. 3 Coupe schématique de la série lithostratigraphique de l'IPB

Toutes les minéralisations dans l'IPB possèdent une signature volcanosédimentaire, de type amas sulfurés plus ou moins liés à des stockwork, le schéma ci dessus résume globalement la lithostratigraphie correspondant.

I-2-1/ Société SOMINCOR (PORTUGAL)

Le gisement de Neves Corvo se trouve dans le secteur portugais de la ceinture pyriteuse ibérique (IPB "Iberian Pyrite Belt"), il regroupe cinq corps minéralisés GASPARD et PINTO (1991, 1993) : Neves, Corvo, Graça, Zambujal et Lombador, dans un encaissant volcanosédimentaire felsique.

Le dépôt de la minéralisation s'est fait en milieu marin, le corps minéralisé est situé à 300 à 700 m de profondeur. Un métamorphisme hercynien de basse pression a affecté la région. Le contenu stannifère ainsi qu'un enrichissement de type hydrothermal tardif en Cu, différencie le gisement de Neves Corvo des autres gisements de l'IPB.

La mine de Neves Corvo a été ouverte officiellement en 1988, c'est le plus grand producteur de cuivre dans l'IPB et en Europe; la production d'étain a commencé en 1990. Le minerai est classifié en cinq principaux types à valeurs économiques inégales :

- Le minerai MC : à Cu sous forme de Chalcopyrite dominante
- Le minerai MS : le plus riche en Cu mais avec un contenu stannifère assez important
- Le minerai MH : riche en Cu sous deux formes (chalcopyrite et cuivres gris) et en Zn
- Le minerai MT : à dominante Sn ayant comme principale occurrence la cassitérite
- Le minerai ME : pauvre en métaux, et essentiellement pyriteux.

I-2-2/ Société ALMAGRERA (ESPAGNE)

Sotiel est un gisement type volcanosédimentaire d'âge Carbonifère inférieur. Le minerai consiste en une masse sulfurée polymétallique à géométrie lenticulaire. La minéralisation est exprimée sous forme d'une matrice pyriteuse à chalcopyrite, galène et sphalérite principalement.

L'exploitation a débuté en 1981, le minerai est exploité par mine souterraine . Il est traité par flottation différentielle produisant trois types de concentrés Zn, Pb, et Cu, une partie de la pyrite rejetée est grillée pour la fabrication de l'acide sulfurique, le reste est soit vendu soit stocké de façon sous-aquatique.

I-2-3/ Société PIRITES ALENTEJANAS (PORTUGAL)

Géologiquement, le gisement d'Aljustrel est une structure synclinale majeure caractérisée par l'existence aux deux flancs, de corps minéralisés en amas déformés et de veines. Les études géologiques concernant la mine de Moinho et de Feitais ont été amorcées en 1977 et rapidement l'évidence de l'existence d'un minerai exploitable est requise. Le gisement en question présente une bonne continuité latérale et est hétérogène. Les différents types de minerai du gisement de Moinho tels que définis par LEITAO (1993) sont :

- Minerai à litage grossier
- Minerai massif
- Minerai à litage fin

I-2-4/ Société APIRSA (ESPAGNE)

ANDALUSA DE PIRITAS S.A. exploite des gisements de type complexes volcanosédimentaires. Les gisements d'Aznalcollar et de Los Frailes consistent en deux minéralisations : un minerai sulfuré massif et une minéralisation disséminée ou en veines correspondant vraisemblablement à un "stockwork", PONS et al. (1993).

- Aznalcollar : c'est le gisement principal exploité actuellement par APIRSA en mine à ciel ouvert, il renferme un minerai de type sulfuré massif et un autre dit pyroclastique. La minéralisation est à Pb, Zn, Cu et Ag.

Los Frailes : c'est un gisement similaire au premier de part sa composition et sa séquence géologique. Il est plus riche en métaux de base : Pb, Zn, Cu et Ag.

L'altération hydrothermale qui apparaît en relation avec la minéralisation de type stockwork consiste principalement en une chloritisation, une silicification et une séricitisation en bordure.

I-3/ Type d'exploitation et traitements :

Voir schéma de traitement simplifié (Fig. 5a)

Les quatre minerais Sud-Ibériques dont les teneurs en métaux de valeur sont variables d'un gisement à l'autre (voir tableau 1 et Fig. 4), sont exploités en mines souterraines, et traités par les voies simples de la minéralurgie adoptée pour les minerais sulfurés complexes en général (à plomb, zinc et cuivre). Le minerai est extrait puis préhomogénéisé en surface, avant d'alimenter les laveries. Le tout venant subit la fragmentation (concassage + broyage) - classification (cyclonage), ensuite la flottation différentielle sélective (dégrossissage, relavage et épousage) utilisant le xanthate et le dithiophosphate comme principaux collecteurs, et enfin la filtration des concentrés ainsi obtenus. Dans le cas de SOMINCOR où la laverie traite aussi des minerais riches en étain, la concentration par flottation (chalcopyrites + stannite) est couplée à une séparation gravimétrique en tables à secousses (récupération de la cassitérite). Les tonnages produits par ces mines sont donnés dans le tableau 2.

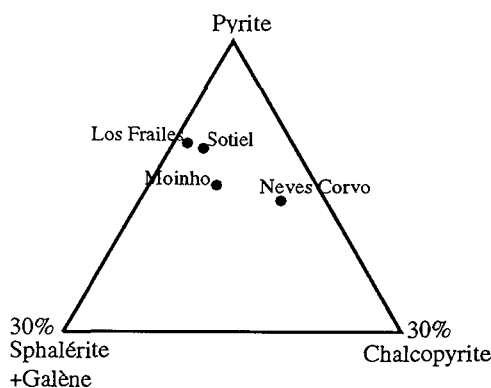


Fig. 4 Projection des gisements de l'IPB dans le diagramme ternaire pyrite, chalcopyrite et sphalérite + galène

		% Cu	% Pb	% Zn	% Sn
SOMINCOR	MC	8 - 11	-	-	-
	MS	14 - 17	-	-	2 - 4
	MT	-	-	-	50
ALMAGRERA	Sotiel	0,6	1,6	4,2	-
PIRITES	Moinho	0,9	1,1	3	-
APIRSA	Los Fraïles	0,4	2,2	3,9	-
	Aznalcollar	0,4	1,8	3,3	-

Tableau 1 : Teneur en métaux de base des différents minerais de l'IPB

N.B. Les pourcentages sont donnés en poids (wt%)
La concentration de Zn est en perspective pour SOMINCOR

	Alimentation (t/an)	Concentré Cu (t/an)	Concentré Zn (t/an)	Concentré Pb (t/an)	Concentré Sn (t/an)
SOMINCOR	1 606 700	654 600	-	-	8 300
ALMAGRERA	730 000	8 000	54 000	38 000	-
PIRITES	1 312 000	36 000	63 000	13 000	-
APIRSA		31 000	148 000	50 000	-

Tableau 2 : Tonnages produits des différentes sociétés minières de l'IPB

N.B. Les tonnages sont donnés en poids sec et correspondent au début des années 90

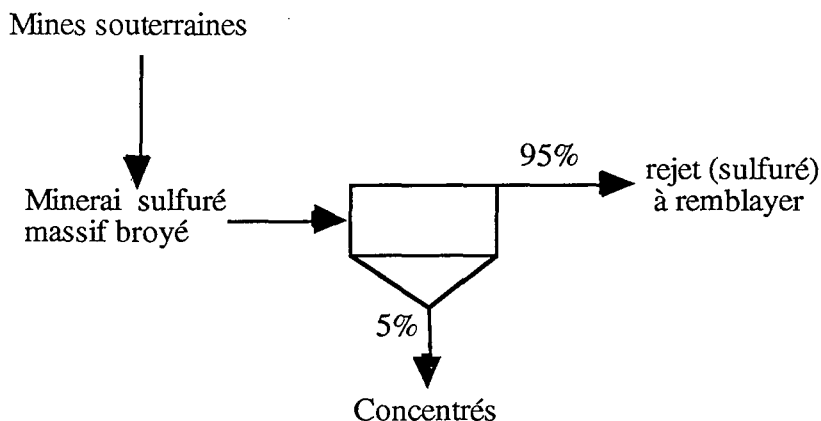


Fig. 5a Schémas de traitement simplifiés correspondant aux sites de :

SOMINCOR, PIRITES, ALMAGRERA et APIRSA

II/ MINÉRALISATIONS DU DISTRICT LE BOURNEIX

Société des mines du BOURNEIX (FRANCE)

La Société des Mines du Bourneix (filiale de COGEMA) est située dans le Limousin (Ouest du Massif Central Français) à 40 km au sud de Limoges. L'or y a été exploité depuis l'époque celtique et gallo-romaine. Actuellement trois gisements principaux (le Bourneix : Cros-Gallet, Laurieras et Mas Vieux) sont exploités en mines souterraines avec des teneurs moyennes de 12 g/t et il existe trois mines à ciel ouvert (Les Renardières, Cros-Gallet Sud et

Les Fouilloux) assurant un complément avec des teneur moyennes de 6 g/t. La SMB permet de produire environ 2000 kg d'or par an.

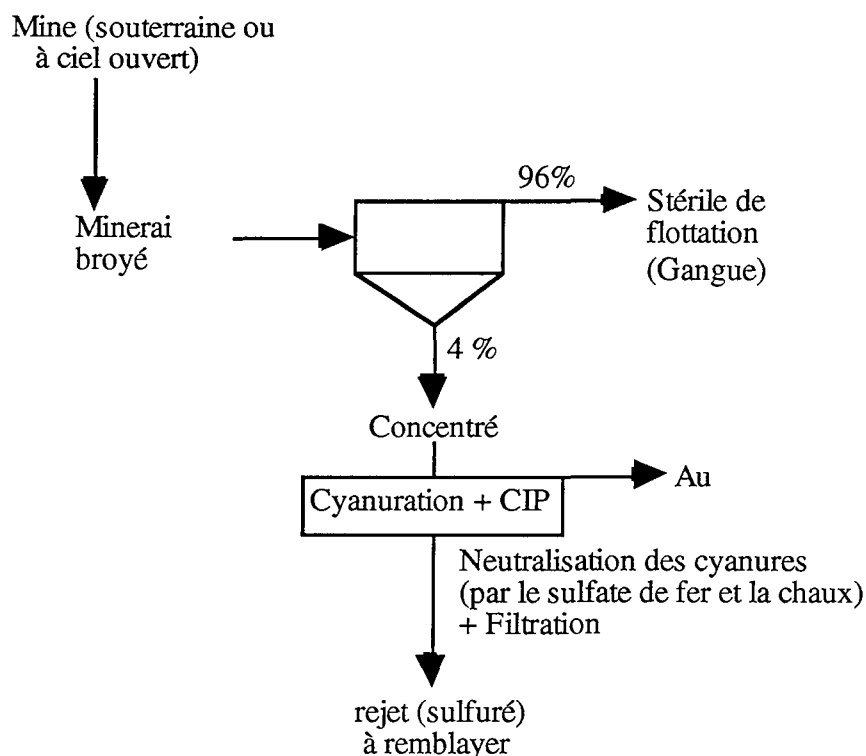


Fig. 5b Schémas de traitement simplifiés correspondant au site de COGEMA

Géologiquement, le district aurifère appelé Saint-Yrieix se situe dans l'ensemble métamorphique du Bas-Limousin (L'unité inférieure du gneiss). Celui-ci est formé de micaschistes à intercalations basique (amphibolites). Il est recoupé par des massifs circonscrits d'orthogneiss, de leucogranites et de granites à deux micas. L'âge Cambrien de ces leucogranites permet de dater ces formations métamorphiques comme appartenant au Briovérien supérieur.

La structure du Bourneix (mine de Cros-Gallet) représente l'un des accidents majeurs du district. Elle est constituée en une succession de lentilles qui s'allongent sur 10 km de long, 12 m de puissance et avec un pendage de 15° à 75° vers le Nord-Ouest.

Dans la mine de Laurieras, la structure majeure est orientée N65°E correspond à l'alignement d'une succession d'aorières, indices et vieux travaux miniers et ce sur 10 km de long.

La minéralisation comporte une paragenèse primaire pauvre en argent avec or et arsénopyrite et une paragenèse plus tardive à or, arsénopyrite et sulfosels d'antimoine, plomb et argent. L'or natif s'exprime en inclusions dans le quartz et dans l'arsénopyrite. Les teneurs du minerai en or varient de 6 à 15 g/t

Le minerai du Bourneix est traité pour en extraire l'or associé aux sulfures (arsénopyrite et pyrite) ou sous forme de pépite dans du quartz, et ceci par des procédés complexes : le minerai très riche (quartz aurifère) est soumis à une séparation par gravité sur

Knelson, le minerai principal est traité par flottation des sulfures pour les séparer ainsi de la gangue majoritaires (95%), le concentré obtenu (250 à 600 g/t d'or avec une récupération de 90 à 95 %) est en partie vendu, le reste est traité sur place par lixiviation en milieu cyanuré (dissolution de l'or) suivie d'une adsorption sur charbon actif. Celui ci (40 à 50 kg d'or/t) est traité par grillage-fusion pour en couler le doré (60% or et 40% argent). Les lingots ainsi obtenus sont expédiés chez un affineur afin d'obtenir l'or commercialisable (Fig. 5b).

III/ PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS

III-1/ Minerais, concentrés de flottation

L'étude des éléments en traces est faite d'une part sur les minerais tout-venant (SOMINCOR, PIRITES, ALMAGRERA et APIRSA) et d'autre part sur les concentrés de flottation (Sn, Cu, Pb et Zn) produits par ces mêmes mines.

III-2/ Echantillons à or "invisible"

Concentré de Pyrite de Colombie : la pyrite se présente sous forme de petits cristaux disséminés dans une gangue essentiellement quartzeuse. Elle est aurifère à or "invisible" mais inclue aussi, de fines particules d'or natif. Ce concentré a été confectionné par flottation et/ou séparation par gravité à partir d'un rejet d'usine de cyanuration.

Concentré d'arsénopyrite du Châtelet : L'arsénopyrite a cristallisé en petits cristaux losangiques souvent maclés, elle est très aurifère à or "invisible" pouvant atteindre des teneurs élevées (1,5 wt%). Elle a pris naissance dans des zones de cisaillement du socle Varisque français durant son stade précoce de formation BONNEMAISON (1987), et qui ont aussi donné naissance au gisement sulfuré à pyrite et arsénopyrite de Villeranges.

III-3/ Produits destinés à l'inertage

Les produits destinés à l'inertage sont des rejets miniers provenant de la valorisation de minerais sulfurés en vue de l'extraction soit de métaux de base : Cu, Pb, Zn (PIRITES et ALMAGRERA), soit de métaux précieux : Au (COGEMA). Ils sont de nature essentiellement sulfurée, constitués principalement de pyrite sauf dans le cas de la mine du Bourneix où l'arsénopyrite accompagne la pyrite.

Stériles	Tonnages t/an	Soufre %	Arsenic %
PIRITES	1 200 000	49	1,3
COGEMA	7 000	24	13
ALMAGRERA	630 000	42	0,7

Tableau 3 Tonnages et teneurs en soufre et arsenic des trois stériles

Le conditionnement des échantillons correspondant aux trois stériles n'est pas identique. Le stérile de COGEMA a été envoyé en petits lots de 2 kg celés sous vide dans des sacs en plastique, son humidité est celle de la sortie usine. Celui d'ALMAGRERA a été transporté dans un fût recouvert d'eau du procédé. L'échantillon de PIRITES a souffert d'un incident de transport; le stérile, ayant perdu son eau a été en contact avec l'air, ce qui a provoqué un début d'oxydation.

III-4/ Principaux minéraux références

Pyrite d'Espagne : se présentant sous forme très massive en gros cristaux en forme de cubes souvent bien individualisés, elle est d'origine sédimentaire.

Pyrite du Pérou : massive aussi, en agrégats de cristaux à faces souvent "triglyphes", elle est d'origine hydrothermale.

Arsénopyrite du Portugal : elle est massive et bien cristallisée, elle provient de gisements filoniens quartzitiques type départ acide constituant la mine de Tungstène de Panasqueira au Portugal.

IV/ REPRÉSENTATIVITÉ DES ÉCHANTILLONS

La variabilité verticale et latérale de la minéralisation au sein d'un gisement, peut conduire à l'existence de différents types de minerais (de point de vue texture et composition) au sein de la même mine (cas de SOMINCOR, en particulier). En ce qui concerne l'étude "MEMNOFLOW", notre intérêt portera donc sur divers types de minerais, sensés représenter cette variabilité.

En ce qui concerne l'étude des stériles, le problème se pose dans un moindre degré. Les principales raisons sont dues à ce que l'échantillon est :

- divisé (voir chap. analyse granulométrique)
- échantillonné lors de campagnes prolongées
- issu du traitement d'un minerai préhomogénéisé avant sa fragmentation.

***MATÉRIELS
ET MÉTHODES***

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Pour atteindre les objectifs fixés, les travaux entrepris dans le cadre de cette étude ont fait appel à de nombreuses méthodes diversifiées et parfois complexes, elles consistent en une caractérisation physique, chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés (minerais, concentrés et stériles). Il faut noter que toutes les techniques utilisées sont complémentaires et interdépendantes, et que seule une pluridisciplinarité permet de cerner le mieux possible tous les problèmes posés dans ce projet.

La plupart des outils analytiques utilisés constituent des appareillages très performants et par conséquent coûteux. Ceci entraîne que de nombreuses analyses ont été réalisées grâce à une collaboration externe. Il s'agit principalement du Service Commun de Microanalyse (SCM) de l'Université Henri Poincaré Nancy I et du Laboratoire d'Analyse des Matériaux (LAM) basé au Centre Universitaire du Luxembourg.

Dans ce chapitre, après un survol de la confection des supports d'analyses, sont décrites toutes les techniques d'analyse minéralogique (microscopie optique et électronique, diffractométrie, microanalyse...), les méthodes d'analyse chimique et cristalochimique (dosage élémentaire, spectrométrie Mössbauer...), l'électrochimie et la physicochimie de surface (spectroscopie des photoélectrons), les méthodes d'étude des propriétés physiques (granulométrie, conductivité, surface spécifique, porosimétrie...), et enfin les techniques d'études biologiques. Toutes ces investigations seront réalisées sur des échantillons relativement peu étudiés jusqu'à présent de point de vue physico-chimique et minéralogique; elles se suivront dans une logique d'étude bien définie au long de ce mémoire.

I/ CONFECTION DES SUPPORTS D'ANALYSE

Quand il ne s'agit pas du minerai massif, les produits auxquels on a affaire sont sous forme de poudre très fine avec une large distribution granulométrique (0-150 μm), ce qui rend d'autant plus difficile leur étude. La dimension standard des sections polies est 25 mm de diamètre (maximum supporté par le porte échantillon de la microsonde ionique).

I-1/ ECHANTILLONS ROCHEUX

Il convient de consolider la roche à l'aide d'un vernis avant d'effectuer un carottage de 25 mm de diamètre. Une section (5 mm de hauteur) est ensuite soumise au polissage courant (pâte diamantée). En ce qui concerne les minerais Sud-Ibériques qui se présentent en fragments concassés, l'idée est d'inclure plusieurs grains choisis au hasard dans de la résine "epoxy".

I-2/ ECHANTILLONS EN POUDRE

La finesse des grains ainsi que leur tendance à l'agrégation sont les deux difficultés majeures dans la fabrication de sections polies de poudres de stérile ou de concentré. L'ajout de dispersant (dibutylphtalate) permet parfois de pallier à ce problème. L'échantillon sec et bien dispersé est mis au fond d'un moule en plastique où il sera mélangé avec une résine "epoxy" qui polymérise à froid. La section obtenue est ensuite polie. Les poudres peuvent aussi être déposées sur scotch double face conducteur ou non, collé à son tour sur un support métallique, dans le but de l'étude au MEB.

I-3/ SECTIONS POLIES DE MORTIERS

La fabrication de sections polies de mortiers à sulfures constitue un travail très délicat :

- de par la dissolution aisée dans l'eau de certaines phases hydratées constituant le ciment,
- de par l'hétérogénéité du composite (différence de dureté entre sulfures et ciment),
- de par la fragilité du matériau (moins de 20% de ciment dans le mélange).

Les échantillons une fois découpés convenablement, nécessitent une imprégnation préalable sous vide à l'aide d'une résine très fluide et thermodurcissable destinée à consolider le matériau. Le polissage se fait sur disque rotatif utilisant le kerdane comme lubrifiant. Les premières étapes se font sur du papier abrasif, le finissage se fait avec la pâte diamantée.

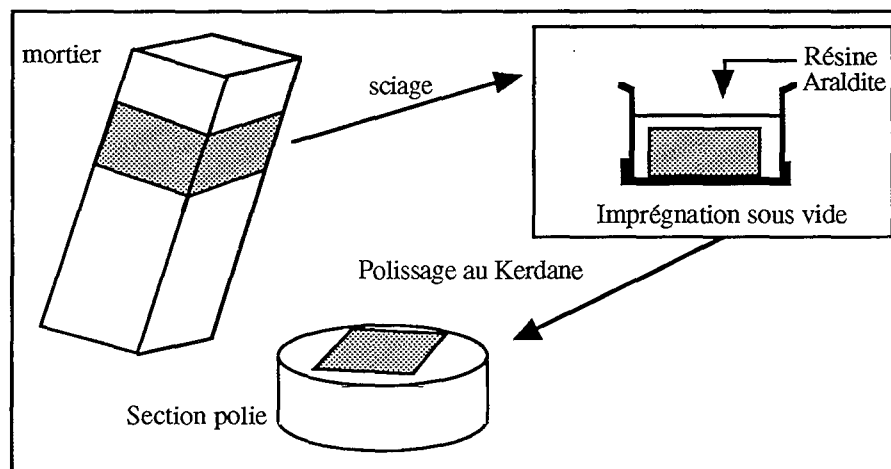


Fig. 6 Mode de la fabrication de sections polies de mortiers à sulfures

Les échantillons non conducteurs destinés à l'examen par microscopie électronique, microsonde électronique et microsonde ionique, sont métallisés par un dépôt en surface, d'un film conducteur de carbone (moins de 200 Å d'épaisseur). La métallisation permet d'éviter les accumulations de charges électriques nuisibles à la qualité des images, d'évacuer les calories produites par le bombardement d'électrons ou d'ions, et enfin d'améliorer l'émission électronique ou ionique secondaire. Cependant, en ce qui concerne certains types d'analyses notamment en microsonde ionique, la couche mince de carbone n'est pas suffisante quand

l'échantillon divisé est inclus dans une résine "epoxy". L'utilisation de résines conductrices, chargées au cuivre (ou autres métaux conducteurs : or, nickel...), permet de surmonter ce problème.

I-4/ STANDARDS IMPLANTES

La fabrication des standards implantés est nécessaire pour réaliser une bonne quantification en microsonde ionique. Elle comporte deux étapes principales :

I-4-1/ Confection de plaquettes minérales :

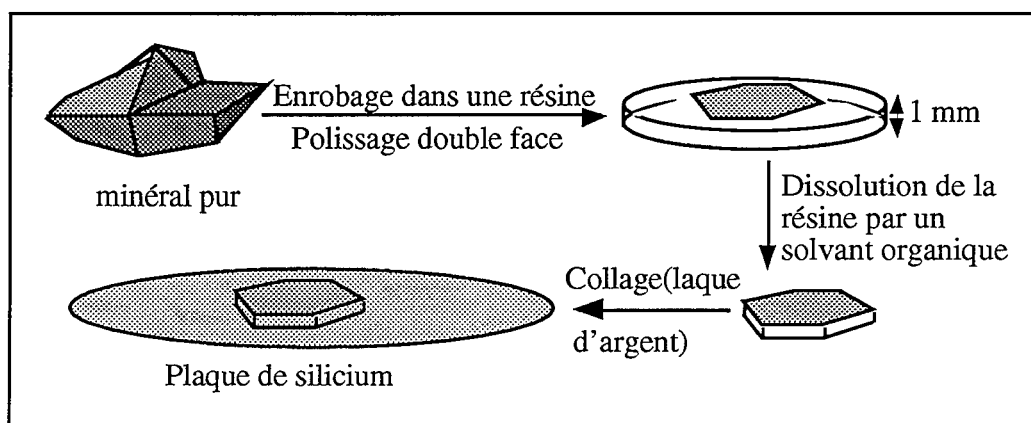


Fig. 7 Mode opératoire de la fabrication de plaquettes minérales polies

I-4-2/ Implantation :

L'implantation consiste en un bombardement ionique très énergétique (170 KeV pour l'indium, le mercure et le thallium et 2 MeV pour l'or) de la surface de l'échantillon, celui-ci est collé sur une plaque de silicium. La dose implantée est fixée par le taux de bombardement (10^{15} atomes/cm²). L'implant est maximal à une profondeur donnée, qui dépend de l'ion implanté (numéro atomique) et la matrice cible (encombrement moléculaire).

Un minéral référence donné implanté par un élément donné, sert à quantifier cet élément dans le même minéral contenu dans l'échantillon à étudier.

I-5/ SUPPORTS D'ANALYSE EN MET

L'observation des matériaux en microscopie électronique par transmission nécessite l'utilisation d'échantillons transparents aux électrons. Pour des tensions d'accélération de 100 à 200 kV, leur épaisseur doit être de l'ordre d'une centaine d'Angströms pour la haute résolution et d'une centaine de nanomètres pour la résolution moyenne; en revanche la surface amincie peut être assez faible (une fraction de μm^2). La préparation des échantillons est donc une étape décisive et déterminante pour une bonne observation en microscopie électronique par transmission. Les techniques de confection des échantillons sont nombreuses, mais aucune

d'elles n'est parfaite, aucune n'est universelle, chaque type d'échantillon nécessite la mise en oeuvre d'une nouvelle méthode spécifique de préparation (BENZA AZOUA M. 1992).

1ère méthode : succession d'étapes d'amincissement

- La fabrication de disques (1mm de diamètre et 1 mm de hauteur)
- Le pré-amincissement: il permet de descendre jusqu'à 20 μm en épaisseur
- Le callotage est une étape intermédiaire qui s'avère parfois très intéressante pour amorcer l'amincissement à l'endroit voulu, diminuer l'épaisseur et faciliter par la suite l'étape d'amincissement final. Son principe est simple : l'échantillon étant fixé sur un porte objet, la rotation d'une bille d'acier entraînée par un axe tournant effectue l'abrasion. Celle-ci est facilitée par de la poudre de diamant très fine.
- L'amincissement final : C'est l'achèvement de la préparation des échantillons, il consiste à obtenir l'épaisseur idéale pour une bonne observation au MET (une centaine d'Angström environ). Il peut se faire par un polissage chimique, par bombardement ionique, ou en réalisant des coupes minces à l'ultra microtome.

2ème méthode Confection de grilles à film de Formwar ou à membrane de Carbone pour le dépôt de phases ultrafines

Cette manière de procéder s'est avérée plus intéressante dans notre cas car on dispose de poudres. Elle peut être menée de deux façons :

- la première consiste simplement à introduire la grille à membrane de Formwar ou de Carbone dans la fraction la plus fine de la poudre sèche, la membrane étant un bon fixateur, le simple contact permet de charger la grille en particules, celle-ci est secouée légèrement pour éliminer les plus grossières. La grille est ainsi directement observable, l'inconvénient dans ce cas est l'éventuelle impureté du produit récupéré.
- la deuxième repose sur le prélèvement d'une goutte de suspension (obtenue par mélange des grains de sulfures porphyrisés et purifiés dans de l'alcool), qui sera soigneusement déposée sur la grille. Un chauffage à l'étuve est souhaitable pour accélérer l'évaporation de l'alcool. Les grilles à film de Formwar présentent un inconvénient à savoir leur composition (Al, Ca, K, ...) qui entrave la microanalyse en EDS; celles à membrane de Carbone influent moins.

En conclusion, l'inconvénient de la deuxième méthode (sachant qu'elle est plus facile à mettre en oeuvre) par rapport à la première, est essentiellement l'impossibilité de travailler sur des zones intéressantes sélectionnées préalablement.

II/ MINÉRALOGIE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

Le schéma ci-dessous (Fig. 8) met en évidence les différentes interactions particules-matière, qui servent de base dans le principe de nombreuses analyses microscopiques et spectroscopiques.

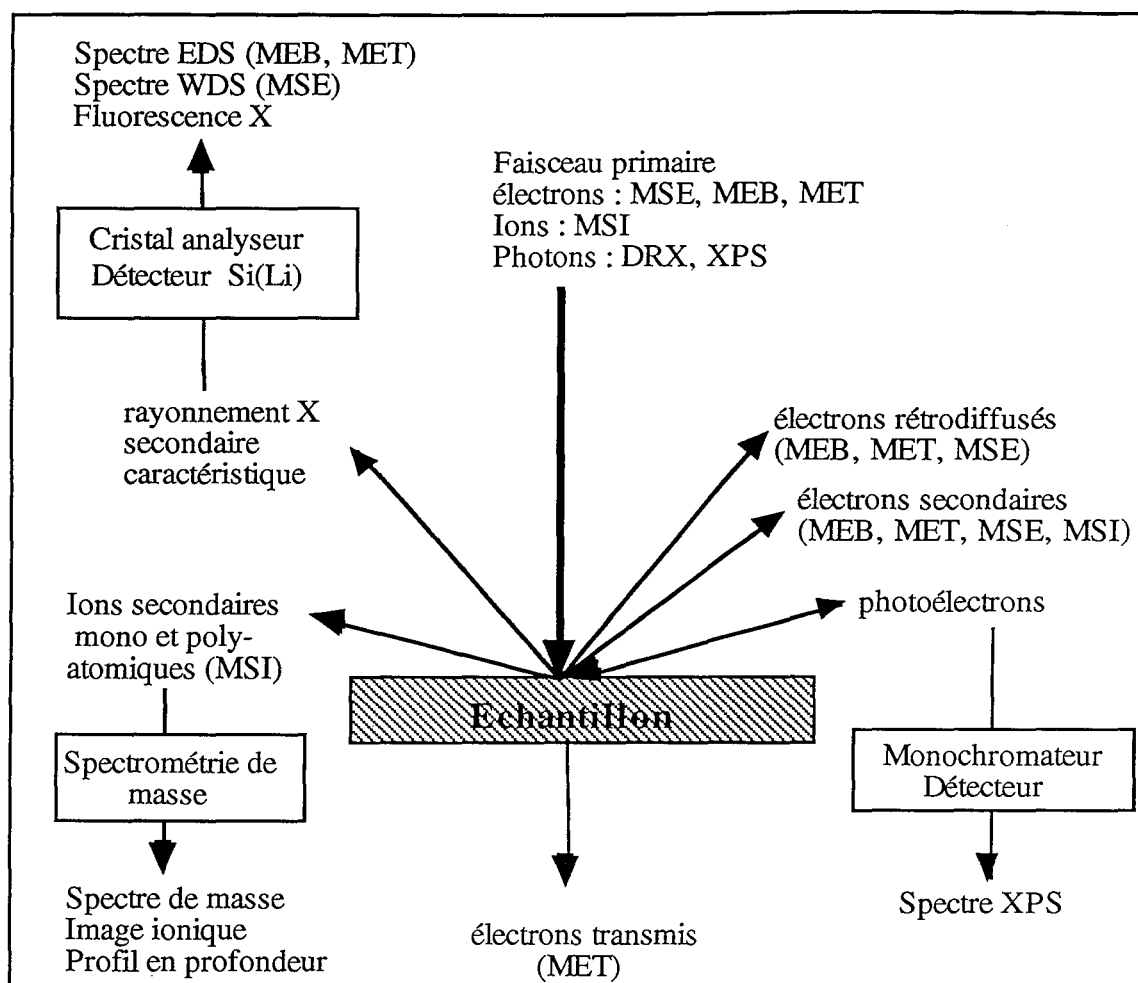


Fig. 8 Schéma des différentes interactions particules-matière et des méthodes d'analyse correspondantes utilisées dans ce mémoire.

II-1/ MICROSCOPIE OPTIQUE

Outil : NIKON type OPTIPHOT 2 - POL , observations épi- et diascopique.

Le microscope optique permet une étude préliminaire de grande importance dans la poursuite des investigations minéralogiques plus pointues. Il permet entre autres

- la reconnaissance des phases minérales,
- l'étude de la texture et des structures,
- la localisation des zones intéressantes,
- le comptage des points (évaluation des proportions minérales, taille, mixité...etc.).

II-2/ MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Outil : HITACHI à canon LaB₆ (1 - 30 kV) et PHILIPS XL30 à filament de tungtène, équipés de détecteurs d'électrons secondaires, rétrodiffusés ainsi que d'un détecteur Si(Li). Les microscopes sont basés au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré

Nancy I. Ils se caractérisent par des grossissements élevés (jusqu'à 200 000 x) et permettent de réaliser :

- des images en électrons secondaires, où le contraste est dû essentiellement au relief.
- des images en électrons rétrodiffusés où le contraste est chimique. Plus le numéro atomique moyen de la phase est grand, plus celle-ci apparaît claire.
- de l'analyse d'images (numérisation des images électroniques et leur traitement).

II-3/ MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

Outil : PHILIPS faisant partie de la nouvelle génération, il est de type STEM CM20 à canon LaB₆. Le microscope est basé au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré Nancy I. Il est caractérisé par :

- La possibilité de développer une tension d'accélération de 200 kV permettant l'obtention d'images à très haute résolution,
- Une taille minimale du faisceau "nanoprobe" (15 Å environ),
- Des grossissements pouvant atteindre 750.000 X et des images en fond clair ou sombre,
- Un système de balayage permettant l'obtention des images en mode électrons rétrodiffusés et électrons secondaires.
- Une diffraction des électrons d'une très bonne qualité, renseignant sur la microcristallographie.

II-4/ DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les différentes analyses diffractométriques ont été réalisées auprès du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Vandœuvre.

II-5/ DOSAGES PONCTUELS ET REPARTITION ELEMENTAIRE

Sous l'impact du faisceau électronique, parmi les diverses interactions il y a une émission de photons X caractéristique de l'échantillon, et qui peut être analysée soit en dispersion d'énergie (diode de Si-Li), soit en dispersion de longueur d'onde (Cristal analyseur).

II-5-1/ Analyse en dispersion d'énergie (EDS)

Le MEB ainsi que le MET sont équipés d'une microanalyse EDS

- Avec le MEB, c'est une diode Si(Li) type KEVEX doté d'un logiciel d'analyse d'images. Elle permet une semi-quantification avec ou sans standards ainsi que la réalisation d'images X
- Avec le MET, c'est une microanalyse de type EDAX plus sensible que la première en raison de la taille plus petite de la sonde. Cependant, elle est généralement destructive (fragilité des échantillons étudiés)

II-5-2/ Microsonde électronique (WDS)

De même, les analyses MSE ont été réalisées au laboratoire de microanalyse - Service commun de la faculté des sciences Henri Poincaré NANCY I.

Outils :

- Microsonde CAMEBAX pour les études préliminaires de recherche des minéraux porteurs de traces,
- Microsonde CAMECA SX 50 avec camera vidéo, détecteur d'électrons rétrodiffusés et secondaires, et imagerie X. La sonde est assistée par le logiciel XMAS travaillant sous Windows.

II-5-3/ Microsonde ionique (SIMS)

L'étude SIMS a été réalisée en grande partie au laboratoire d'analyse des matériaux du Centre de Recherche Publique - Centre Universitaire au Luxembourg.

Outils : CAMECA IMS 5f et CAMECA IMS LAM

- SIMS Dynamique : avec source de bombardement primaire à Oxygène, Césium et Gallium

Profondeur de résolution : 2-10 nm

Résolution spatiale : 100 à 200 nm

Limite de détection : du ppb au ppm

Champ élémentaire : de l'Hydrogène à l'Uranium

Quantitative avec standards (implants)

Cartographie élémentaire : image ionique numérique obtenue par balayage

- SIMS cationisé : avec microfocalisation des ions primaires Césium (MCs⁺)

même avantage avec en plus une possibilité d'analyse semi-quantitative sans standards. Cependant, il faut noter une plus faible sensibilité par rapport à la première.

III/ ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES

Le dosage des éléments chimiques est accompli :

1/ par spectrométrie d'émission, elle consiste en une volatilisation puis une excitation des éléments d'un échantillon par une source qui peut être une flamme, un plasma, un arc électrique ou une étincelle. Il y a ensuite retour spontané des éléments à un état moins excité, avec émission des raies caractéristiques, dispersion des longueurs d'ondes et enfin enregistrement de l'intensité des raies émises,

2/ par spectrométrie d'absorption atomique, elle est basée sur la loi de KIRCHHOFF.

III-1/ SUR SOLUTIONS

Pour doser en solution de faibles teneurs, les analyses ont été faite au SEPA COGEMA (Bessines), à l'aide de la spectrométrie d'émission atomique type ICP à *Plasma* HF (le type

JOBIN YVON JY70+ ou le type SOPRA DPS 1500 en fonction de l'élément et sa teneur). L'arsenic, le calcium, le fer et le soufre, sont les quatre éléments suivis lors des tests d'altérabilité des ciments sulfurés. Leur limite de détection est de 20 à 50 $\mu\text{g/l}$ pour l'analyse des liquides.

III-2/ SUR POUDRES

L'analyse élémentaire qualitative des stériles et des concentrés de flottation a été réalisée à L'ENSG (Nancy), à l'aide de la spectrométrie d'émission à *Arc* continu. L'appareil est un type JOBIN YVON à prisme. La distribution des éléments en traces entre les différents produits peut être ainsi approchée.

IV/ ÉTUDE DE L'ÉTAT DE LIAISON

IV-1/ SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

Il existe plusieurs types de spectroscopies capables de donner des informations sur l'environnement chimique d'un élément dans une matrice solide. Parmi elles, la spectroscopie Mössbauer est une méthode basée sur la théorie des transitions nucléaires, l'émission et l'absorption résonante d'un rayonnement gamma (γ). Un faisceau de γ est produit par une source (noyaux métastables en désexcitation) et est ensuite absorbé par l'échantillon (renfermant les noyaux du même isotope). Cette absorption n'est possible que si l'énergie du rayonnement γ incident et l'énergie d'excitation nucléaire sont égales. Généralement ces énergies (émise et absorbée) ne sont pas identiques à cause de l'effet de recul dont les noyaux sont sujet ainsi que l'agitation thermique. L'effet Doppler permet de remédier à ce problème; la source subit alors une vitesse qui permet de moduler l'énergie perçue par les noyaux cibles, et on obtient ainsi des raies de résonance pour des valeurs discrètes de cette vitesse. Le fer avec l'étain, l'antimoine et l'or constituent les isotopes les plus étudiés en spectrométrie Mössbauer.

Les noyaux atomiques étant renfermés par des solides, ils sont influencés par leur environnement, et par conséquent l'effet Mössbauer différera d'un échantillon à un autre. Les principaux facteurs sont :

- la densité d'électrons "s" autour du noyau,
- l'état de valence,
- la coordinence atomique,
- l'état de liaison,
- l'effet magnétique.

Ces facteurs se matérialisent par des variantes dans le spectre des raies d'absorption : déplacement isomérique (IS), couplage quadripolaire (QS) et l'interaction magnétique.

Cas de l'étain : ^{119}Sn : une vitesse de 1 mm/s correspond à une énergie de $7,93 \cdot 10^{-8}$ eV. Seuls les deux premiers phénomènes (IS et QS) entrent en jeu, le comportement magnétique n'est pas clairement établi.

Cas de l'or : ^{197}Au : Depuis quelques années, la spectroscopie Mössbauer a prouvé sa capacité à caractériser l'état chimique et minéralogique de l'or contenu dans les minerais sulfurés (MARION et al. 1986, MARION 1988, WAGNER et al. 1989, FRIEDEL et al. 1992).

Selon le statut de l'or, l'échantillon absorbe l'émission γ (source de platine) à des positions différentes dans le spectre de vitesses. Une quantification est possible après déconvolution et mesure des aires correspondant à chaque pic.

Toutes les expériences ont été réalisées au près du laboratoire du Département de Physique de l'Université Technique de Munich.

IV-2/ SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION DES PHOTOÉLECTRONS (XPS)

La spectrométrie XPS (X-rays photoelectron spectroscopy) aussi appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) repose sur l'effet photoélectrique son principe est le suivant : Dans un vide poussé 10^{-9} Torr, la source d'excitation du solide est constituée par un faisceau de rayons X monochromatique et peu énergétique (ex $K\alpha$ Al = 1486 eV). Les atomes de surface de l'échantillon émettent des photoélectrons dont l'énergie cinétique est reliée à leur énergie de liaison (conservation d'énergie), comme cette énergie varie en fonction de la nature, de l'environnement chimique et du degré d'oxydation de l'atome émetteur, l'analyse spectrale à haute résolution de l'émission photoélectrique constitue une analyse élémentaire décrivant la forme chimique des atomes en surface (AMMOU M.1989). La profondeur analysée est de 5 à 20 monocouches (1 - 3 nm) et le seuil de détection est de 0,1 % dans le volume analysé.

Les essais ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement (LCPE Vandœuvre) sur un spectromètre Leybold - Herakus équipé d'une source de rayons X monochromatique à magnésium ou aluminium (1253,6 et 1486,6 eV respectivement), il opère à 20kV et 10^{-7} Pa.mA.

V/ ÉLECTROCHIMIE

Dans le but de mieux concevoir l'oxydabilité des stériles sulfurés dans un milieu en équilibre avec du ciment, une approche électrochimique a été utilisée. Pour ce fin, des électrodes de travail de pyrite, d'arsénopyrite et de stériles ont été fabriquées.

Les expériences sont réalisées grâce un ensemble "TACUSSEL électronique", le système fonctionne à trois électrodes (Fig. 9) :

- une électrode auxiliaire de platine ou contre-électrode
- une électrode de référence d'argent (Ag/AgCl/KCl 3M)
- une électrode de travail, c'est l'électrode active

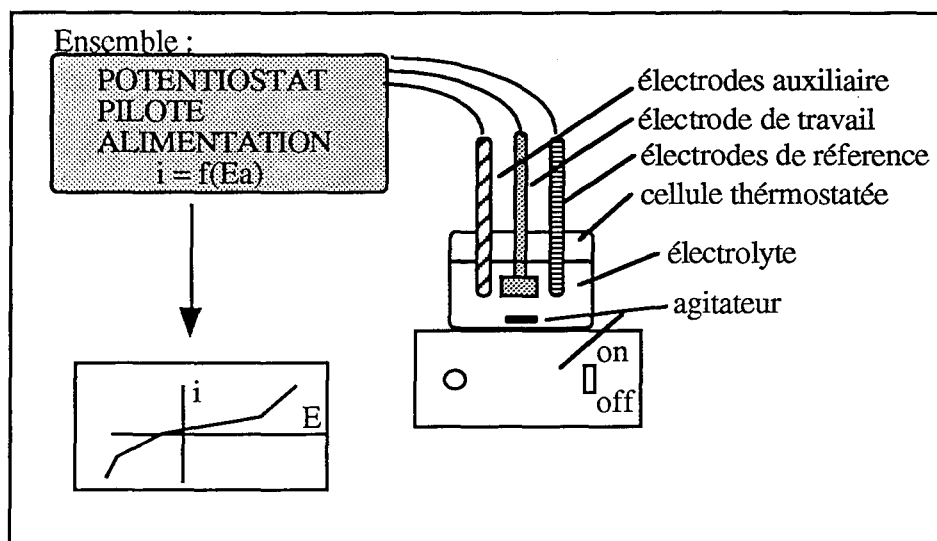


Fig. 9 Dispositif expérimental des mesures électrochimiques

Pour l'étude des réponses électrochimiques d'échantillons en poudre, des électrodes spéciales ont été confectionnés.

VI/ DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

VI-1/ GRANULOMÉTRIE

Le contrôle de la granulométrie des produits solides divisés est accompli au moyen d'un granulomètre MALVERN MASTERSIZER (LEM-ENSG Vandœuvre). Cet appareil opère par diffraction d'un faisceau laser et permet d'obtenir la distribution granulométrique en volume des particules solides. Le montage optique comprend deux lentilles focales possibles permettant d'observer les particules entre 0,1 - 100 μm et 1 - 1000 μm respectivement. Cependant ce mode d'analyse ne permettant pas de prendre en compte la forme des objets, les simulent à des sphères.

VI-2/ SURFACE SPÉCIFIQUE

La mesure de la surface spécifique des stériles miniers en question, a été réalisée grâce à un adsorbomètre à gaz (Azote). L'étude a été faite au (LEM- ENSG). La valeur de la surface spécifique est calculée selon la méthode B.E.T.(NICOLAON 1969), et la méthode t (NICOLAON 1969 et DELON 1970).

La méthode "B.E.T". (BRUNAUER EMMET ET TELLER) : C'est une méthode volumétrique qui consiste en la mesure de l'aire développée par un gramme de solide. Elle permet de déterminer analytiquement, à partir d'un isotherme d'adsorption physique d'un gaz (l'azote à 77 °K dans notre cas), le point correspondant à l'établissement d'une couche complète de gaz adsorbé d'épaisseur unimoléculaire.

La méthode "t" : Son nom est issu de l'utilisation pratique de la courbe t universelle représentée par l'équation : $t = f(P/P_0)$ où t est l'épaisseur de la couche adsorbée.

VI-3/ CONDUCTIVITÉ

Des échantillons de sulfures purs massifs et en poudre, des stériles miniers, et des mortiers à stérile, ont fait l'objet de mesures de conductivité. Il s'agit de semiconducteur autrement dit des composés dont la conductivité augmente avec la température. La détermination du caractère semiconducteur se fait par l'utilisation d'un effet thermoélectrique appelé Seebeck. Ce dernier consiste en la création d'un gradient de température dans l'échantillon, lui même est le siège d'un gradient de conductivité qui se matérialise par l'apparition d'une force électromotrice dont le sens dépend du type p ou n du semiconducteur.

VI-4/ POROSIMÉTRIE MERCURE

Outre une mesure de la porosité totale des matériaux, l'essai de porosimétrie au mercure permet d'approcher la géométrie du milieu poreux en donnant la répartition de la dimension des seuils de pores, une mesure des porosités libre et piégée et leur répartition en fonction de leur rayon d'accès. L'essai consiste en une injection de mercure sous pression croissante dans un échantillon poreux séché (le chauffage ne doit pas modifier ses propriétés) et de dimensions 2,5 x 2,5 cm environ. L'expérience est non destructive mais cause une pollution irréversible de l'échantillon par le mercure.

Outil : Un porosimètre à mercure Micromeritics 9310 à gamme de pressions disponibles de 7.10^{-6} à 200 MPa (les rayons correspondants vont de 150 à 0,03 μm). L'appareil est basé au laboratoire de géomécanique de l'ENSG Vandœuvre.

L'essai se déroule en deux cycles injection-retrait et ce pour déterminer les deux types de porosités (libre et "piégée").

VII/ ÉTUDE BACTÉRIOLOGIQUE

Cette investigation est destinée à mettre en évidence la présence éventuelle de bactéries dans les stériles étudiés. La famille des thiobacilles est bien connue par sa capacité oxydante des sulfures de fer tels que la pyrite et l'arsénopyrite (NORRIS P.R. 1990); principe de base des traitements par biolixiviation des minerais sulfurés (MONROY M. 1992).

Le milieu de culture optimisant la croissance des bactéries en général, est un mélange dit M2 composé de (MONROY M. 1992) :

0,4 g/L KH_2PO_4

1 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

0,4 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

30 ml/l H_2SO_4 environ pour fixer le pH à 1,8

Les méthodes courantes de suivi des populations bactérienne sont les suivantes :

- Le dénombrement direct des bactéries au microscope optique
- La numérisation en milieu liquide; méthodes NPP : microplaques de MAC CRADY
- Milieux solides : Fe TSB de JOHNSON et al. 1987
N2K et N3K de DZIURLA 1991

VIII/ ANALYSE D'IMAGES

L'analyseur d'images utilisé est basée au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimique. de Vandœuvre. Une caméra vidéo permet l'acquisition de l'image dont la source peut être :

- l'échantillon poli (section ou lame mince) observé au microscope optique (Olympus)
- négatifs de photos observés à la loupe binoculaire (Olympus)
- images numériques importées sous forme de fichiers (réalisées au MEB par exemple)

Ce type d'approche a été favorisé dans notre étude à la technique de comptage des points très difficile à mettre en oeuvre. L'analyse d'images repose essentiellement sur le contraste de niveaux de gris, est destinée à l'évaluation des proportions minérales ou de porosité en surface. La connaissance de l'indice de forme ainsi que la densité permettra de remonter approximativement aux pourcentages poids.

IX/ CALCULS MINÉRALOGIQUES

Le calcul minéralogique (YVON J. et al., 1991) est un outil purement mathématique basé sur des opérations de calculs matriciels. Il est effectué à l'aide du logiciel Microsoft Excel et permet de résoudre les problèmes régis par le système d'équations de type :

$$\mathbf{T}_p(\mathbf{e},\mathbf{n}) = \mathbf{S}(\mathbf{e},\mathbf{m}) \cdot \mathbf{X}_p(\mathbf{m},\mathbf{n})$$

- où \mathbf{T}_p représente la matrice "analyse chimique élémentaire globale du produit \mathbf{p} ",
 \mathbf{S} représente la matrice "teneur élémentaire dans les minéraux ou stoechiométrie",
 \mathbf{X}_p représente la matrice "proportions minérales dans le produit \mathbf{p} ",
 \mathbf{n} représente le nombre de produits,
 \mathbf{e} représente le nombre d'éléments analysés,
 \mathbf{m} représente le nombre de minéraux pris en compte.

L'inconnue peut être l'une ou l'autre des trois matrices du système

Condition nécessaire et suffisante : $e = m$ (càd S doit être carrée)

X/ PURIFICATION DES STÉRILES SULFURÉS

Pour la réalisation de certaines expériences en ce qui concerne la caractérisation des stériles miniers, on est amené à devoir purifier la fraction sulfure. Plusieurs techniques sont envisageables, mais aucune d'entre elle n'est parfaite.

- *Séparation par liqueur denses* : Le bromoforme CHBr_3 a été utilisé pour séparer les sulfures de la gangue, malheureusement la mixité des grains et leur fine taille ont conduit à une mauvaise séparation.

- *Attaque HF* : L'acide fluorhydrique attaque la gangue silicatée, les sulfures dont il est question dans les stériles (pyrite et arsénopyrite) ne sont pas solubles dans les conditions de cette attaque, Cependant la chalcopyrite et la sphalérite (peu abondantes) risquent d'y être malheureusement solubles

Conditions : Attaque à HF concentré pendant 6h environ, sous un chauffage doux

- *Élimination des cyanures* : La revue de la bibliographie (MEUSSEN et al., 1992), propose pour éliminer le ferrocyanure "prussien bleu", une dissolution à des pH basiques. Un milieu basique de NaOH (pH 11) est utilisé avec une agitation.

***PARTIE I : ÉTUDE DES ÉLÉMENTS
EN TRACES CONTENUS DANS LES
CONCENTRÉS DE FLOTTATION DE
SULFURES.***

A/ ÉTUDE DES ÉLÉMENTS EN TRACES CONTENUS DANS LES SULFURES ET SULFOSELS DES MINERAIS SUD-IBÉRIQUES

Introduction

Le terme "élément en trace" ou "oligo-élément" est généralement employé pour désigner les éléments qui sont présents dans un matériel quelconque à très basses concentrations. Quand il s'agit d'une matrice cristalline, ces éléments peuvent rentrer en substitution isomorphe dans le réseau cristallin du minéral porteur, leur teneur ne dépasse pas en général le pour-cent. Ils peuvent aussi former leurs minéraux propres souvent de taille submicronique, qu'on qualifiera de microinclusions ou microprécipités, et qui sont dans ce cas intimement associés à la matrice hôte.

L'étude des éléments en traces dans les minerais sulfurés a été entreprise par plusieurs auteurs dans un but de compréhension géochimique et génétique des matériaux étudiés. Les méthodes utilisées consistaient en l'analyse chimique des roches par les techniques spectrométriques d'émission ou d'absorption. Le développement de méthodes physiques d'analyse ponctuelle des solides a ouvert des possibilités nouvelles dans le domaine de la minéralogie appliquée et plusieurs auteurs ont étudié les éléments en traces dans les matériaux amorphes ou minéraux dont les sulfures plus particulièrement dans un but de dosages ponctuels. Les techniques sont très nombreuses et très diversifiées : la microsonde électronique est maintenant d'usage très courant et l'utilisation de l'analyseur ionique, qui permet des analyses locales chimiques et isotopiques, se développe très rapidement CASTAING (1978).

Des techniques pour l'analyse des éléments en traces

Ces techniques peuvent être classées en deux catégories : des méthodes ponctuelles et des méthodes d'analyse globales. La liste donnée ci-dessous n'est pas exhaustive, mais permet de citer quelques unes :

- La spectrométrie d'émission à arc continu est une méthode assez sensible mais non précise pour une quantification DUCHESNE et al. (1983).

- La fluorescence des rayons X; XRFA (X-Ray Fluorescence Analysis) normale DUCHESNE et al. (1983) et celle utilisant le rayonnement synchrotron CABRI (1985) permet de doser des concentrations de l'ordre du ppm.
- La sonde protonique ou Micro PIXE (Proton Induced X-ray Emission): c'est une technique bien explorée par CABRI (1985, 1988, 1992), mais elle reste incapable de doser des traces de l'ordre du ppm)
- La sonde électronique EPMA (Electron MicroProbe Analysis) : le travail de CHEN et PETRUK (1980) montre bien l'importance de cet outil, lorsqu'il s'agit de suivre la répartition des éléments en traces liées aux sulfures et aux sulfosels dans différents produits miniers. Cependant sa sensibilité (de la dizaine à la centaine de ppm) reste insuffisante pour la mise en évidence des teneurs très faibles.
- La sonde Laser LOES (Laser Optical Emission Spectroscopy) : BHATIA et al.(1979) ont étudiés la répartition d'une trentaine d'éléments dont Ag, Cd et In dans différents sulfures.
- Le sonde laser LAMMA (Laser Microprobe Mass Analysis) AMMOU et DAVID (1989).
- Le spectroscopie de masse par ionisation laser LIMA (Laser Ionization Mass Spectrometry) est une technique basée sur le temps de vol des ions émis par l'échantillon analysé. FLEET et al. (1993) l'ont utilisé pour l'étude de pyrites oxydées en surface.
- La sonde ionique ses variantes :
 - temps de vol TOF. (Time Of Flight), appelée aussi SIMS statique, SALDI (1994) a utilisé cette méthode pour l'analyse de surfaces organique et inorganique.
 - spectrométrie de masse des ions secondaires SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), utilisée notamment pour les études isotopiques à des fins de datations géochronologiques. Dans les sulfures, son application est très limitée à l'étude des éléments en excepté l'or invisible lié aux sulfures de fer où cette technique a bien prouvé son apport fructueux (CF. I-B).

Dans le domaine des sciences de la terre, seules quelques méthodes sont d'utilité courante. La sonde électronique (EPMA ou MSE) et l'analyseur ionique (SIMS ou MSI) sont les plus importantes.

Les objectifs du projet MEMNOFLOW

Le tableau ci-dessous récapitule d'une manière assez globale le problème auquel on a affaire : différentes mines Sud-Ibériques exploitent des minerais sulfurés et produisent des concentrés de sulfures de cuivre, plomb et zinc, lesquels une fois mis sur le marché des raffineurs, sont fortement pénalisés par leur contenu en certains éléments en traces. En effet, les produits sont dévalués en fonction des types de pénalisants qu'ils renferment (As, Sb, Bi, Hg, Tl,...) et leurs teneurs. Par ailleurs leur contenu en éléments de valeur (tel que In) ne constitue en aucun cas des bonifications ajoutées à leur valeur.

	Concentré	Hg	As	Sb	Bi	Tl	In	Ag	Au
SOMINCOR	Cuivre	70	2000	1000	150	-	300	70	-
PIRITES Alentejanas	Cuivre	95	3000	5000	200	-	-	-	-
	Zinc	1150	-	-	-	55	-	-	-
	Plomb	1200	3000	10000	190	-	-	-	-
Andaluz de PIRITAS	Cuivre	50	2800	3500	-	-	-	400	-
	Zinc	425	1500	-	-	-	-	100	1
	Plomb	70	2000	3000	550	450	-	600	2
ALMAGRERA	Cuivre	165	3000	4000	-	-	-	-	-
	Zinc	2100	-	-	-	-	-	-	-
Minéraux éventuels porteurs probables		Cu gris Sphal Gal	Aspy Sulfels Py	Ssels Cu gris Stibine	Bi natif Sulf Cu Sulf Bi	Gal Sphal Sulf Cu	Sulf	Cu gris Gal	Sulf Fe As

N.B. Données tirées du programme de travail "MEMNOFLOW". Les valeurs indiquées en gras représentent les pénalités prioritaires dans ce projet.

Les occurrences minéralogiques de certains de ces éléments sont assez faciles à pronostiquer : en effet la revue de la littérature et la prise en considération des données fournis par les services géologiques et chimiques qui suivent la production des mines en question nous permet d'être plus ou moins guidés dans la détermination des minéraux porteurs.

Pour d'autres type d'éléments en traces, la complexité ainsi que la diversité minéralogique font que des investigations relativement hasardeuses soient nécessaires, en effet la genèse de ces minéralisations est tellement particulière et complexe, qu'on puisse s'attendre à des données jamais citées auparavant.

Le tableau périodique des éléments de MENDELEEV dont un extrait est représenté dans la figure (Fig.I-A-1), rassemble tous les éléments auxquels on a affaire, notamment des éléments constituant des sources possibles en MSI, les quelques éléments analysables par la spectroscopie Mössbauer et les deux groupes d'interférences principales susceptibles d'entraver les analyses spectroscopiques de Hg et In.

		Principales interférences				B	C	N	O		
						Al	Si	P	S		
		Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
						Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
						Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
Cs						Pt					

Fig.I-A-1 Extrait du tableau périodique de MENDELEEV :
Éléments analysés dans la présente étude

I-A-1/ DESCRIPTION MINÉRALOGIQUE

Les minerais Sud-Ibériques possèdent tous la même signature métallogénique; à savoir un dépôt volcanosédimentaire de la minéralisation de type "amas sulfurés" souvent associé à un "stockwork". Les quatre typologie de minerai de point de vue texture les plus souvent rencontrés dans ces gisements sont : le type sulfuré massif, le type rubané, le type fissural et le type bréchiqque.

La pyrite est le minéral le plus abondant dans les minerais sulfurés complexes. Les laveries extraient les minéraux à valeur de cuivre, de zinc ou de plomb, les concentrés obtenus sont toujours plus ou moins dévalorisés par la pyrite entraînée (dilution des concentrés due à la non sélectivité absolue de la flottation différentielle). Des minéraux accessoires pourront accompagner la chalcopryrite, la sphalérite ou la galène, ils représentent les principales occurrences des éléments en traces. C'est le cas spectaculaire des cuivres gris source d'argent, mercure, antimoine, arsenic et parfois d'indium.

I-A-1-1/ Minerais de SOMINCOR

C'est le minerai qui a fait l'objet de l'étude la plus détaillée à cause de son importance et de sa diversité.

- La pyrite FeS_2 : c'est un minéral très abondant, il présente diverses structures et textures: fluage, "slumps", rubannement, brèches...avec des tailles et des formes différentes, il manifeste aussi des figures très fréquentes de remplacement (avec la chalcopryrite, sphalérite, cuivres gris ainsi que l'arsénopyrite) et des recristallisations.
- La chalcopryrite CuFeS_2 : elle est issue de plusieurs générations accompagnant la pyrite (remplacement de minéraux préexistants (sphalérite)).
- La sphalérite ZnS : elle apparaît sous plusieurs formes et différentes tailles, elle présente des figures de remplacement (par la chalcopryrite et les cuivres gris dans une moindre importance).
- La cassitérite SnO_2 : c'est le principal porteur d'étain, elle se présente en lentilles plus ou moins continues et partiellement remplacées par la chalcopryrite.
- La série stannite-kestérite $\text{Cu}_2\text{SnFeS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$: les deux minéraux sont souvent ensemble et forment une pseudo-solution solide (ils ont des structures cristallines légèrement différentes). Elle représente la deuxième occurrence pour l'étain.
- La série tétraédrite-tennantite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$: c'est une solution solide entre le pôle antimonifère (tétraédrite) et le pôle arsenifère (tennantite), souvent interstitielle dans la pyrite et en intercroissances avec la chalcopryrite et la sphalérite. Localement les cuivres gris ont subit des remobilisations tardives par rapport à la paragenèse primaire.

- La galène PbS : elle existe en phase interstitielle avec les autres sulfures, elle présente des intercroissances avec la sphalérite.
- L'arsénopyrite FeAsS : elle se présente en intercroissances avec la pyrite ou recristallisée dans la gangue.
- La mawsonite $\text{SnFe}_2\text{Cu}_6\text{S}_8$ et la stannoidite $\text{SnFe}_2\text{Cu}_5\text{S}_8$ sont deux chalcostannates formant un faciès lité et très particulier du faciès MS (défini dans le chapitre Échantillons). Elles sont associées à une chalcopyrite renfermant diverses inclusions de stannite, de galène sélénifère Pb(S,Se), de tiemannite HgSe, de la bohdanoviczite AgBiSe_2 et d'autres séléniures d'argent. La freibergite $(\text{Cu,Ag,Fe})_{12}(\text{Sb})_4\text{S}_{13}$ et la löllingite FeAs_2 sont deux minéraux très peu fréquents.

I-A-1-2/ Minerais d'ALMAGRERA

La pyrite FeS_2 est de loin, le minéral le plus abondant, il existe en plusieurs générations avec des degrés de cristallisation différents ; framboïdale, automorphe, xénomorphe. La pyrite possède des textures très diverses : collomorphe, bréchique, en mosaïque...etc.

La sphalérite ZnS : c'est le deuxième minéral de point de vue abondance, il est interstitiel dans la pyrite ou en mosaïque, il peut être fissural avec la chalcopyrite et la galène.

La galène PbS : elle accompagne la sphalérite, elle cristallise en petits grains automorphes.

La chalcopyrite CuFeS_2 : souvent en remplissage de fissures, mais aussi interstitielle dans la pyrite.

I-A-1-3/ Minerais de PIRITES

La pyrite FeS_2 est le minéral prépondérant dans la paragenèse, accompagnée des minéraux de valeur à savoir la sphalérite ZnS, la galène PbS et la chalcopyrite CuFeS_2 . Le minerai contient d'autres minéraux peu représentés : les cuivres gris $\text{Cu}_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ et la bournonite PbCuSbS_3 .

I-A-1-4/ Minerais d'APIRSA

C'est un minerai massif à texture rubanée, il possède une minéralogie fine et complexe. La pyrite FeS_2 très abondante, se présente sous deux formes différentes; une pyrite de remplissage en bandes et une pyrite automorphe de taille plus ou moins grande. La sphalérite ZnS et la galène PbS aussi prépondérantes, forment des litages alternant avec les premiers. La chalcopyrite CuFeS_2 est moins représentée de même que de la bournonite PbCuSbS_3 .

Le tableau ci dessous résume la minéralogie complexe et très variée qu'on rencontre dans les minerais étudiés. Pour le réaliser, on s'est inspiré en plus de nos investigations, d'une littérature bien développée, à l'origine des travaux de GASPARD et PINTO (1993), DE MIGUEL (1990), LEITAO (1993), et enfin PONS et al.(1993).

Etude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique

Minéraux	Neves Corvo	Sotiel	Aljustrel	Aznalcollar
Pyrite FeS ₂	Mj	Mj	Mj	Mj
Chalcopyrite CuFeS ₂	Mj	Mj	Mj	Mj
Sphalérite ZnS	Mj	Mj	Mj	Mj
Galène PbS	Mj	Mj	Mj	Mj
Arsénopyrite FeAsS	Mn	Mn	Mn	Mn
Tétraédrite (Cu,Fe,Zn) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	Mj	Mn	Mn	A
Tennantite (Cu,Fe,Zn) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Mj	Mn	Mn	A
Cassitérite SnO ₂	Mj	Mn	A	A
Stannite Cu ₂ FeSnS ₄	Mj	A	A	-
Kestérite Cu ₂ ZnSnS ₄	Mj	A	A	-
Stannoïdite Cu ₈ (Fe,Zn) ₃ Sn ₂ S ₁₂	A	-	-	-
Mawsonite (Cu,Fe) ₈ SnS ₈	A	-	-	-
Bourbonite PbCuSbS ₃	A	A	A	A
Ménéghinite Pb ₁₃ CuSb ₇ S ₂₄	A	A	A	-
Berthiérite FeSb ₂ S ₄	A	-	-	-
Boulangérite Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	A	-	A	-
Freibergite (Cu,Ag) ₁₂ (As,Sb) ₄ S ₁₃	A	-	?	-
Gudmundite FeSbS	A	A	A	-
Plagionite Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇	-	-	A	-
Twinnite Pb(Sb,As) ₂ S ₄	-	-	A	-
Cobaltite CoAsS	A	-	A	A
Glaucodot (Co,Fe)AsS	A	-	A	-
Alloclasite CoAsS	A	A	-	-
Kobellite Pb ₅ (Bi,Sb) ₈ S ₁₇	A	A	A	-
Aikinite PbCuBiS ₃	A	-	A	-
Bismuthinite Bi ₂ S ₃	A	A	A	-
Bismuth natif Bi°	A	A	A	-
Horobetsuite (Bi,Sb) ₂ S ₃	-	-	A	-
Rezbanyite Cu ₃ Pb ₂ Bi ₁₀ S ₁₉	A	-	-	-
Valériite 2(CuFeS ₂) ₃ (Fe,Mg,Al)(OH) ₂	A	-	-	-
Pyrrhotite Fe _(1-x) S	A	A	A	A
Mackinawite FeS	-	A	A	-
Marcassite FeS ₂	-	A	A	A
Cubanite CuFe ₂ S ₃	-	A	-	-
Bornite	A	-	A	A
Énargite Cu ₃ AsS ₄	A	A	A	-
Löllingite FeAs ₂	A	-	-	-
Bétéchtinite Cu ₁₀ (Fe,Pb) ₆ S ₆	A	-	A	-
Tiémannite HgSe	A	-	-	-
Bohdanoviczite AgBiSe ₂	A	-	-	-
Électrum Au-Ag	A	-	A	-
Roquesite CuInS ₂	A	-	-	-
Coloradoite HgTe	A	-	-	-
Tétradymite Bi ₂ Te ₂ S	A	-	-	-
Quartz SiO ₂	Mj	Mj	Mj	Mj
Carbonates (Ca,Mg,Fe)CO ₃	Mn	Mn	Mn	Mn
Silicates (chlorite, céricite, Kaolinite)	Mn	Mn	Mn	Mj
Barytine BaSO ₄	-	-	-	-
Magnétite Fe ₃ O ₄	A	A	A	-
Hématite Fe ₂ O ₃	A	-	A	-
Rutile TiO ₂	A	-	A	-
Ilménite FeTiO ₃	A	-	A	-

Récapitulatif de la minéralogie des quatre minerais sud-ibériques étudiés

Avec : "Mj" : majeur, "Mn" : Mineur, "A" : Traces et "-" : Jamais décrit

I-A-2/ DÉTERMINATION DES MINÉRAUX PORTEURS DE TRACES

Ce chapitre doit permettre une connaissance complète des principales occurrences des éléments en traces étudiés : la détermination de leurs minéraux porteurs et leur dosage précis (même aux teneurs les plus faibles). L'objectif de cette investigation est une interconnexion avec l'étude parallèle qui consiste en l'amélioration des schémas de traitement minéralurgique existants, pour une meilleure valorisation de ces minerais en question.

Les techniques requises pour cette étude minéralogique à savoir la microsonde électronique et la microsonde ionique, doivent être mises au point et adaptées à l'étude des éléments en traces dans les minéraux aux quels on a affaire.

I-A-2-1/ Apport de la microanalyse en microscopie électronique à balayage

La microanalyse EDS couplée à la microscopie électronique à balayage, permet de déceler certains éléments en traces, lorsque ceux ci atteignent des teneurs de l'ordre de 0,5 % et n'interfèrent pas dans le spectre d'énergie avec les autres éléments constitutifs de la matrice porteuse. Elle présente un grand intérêt dans la reconnaissance de certaines phases minérales très difficiles à identifier par la simple microscope optique, notamment les minéraux des séries de solutions solides tels que la tétraédrite-tennantite (cuivres gris), la stannite-kestérite...etc. Cependant, la technique souffre de deux inconvénients majeurs:

- une résolution spatiale assez mauvaise (150 eV)
- des rapports pic/bruit de fond peu favorables à la détection des éléments en traces.

Les principaux résultats permettent de dégrossir les problèmes, ils sont les suivants :

- Existence d'un pic pouvant renfermer cadmium, étain et indium dans les sphalérites de Neves.

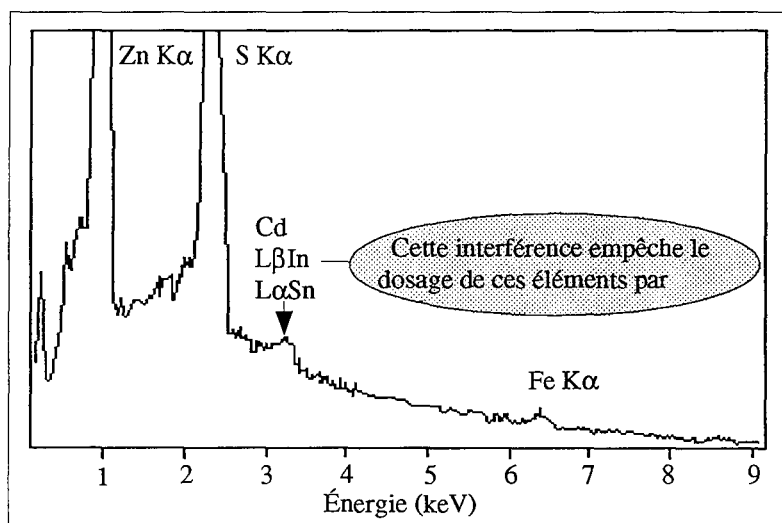


Fig.I-A-2 Spectre EDS réalisé sur une sphalérite de Neves Corvo

- Existence d'argent dans les tétraédrites.
 - Existence de sélénium dans les galènes de Neves.
 - Existence de mercure et d'argent dans des tétraédrites de Sotiel.
 - Absence de phases pures de cuivres gris ni de stannites et kestérites.
 - Existence de nickel et de cobalt dans les arsénopyrites de Neves.
 - Existence dans un minerai MS particuliers de phases à sélénium : la tiemannite HgSe, Bohdanoviczite AgBiSe₂, la naumannite Ag₂Se, et des galènes renfermant beaucoup de Se tendant vers des clausthalites PbSe.
 - Existence de sélénium et de cobalt dans les löllingites de Neves.
- N.B. Le sélénium ne fait pas l'objet d'une quelconque étude dans ce qui suivra.

I-A-2-2/ Dosage par la microsonde électronique (MSE)

a/ Généralités

La microsonde électronique constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse quantitative des phases minérales cristallisées ou amorphes, notamment pour les dosages ponctuels des éléments constitutifs. La technique est basée sur l'excitation locale d'un échantillon solide à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie cinétique, par suite de laquelle il y a une émission de photons X associés aux transitions électroniques des couches profondes des atomes cibles, chaque élément possède un spectre de raies X caractéristique. L'analyse spectrale de l'émission X c'est à dire la distribution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde (WDS), se fait par le biais de cristaux analyseurs de différentes gammes de longueur d'onde (PET, LiF, TAP ..), et elle définit la composition chimique du micro volume excité (en forme de poire).

La MSE se trouve confrontée à des demandes de dosages d'éléments de plus en plus dilués, c'est ainsi que l'étude des éléments en traces au sein de matrices minérales, préconise la nécessité d'établir des programmes d'analyse spécifiques qui tiennent compte des interférences spectrales possibles (entre majeurs et/ou mineurs), de la sensibilité de l'appareillage, des standards utilisés...etc. La limite de détection (dl) varie en fonction :

- du temps de comptage,
- de l'énergie incidente,
- et enfin de l'intensité du courant de sonde.

Les conditions générales d'analyse pour les éléments en traces au sein de matrices sulfurées sont les suivantes :

- une mesure du bruit de fond de part et d'autre du pic quand c'est possible,
- une correction P.A.P.,

- les raies choisies tenant compte des éléments et des interférences éventuelles,
- les témoins standards les plus purs et les plus proches possible des matrices analysés,
- une intensité de courant de sonde élevée (de 60 nA),
- une énergie incidente élevée (de 25 à 30 keV),
- des temps de comptage élevés au niveau du pic et du bruit de fond (60 secondes).

b/ Établissement des programmes d'analyse

b1/ Interférences spectrales (en longueur d'onde)

Les éléments ayant des configurations électroniques semblables possèdent des spectres d'émission X proches : cela induit des interférences entre les raies d'émission caractéristiques de ces éléments, d'autant plus qu'ils se trouvent en traces dans les matrices qui les renferme.

b-1-1/ Interférences au niveau de L'In $L\alpha_1$ (Fig.I-A-3,4,5 et 6)

Les spectres WDS réalisés d'une part sur le phosphure d'indium InP et l'étain natif et d'autre part sur une stannite à indium de Neves, met en évidence cette interférence. La résolution spectrale en WDS est telle qu'on ne peut pas séparer complètement les raies In $L\alpha$ et Sn $L\eta$. La raie correspondant au cadmium ne gêne pas la mesure car d'une part la raie est mineure et d'autre part cet éléments est lui aussi sous forme de traces.

Élément	Raie	Longueur d'onde (Å)	Énergie (keV)	PET ($\sin\theta$)
Cd	$L\beta_1$	3,7382	3,3166	0,4273
Bi	MINIII	3,7400	3,3150	0,4275
In	$L\alpha_1$	3,7719	3,2869	0,4311
In	$L\alpha_2$	3,7807	3,2793	0,4322
Sn	$L\eta$	3,7888	3,2723	0,4331
Ag	$L\beta_1$	3,8077	3,2560	0,4352

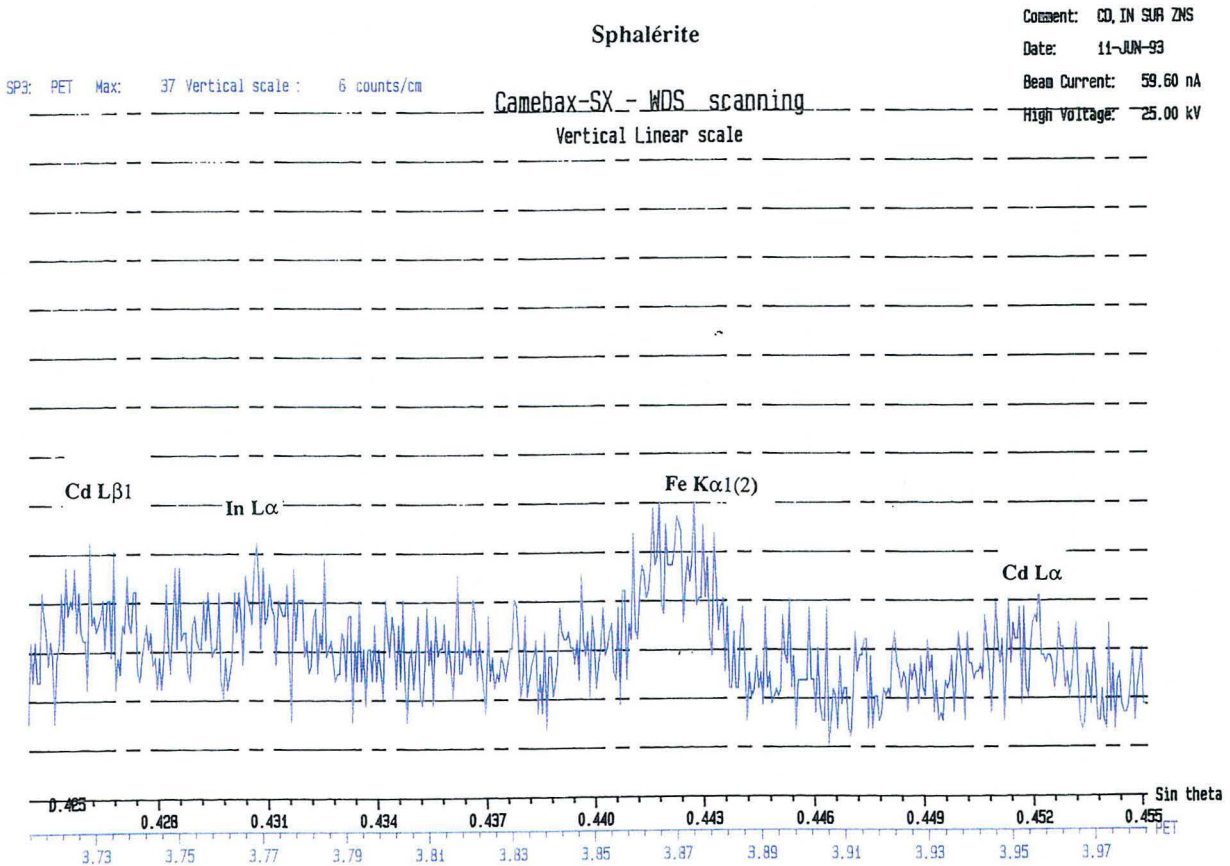
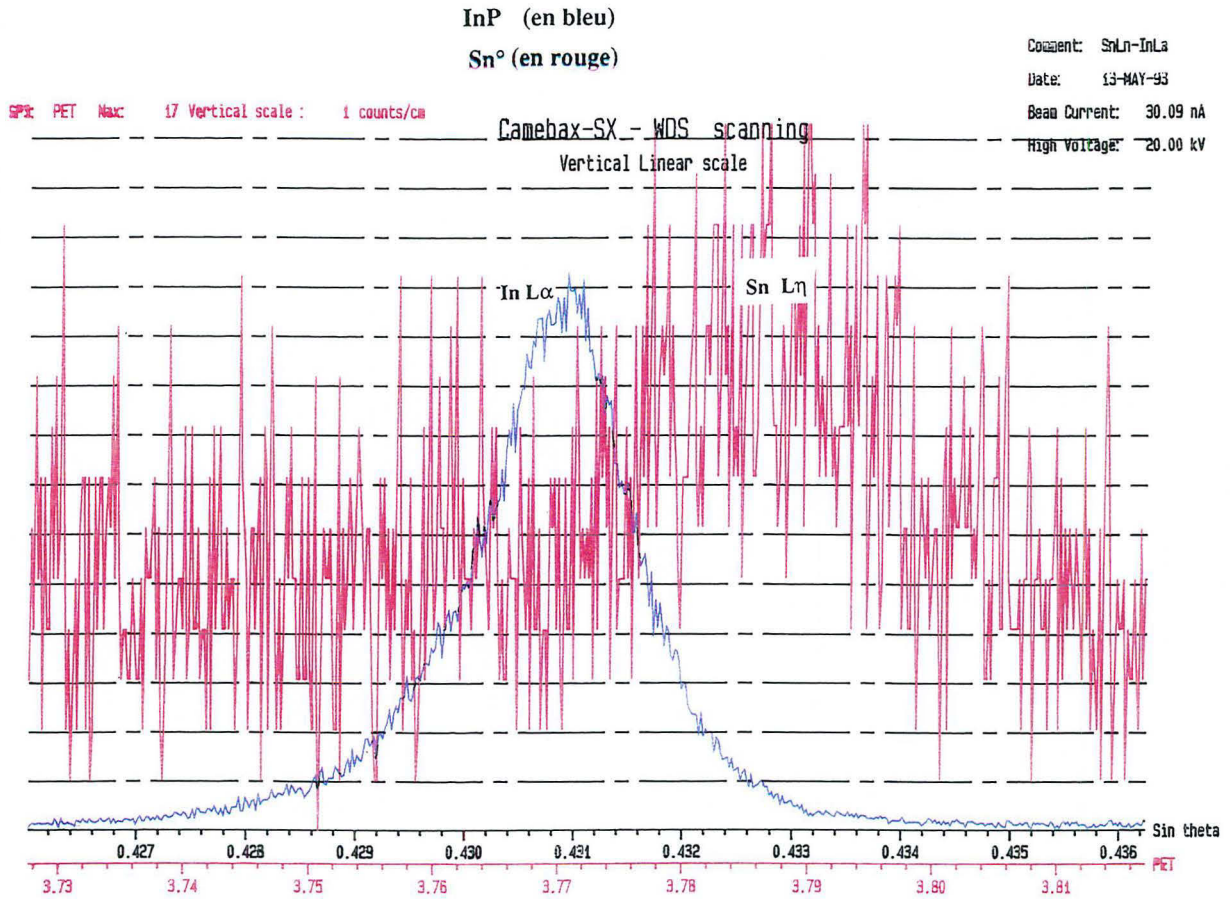
b-1-2/ Interférences au niveau de Hg $L\alpha_1$

De même des spectres WDS ont été relevés sur des cuivres gris, sur des stannites et sur des sphalérites. Les contributions des raies interférentes au niveau de Hg $L\alpha_1$ sont d'une très faible importance, et donc ne gênent pas les mesures analytiques.

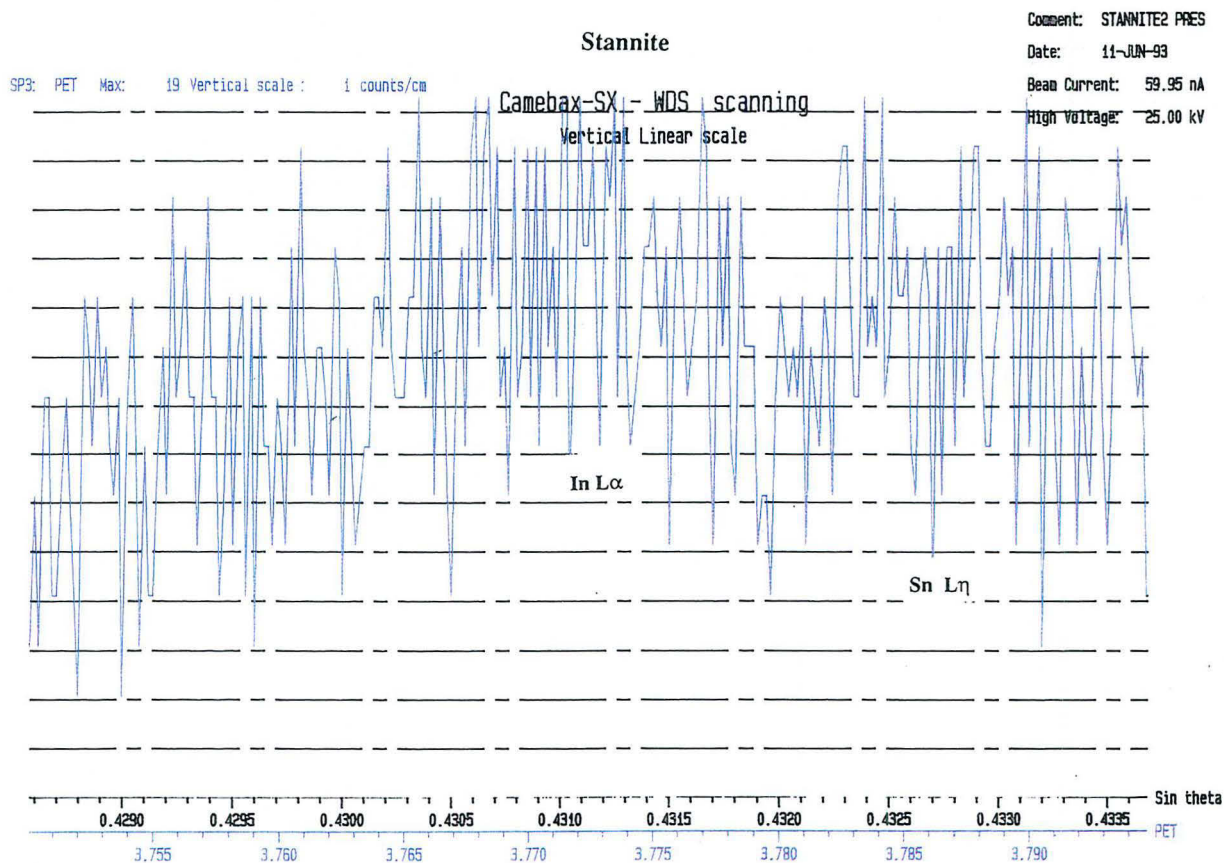
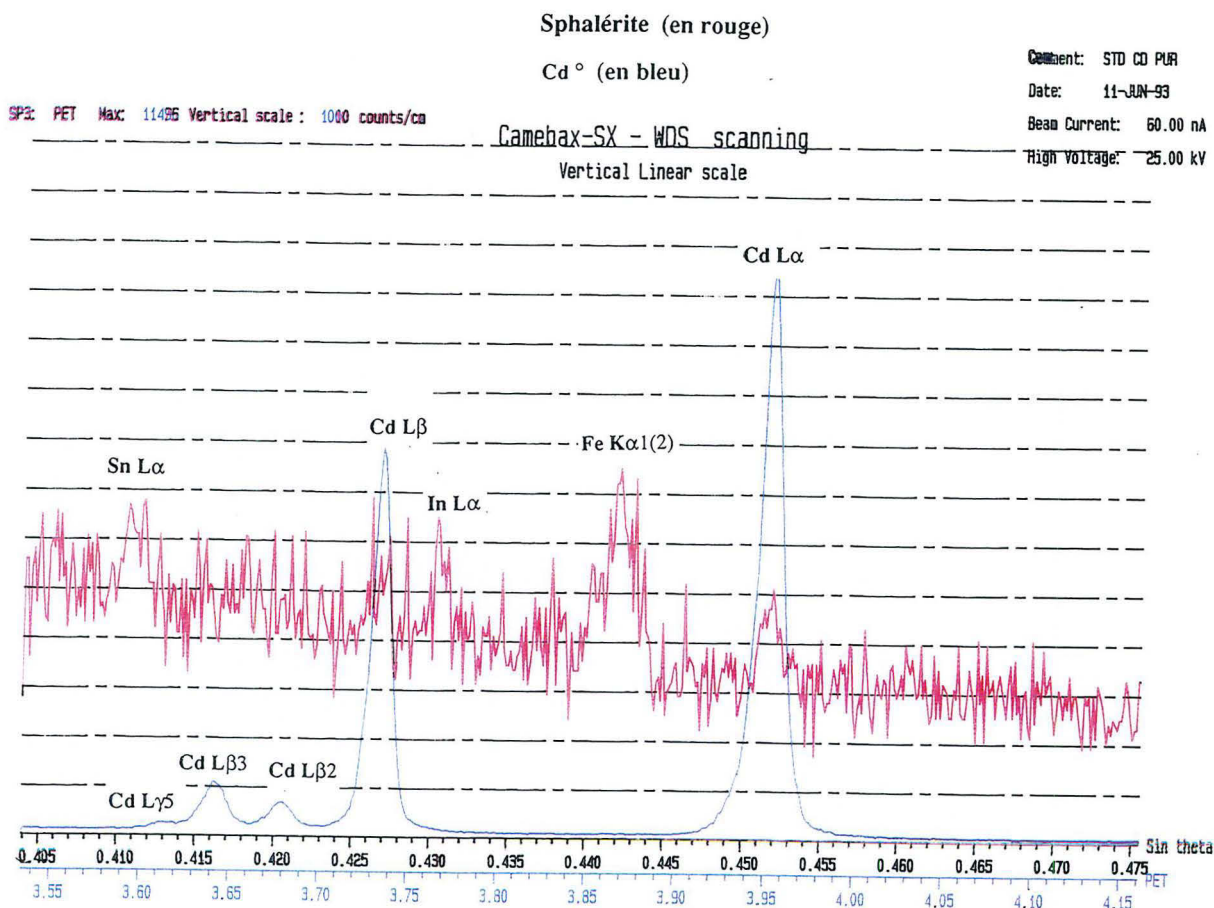
Élément	Raie	Longueur d'onde (Å)	Énergie (keV)	LIF ($\sin\theta$)
Tl	$L\alpha_2$	1,2188	10,1728	0,3027
Hg	$L\alpha_1$	1,2412	9,9888	0,3083
Hg	$L\alpha_2$	1,2526	9,8976	0,3111
Ge	$K\alpha_1$	1,2505	9,8861	0,3114
Ge	$K\alpha_2$	1,2580	9,8556	0,3124
Sb	$L\beta_1(3)$	1,2513	-	0,3107

N.B. Ces valeurs tirées du fichier "X-Ray microanalysis emission lines conversion tables" (BRGM) et du Handbook of chemistry and physics, 6^{ème} édition 1985 - 1986

Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique



Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique



Au analyses obtenues dans le cas de In, il faut retrancher les contributions éventuelles de l'interférence : celle ci est estimée par un dosage de minéraux purs provenant d'autres lieux et ne contenant pas d'indium (Stannite, cassitérite, étain natif). La contribution de Sn dans la mesure de In est de 500 ppm dans le cas des stannites et de 1200 ppm en ce qui concerne la cassitérite (calculé en tenant compte des émissions (en coups) de Sn°).

b2/ Étude des seuils de détection

Le traitement statistique des données appliquées au calcul des limites de détection, a fait l'objet de nombreuses études (MARION 1988). Trois moyens sont possibles :

- l'utilisation de la formule classique $3\sqrt{BG}$, avec BG = nb moyen de coups mesuré sur le bruit de fond et servant de référence
- le calcul de l'écart type σ_{n-1} de toutes les valeurs du bruit de fond
- la détermination graphique de la variation du bruit de fond qui prend en considérations toutes les imperfections de la mesure. En général, les seuils ainsi estimés, sont moins optimistes mais plus fiables LARDEAU (1987).

Ces critères dépendent de l'élément analysé, de la matrice minérale porteuse, de la méthode analytique (conditions du programme d'analyse : type de raie, temps de comptage, tension et courant du faisceau incident) et de performance de l'instrument utilisé.

Calcul des paramètres analytiques

Lorsqu'il est question de doser des éléments en traces dans des minéraux, une grande attention doit être faite au niveau de l'optimisation des conditions analytiques et surtout, la signification des données obtenues. En effet toute méthode d'analyse possède ses limites : la reproductibilité, la sensibilité, le seuil de détection, tous sont des paramètres qui caractérisent tout particulièrement la qualité de la mesure. Un programme informatique appelé "**CALCULS**" MARION (1988), inspiré des travaux de ANCEY et al.(1978), ainsi que PICHAVANT et SCHNAPPER du CRPG sera utilisé pour réaliser trois opérations différentes :

- 1 Estimation de la concentration : calcul de l'intervalle de confiance
- 2 Optimisation des temps de comptage
- 3 Calcul du seuil de détection

On prendra pour le dosage des éléments en traces qui nous intéressent (Hg, In...), des temps de comptage de 60 s aussi bien sur le pic que sur le bruit de fond. Les seuils de détection seront donnés dans le tableau général récapitulant les conditions analytiques pour les différents programmes.

b3/ Programmes d'analyse

Stannite :

Ce programme est conçu pour le dosage des chalcostannates (stannite, stannoidite et mawsonite) ainsi que les cassitérites par remplacement du soufre par l'oxygène qui est estimé par différence.

Durée totale d'une analyse = 225 s

Courant = 60 nA

Tension = 25 kV

ÉLÉMENT	Zn	Cu	Fe	Sn	S	Hg	In
Raie utilisée	Zn K α	Cu K α	Fe K α	Sn L α	S K α	Hg L α	In L α
standard	ZnS	CuFeS ₂	CuFeS ₂	Sn ^o	CuFeS ₂	HgS	InP
SPECTRO	LiF	LiF	LiF	PET	PET	LiF	PET
POSITION	35642	38269	48086	41122	61382	30818	43092
BF +	600	600	900	600	500	600	500
BF -	-600	-	-	-	-	-600	-900
BF PENTE	-	1,2	1,1	1,1	1,02	-	-
Temps Pic	6000	6000	6000	6000	6000	10000x6	10000x6
Temps BF	3000	3000	3000	3000	3000	60000	60000
Intervalle de confiance%	±0,08	±0,23	±0,13	±0,21	±0,26	±0,04	±0,014
Seuil de détection (en ppm)	700	*	460	*	*	820	250

Cuivres gris :

Le programme est destiné au dosage des minéraux tétraédrites (Tr) - tennantites (Tn), mais aussi d'autres variétés de cuivres gris telles que les variétés argentifères et bismuthifères. Comme le programme stannite, il sert aussi au dosage des chalcopyrites.

Durée totale d'une analyse = 245 s

Courant = 60 nA

Voltage = 25 kV

ÉLÉMENT	As	Cu	Sb	Ag	S	Bi	Hg	Zn	Fe
Raie utilisée	As L α	Cu K α	Sb L α	Ag L α	S K α	Bi M α	Hg L α	Zn K α	Fe K α
standard	AsGa	CuFeS ₂	Sb ₂ S ₃	Ag ^o	CuFeS ₂	Bi ^o	HgS	ZnS	CuFeS ₂
SPECTRO	TAP	LiF	PET	PET	PET	PET	LiF	LiF	LiF
POSITION	37624	38262	39298	47461	61391	58465	30818	35641	48087
BF +	600	600	550	700	500	600	600	600	900
BF -	-	-	-	-	-	-600	-600	-600	-
BF PENTE	1,2	1,2	1,1	1,1	1,02	-	-	-	1,2
Temps Pic	6000	6000	6000	5000x2	6000	5000x2	10000x6	10000	10000
Temps BF	3000	3000	3000	10000	3000	5000	60000	5000	5000
Intervalle de confiance%	±0,24(Tn) 0,14(Tr)	±0,30	±0,055(Tn) 0,21(Tr)	±0,040	±0,24	±0,04	±0,038	±0,071	±0,065
Seuil de détection en ppm	1170 Tr à 0,6%wt As	*	790 Tn à 0,6 %wt Sb	800	*	1700	860	560	350

Sphalérite

Le programme permet de doser aussi bien des sphalérites que des chalcopyrites (même type de réseau).

Durée totale d'une analyse = 316 s

Courant = 60 nA

Voltage = 25 kV

ÉLÉMENT	S	Zn	Fe	Cd	In	Ge	Hg
Raie utilisée	S K α	Zn K α	Fe K α	Cd L α	In L α	Ge K α	Hg L α
standard	ZnS	ZnS	CuFeS ₂	Cd ^o	InP	Ge ^o	HgS
SPECTRO	PET	LiF	LiF	PET	PET	LiF	LiF
POSITION	61391	35641	48087	45200	43095	31170	30818
BF +	500	600	900	700	500	450	600
BF -	-	-600	-	-700	-900	-800	-600
BF PENTE	1,02	-	1,1	-	-	-	-
Temps Pic	6000	6000	6000	10000x3	10000x6	10000x3	10000x6
Temps BF	3000	3000	3000	30000	60000	30000	60000
Intervalle de confiance%	±0,32	±0,36	±0,10	±0,037	±0,012	-	±0,034
Seuil de détection en ppm	*	*	400	490	270	-	880

Galène

Ce programme permet de doser entre autres des galènes, des sulfoantimoniures de Pb et Cu, des séléniures de Hg, Ag et Bi.

ÉLÉMENT	S	Cu	Se	Ag	Sb	Hg	Tl	Pb	Bi
Raie utilisée	S K α	Cu K α	Se L α	Ag L α	Sb L α	Hg L α	Tl M α	Pb M α	Bi M α
standard	PbS	CuFeS ₂	PbSe	Ag ^o	Sb ₂ S ₃	HgS	TlAsSe	PbS	Bi ^o
SPECTRO	PET	LiF	TAP	PET	PET	LiF	PET	PET	PET
POSITION	61404	38263	34970	47481	39297	30823	62422	60401	58475
BF +	500	600	800	600	550	600	500	1500	500
BF -	-	-	-800	-600	-	-600	-	-	-
BF PENTE	1,03	1,2	-	-	1,05	-	1,05	1,05	1,05
Temps Pic	6000	6000	10000x2	10000x2	10000x2	10000x6	10000x6	6000	10000x2
Temps BF	3000	3000	20000	20000	20000	60000	60000	3000	20000
Intervalle de confiance%	± 0,02	±0,08	±0,006	±0,045	±0,025	±0,045	±0,03	±0,77	±0,09
Seuil de détection en ppm	*	*	420	750	650	950	850	*	1530

Durée totale d'une analyse = 300 s

Courant = 60 nA (traces) et 20nA (majeurs)

Voltage = 25 kV

Minéraux analysés : galène, sulfoantimoniures de Pb et de Cu, séléniures de Hg, Ag et de Bi

N.B. BF = Bruit de fond

* = Élément majeur

- = données non disponibles

c/ Principaux résultats

Le minerai ayant fait l'objet de plus d'investigations, est l'alimentation principale de Neves Corvo dans la période 1992 - 1995 (MC : "Massive Copper ore"). En effet, les autres minerais sont peu étudiés en raison des délais impartis par le contrat.

I/ NEVES CORVO

I/ Le minerai principal MC :

Les points de sonde ont été réalisés sur des sections polies du minerai, mais aussi pour la plus part, sur des sections polies de concentrés ou de stériles de flottation, considérés comme plus représentatifs du minerai principal MC.

Pyrites : les analyses sont données en annexes

131 points pour le dosage de Fe, As et S dont 95 pour le dosage de Fe, As, S, Cu et Zn

	S wt%	Fe wt%	As wt%	Cu wt%	Zn wt%
moyenne	53,40	46,02	0,32	0,07	0,29
Déviatiion standard	1,09	1,06	0,62	0,30	0,46

Chalcopyrites : les analyses sont données en annexes

144 points pour le dosage de Fe, As, S, Cu et Zn

L'indium y est inférieur à la limite de détection

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	As wt%
moyenne	36,05	29,72	34,06	0,08	0,09
Déviatiion standard	1,33	0,92	0,70	0,09	0,24

Sphalérites : les analyses sont données en annexes

46 points pour le dosage de S, Fe, Zn, Cu, Hg et In

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	In wt%	Hg wt%
moyenne	32,64	3,10	1,26	62,14	0,05	0,11
Déviatiion standard	0,52	0,94	0,81	2,15	0,02	0,02

Stannites : les analyses sont données en annexes

43 points pour le dosage de S, Fe, Zn, Cu, Sn, Hg et In

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	Sn t%	In wt%	Hg wt%
moyenne	28,98	10,45	29,02	4,38	26,94	0,15	0,23
Déviatiion standard	0,58	3,53	0,82	3,84	1,77	0,08	0,1

Les késtérites sont très peu fréquentes par rapport aux stannites (Fig.I-A-7), qui semblent contenir les quantités les plus élevées en mercure et indium. Les teneurs de ce dernier métal sont corrigées de la contribution de l'interférence Sn (500 ppm)

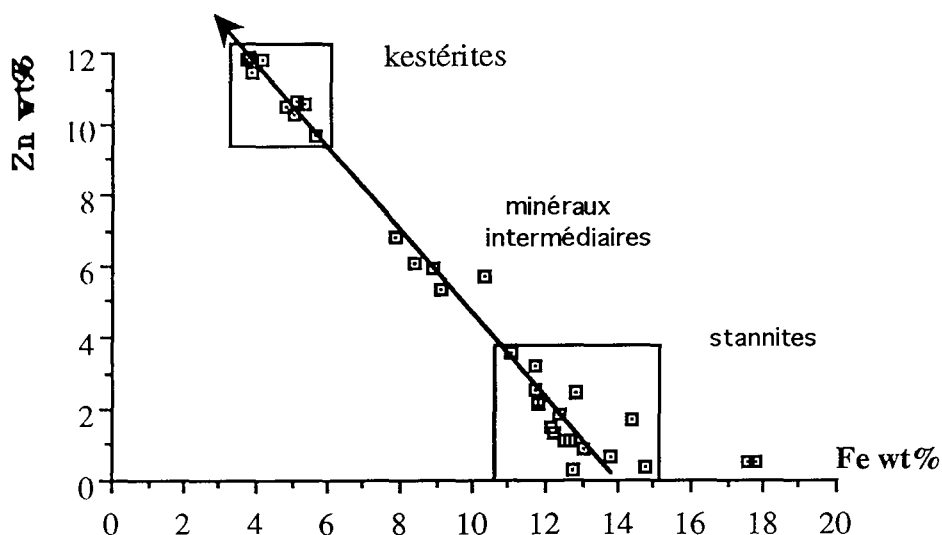


Fig. I-A-7 Diagramme de corrélation Zn - Fe dans les stannites de Neves

Cuivres gris : les analyses sont données en annexes
119 points de mesure pou As, Sb, Zn, Fe, Cu, Ag et Hg

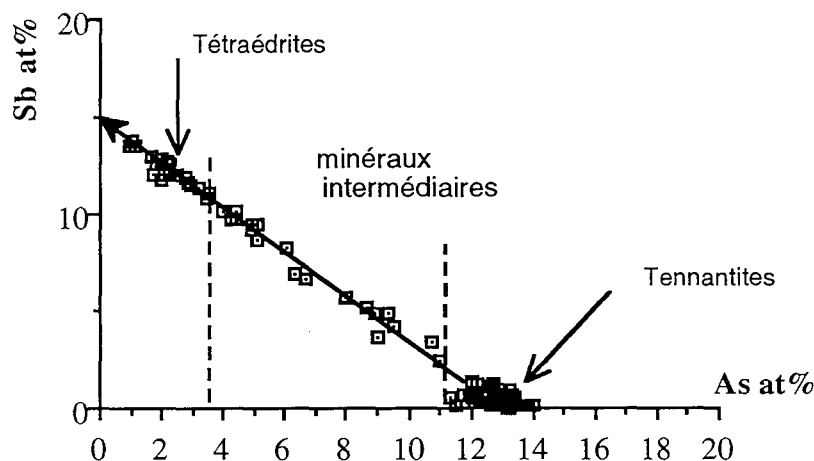


Fig. I-A-8 Diagramme de corrélation As - Sb dans les cuivres gris de Neves

Comme le montre la corrélation As - Sb (Fig.I-A-8), il est très difficile de différencier le pôle pur tétraédrite parmi les cuivres gris analysés. Cependant les tennantites constituent une population relativement isolée. Pour des commodités facilitant les calculs minéralogiques (Cf.I-A-3-1), il a été décidé de définir les tétraédrites par les teneurs en As inférieures à 3,6 at%, et les tennantites par les teneurs en As supérieures à 11,2 at%. Le calcul de la moyenne et la déviation standards ont été calculée uniquement pour les mesures en dessus des seuils de détection. Le mercure et l'argent sont concentrés dans les tétraédrites (Fig.I-A-9).

		S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	As wt%	Agwt%	Sb wt%	Hg wt%
Tennantites	moy.	28,27	6,46	41,19	2,99	18,9	-	1,05	-
	dév.std	0,59	1,5	,26	1,67	0,75	0,05	0,76	0,02
Tétrahédrites	moy.	25,29	3,39	37,12	5,23	2,95	0,33	26,46	0,19
	dév.std	0,37	0,66	0,69	0,79	0,96	0,13	1,59	0,07

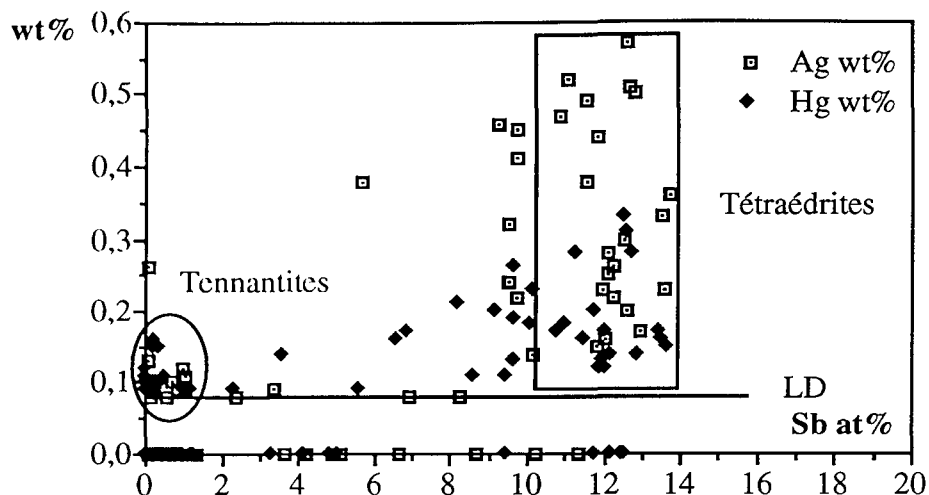


Fig. I-A-9 Diagramme de corrélation Ag,Hg - Sb dans les cuivres gris

Le Zn est bien corrélé au fer, mais avec Sb, le diagramme de corrélation (Fig.I-A-10) met en évidence quatre grandes populations, les ténantites ferrifères, zincifères, les tétrédrites et les cuivres gris intermédiaires.

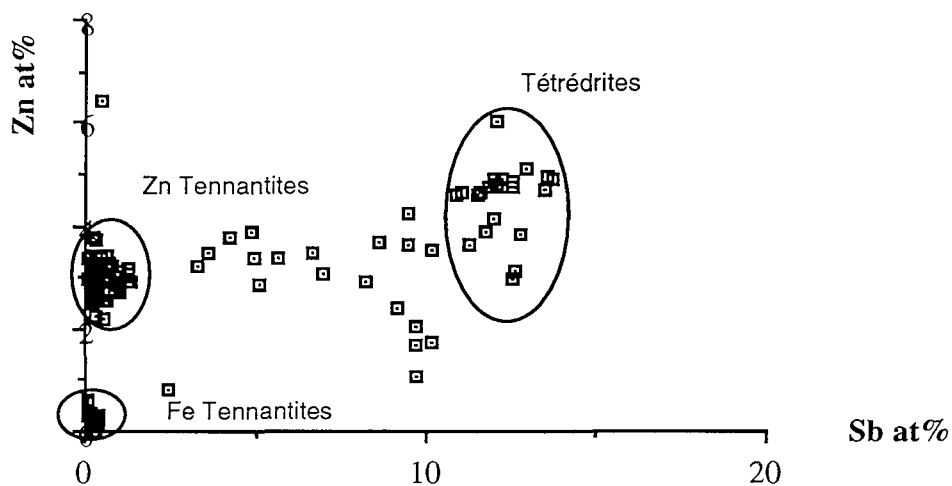


Fig. I-A-10 Diagramme de corrélation Zn - Sb dans les cuivres gris

2/ Autres faciès :

2-1/ Le minerai MS

Alimentation secondaire : c'est le minerai jaune à cause de sa richesse en chalcopryrite, la stannite y est abondante de même que la cassitérite, il existe aussi de la sphalérite.

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	Sn wt%	In wt%	Hg wt%
Chalcopryrite	35,2	29,65	34,45	0,06	0,05	-	-
Stannite	29,4	11,23	29,4	2,24	27,61	0,07	0,39
Sphalérite	33,39	3,05	1,02	63,34	0,05	0,06	0,09

Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique

Facès particulier : il est riche en chalcopryrite, mawsonite et stannioïdite. Il renferme aussi une quantité de minéraux rares tels que des séléniures (tiemannite, bohdanoviczite, naumannite...)

	Formule	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	Sn wt%	In wt%	Hg wt%
Stannioïdite ₁	Cu ₈ (Fe,Zn) ₃ Sn ₂ S ₁₂	29,62	11,5	38,44	1,08	17,9	0,32	-
Mawsonite ₂	(Cu,Fe) ₈ SnS ₈	30,16	15,93	39,03	-	14,52	-	-

1 moyenne de 3 analyses

2 moyenne de 2 analyses

	Formule	Se wt%	Ag wt%	Sb wt%	Hg wt%	Tl wt%	Bi wt%	Total
Bohdanoviczite	AgBiSe ₂	32,45	15,6	0,16	5,59	-	38,06	91,9
Tiemannite	HgSe	29,15	0,12	-	66,77	0,7	-	96,74

Les analyses sont incomplètes, il manque des éléments non dosés tels que Pb, In... (mis en évidence par SIMS)

Il apparaît clair que la stannioïdite contient de l'indium, contrairement à la mawsonite. Ce résultat sera clairement confirmé par l'analyse en sonde ionique. Par ailleurs l'existence de minéraux mercurifères peut contribuer d'une façon importante à la "pollution" des concentrés de cuivre issus du traitement de tels minerais.

2-2/ Le minerai MT

Le minerai à cassitérite contient aussi des sulfures dont la stannite la chalcopryrite, et la sphalérite. L'oxyde d'étain ne contient pas d'indium, les teneur qu'on y mesure sont le résultats de la contribution de l'interférence Sn et qui est de 1400 ppm.

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	Sn wt%	In wt%	Hg wt%	Cd wt%
Chalcopryrite	35	29,97	34,23	0,04	0,04	0,09	-	-
Stannite	29,64	12,08	28,81	1,99	29,9	0,39	0,25	-
Sphalérite	32,64	1,76	0,27	65,62	-	0,28	0,10	0,25

2-3/ Le minerai MH

Le faciès de ce type constituent un mélange intime de tennantite et de sphalérite. Cette dernière est cadmifères (0,46 à 0,52 wt%), mais contient aussi de l'indium (1000 à 1600 ppm) ainsi que de mercure (jusqu'à 1200 ppm). La tennantite est assez pure (- 1,41 wt% Sb) mais semble être dépourvue de mercure. Un autre faciès contient des minéraux intermédiaires dans la série des cuivres gris, ceux ci renferment de 1100 à 1500 ppm Hg.

2-4/ Le minerai de Nord Neves

C'est un gisement en perspective d'exploitation, sa particularité est la diversité minéralogique très importante. En effet en plus des minéraux communs dans le secteur, on trouve de la bornite ainsi que des tennantites bismuthifères riches en indium (jusqu'à 2,74 wt%), mercure (jusqu'à 1,83 wt%) et argent (jusqu'à 1 wt%).

II/ ALMAGRERA

Le minéral principal a fait l'objet d'une estimation de la teneurs en mercure dans la sphalérite et les tétraédrites qui tendent vers des cuivres gris type schwartzite (13 wt% Hg) - freibergite (18wt% Ag).

Minéral	Tl wt%	Bi wt%	Cd wt%	Ag wt%	Hg wt%	Se wt%
Tétraédrite	0,18%	<ld	-	3,4 %	4,58 %	<ld
Sphalérite	-	-	ld - 0,08	-	0,35 - 0,79	-
Bournonite	0,12 %	<ld	-	<ld	0,16 %	<ld
Galène	ld - 0,14 %	<ld	-	ld - 0,29 %	0,09 - 0,16 %	ld - 0,05

III/ PIRITES

La galène, la sphalérite, la bournonite et la tétraédrite ont été analysés, les principales informations sont :

Minéral	Tl wt%	Bi wt%	Cd wt%	Ag wt%	Hg wt%	Se wt%
Tétraédrite	ld-0,1%	<ld	-	1,43 - 1,50 %	0,3 %	<ld
Sphalérite	-	-	0,05 %	-	0,19 %	-
Bournonite	ld-0,11	0,59 - 0,75 %	-	-	-	-
Galène	ld - 0,09 %	0,61 - 0,67 %	-	0,29 - 0,39 %	ld - 0,11	ld - 0,07

IV/ APIRSA

L'analyse MSE des principaux minéraux montre que le thallium est contenu dans les bournonites, les pyrites et les sphalérites. Le mercure et l'argent sont concentrés dans la tétraédrite (très argentifères). le cadmium apparaît dans la sphalérite essentiellement. D'autre part les pyrites sont arsénieuses.

Minéral	Tl wt%	As wt%	Cd wt%	Ag wt%	Hg wt%
Chalcopyrite	ld-0,11%	<0,1%	-	-	-
Tétraédrite	ld-0,1%	0,95-5,86%	-	2,62 - 7,31%	ld-0,23%
Pyrite	0,08-0,23%	0,15-0,62%	-	-	-
Sphalérite	0,09-0,12%	-	0,10 - 0,21%	-	-
Bournonite	ld-0,27	0,53-0,65%	-	-	-
Galène	<ld	-	-	-	-

Remarque : Les teneurs en sélénium et bismuth sont inférieures à la limite de détection.

d/ Conclusions :

La MSE a permis le dosage des éléments en traces dans les sulfures et les sulfosels des minerais Sud-Ibériques, lorsque ceux ci sont présents à des quantités décelables par cette technique. Il est clair que cette limite de détection soit trop élevée pour ne pas permettre le dosage de certains éléments, il s'agit d'une part des éléments lourds tel que le mercure, l'argent....etc., mais aussi d'éléments en très faible quantités (quelques 10^{aines} de ppm) dans

des minéraux majeurs, c'est le cas très important de l'indium dans la chalcopryrite. En effet, la teneur In des concentrés de cuivre de Neves Corvo ne peut être expliquée uniquement par les principaux porteurs (stannite et sphalérite).

Par ailleurs, même si la MSE permet d'avoir des informations importantes sur le contenu en éléments en traces, les temps de comptage élevés utilisés ne permettent toutefois pas obtenir des informations statistiquement fiables (nombre d'analyses faible par journée de travail, d'autant plus que les minerais possèdent des textures très fines où le positionnement du faisceau électronique prend beaucoup de temps). Ceci empêche donc l'obtention de la répartition quantitative des éléments en traces parmi les différents porteurs. Les tentatives de réalisation des images X sont vouées à l'échec, compte tenu des faibles niveaux de teneurs. L'utilisation d'un autre moyen, la microsonde ionique, vient combler en partie ces lacunes.

I-A-2-3/ Étude par la microsonde ionique (SIMS)

a/ Généralités

La spectroscopie de masse des ions secondaires est la technique d'analyse élémentaire de surface possédant la plus grande sensibilité. La technique consiste en un bombardement sous vide de la surface d'un échantillon solide par un faisceau ionique primaire énergétique produit par une source (césium, gallium ou oxygène) et accéléré (Fig.I-A-11). Un arrachement superficiel de quelques Angströms d'ions secondaires (mono ou poly atomiques chargés positivement ou négativement) est produit sous cet impact (Fig.I-A-12) : ce faisceau secondaire caractéristique de l'échantillon, est accéléré puis analysé par un spectromètre de masse.

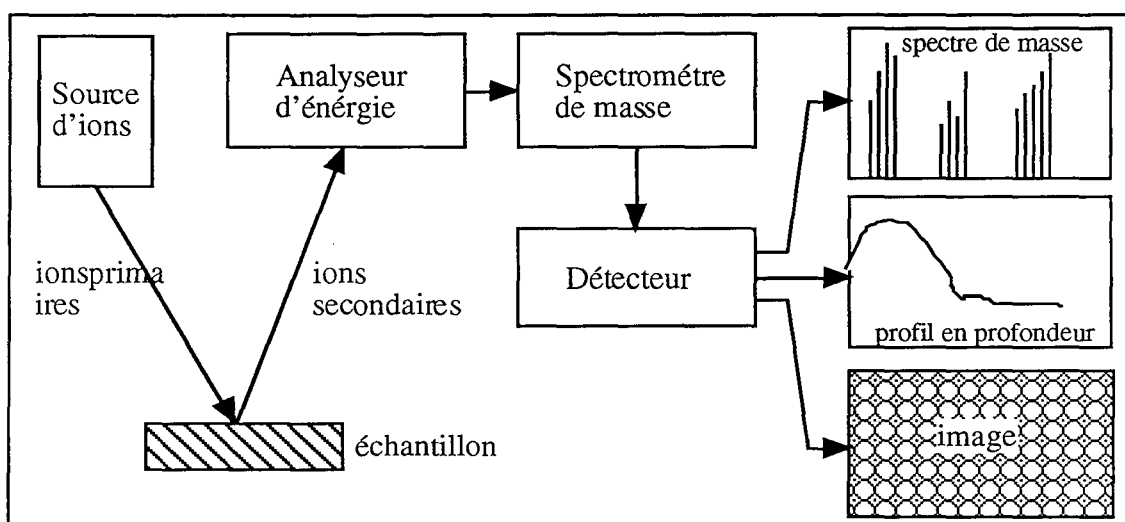


Fig.I-A-11 Schéma du principe de la microsonde ionique

L'impact du faisceau ionique entraîne la formation d'un cratère plus ou moins profond, selon l'intensité et la durée du bombardement ainsi que la nature de la matrice cible (cristallographie et rendement d'ionisation des éléments constitutifs).

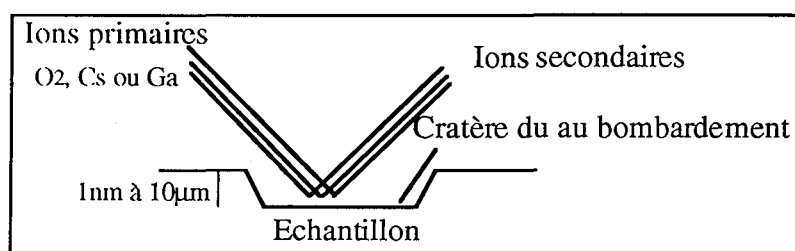


Fig.I-A-12 Schéma illustrant l'impact du faisceau primaire sur l'échantillon, naissance d'un cratère plus ou moins profond.

En SIMS dynamique, deux modes d'étude sont possibles (Fig.I-A-13):

D - SIMS : SIMS dynamique "Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry"

C'est le mode normal. Les ions secondaires (positifs ou négatifs, mono ou polyatomiques) de la matrice sont analysés par le spectromètre de masse

C - SIMS : SIMS dynamique cationisé "Cationized Secondary Ion Mass Spectrometry"

L'étude en C-SIMS consiste en la détection des molécules CsM⁺ : elle permet une semiquantification sans standards GAO (1988), en effet le comportement linéaire de la production des bicationes CsM⁺ est indépendant de l'effet de la matrice .

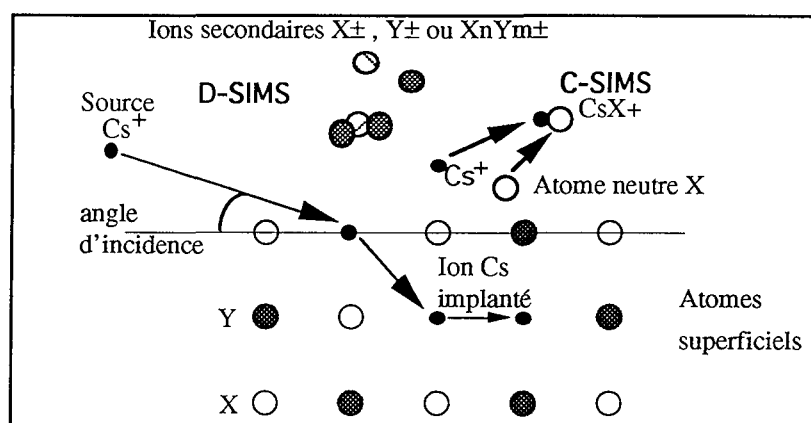


Fig.I-A-13 Schéma illustrant les différentes interactions atomiques en spectrométrie de masse des ions secondaires en source de césium

Parmi les avantages qu'offre la SIMS, on peut citer :

- la possibilité d'obtention d'images numériques de distribution d'un ou plusieurs éléments à la surface de l'échantillon étudié : celles ci permettent la réalisation ultérieure de tout profil souhaité,

- la possibilité d'obtention de spectres de masse en haute résolution pouvant servir à la détection des interférences éventuelles,
- un faible bruit de fond statistique avec un pouvoir séparateur élevé, permettent de réussir d'excellentes images ioniques,
- la méthode est très peu destructive. L'érosion lente provoquée par le faisceau primaire permet de réaliser des profils de concentrations en profondeur,
- la limite de détection, certes variable, est en général inférieure au ppm, donc très sensible par rapport à la microsonde électronique (dont la limite de détection est de l'ordre de quelque centaines de ppm).
- une quantification avec l'utilisation de standards implantés : cette quantification est néanmoins délicate et doit être réalisée élément par élément pour une matrice donnée.

Travaux antérieurs

Les applications de la SIMS à l'étude des éléments traces dans les sulfures sont très peu abordées : on peut citer les travaux de DILLEN et GIJBELS (1981) qui ont étudié le Co, le Ni et le Tl dans des pyrites à l'aide de la SIMS en utilisant l'Argon Ar^+ comme source de bombardement. Ils concluent à la substitution de ces éléments dans le réseau de la matrice porteuse. WILLIAMS (1979), en étudiant les sensibilités des différents éléments en fonction de la source utilisée (O^- et Cs^+), préconise un bombardement par O^- pour l'étude du Hg et de l'In. STORM et al. (1977) arrivent au même résultat.

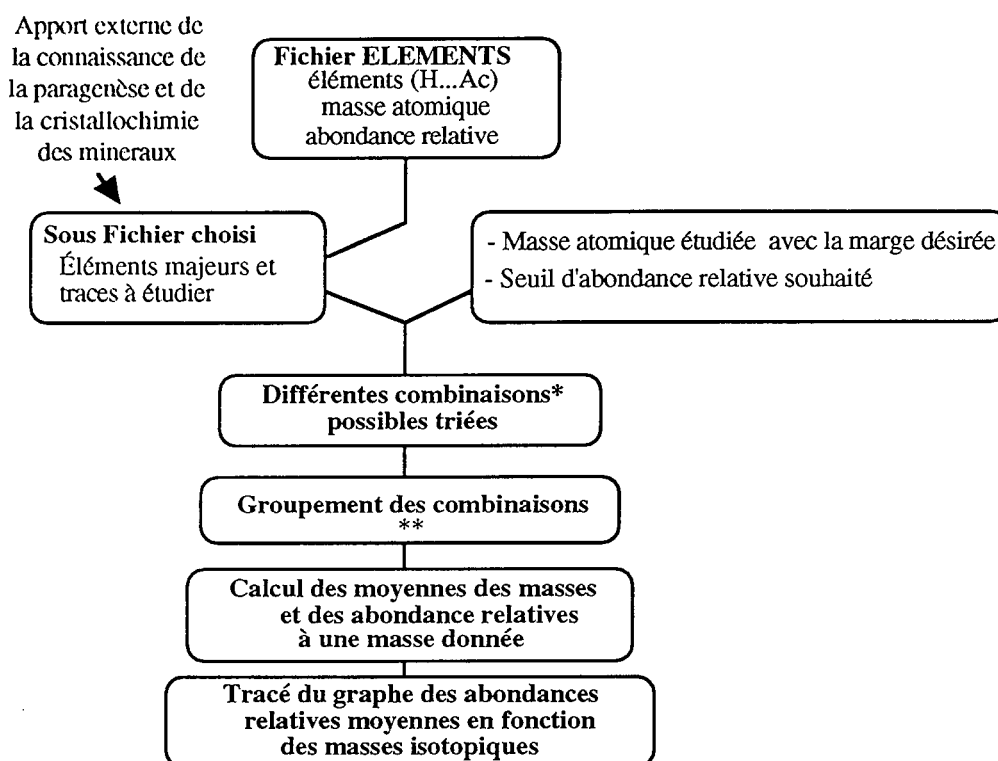
MCINTYRE, CABRI et al. (1984) ont étudié l'occurrence de l'argent et l'indium dans des minéraux sulfurés. La réalisation de standards servant pour la quantification en SIMS est faite par synthèse : Réactions entre éléments purs dans un four horizontal, sous vide, à différentes températures. Le résultat est un sulfure standard dopé avec une gamme de concentrations en traces donnant des courbes de calibration reproductibles.

Dans une telle étude, et comme dans toute analyse spectrale, on est confronté au problèmes d'interférences, d'autant plus que les spectres de masse renferment aussi bien les émissions monoatomiques (nombreuses pour certains éléments tels que Sn, Fe, Pb,....) que les combinaisons polyatomiques. Heureusement, les émissions polychargées ne sont pas présente dans ce genre d'analyse par SIMS.

b/ Étude des interférences spectrales (en masse)

C'est un programme écrit en langage *Turbo C* par MARION et SICCARDI (1991) qui permet, à partir des isotopes correspondant aux différents éléments majeurs et mineurs en

question, cherche toutes les interférences éventuelles possibles autour d'une masse donnée (masse de l'élément trace étudié). En se fixant au départ un seuil d'abondance isotopique relative des ions émis, on obtient alors la liste des combinaisons mono et polyatomiques capables d'interférer aux environs de cette masse. Le fonctionnement du programme est schématisé ci dessous (Fig.I-A-14).



* combinaisons mono et poly-atomiques

** même formule chimique à la même masse

Fig.I-A-14 Déroulement du programme de recherche des interférences SIMS

Remarque : Il est clair que, si les abondances isotopiques relatives sont respectées pour un ion de formule donnée, il n'en est pas de même en ce qui concerne les émissions relatives entre différentes espèces ioniques! Elles dépendent, bien sûr, de la teneur, mais aussi des rendements d'ionisation des différents éléments, du taux de recombinaisons au dessus de la surface de l'échantillon, de l'orientation cristallographique...etc.

Les résultats de cette investigation sont donnés sous forme d'histogrammes où l'axe des ordonnées représente les abondances relatives en % et les classes étant les masses moyennes des combinaisons mono et polyatomiques capables de constituer les éventuelles interférences. le seuil d'abondance relative utilisé est de 1%.

Indium : stannites, chalcopyrites, tennantites, sphalérites avec argent cadmium (Fig.I-A-15). À proximité de la masse 115 où existe l'isotope le plus abondant de l'indium, il y a une interférence avec l'isotope ^{115}Sn . Cette interférence est insurmontable dans les minéraux contenant de l'étain même avec les plus hautes résolution. À la masse 113, l'interférence est due

principalement à Fe₂, cependant, l'isotope ¹¹³In est moins abondant. Comme en sonde électronique, la contribution de l'interférence peut être évaluée et retranchée des toutes les mesures concernant l'indium dans les chalcostannates. Un spectre de masse réalisé sur une stannite implantée en indium (Cf. I-A-2-3) comparé à celui de la chalcoppyrite permet de mettre en évidence cette interférence (Fig. I-A-16). La différence d'émission à la masse 115 est due à un rendement d'ionisation de In nettement meilleur dans la chalcoppyrite

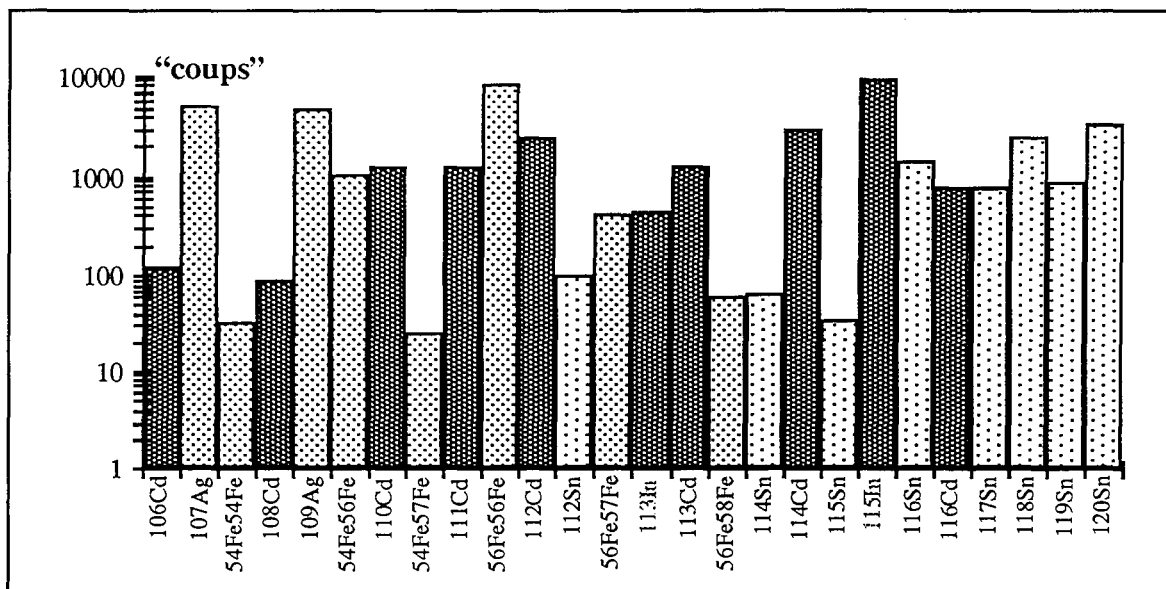


Fig.I-A-15 Les différentes combinaisons possibles entre les masses 105 et 120

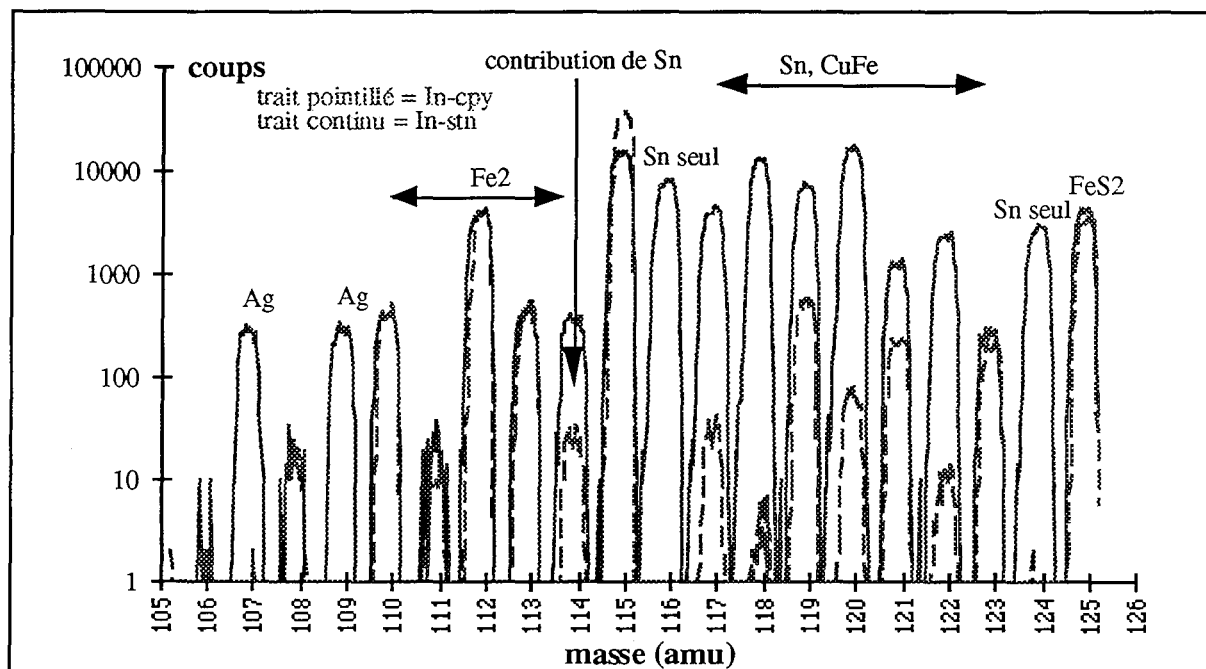


Fig.I-A-16 Spectres de masse relatifs à la chalcoppyrite et la stannite implantées en In (30 keV, source Ga⁺, ions positifs)

L'émission de la stannite est normée à celle de la chalcoppyrite par rapport au pic le plus intense de la combinaison Fe₂ (112), la différence entre les deux spectres est due principalement à l'étain et l'argent que renferme la stannite étudiée.

Mercure : cuivres gris, stannites, sphalérites avec Cd, Sn et In comme éléments traces

Le mercure possède 7 isotopes (202, 200, 199, 201, 198, 196, 204 par ordre d'abondance décroissante). Comme le montre la figure (Fig. I-A-17), les interférences sont très nombreuses et constituées pour la plupart des combinaisons tri- à tétra-atomiques, ces polyanions possèdent une faible probabilité d'être sélectionnées par le spectromètre de masse.

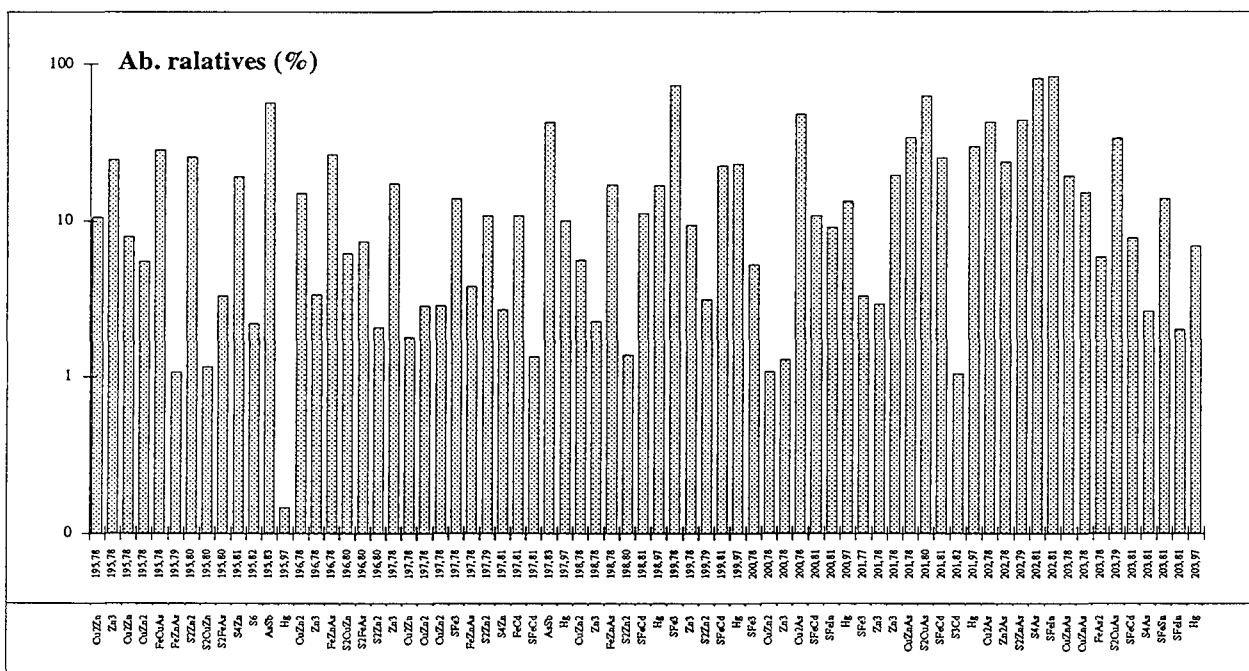


Fig.I-A-17 Les différentes combinaisons possibles entre les masses 195 et 205

Argent : Cuivres gris, sphalérites, chalcoppyrites (Fig.I-A-18)

Le bianion AsS interfère au niveau des deux masses isotopiques de l'argent. À la masse 107, l'interférence est très importante.

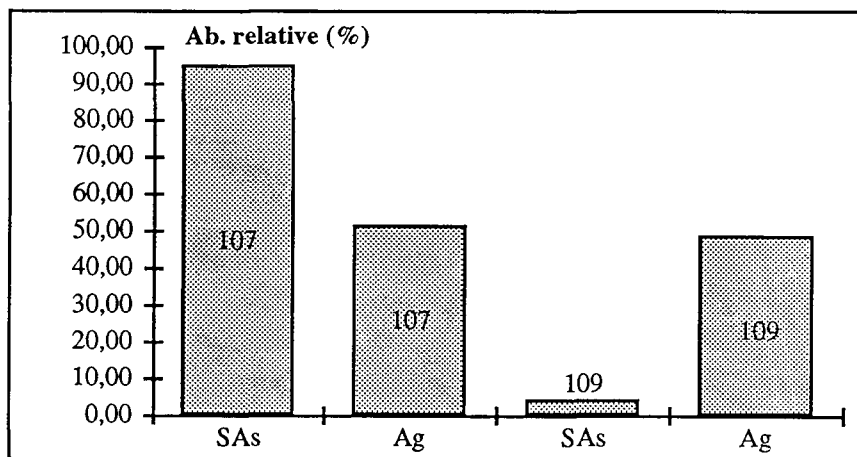


Fig.I-A-18 Les différentes combinaisons possibles entre les masses 105 et 110

c/ Quantification en MSI

c1/ standardisation

La quantification en SIMS dynamique nécessite l'utilisation de standards implantés. In et Hg et ont été implantés dans diverses matrices comme le montre le tableau ci dessous.

Minéral	Formule	Origine	Implant In	Implant Hg	Remarques
Cassitérite	SnO ₂	Russie	In	-	-
Cassitérite	SnO ₂	Brésil	In	-	-
Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄	Bolivie	In	Hg	
Sphalérite	ZnS	France	In	Hg	Ferrière
Sphalérite	ZnS	France	In	Hg	-
Chalcopyrite	CuFeS ₂	Mexique	In	Hg	-
Cuivre gris	Cu ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃	Pérou	-	Hg	Pole Sb
Cuivre gris	Cu ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃	Pérou	-	Hg	As, Sb
Cuivre gris	Cu ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃	Pérou	-	Hg	Pole As
Cuivre gris	Cu ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃	France	-	Hg	Pole Sb

Pour être implantés, ces minéraux ont été collés sur un support de Silicium : dopé lui aussi, il pourra donc servir de test pour l'implantation. Toutes les implantations ont été faites à 170 keV avec une dose de 10¹⁵ atomes/cm². L'exemple donné ci dessous est celui de ¹¹⁵In dans le silicium :

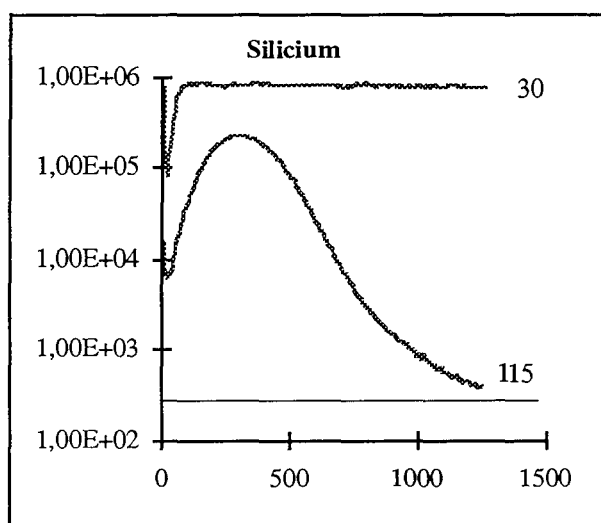


Fig.I-A-19 Implant de In dans le silicium

Des profils SIMS en profondeur sont réalisés sur chaque standard : la courbe typique obtenue est une gaussienne en échelle linéaire, avec un maximum à une profondeur donnée qui varie en fonction du type de la matrice cible (précisément de l'encombrement moléculaire) et de l'énergie d'implantation.

Ces profils sont ensuite convertis à des concentrations (atomes / cm³) en fonction de la profondeur. Cette opération nécessite la connaissance de la profondeur de la zone analysée sur le standard implanté: elle peut être mesurée par profilométrie ou calculée à l'aide de modèles.

Une simulation d'implantation est réalisée sur différentes matrices à l'aide du logiciel "TRIM" (TRIM-90 : "The stopping and Range of ions in solids", J.F.BREGLER et J.P. BIRSACK (1985)). Il permet, à partir des caractéristiques chimiques (nature chimique de la matrice et de l'ion à implanter) et physiques (densité de la matrice, masse atomique de l'implant et l'énergie de l'implantation), d'approcher le profil de l'implant. Le mercure (élément lourd) s'implante plus difficilement que l'indium. Le tableau ci dessous représente les valeurs de la profondeur maximale de l'implantation en µm.

	Silicium	Chalcopyrite	Stannite	Cassitérite	Sphalérite	Tétraédrite	Tennantite
In	854	584	590	412	614	-	-
Hg	657	437	471	-	461	395	406

Le RSF ("Relative Sensitivity Factor") pour un élément en trace donné dans une matrice donnée traduit le taux d'émission de cet élément par rapport au taux d'émission d'un élément (seul ou en assemblage polyatomique) de la matrice. Par exemple on parlera de ¹¹⁵In/³⁰Si.

Le calcul du RSF se fait par le calcul de l'intégrale de la courbe d'implantation en profondeur (en coups, somme des canaux d'acquisition), qui est comparée à la dose (en atomes/cm²) répartie sur l'ensemble de la profondeur implantée. Ceci permet ensuite de convertir l'émission ionique en concentration volumique. Le RSF (en at/cm³) est alors égal à:

$$RSF = \frac{dose}{\int_{p_{min}}^{p_{max}} \frac{I}{I_{ref}}}$$

où p max et p min désignent les profondeurs maximales et minimales de l'implant

Tout calcul de concentration ultérieur sur un échantillon sera le suivant:

$$concentration\ volumique(at / cm^3) = RSF \frac{émission_{trace}}{émission_{isotope\ matrice}}$$

et donc la concentration atomique dans le minéral porteur est :

$$concentration(at / at) = \frac{concentration\ volumique}{nombre\ d'\ atomes\ du\ minéral\ par\ cm^3}$$

enfin, la concentration massique est obtenue en multipliant la dernière valeur par un facteur correctif (at/at ---> g/g). Toutes les données physiques (densité, masse molaire, volume

molaire, densité moléculaire, densité atomique) correspondant aux minéraux étudiés sont résumées dans le tableau ci dessous.

Minéral	Chalcopyrite	Stannite	Cuivre gris	Cassitérite	Sphalérite	Silicium
M (g/mole)	183,3	429,5	1472	150,7	97,44	28,09
d (g/cm³)	4,1	4,4	4,641	7,05	3,9 à 4,1	2,32
V (cm³/mole)	44,11	97,6	318,7	21,4	24,36	12,1
N (molécule /cm³)	1,36E+22	6,17E+21	1,90E+21	2,81E+21	2,47E+22	4,98E+22
A (at/cm³)	5,46E+22	4,93E+22	5,51E+22	8,44E+22	4,94E+22	4,98E+22
C (pour 115In)	2,51	2,14	2,27	2,19	2,36	4,09
C (pour 202Hg)	4,41	3,76	3,98	4,02	4,14	7,19

où **M** représente la masse molaire
d représente la masse volumique
V représente le volume molaire
N représente le nombre de moles par unité de volume (cm³)
A représente le nombre d'atomes par unité de volume (cm³)
C représente le facteur de correction % atome en % masse

c2/ Conditions analytiques

Le travail a été effectué en mode microsonde (balayage)

La résolution en masse $M/\Delta M$ est d'environ 300

Vues les différences de sensibilité des éléments à étudier en fonction des sources d'ions primaires, on a utilisé plusieurs type de sources :

En source Gallium : Intensité du courant $I^{Ie} = 30 \text{ keV}$
 Intensité du courant $\Pi^{Ie} = 4500 \text{ V}$
 Taille du faisceau $1 \mu\text{m}$

En source Oxygène: Intensité du courant $I^{Ie} = 17,5 \text{ keV}$
 Intensité du courant $\Pi^{Ie} = 4500 \text{ V}$
 Taille du faisceau $0,5 \mu\text{m}$

En source Césium : Intensité du courant $I^{Ie} = 10 \text{ keV}$
 Intensité du courant $\Pi^{Ie} = 4500 \text{ V}$

Remarque :

Des Courants plus forts (émissions plus intenses) impliquent une résolution en image moins bonne.

c3/ Les résultats de la quantification avec standards

c3-1/ Indium

Parmi les trois sources testées (oxygène, césium et gallium), c'est la source Gallium qui a donné les meilleurs résultats du point de vue rendement d'ionisation de l'indium, le mode choisi est un bombardement primaire par Ga⁺ et la collecte des ions secondaires chargés positivement. La résolution des images obtenues dans ces conditions est excellente.

Les implants standards

Les graphes (Fig.I-A-20,21) représentent l'intensité des ions secondaires arrachés (coups) en ordonnées en fonction du temps (secondes) en abscisses

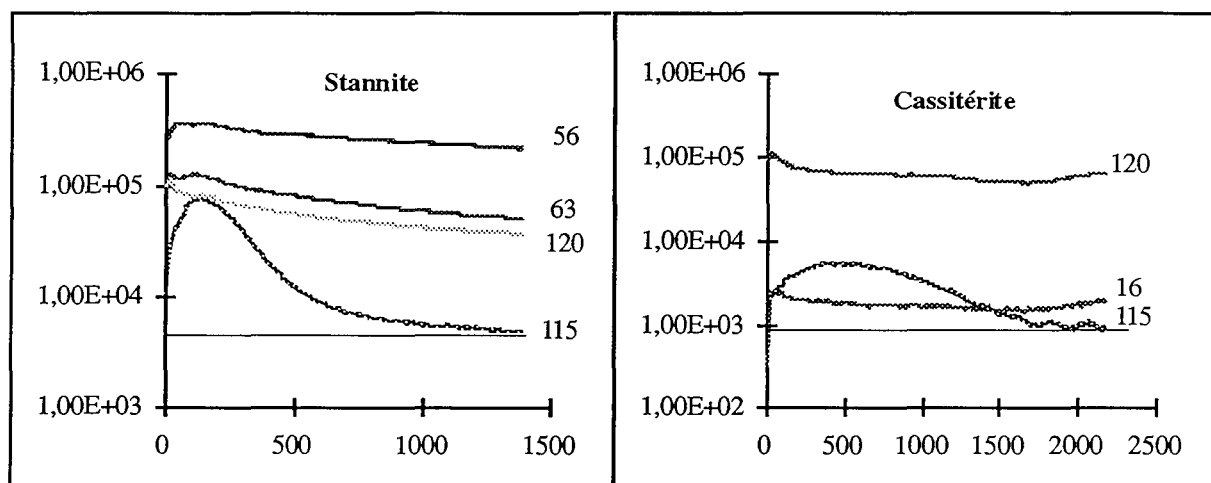


Fig.I-A-20 Implant In dans les minéraux à étain

Dans la stannite et la cassitérite, il y a une forte contribution de Sn à la masse 115 dont il faut tenir compte lors de la quantification de l'indium. Cette contribution est manifestée par le bruit de fond important dans ces deux matrices.

Cependant ce bruit de fond est plus important dans la stannite en raison d'une deuxième interférence qu'on retrouve également dans la chalcoppyrite et les sphalérites ferrifères à savoir la combinaison $^{58}\text{Fe}^{57}\text{Fe}$. Dans le silicium, ces interférences n'existent pas et le bruit de fond correspond à la limite de détection de l'appareil dans les conditions analytiques qui ont été utilisées.

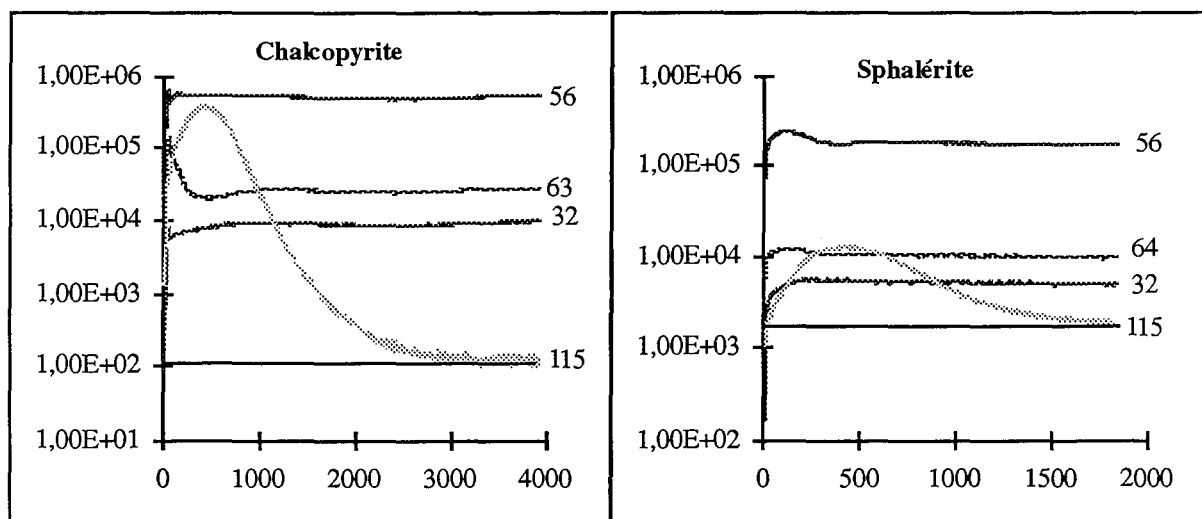


Fig.I-A-21 Implant In dans la chalcopyrite et dans la sphalérite

Les RSF sont calculés par rapport à ^{63}Cu pour la chalcopyrite et la stannite, par rapport à ^{64}Zn pour la sphalérite, par rapport à ^{120}Sn en ce qui concerne la cassitérite, et par rapport à ^{28}Si pour le silicium..

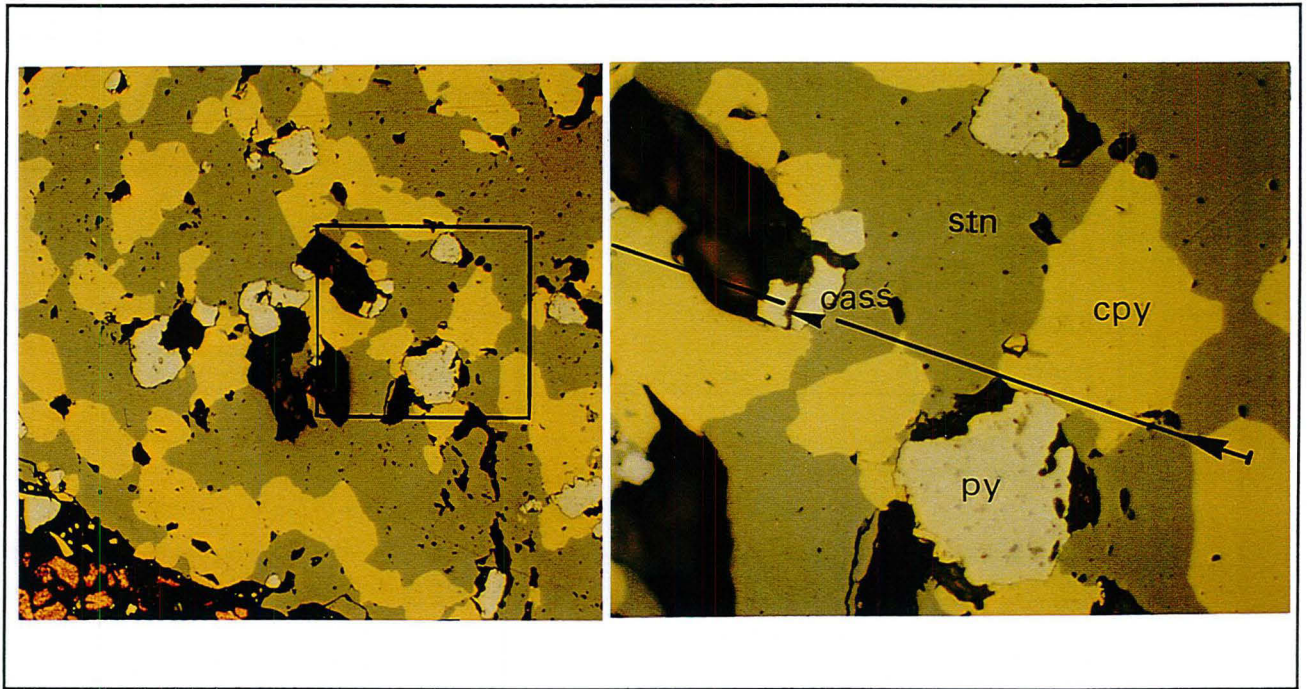
Minéral	Chalcopyrite	Stannite	Sphalérite	Cassitérite	Silicium
coups In std	120	4500	2000	1000	400
coups mat std	2,2E+04	50000	10000	60000	900000
Rapport In/mat	0,0054	0,09	0,2	0,0166	0,0004
RSF In/mat	1,28E+19	2,05E+20	1,12E+19	8,58E+20	2,4E+21
atomes/vol.	7,3E+16	1,93E+19	2,34E+18	1,49E+19	1,1E+18
ppm atome	1,3	391	47	177	22
ppm masse	3,3	836	111	405	90

Plusieurs zones ont été analysées dans différentes faciès de Neves Corvo, le minéral principal (MC), le faciès MS et le faciès MH, avec des faciès particuliers fournissant des informations très intéressantes.

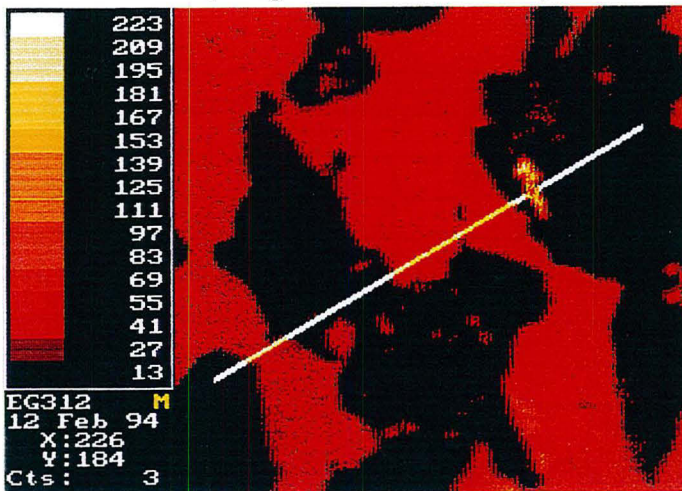
Zone 1 : Minéral principal Neves

la zone analysée se trouve dans un gros mixte de stannite et de chalcopyrite comme le montre les photos faites par le microscope optique en lumière réfléchi. On y a reporté le profil SIMS linéaire qui sera donné plus loin.

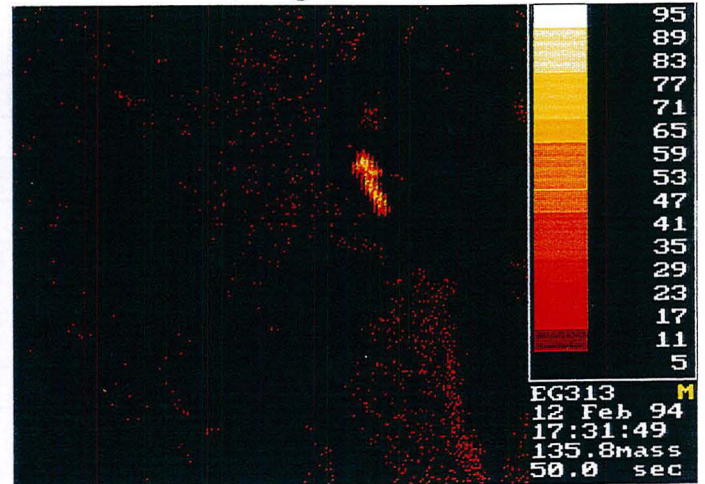
Photo (globale, et détail) de la zone étudiée : intercroissance entre stannite et chalcopyrite



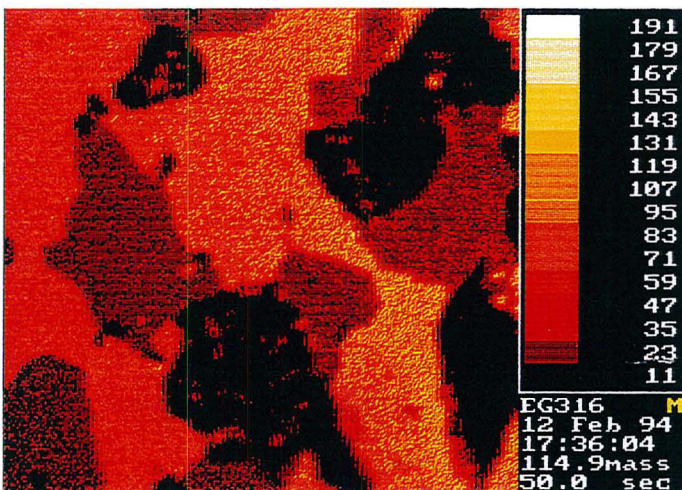
120Sn (image de l'étain total)



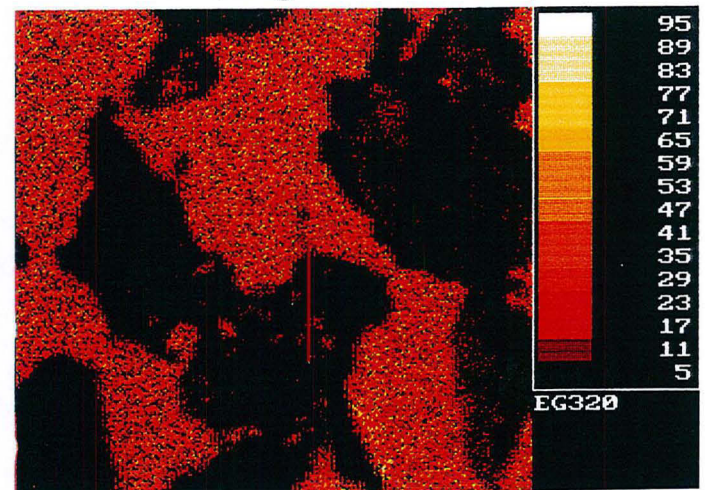
136SnO (image de la cassitérite)

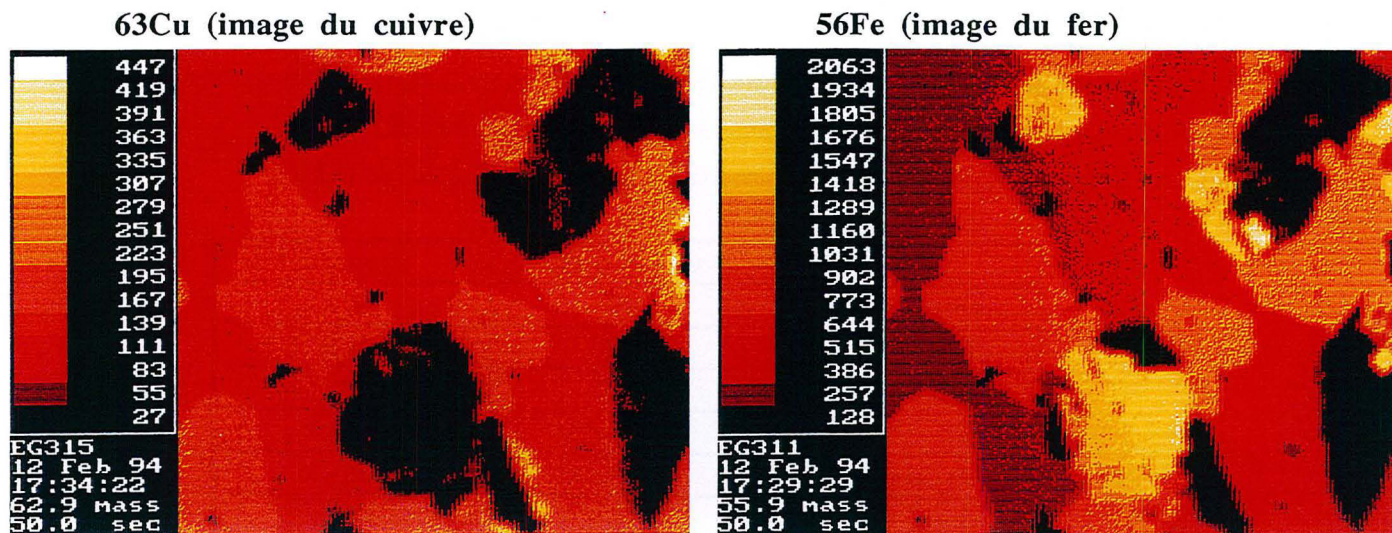


115In (image de l'indium)



Sn-SnO (image de la stannite)





Un profil linéaire est réalisé sur cette zone (Fig.I-A-22), le tracé figure sur l'image de 120Sn et sur l'image en microscopie optique, et il concerne tous les éléments de la matrice ainsi que l'indium 113 et 115.

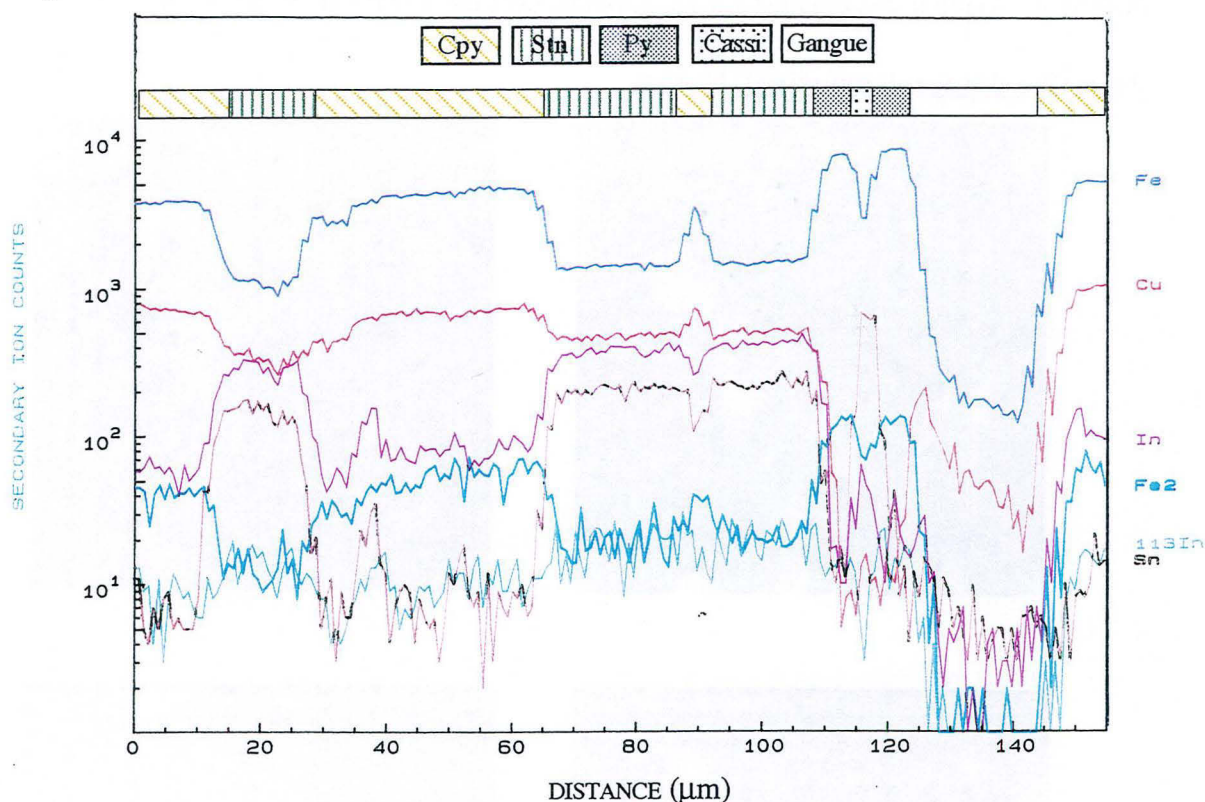


Fig.I-A-22 Profil linéaire réalisé sur la zone 1

Le calcul des teneurs donne les résultats présentés dans le tableau ci dessous. Comparée au dosage effectué par la microsonde électronique, la quantification SIMS surdose l'indium dans la stannite (0,72 wt% MSI par rapport à 0,22 wt% MSE), la contribution de l'interférence étant prise en compte (≈ 730 ppm). En ce qui concerne la chalcopryrite, la teneur In étant indécélabable en sonde électronique, il n'est donc pas possible de conclure en la fiabilité de

Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique

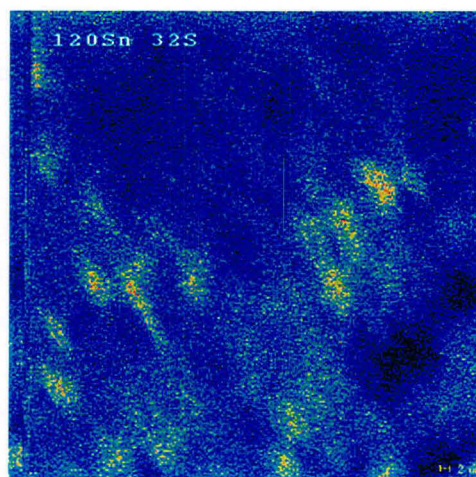
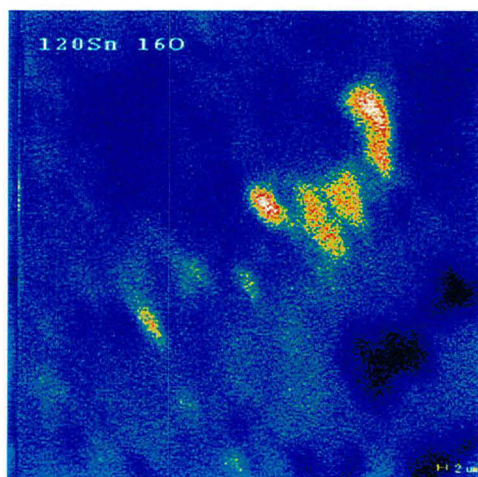
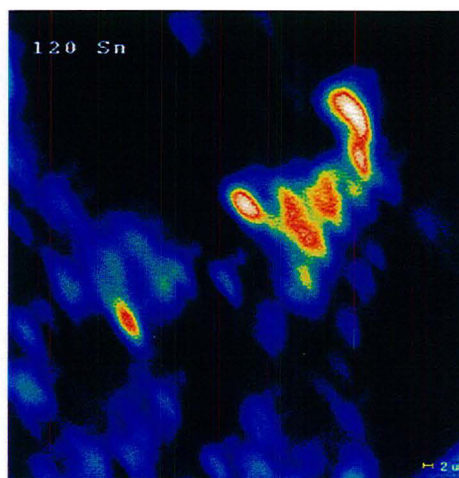
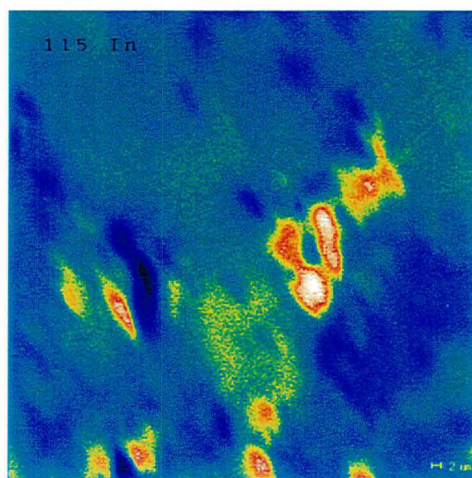
l'analyse (50 ppm). Ces différences sont très difficiles à expliquer à l'état actuel des choses, toutefois, on peut donner quelques hypothèses :

- Le statut de In implanté est différent de celui de In en substitution dans les sulfures (comme c'est le cas en ce qui concerne l'or dans les sulfures voir Partie I-B)
- Le volume échantillonné par la mesure MSE est différent de celui de la MSI.

Minéral	Chalcopirite	Stannite
coups ^{115}In éch	70	400
coups ^{63}Cu éch	750	470
Rapport $^{115}\text{In}/^{63}\text{Cu}$	0,09	0,85
RSF $^{115}\text{In}/^{63}\text{Cu}$	1,28E+19	2,05E+20
atomes/vol.	1,18E+18	1,82E+20
ppm atome	22	3700
ppm masse	54	7900
ppm masse cor	50	7000
ppm masse MSE	<ld (250)	2200

N.B. la profondeur des cratères sur les implants est faite à partir de la simulation TRIM

Zone 2 : Minerai principal Neves



La zone étudiée renferme une grosse inclusion de tétraédrite, de la galène, de la pyrite, peu de cassitérite et de la stannite en petits filonnets dans une matrice chalcopyriteuse. Les images ioniques données ci-dessus représentent l'étain total, l'étain oxyde (image de la cassitérite), l'étain sulfure (image de la stannite) et l'indium (lié au sulfure d'étain).

Un profil linéaire est réalisé dans cette zone, il est donnée par la figure ci-dessous (Fig.I-A-23), le tracé est schématisé sur l'image de ^{120}Sn .

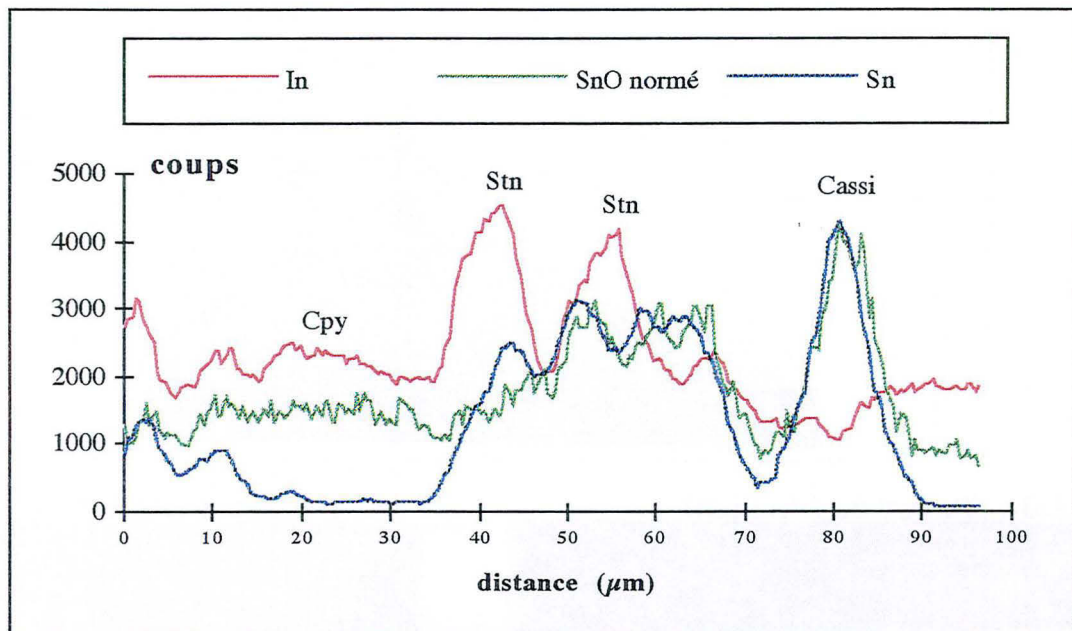


Fig.I-A-23 Profil linéaire réalisé dans la zone 2

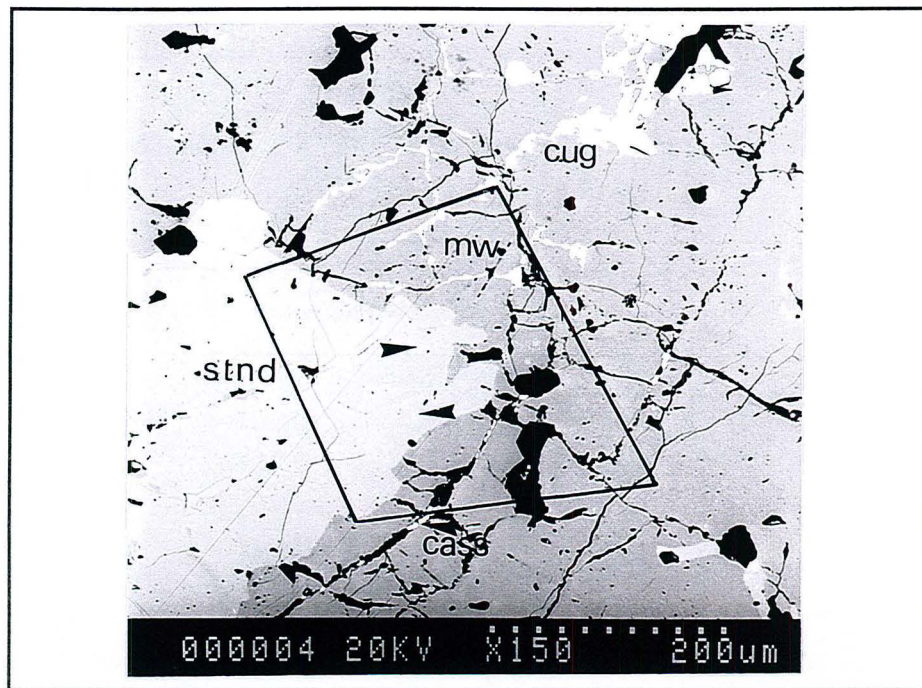
La liaison In - stannite est démontré de nouveau à travers cet exemple, l'image SnS est superposable à l'image de In, la cassitérite, comme on le constate dans le profil SIMS linéaire, ne contient pas d'indium.

Zone 3 : Minerai particulier MS

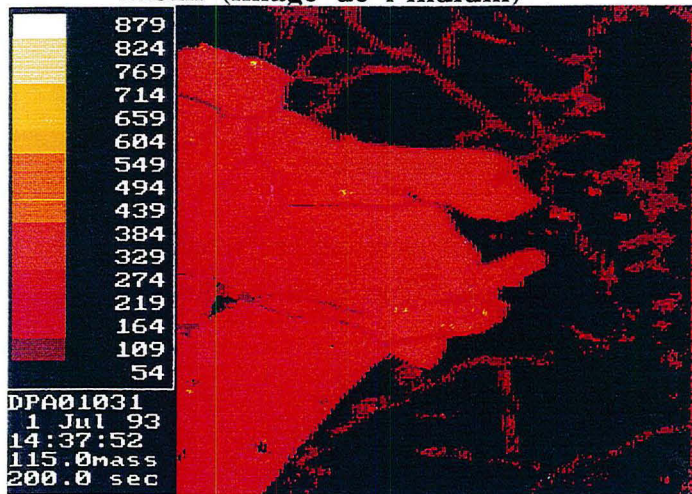
C'est le faciès à divers chalcostannates. Les résultats SIMS confirment ceux obtenus par MSE, à savoir une présence nette de In dans la stannite et son absence dans la mawsonite. On notera que la présence d'étain en quantités voisines dans ces deux minéraux (stannite 17,9 wt% et mawsonite 14,5 wt%) n'influence pas le résultat des images ioniques par interférence de ^{115}Sn sur ^{115}In , ceci à cause de la forte teneur en indium de la stannite.

Le contraste des électrons rétrodiffusés au MEB montre ces deux minéraux, le plus clair (stannite) contient des inclusions très fines brillantes qui sur l'image SIMS de In induisent une forte émission, elles peuvent correspondre à des minéraux à indium majeur (la tiemannite en fait partie, elle sera étudié plus loin. L'autre minéral est la mawsonite renfermant des inclusions de cuivres gris. L'image ^{107}Ag prouve que ces derniers minéraux sont enrichis en

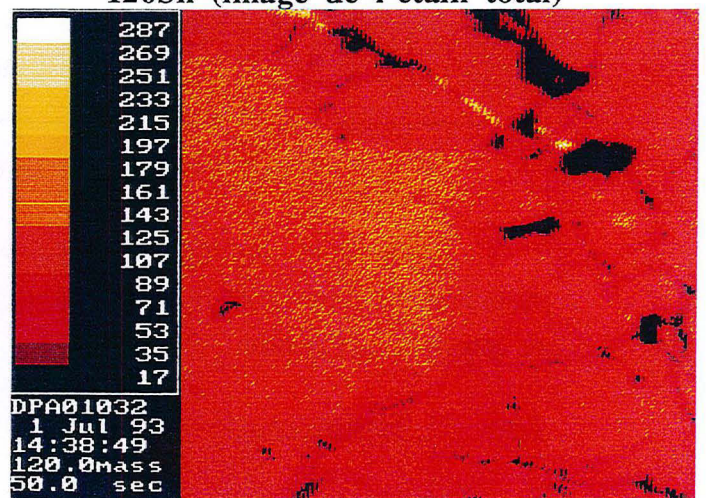
argent de même que le cuivre gris. La présence d'indium dans les fractures peut être le résultats du polissage, la cassitérite exprimée dans certaines veinules n'en contient pas plus.



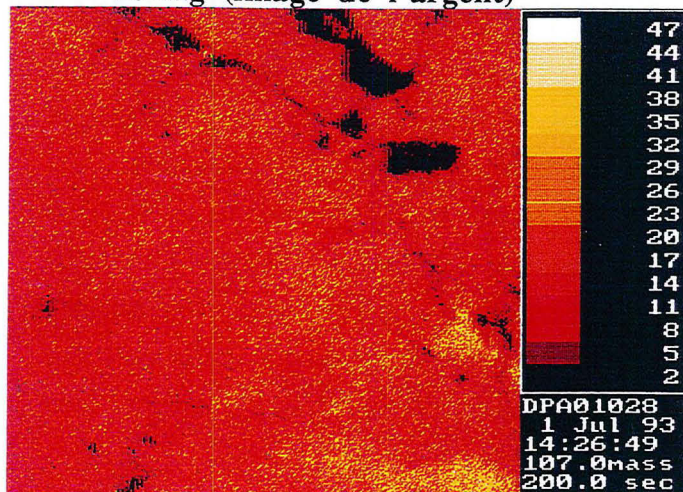
115In (image de l'indium)



120Sn (image de l'étain total)



107Ag (image de l'argent)

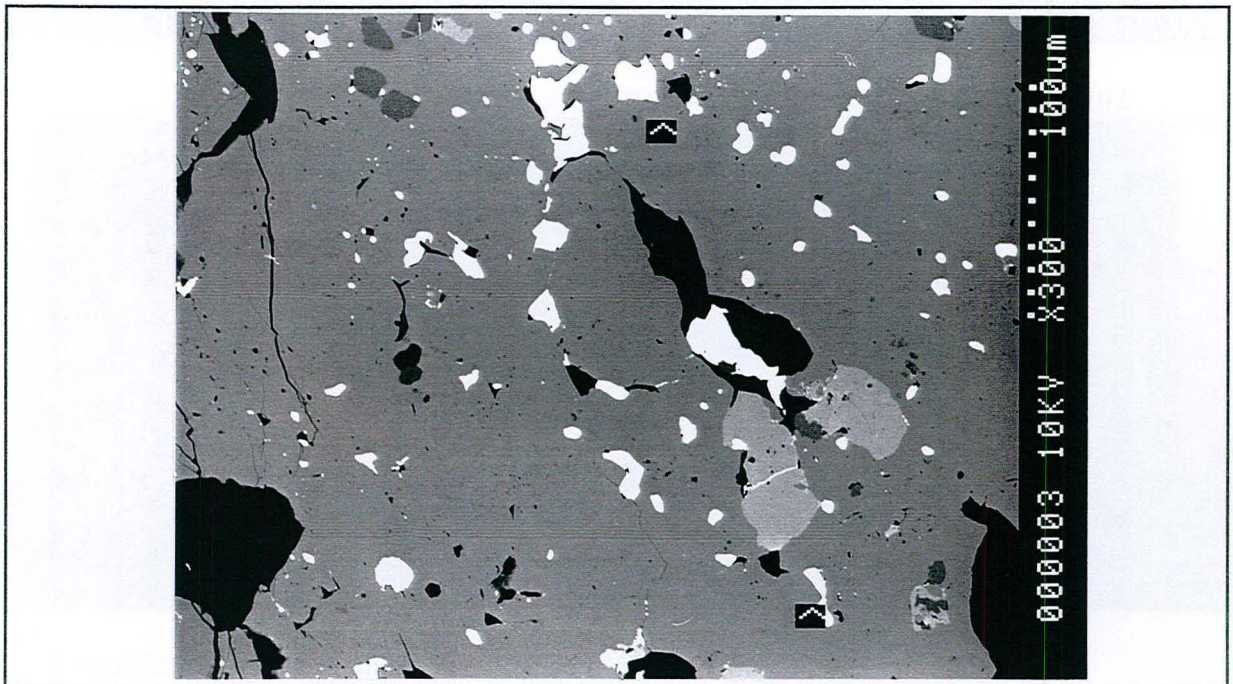


c3-2/ Mercure

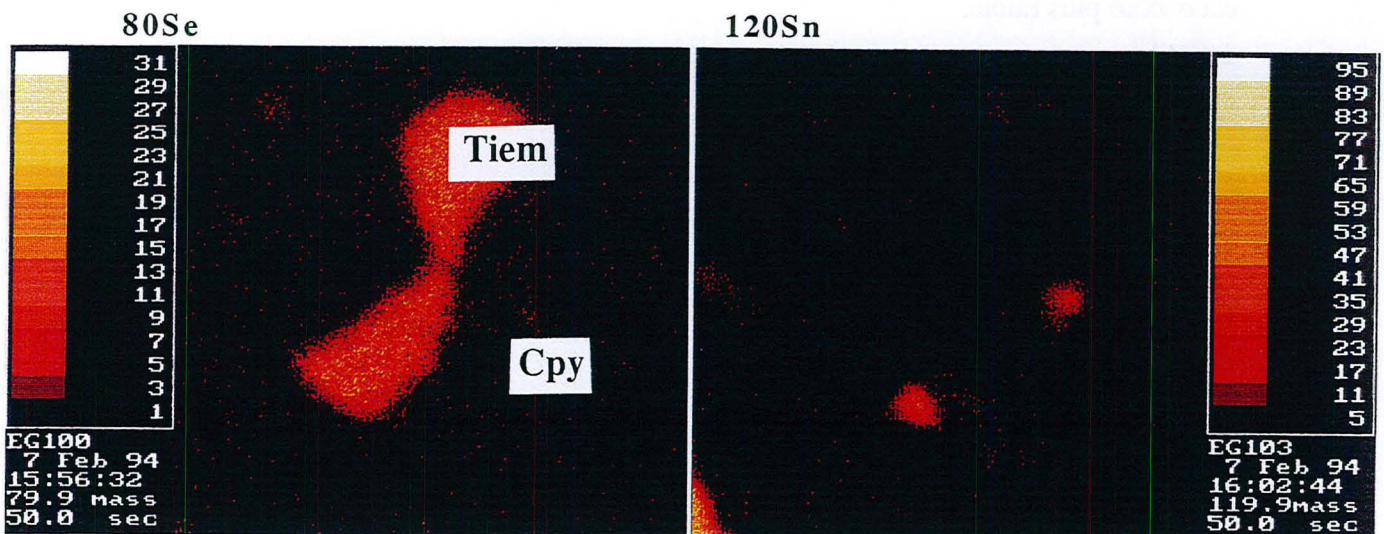
Résultats en source Gallium, ions positifs

Pour commencer, l'étude du mercure par SIMS a été faite sur des minéraux à mercure majeur (tiemannite HgSe).

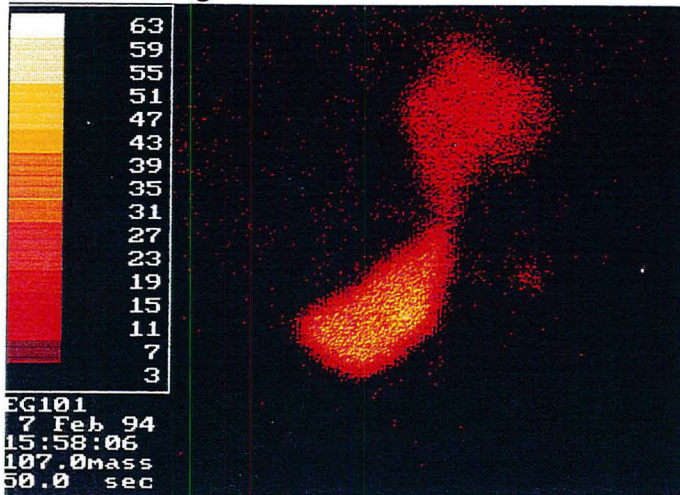
Dans le faciès particulier de MS à stannioïdite - mawsonite, sont repérés des minéraux riches en mercure (Cf. I-A-2-2), c'est le cas de la tiemannite à 66 wt% Hg (Photo MEB - ERD). Avec la source Ga en ions positifs, les résultats sont très médiocres :



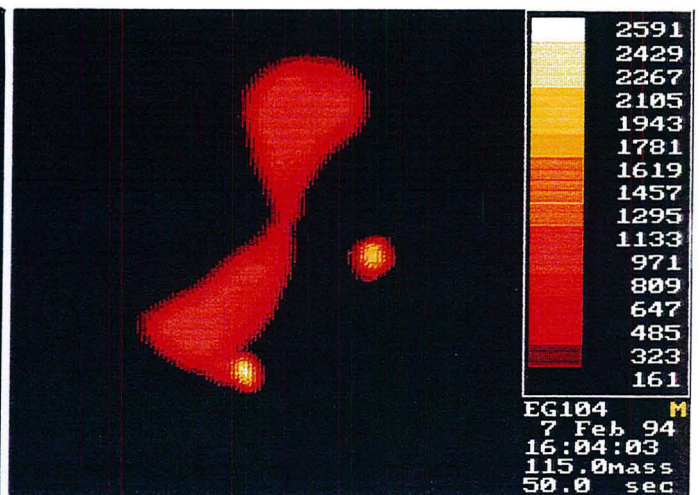
Les images ioniques sont les suivantes :



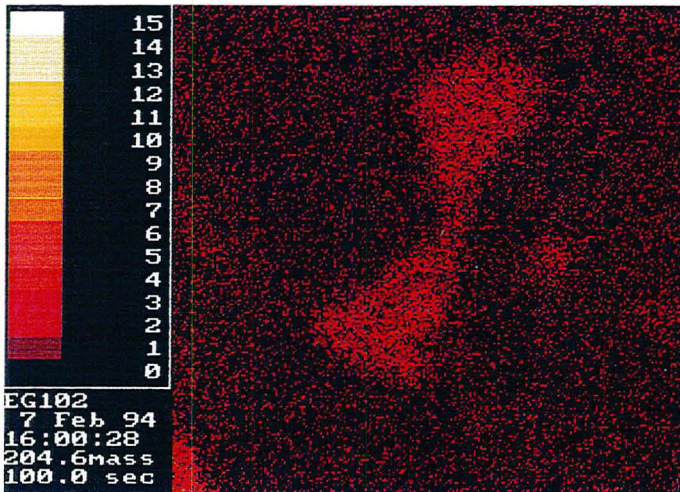
107Ag



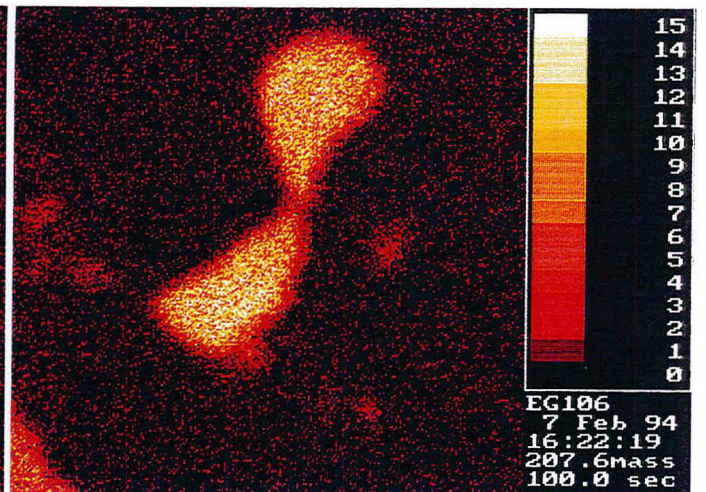
115In



205Tl

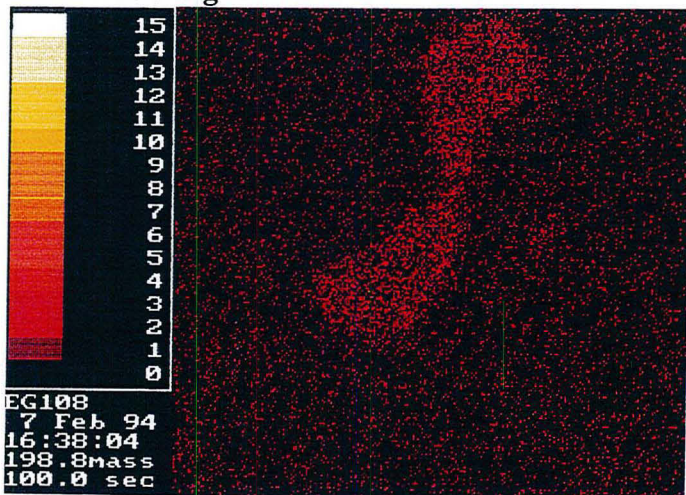


208Pb

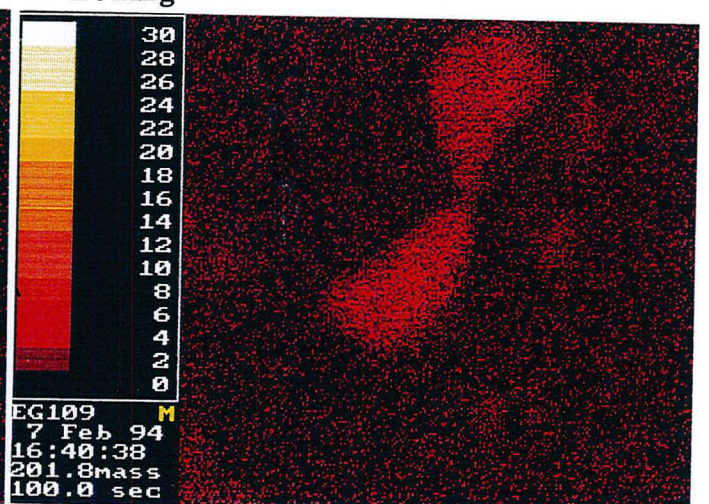


Le mercure dans la tiemannite où il constitue un élément majeur est difficile à analyser : en effet, l'isotope le plus abondant (202) est à peine visible sans être sûr qu'il n'y ait pas d'interférences (combinaison d'atomes de S, Fe, Cu, Zn, As et Se). À la masse 199 le signal est encore plus faible.

199Hg



202Hg



Tentative d'amélioration de la détection du mercure

Une tentative d'optimisation de la détection Hg par SIMS a été réalisée. Dans un premier temps deux conditions d'analyses ont été employées :

- 1 Ions primaires Ga⁺ (30kV), ions secondaires positifs
- 2 Ions primaires Cs⁺ (10kV), ions secondaires positifs

Il en sort que la détection du mercure par SIMS n'est pas une tâche aisée, car l'élément est difficilement ionisable aussi bien négativement que positivement (le potentiel d'ionisation est de 10,47 eV et l'affinité électronique est 0 eV). Pour ce genre d'éléments, la détection des ions combinés est souvent utilisée afin d'augmenter leur sensibilité. Elle consiste à analyser en mode négatif, les ions HgE⁻ (où E est un élément très électronégatif : S, Sb..), et en mode positif les ions HgCs⁺ (Cs étant l'ion primaire)

1 HgE⁻ : L'analyse a été faite sur les standards implantés (chalcopirite, stannite, cuivre gris), le bruit de fond (effet des interférences) est si important que la maximum d'implantation n'a pu être mis en évidence (soit un seuil de détection supérieur au moins à 6600 ppm.

2 MCs⁺ : HgCs⁺ possède un rendement d'ionisation raisonnable, et l'effet de matrice, hormis l'effet des interférences dans le cas de la stannite et des cuivres gris, est négligeable ce qui conforte bien l'expérience déjà acquise en matière de C-SIMS GAO (1988), MARIE (1995).

Les implants standards

Les graphes (Fig.I-A-24) représentent à titre d'exemples, les concentrations (at/cm³) en fonction de la profondeur concernant le silicium et la chalcopirite.

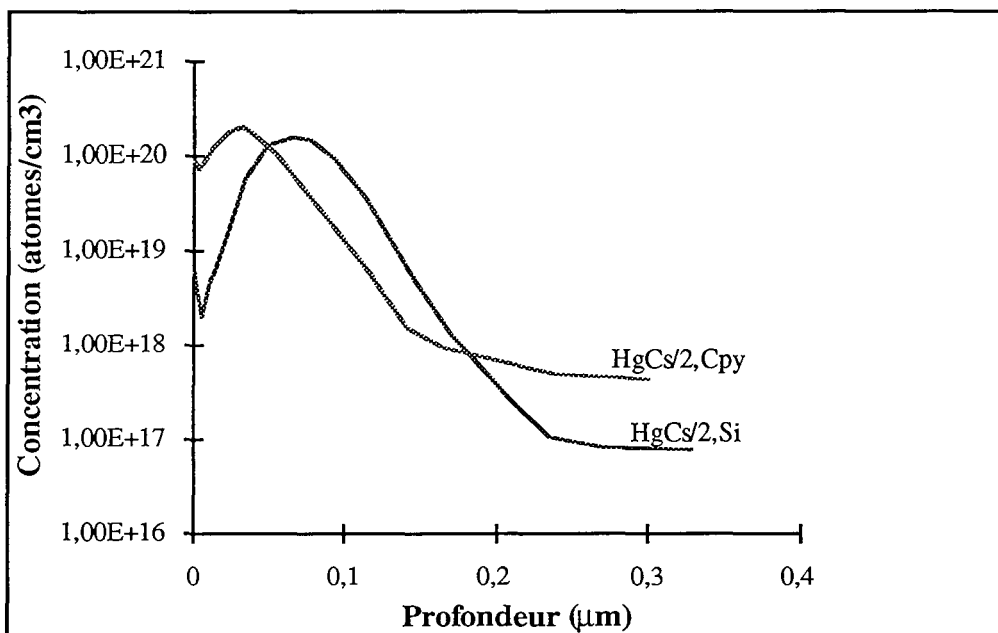


Fig.I-A-24 Profil d'implantation de Hg dans Si et CuFeS₂ en source césium

En résumé, on obtient pour les matrices étudiées :

Matrice	Si	CuFeS ₂	Cu ₂ FeSnS ₄	Cu ₁₂ (As,Sb) ₄ S ₁₃
Rendement d'ionisation HgCs ⁺	3,2.10 ⁻⁶	3,2.10 ⁻⁶	3,2.10 ⁻⁶	non mesuré
Limite de détection atomes/cm ³	10 ¹⁷	3.10 ¹⁷	3.10 ¹⁹	>2.10 ²⁰
% poids	14 ppm	24 ppm	2290 ppm	> 1,44 %

Les interférences se ressentent plus dans des matrices à Sn ou Sb.

En conclusion l'étude de Hg souffre de deux problèmes majeurs (rendement d'ionisation faible et interférences multiples), l'utilisation de la C-SIMS doit permettre de pallier partiellement à ces problèmes mais ne permet pas d'étudier cet élément à l'état de traces dans tous les minéraux. Cependant les perspectives restent ouvertes : en effet la possibilité de travailler à très haute résolution tout en pouvant garder une bonne sensibilité, permettrait d'améliorer la détection du mercure en SIMS

d/ Conclusions

La SIMS paraît une technique très prometteuse pour la détermination des teneurs et de la distribution des éléments en trace dans les matrices porteuses. Si l'Indium ainsi que d'autres éléments sont bien étudiés par cette méthode (en utilisant la source Gallium), le mercure semble poser des problèmes importants.

L'indium possède un rendement d'ionisation et une sensibilité très bonne dans la chalcopirite, contrairement à la stannite où la sensibilité se trouve nettement amoindrie à cause des problèmes d'interférences causées par l'étain. La quantification utilisant les standards implantés doit tenir compte de cette contribution. Les teneurs déterminées par cette technique sont différentes de celles obtenues par les analyses microsonde électronique, une des hypothèses pour expliquer cela réside dans l'hétérogénéité de l'échantillon et l'échantillon analysé par les deux techniques (poire assez profonde dans le cas de la MSE et une mince couche superficielle dans le cas de la SIMS).

Le mercure est très mal étudié par la microsonde ionique, les interférences spectrales et les faibles émissions sont à l'origine de ce problème et ce quelque soit la nature de la source utilisée (Cs, O, Ga). Cette difficulté est clairement démontrée par l'étude de la tiemannite (HgSe) où le mercure est majeur (environ 67 wt%). Il convient donc une mise au point d'une autre méthode d'investigation permettant le dosage de cet élément à l'état de traces (en dessous de la limite de détection de la microsonde électronique qui est d'environ 900 ppm).

I-A-3/ RÉPARTITION DES MINÉRAUX PORTEURS DE TRACES DANS DES PRODUITS DE FLOTTATION

Il n'est pas inutile de rappeler l'objectif de MEMNOFLOW, à savoir l'amélioration des schémas de traitement actuels afin de séparer les éléments en traces qui se retrouvent dans les concentrés de flottation. En parallèle avec un travail sur la flottabilité de certaines phases porteuses des éléments pénalisants (cas des tétraédrites et des stannites dans le minerais de Neves Corvo), le travail du minéralogiste doit permettre d'une part leur dosage précis dans les minéraux porteurs et d'autre part leur suivi dans les différentes étapes de traitement.

Les analyses en MEB, à la MSE et à la MSI permettent de suivre la répartition, des éléments en traces à l'échelle micrométrique à millimétrique et ceci même aux plus faibles teneurs. Certains exemples ont été présentés plus haut (Cf. I-A-2). Cependant, ces procédures lourdes ne peuvent être utilisées en routine, à cause de leur difficulté de mise en oeuvre et leur coût, par les laboratoires qui suivent la production dans les mines. Il convient donc de trouver un autre moyen pour satisfaire ce besoin; le calcul minéralogique en est un, quand on est en possession de la minéralogie (variétés des minéraux et leurs teneurs en traces) ainsi que des analyses chimiques de produits.

I-A-3-1/ CALCUL MINÉRALOGIQUE

Le calcul minéralogique (Cf. chap. Matériel et méthodes) consiste, à partir des teneurs élémentaires des différents minéraux (déterminées par sonde électronique ou ionique) et les analyses chimiques élémentaires des produits de flottation, de donner la répartition minéralogique dans l'échantillon étudié. La fiabilité des résultats obtenus par ce mode est conditionnée par :

- la bonne connaissance de la minéralogie du produit étudié,
- une bonne analyse statistique des teneurs en éléments (majeurs, mineurs et traces) constitutifs,
- une bonne analyse chimique.

Plus ces conditions sont satisfaites, plus les bilans massiques sont respectés. Une application de cette approche est réalisée sur trois essais de flottation effectués au LEM dans des conditions différentes :

flottation en circuit linéaire de 4 concentrés pour différents essais :

- **S35** : Flottation après broyage à l'aide d'un broyeur et des barres en acier inox, 5 mm d'aération et 5 mm de conditionnement. Collecteur = dithiophosphate (C1, C2 et C3) puis xanthate de potassium (C4)

Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique

- S47 : même condition que S35 sauf collecteur = dithiophosphate uniquement

- S57 : même condition que S35 sauf collecteur = xanthate de potassium uniquement

Dans chaque essais, il y a 5 produits : concentrés d'écumage, de dégrossissage, de relavage, d'épuisage et le stérile non flotté CASES et al. (1995).

Certaines hypothèses sont instaurées pour le bon déroulement du calcul :

- l'arsenic total est supposé être contenu uniquement par la pyrite et les cuivres gris, l'arsénopyrite n'étant pas prise en compte car elle est considérée comme possédant le même comportement que la pyrite vis à vis de la flottabilité.

- le calcul ne tient pas en compte les compositions intermédiaires dans les cuivres gris, ni de l'existence rare de kestérites (Cf. I-A-2-2).

a/ Matrice des analyses chimiques

	Sn _s * %	Sb %	Cu %	Fe %	Zn %	As %	Ag ppm	Hg ppm	In ppm
T.V.	0,18	0,154	8,59	29,4	0,93	0,41	50	47	78
S35C1	0,38	0,087	25,22	28,57	1,04	0,17	54	56	245
S35C2	0,37	0,208	21,64	29,99	1,55	0,78	79	65	227
S35C3	0,27	0,468	14,3	32,43	2,33	0,64	132	91	164
S35C4	0,09	0,275	4,27	36,61	1,26	0,76	70	56	31
S35NF	0,02	0,019	0,68	22,85	0,11	0,27	13	8	0,52
S47C1	0,46	0,083	25,76	30,14	1,03	0,18	54	55	249
S47C2	0,44	0,186	22,3	31,61	1,57	0,3	78	62	190
S47C3	0,31	0,467	14,72	35,3	2,39	0,6	135	91	148
S47C4	0,12	0,342	5,6	36,53	1,61	0,88	90	68	49
S47NF	0,02	0,03	0,66	25,85	0,15	0,31	14	14	4,98
S57C1	0,46	0,22	25,73	30,12	1,61	0,29	89	76	259
S57C2	0,32	0,468	18,91	31,72	2,32	0,79	136	100	198
S57C3	0,19	0,22	8,86	37,23	1,75	0,65	72	63	86
S57C4	0,05	0,031	2,13	40,76	0,31	0,35	23	23	0,66
S57NF	0,02	0,07	0,49	14,89	0,08	0,24	4,15	11	0

- Les analyses chimiques sont faites chez SOMINCOR

- Les cellules ombrée correspondent à des valeurs <l.d., estimées par la reconstitution des bilans massiques

- * = étain soluble

b/ Matrice de la composition minérale

Pour les éléments en traces :

0 * = valeur attribuée à des teneurs <l.d.

Cellules ombrées = valeurs non mesurées, mais attribuées en fonction du bon bouclage du calcul,

Cellules blanches = valeurs mesurées à la microsonde électronique (Cf. I-A-2-2)

Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique

	Tétraédrite	Chalcopyrite	Sphalérite	Pyrite	Tennantite	Stannite
Sn wt%	0 *	0 *	0 *	0 *	0 *	26,94
Sb wt%	26,21	0 *	0 *	0 *	1,06	0 *
Cu wt%	36,77	34,06	1,26	0 *	41,58	29,02
Fe wt%	3,36	29,72	3,10	45,87	6,52	10,45
Zn wt%	5,18	0,08	62,14	0,29	3,01	4,38
As wt%	2,92	0,09	0 *	0,32	19,08	0 *
Ag wt%	0,33	0,0033	0,1727	0,0023	0,0169	0 *
Hg wt%	0,19	0 *	0,12	0,0014	0 *	0,23
In wt%	0 *	0,0308	0,06	0 *	0,0671	0,15

c/ Résultats du calcul minéralogique :

On change les valeurs des traces dans les minéraux jusqu'à temps d'avoir des excès minimisés :

	Tétraédrite	Chalcopyrite	Sphalérite	Pyrite	Tennantite	Stannite	Ag excès ppm	Hg excès ppm	In excès ppm
T.V.	0,54%	22,64%	1,09%	49,00%	1,14%	0,67%	-7	5	-16
S35C1	0,32%	72,14%	1,37%	15,07%	0,25%	1,41%	-8	3	-8
S35C2	0,66%	57,60%	1,98%	27,10%	3,26%	1,37%	-6	-1	-5
S35C3	1,70%	36,56%	3,17%	46,14%	2,15%	1,00%	-4	1	3
S35C4	0,95%	8,05%	1,45%	73,99%	2,56%	0,33%	-9	7	-25
S35NF	0,05%	1,17%	-0,09%	48,96%	0,58%	0,07%	-8	-4	-13
S47C1	0,31%	73,48%	1,32%	17,56%	0,26%	1,71%	-9	-11	-44
S47C2	0,68%	62,40%	2,11%	27,81%	0,71%	1,63%	-4	-4	-18
S47C3	1,71%	38,03%	3,24%	51,45%	1,84%	1,15%	-6	8	-24
S47C4	1,18%	10,84%	1,96%	71,84%	3,18%	0,45%	-4	-1	-7
S47NF	0,09%	0,96%	-0,06%	55,62%	0,67%	0,07%	-1	8	-10
S57C1	0,81%	72,22%	2,19%	18,17%	0,75%	1,71%	-17	3	-20
S57C2	1,66%	48,88%	3,13%	36,44%	3,04%	1,19%	-3	4	-22
S57C3	0,76%	21,98%	2,27%	66,26%	2,08%	0,71%	1	-1	-8
S57C4	0,10%	5,54%	0,05%	85,17%	0,36%	0,19%	-2	3	-3
S57NF	0,24%	0,29%	-0,08%	32,15%	0,68%	0,07%	-11	1	-6

Les trois colonnes rajoutées à ce tableau (excès de In, Hg et Ag) permettent l'évaluation du bon déroulement du calcul. En supposant que les analyses chimiques sont fiables, et que ces éléments en traces sont répartis uniquement entre les minéraux précités, les valeurs prises par les trois variables excès doivent être presque nulles. Dans notre cas l'argent et le mercure semblent être bien résolus, alors que l'indium donne des défauts plus ou moins importants. Cette étape peut être améliorée par une connaissance plus précise de la teneur de ces éléments parmi les minéraux porteurs et par la possibilité d'appliquer des programmes informatiques fonctionnant par itérations, ce qui n'est pas possible dans les feuilles de calcul "EXCEL" utilisées.

d/ Traitement statistique des résultats

Ces résultats peuvent ensuite être traités par une approche statistique visant à relever les corrélations entre les différentes variables (teneurs élémentaires et proportions minérales) pour chaque produit étudié.

d1/ Analyse en composantes principale (Fig.A-1-25)

Les principales informations sont en accord avec les résultats précédents (Cf. I-A) à savoir :

- une bonne corrélation entre la chalcopryrite, la stannite et l'indium (mixité fréquente ou même comportement durant la flottation),
- une bonne corrélation entre la sphalérite, la tétraédrite, le mercure et l'argent.

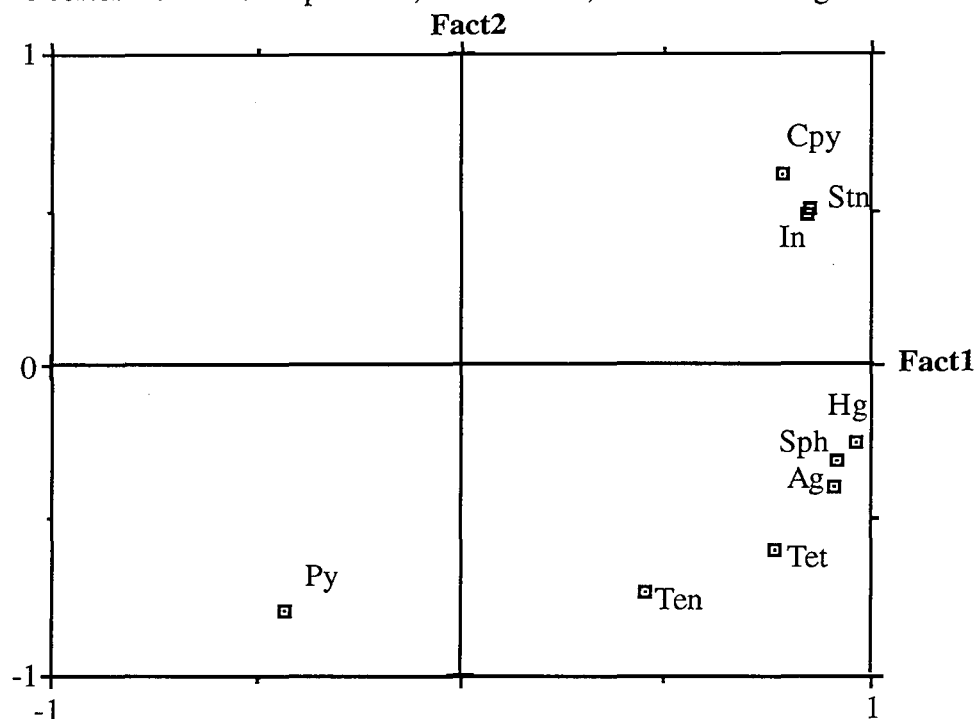


Fig.I-A-25 Analyse en composante principale du minerai Neves

d2/ Régression multiple

Le calcul des coefficients de régression multiple entre les éléments en traces essentiels (Ag, Hg, et In) avec les minéraux majeurs d'une part et les éléments majeurs d'autre part, donne les résultats suivants :

	Sn _s * wt%	Sb wt%	Cu wt%	Fe wt%	Zn wt%	As wt%	Tet %	Cpy %	Sph %	Py %	Ten %	Stn %
Ag ppm	-12,1	193	1,1	0,6	10,8	-9,8	50,75	0,59	7,22	0,29	0,97	-3,67
Hg ppm	-51,7	85,7	1,8	0,5	12,2	0,6	24,58	0,77	6,97	0,275	2,02	-11,67
In ppm	-225,8	-11,3	13,3	-1,1	18,5	5,3	3,32	4,24	11,39	-0,38	6,91	-55,78

Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique

Certains coefficients sont fortement négatifs car il s'agit d'une approche purement mathématique. La solution consiste à refaire la régression multiple en fixant certaines variables (teneurs fiables dosées par MSE). Les contraintes sont les suivantes :

La tétraédrite n'est pas porteur de In, mais contient 1900 ppm Hg et 3300 ppm Ag

La pyrite n'est pas porteuse de In

La chalcopryrite et la tennantite ne sont pas porteuses de Hg

La stannite n'est pas un porteur de Ag mais contient 1500 ppm In et 2300 ppm de Hg

La sphalérite contient 600 ppm In.

Les polynômes suivants sont formés par des coefficients calculés par la régression multiple, d'autres sont fixés par la connaissance de la répartition des éléments en traces dans le minerai étudié.

MERCURE

$$\text{Hg ppm} = 19 \text{ Tet\%} + 9 \text{ Sph\%} + 23 \text{ Stn\%} + 0,14 \text{ Py\%}$$

ARGENT

$$\text{Ag ppm} = 33 \text{ Tet\%} + 0,33 \text{ Cpy\%} + 17,27 \text{ Sph\%} + 1,09 \text{ Ten\%} + 0,23 \text{ Py\%}$$

INDIUM

$$\text{In ppm} = 3,08 \text{ Cpy\%} + 6,00 \text{ Sph\%} + 6,71 \text{ Ten\%} + 15,00 \text{ Stn\%}$$

Les coefficients indiquent donc ici la teneur estimée du minéral : il suffit de les multiplier par 100 pour obtenir des ppm masse. La teneur en indium de la chalcopryrite est très différente de celle relevée en SIMS (50 ppm) : Est ce une différence réelle ? Celle obtenue par le calcul minéralogique peut signifier que la chalcopryrite porte des inclusions non libérables de minéraux riches en In. Ce problème d'interprétation est le même que celui soulevé par la non libération de la chalcopryrite et la stannite (la quelle est riche en In).

Une application concrète de cette approche consiste à utiliser la bonne corrélation entre l'indium et l'étain sulfure, fait évident dans les courbes de rendement des deux éléments dans les circuits des laveries SOMINCOR et qui a été retrouvé par l'analyse statistique des résultats du calcul minéralogique sur le minerai de Neves Corvo (Fig. I-A-26)

	Ag ppm	Hg ppm	In ppm
Concentré Sn	<13	<5	21
Concentré Cu (MC)	58	66	245
Stérile (MC)	32	20	<20
Concentré Cu (MS)	59	72	196
Stérile (MS)	51	24	<20

	% Sn tot.	% Sn sol.	% Sn ox.	% cassi	% stan
Concentré Sn	42,54	0,09	42,45	53,90	0,32
Concentré Cu (MC)	0,56	0,47	0,09	0,29	1,69
Stérile (MC)	0,59	0,03	0,56	0,71	0,11
Concentré Cu (MS)	0,59	0,37	0,22	0,28	1,33
Stérile (MS)	1,32	0,04	1,28	1,63	0,14

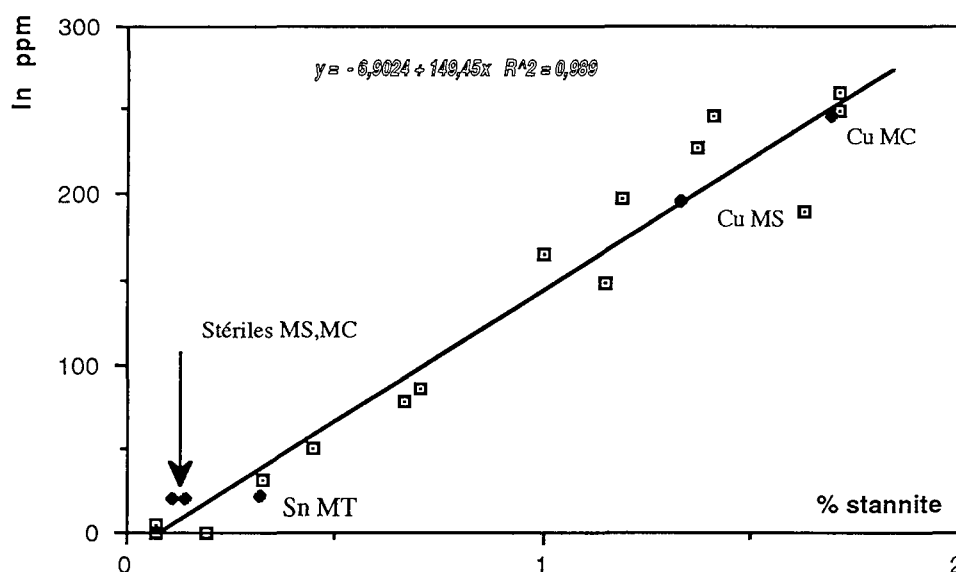


Fig.I-A-26 Corrélation de l'indium avec la stannite

e/ Conclusion

De tels polynômes permettent une bonne estimation des teneurs en éléments en traces dans les produits de flottation. Il s'agit d'un véritable outil au service du bon suivi de la production dans une laverie. Avec le calcul minéralogique, les deux approches permettent une bonne détermination du comportement des minéraux porteurs de traces dans les circuits de flottation. Il est à noter que les polynômes ont été testés sur des produits de flottation issus d'un deuxième lot de minerai tout-venant reçu à Nancy, dont les caractéristiques de libération sont différentes : les résultats sont tout à fait satisfaisants.

I-A-3-2/ ÉTUDE DE L'ÉTAIN PAR SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

La spectroscopie Mössbauer est une méthode basée sur la théorie des transitions nucléaires, elle consiste en l'émission et l'absorption résonante d'un rayonnement gamma. Ce dernier est produit par une source (noyaux métastables subissant des désexcitations) pour être absorbé par l'échantillon (renfermant des noyaux de la même nature). Cette absorption n'est possible que si l'énergie du rayonnement γ incident et l'énergie d'excitation nucléaire dans le

noyau cible sont égales. Généralement cette condition n'est pas satisfaite à cause de l'effet de recul auquel les noyaux sont sujet ainsi que l'agitation thermique, mais surtout à cause de l'environnement électronique des noyaux dans l'échantillon qui provoque des décalages de l'énergie d'absorption (et/ou des clivages de cette énergie en plusieurs niveaux), par rapport au niveau source. L'effet Doppler permet de remédier à ce problème; la source subit alors une vitesse qui permet de moduler l'énergie perçue par les noyaux absorbants : on peut ainsi réaliser un spectre d'absorption sur une gamme de quelques fractions d'électrons volt. D'autre part, si cela est nécessaire, on peut refroidir l'échantillon (N₂, He) pour minimiser l'effet de recul à l'absorption.

Dans le cas de l'étain ¹¹⁹Sn, qui est l'un des isotopes les plus étudiés en spectrométrie Mössbauer (avec le fer, l'antimoine et l'or), une vitesse de 1 mm/s correspond à un décalage en énergie de 7,93.10⁻⁸ eV. Les paramètres nucléaires de l'isotope ¹¹⁹Sn sont les suivants ELIDRISSI-MOUBTASSIM (1990):

Abondance naturelle (%)	8,58
Parent radioactif	^{119m} Sn
Demi-période de vie (jours)	245
Énergie de la transition Mössbauer (keV)	23,8
Largeur d'émission naturelle (eV)	2,4 10 ⁻⁸ (0,31 mm/s)
Variation du rayon nucléaire d'excitation DR/R	+10 ⁻⁴
Spin : État fondamental	+1/2
État excité	+3/2
Moment magnétique : État fondamental	-1,01411
État excité	+0,73
Moment quadripolaire : État excité	-0,07

Les noyaux atomiques étant renfermés par des solides, il sont influencés par leur environnement, et par conséquent l'effet Mössbauer différera d'un échantillon à un autre. Les principaux facteurs sont :

- la densité d'électrons (s) autour du noyau,
- l'état de valence (état d'oxydation),
- la coordinence atomique,
- l'état de liaison,
- l'effet magnétique.

Ces facteurs se matérialisent par des variantes dans le spectre des raies d'absorption : déplacement isomérique (IS), couplage quadripolaire (QS) et l'interaction magnétique. Dans le cas de l'étain ¹¹⁹Sn seuls les deux premiers phénomènes entrent en jeu, le comportement magnétique n'est pas clairement établi.

L'étain dans les minéraux peut être divalent (5s²5p⁰) ou quadrivalent (5s⁰5p⁰), la différence de l'état de valence est en relation directe avec les électrons dans l'orbitale 5s. Le

déplacement isomérique dépendra donc de l'état d'oxydation, il diminuera avec l'augmentation de l'état d'oxydation AMTHAUER et al. (1979). Par ailleurs, l'enregistrement des spectres Mössbauer de l'étain se fait au moins à la température de l'azote (78 °K) car les différences entre les reculs correspondant aux fractions fines Sn^{2+} et Sn^{4+} sont importantes à la température ambiante AMTHAUER et al. (1986).

Le but d'une étude Mössbauer de ^{119}Sn dans nos échantillons est d'essayer une quantification des différents minéraux d'étain (oxydes et chalcostannates) dans les produits circulant dans la laverie de Neves Corvo. Nous avons vu que le calcul minéralogique peut répondre à ce problème, mais il est nécessaire de passer par les analyses chimiques dont l'obtention est lente. Une autre application est l'estimation des teneurs en indium, sachant que celui ci est exclusivement lié à la stannite (et la stannite dans certains faciès particuliers), la cassitérite n'en contenant pas (Cf. I-A-2-2 et I-A-2-3).

Les travaux antérieurs qui traitent ce problème sont surtout ceux de YAMANAKA et KATO (1976). Ils ont travaillé sur différents minéraux du système Cu-Fe-Sn-S en utilisant la spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe et ^{119}Sn :

- la stannite $\text{Cu}_2^{1+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{Sn}^{4+}\text{S}_4^{2-}$
- la stannite $\text{Cu}_8^{1+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{Sn}_2^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$
- la mawsonite $\text{Cu}_6^{1+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Sn}^{4+}\text{S}_8^{2-}$

L'éclatement quadripolaire et le déplacement isomérique montre que le tétraèdre SnS_4 dans la structure de ces espèces est formé par des liaisons covalentes fortes.

Minéral	IS	QS	Valence	symétrie du site
Mawsonite	1,46+0,05	0,00+0,05	$(\text{SnS}_4)^{2-}$	inconnue
Stannite	1,48+0,05	0,00+0,05	$(\text{SnS}_4)^{2-}$	2
Stannite	1,45+0,05	0,00+0,05	$(\text{SnS}_4)^{2-}$	$\bar{4} 2m$
Cassitérite	0,00+0,03	0,40+0,05	Sn^{4+}	mmm

Le paramètre IS de la mawsonite, stannite et stannite sont très proches l'un de l'autre, il est donc très difficile de les séparer dans des mélanges. Cependant, la cassitérite avec un déplacement isomérique nul, est aisément différenciée des sulfures d'étain.

Résultats:

Des spectres Mössbauer de ^{119}Sn ont été réalisés au laboratoire de physique de l'université technique de Munich (Allemagne) par le professeur F.E. WAGNER, d'une part sur des minéraux purs (sulfures et oxydes d'étain) et d'autre part, sur des concentrés des flottations de SOMINCOR contenant du Sn sous ces deux formes (oxyde et sulfure).

- 1- Concentré Sn (sp1)
- 2- Cassitérite (sp2)
- 3- Mélange cassitérite + stannite (sp3)
- 3- Stannite (sp4 et sp5)
- 4- Stannoïdite + mawsonite (sp6 et sp7)
- 5- Concentré de cuivre :laverie Cu (sp8 et sp9)
- 6- Concentré de cuivre : laverie Sn (sp10 et sp11)

Les spectres réalisés à la température avoisinant celle d l'azote liquide (77°K) sur les minéraux purs (sp2, sp4, sp6) donnent des résultats similaires à ceux trouvés par YAMANAKA et KATO à savoir une seule raie à 1,46 mm/s environ. Cependant à des températures encore plus basses (4,2°K), les chalcostannates (sp5, sp7) adoptent un comportement magnétique (antiferromagnétique). La cassitérite donne dans les deux cas un seule raie centrée à 0 mm/s

Quantification

Le spectre (sp3) consiste en un mélange équi-massique de cassitérite et de stannite pures, il permet de déterminer le rapport des facteurs de sensibilité entre les deux minéraux. La déconvolution du spectre donne

pour la cassitérite, une aire de 73 ± 1 %

pour la stannite, une aire de 27 ± 1 %

La cassitérite est 2,7 fois lus sensible que la stannite

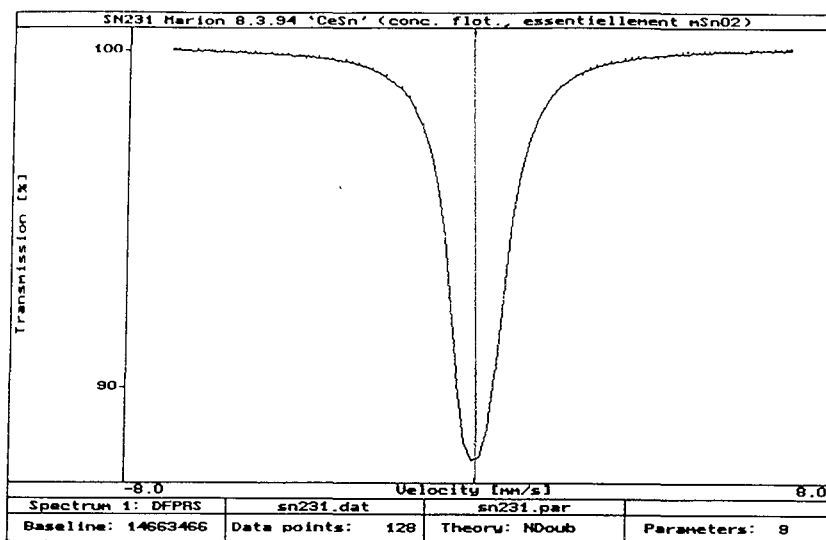
La quantification dans les concentrés 5 et 6 donne

	aire cassitérite	aire stannite	% cassitérite	% stannite
Concentré Cu (MC)	40 ± 2	60 ± 2	$19,8 \pm 1,3$	$80,2 \pm 1,3$
Concentré Cu (Ms)	52 ± 2	48 ± 2	$28,6 \pm 1,3$	$71,4 \pm 1,3$

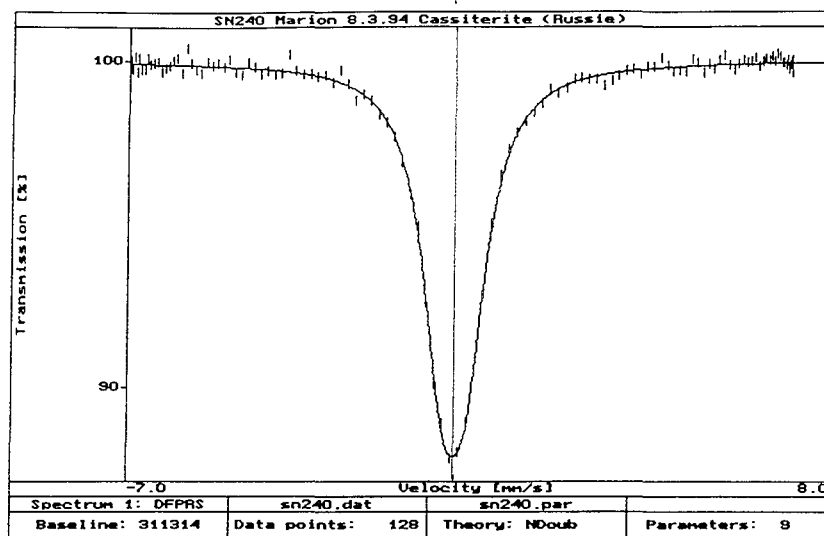
Ces résultats sont confrontés à ceux du calcul minéralogique fait à base de dosages chimique sur les mêmes échantillons.

Des applications industrielles de ce type de quantification existent notamment en ex-Union Soviétique où le procédé dit ASK-01M fonctionne en ligne dans des laveries d'étain, car il possède le mérite de livrer des analyses fiables (limite de détection pour la cassitérite 0,003%) en un temps 100 plus rapide que l'analyse chimique. Ce procédé ne semble pas fonctionner pour différentier deux états de liaison (appareil préreglé, ceci étant facile pour la cassitérite qui présente un IS nul).

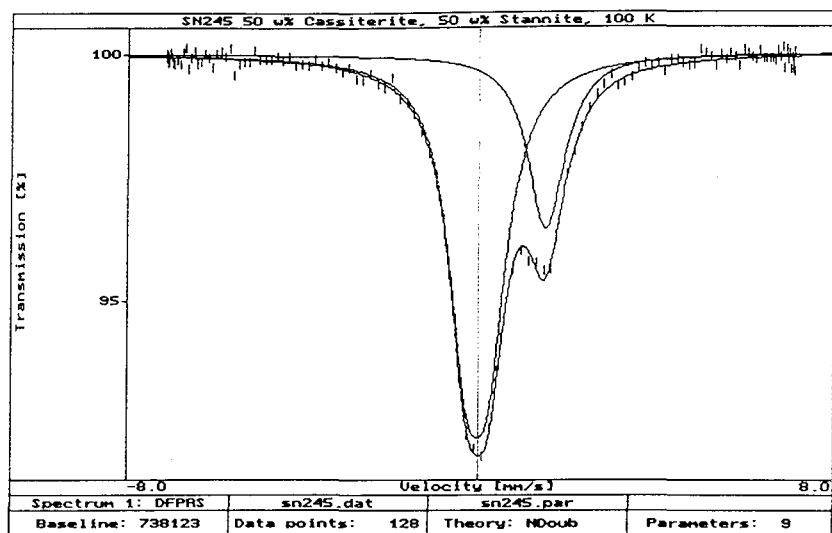
Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique



Sp1 :
Concentré MT
4,2 °K

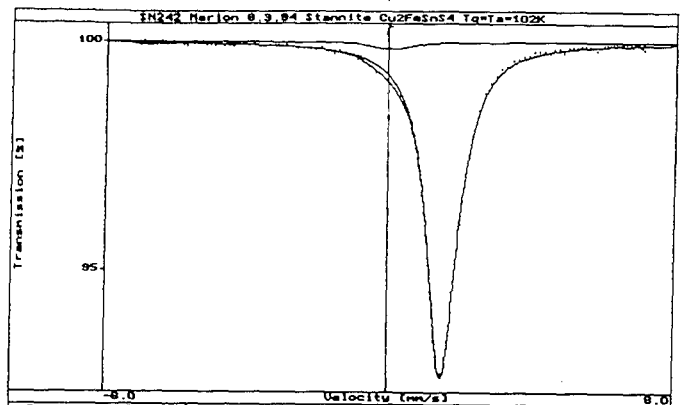


Sp2 :
Cassitérite
4,2 °K

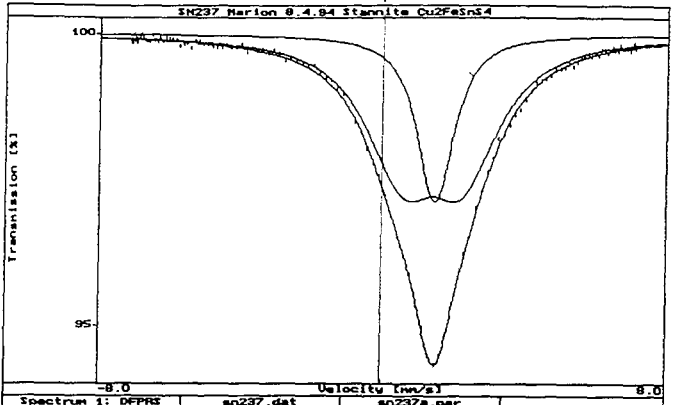


Sp3 :
Mélange
50% cassitérite
50% stannite
100 °K

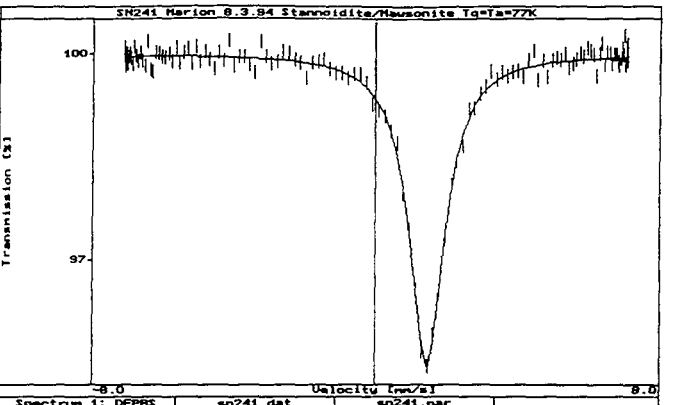
Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique



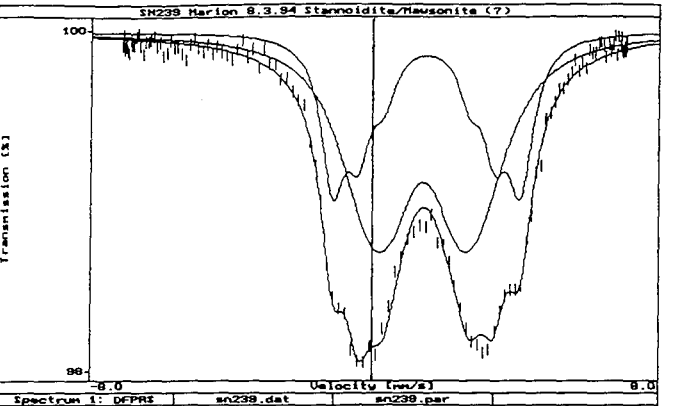
Sp4 :
Stannite
102 °K



Sp5 :
Stannite
4,2 °K

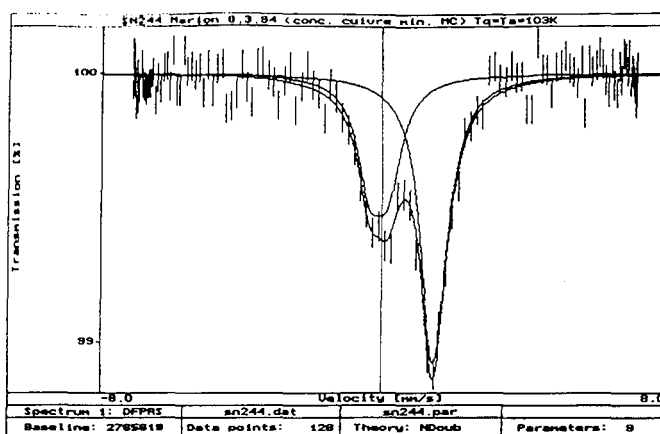


Sp6 :
Stannoidite + Mawsonite
77 °K

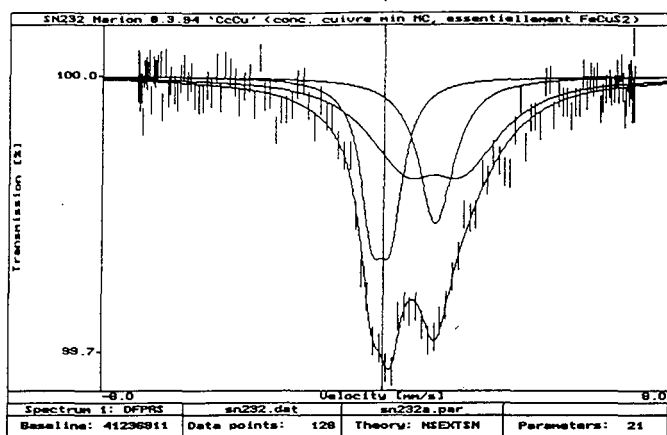


Sp7 :
Stannoidite + Mawsonite
4,2 °K

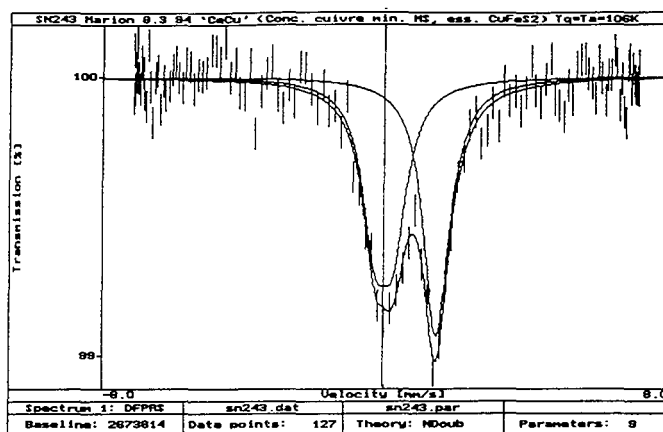
Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique



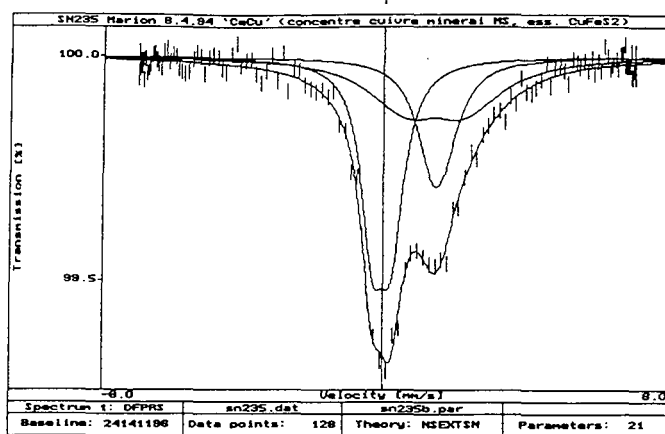
Sp8 :
Concentré Cu MC
103 °K



Sp9 :
Concentré Cu MC
4,2 °K



Sp10 :
Concentré Cu MS
106 °K



Sp11 :
Concentré Cu MS
4,2 °K

Comparaison avec les analyses chimiques

Afin de distinguer l'étain sulfure de l'étain oxyde, deux types de dosages sont effectués: l'étain soluble qui correspond en principe à l'étain sulfure, et l'étain total qui donne par soustraction du premier, l'étain rentrant dans la composition de l'oxyde. Dans le tableau ci dessous, sont données les teneurs en Sn dans les minéraux en question, déterminées par MSE :

	Sn wt%
Cassitérite (std SX)	78,75
Stannite (std Bol)	27,85

NB. ces teneurs sont très proches des teneurs théoriques

Analyse chimique de Sn + calcul minéralogique

	% Sn tot.	% Sn sol.	% Sn ox.	% cassi	% stan	%r cassi	%r stan
Concentré Cu (MC)	0,56	0,47	0,09	0,29	1,69	14,8	85,2
Concentré Cu (MS)	0,59	0,37	0,22	0,28	1,33	17,4	82,6

À la lumière de ces résultats, on remarque que les proportions quantifiées par Mössbauer sont plus élevées en ce qui concerne la cassitérite, deux hypothèses sont ouvertes :

- la quantification Mössbauer surdose la cassitérite, ce qui peut être expliqué par l'influence des produits d'oxydation de la stannite qui fausserait le calcul des facteurs de sensibilité.
- les analyses chimiques peuvent être mise en cause, en effet des analyses d'étain faites sur les mêmes échantillons par différents laboratoires sont distinctes.

En conclusion, mis à part la quantification qui reste encore mal mise au point, la spectrométrie Mössbauer peut constituer une technique de suivi de la minéralogie à étain dans les circuits de flottation du minerai de Neves Corvo. D'autre part la bonne corrélation entre l'étain sulfure et l'indium dans cette mine étant bien établie par les analyses chimiques ainsi que les calculs minéralogiques, peut permettre de la même façon, le suivis de In à travers les schémas de traitement à SOMINCOR.

I-A-3-3/ ÉTUDE PROSPECTIVE DE L'ARSENIC PAR XPS

L'arsenic constitue un des éléments les plus pénalisants dans les concentrés de flottation issus du traitement des minerais Sud-Ibériques. C'est un élément mineur dont la présence est causée principalement par la pyrite contenant des quantités non négligeables de As, le pôle tennantite des cuivres gris et l'arsénopyrite (relativement rare dans ces types de gisement). Dans le but de mettre au point une technique capable de distinguer différentes formes de As et de suivre son itinéraire dans les circuits des laveries, la spectrométrie des photoélectrons (XPS)

pourrait être une voie intéressante à explorer, bien qu'elle ne permette que des analyses de surface.

Le principe de l'XPS (qui sera détaillé dans la partie II) repose sur l'analyse superficielle d'échantillon en poudre ou sous forme massive. La surface des sulfures en général est réputée comme évoluant vite sous l'effet du milieu externe et la plupart de ces minéraux s'oxydent en surface : les produits ainsi formés contribuent largement dans le signal XPS. Des techniques permettant de pallier à ce problème ont déjà prouvé leur efficacité :

- échantillons massifs : un flux d'argon avant la mesure du signal est suffisant pour éliminer les produits d'oxydation en surface

-échantillons en poudre : un broyage juste avant de rentrer l'échantillon permet d'avoir accès à des surfaces non oxydées des minéraux : néanmoins, on notera alors que le signal sera mixte, car les produits d'oxydation sont encore présents dans la poudre.

Par ailleurs, il existe des techniques de conservation dont la plus commune est la congélation sous vide dans des ampoules.

L'étude de divers standards a montré que l'analyse XPS permet de séparer les différentes formes sous lesquelles l'arsenic se présente, les disulfures (pyrite et arsénopyrite) possèdent le signal le moins énergétique (41 eV), ensuite viennent la tennantite, le réalgar, l'orpiment et enfin les arséniates. Cf. II-3-8-2

Le handicap de cette technique est sa sensibilité qui reste peu satisfaisante pour mesurer des éléments quand ils se présentent en dessous du pour-cent. Le nouveau détecteur d'électrons acquis par le service XPS du LCPE de Nancy (où a été effectué les analyses) devrait permettre de gagner un facteur 4 ou 5 sur le signal.

I-A-3-4/ QUELQUES ÉLÉMENTS DE REFLEXION À BASE CRISTALLOCHIMIQUE

Une première étude globale réalisée sur différents faciès du minerai de Neves Corvo au moyen d'une approche multidisciplinaire regroupant la microscopie électronique à balayage, la microsonde électronique et la spectrométrie des ions secondaires, a fourni de nombreuses informations concernant la distribution des éléments en trace au sein de ce minerai :

- Hg se partage essentiellement entre tétraédrite, sphalérite et stannite. Il est aussi exprimé minéralogiquement sous forme de métacinabre Hg(Se,S) (solution solide entre tiemannite HgSe et cinabre HgS),

Étude des éléments en traces dans les minerais de la ceinture Sud-Ibérique

- In est porté surtout par la stannite, la stannoidite, mais aussi la sphalérite comme ceci a été déjà décrit PATTRICK et al. (1993), KIEFT et DAMMAN (1990), son occurrence dans la chalcopyrite n'a pas été clairement élucidé,

- Ag est essentiellement contenu par les tétraédrites.

Les teneurs de ces éléments sont en général inférieures au pour-cent, il est clair qu'une bonne définition de leur statut chimico-minéralogique mérite d'être étudié. L'hypothèse la plus probable est qu'ils soient insérés en substitutions dans le réseau cristallin des minéraux porteurs. Leur expression en minéraux (microinclusions et microprécipités) où ils sont majeurs est aussi possible dans des faciès particuliers.

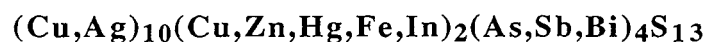
Cuivres gris: Parmi les minéraux susceptibles de contenir le plus d'impuretés, il y a la tétraédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), qui forme avec la tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), une solution solide. La série tétraédrite - tennantite ainsi que d'autres variantes à l'origine de nombreuses substitutions forment la famille des cuivres gris. Ce genre de sulfosels cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille a_0 variant de 10,21Å et 10,48Å. Ils possèdent une structure proche de celle de la sphalérite.

La structure renferme deux types de site cuivre :

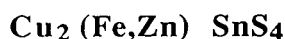
- Cu^+ peut être substitué par Ag^+ jusqu'à 18% dans la variété freibergite
- Cu^{++} peut être substitué par Fe^{++} jusqu'à 9%, Zn^{++} jusqu'à 8%, Hg^{++} jusqu'à 13% dans la schwartzite, ainsi que par un peu de Co, Ni ou In.
- Bi, Sn et Ge peuvent se substituer à As ou Sb

Dans le faciès particulier de Nord de Neves, des cuivres gris arsénifères très riches en bismuth, mercure et indium sont identifiés, c'est le fer et surtout le zinc qui ont diminué au profit de ces éléments non commun dans les cuivres gris de Neves Corvo (exemple d'une analyse MSE : 13,6wt% As; 2,7 wt% In; 8,5 wt% Bi; 1,8 wt% Hg; 0,4 wt% Ag; 2,2 wt% Fe et 1 wt% Zn).

La formule générale des cuivres gris en ne tenant compte que des substitutions les plus importantes est la suivante :



Stannite, ce minéral possède une structure tétragonale ($a=5,42$ et $c=10,81$ Å), son groupe d'espace est $P\bar{4} 2m$. Selon VAUGHAN (1978), il appartient au groupe "sphalérite" et son sous-groupe "chalcopyrite", dérivé par une substitution ordonnée : 50% des atomes Fe sont remplacés par Sn. Le reste du Fe peut être remplacé par Zn, c'est alors la série des stannites - kestérites.



- Hg se substitue à Fe ou Zn

- In dans les chalcostannates : Il existe deux minéraux à indium ayant la même structure que la stannite, il s'agit de la sakuraiite $(\text{Cu,Fe,Zn,Ag})_3(\text{In,Sn})\text{S}_4$ (RAMDOHR (1980), SHIMIZU et al. (1986)), et de la roquesite CuInS_2 (SUTHERLAND et al. (1969), KIEF et DAMMAN (1990)), ces deux minéraux peuvent être solubles dans la stannite en dessous d'une certaine température : subsolidus du système S-Sn-Cu-In. D'autre part l'existence de l'indium dans la stannite a été déjà citée dans la littérature (SUTHERLAND et al. (1969), CONCAS et al. (1992)), et on pense qu'il s'agit d'une substitution de Sn par In.

D'autres sulfures d'étain peuvent renfermer In dans leur réseau cristallin, il s'agit de la stannite ou hexastannite $\text{Cu}_8(\text{Fe,Zn})_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$ de groupe d'espace (I222). La mawsonite $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$ de réseau ($P\bar{4}m2$) ayant presque la même composition chimique, des propriétés optiques semblables, n'en contient pas (CORAZZA et al.(1986)).

On conclut, avec l'appui des investigations SIMS, que les modes d'occurrence des éléments en traces dans les sulfures sont basés majoritairement sur le phénomène de solutions solides. En particulier, sur la base de la structure type "Sphalérite", et par substitution ordonnée, on doit pouvoir arriver à décrire une grande partie des compositions rencontrées dans les minerais étudiés.

I-A-4/ CONCLUSION

Le but de MEMNOFLOW (rappelé à travers la figure I-A 27) est de pouvoir améliorer les procédés de traitement minéralurgique afin d'obtenir en fin de circuits, des concentrés non ou peu pollués par le mercure, l'arsenic et l'antimoine. La présence d'indium est une bonification : il en est de même en ce qui concerne l'argent et l'or. C'est un projet multitâches, dont la notre consistait à répondre à ces deux questions principales :

- quels sont les minéraux porteurs d'éléments en trace et d'élément mineurs et à quels teneurs ?
- quelle est le mode de répartition de ces minéraux dans les circuits de flottation ?

Les réponses à ces problèmes sont essentielles pour les équipes partenaires qui travaillent sur les processus de collection et de flottation des différents minéraux : chalcopryrite, tétraédrite, tennantite, sphalérite....de l'échelle laboratoire (sur des phases pures) à l'échelle semi-pilote (sur le minerai lui même) CASES et al. (1994,1995). Ce stade d'étude est d'une grande complexité, d'une part parce que la littérature concernant la flottation sélective des cuivres gris et des stannites est très insuffisante voir inexistante, et d'autre part parce que la faible sélectivité des collecteurs usuels (xanthate KAX et dithiophosphate DTP) vis à vis de ces minéraux et de la chalcopryrite fait que tous sont flottés par une collection sur le site du cuivre.

Les données minéralogiques recueillies à travers notre étude, montre que les cuivres gris, la sphalérite et la stannite contiennent l'essentiel du mercure. L'arsenic provient de la pyrite et surtout des cuivres gris qui expliquent de la même manière la présence de l'antimoine. L'indium est lié à la stannite, elle aussi est intimement liée à la chalcoppyrite qui semble contenir quelques centaines de ppm de In (en substitution dans le réseau ou sous forme de microinclusions de minéraux riches en indium).

Afin d'obtenir des concentrés de cuivre peu pollués en traces pénalisantes, l'idée consiste à séparer les cuivres gris et la sphalérite au détriment d'une faible perte en cuivre. La stannite ne peut être séparée à cause de son comportement très similaire à la chalcoppyrite vis à vis de la flottation et de la mauvaise libération de la chalcoppyrite et la stannite : elle restera dans le concentré sachant qu'elle contribue à une pollution en mercure.

La flottation différentielle semble permettre la séparation des cuivres gris et la chalcoppyrite en agissant sur des paramètres physico-chimiques notamment le Eh CASES et al. (1995). La sphalérite peut d'être déprimée (sulfate de sodium) pour finir dans le stérile avec la pyrite, ou flotté à part.

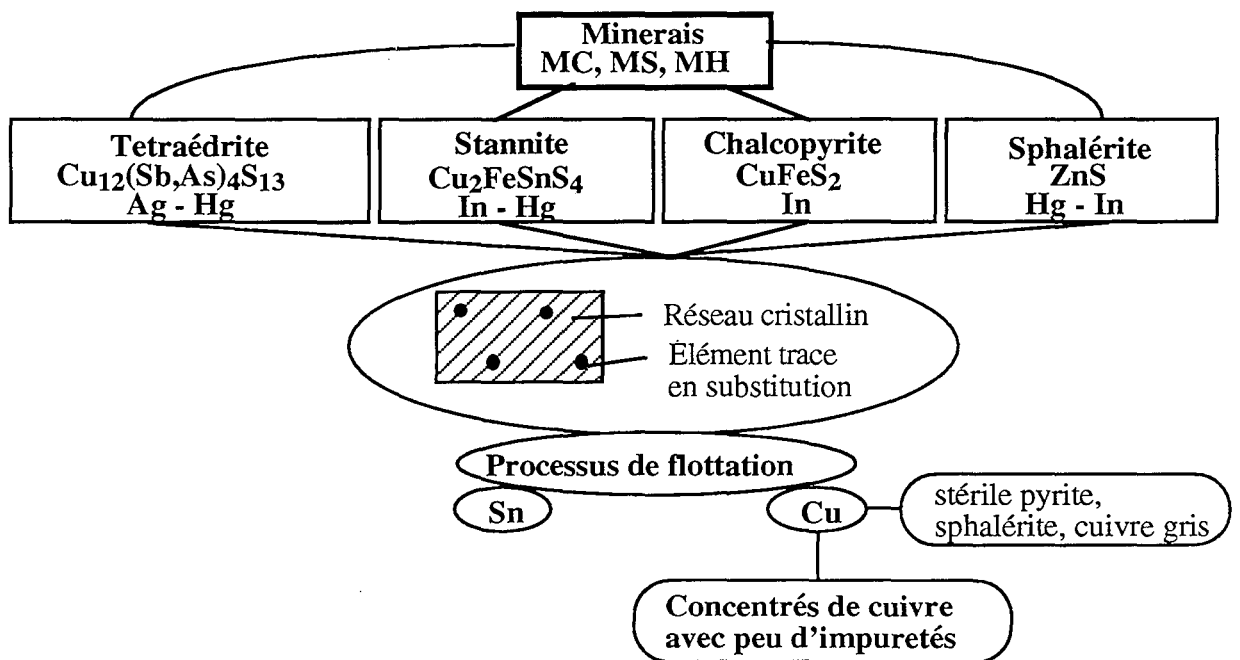


Fig. I-A-27 Schéma 1: conclusion de MEMNOFLOW (Neves Corvo)

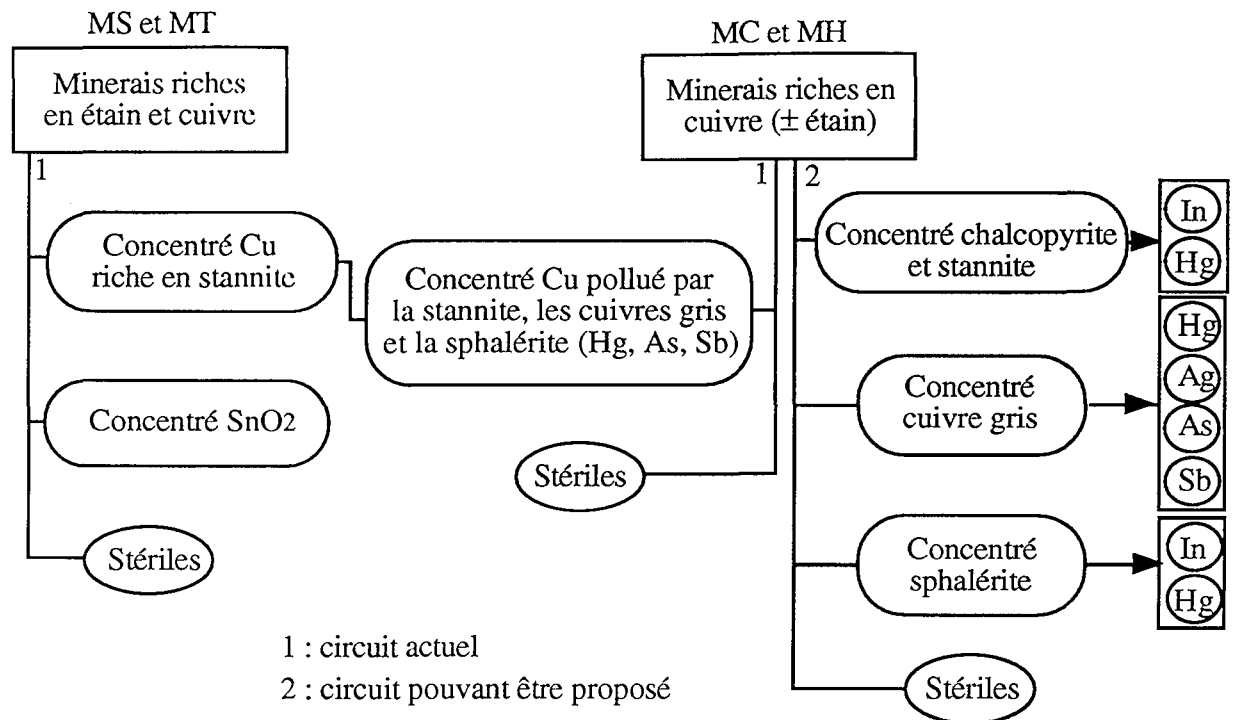


Fig.I-A-28 Schéma 2 : conclusion de MEMNOFLOW (Neves Corvo)

Les minerais correspondant aux autres mines peuvent être étudiés plus profondément, de la même façon que le minerai principal de Neves Corvo, afin de suivre la répartition des minéraux porteurs des éléments en traces. Les problèmes d'ALMAGRERA, PIRITES et APIRSA possèdent plusieurs points en communs avec la mine de SOMINCOR (par exemple présence du mercure, arsenic et antimoine comme pénalités dont les occurrences sont très similaires), mais se distinguent par une minéralogie qui apporte d'autres types de pénalités notamment le thallium qui semble être lié aux galènes et aux sulfosels.

Il n'a malheureusement pas été possible jusqu'à présent d'étudier le statut de toutes les traces potentiellement valorisables ou polluantes dans les minerais de la province Sud-Ibérique qui nous a été confiés. Parmi ces éléments, il en est un qui fait l'objet d'une demande de la part des industriels concernés, mais dont l'étude sera longue et difficile, en particulier à cause des faibles teneurs rencontrées : l'or

La partie I-B qui suit, décrit les approches de l'étude de l'or dit "invisible" dans des produits minéraux riches en cet élément, en particulier à des fins de mise au point analytiques. Les minerais sources de ces produits ne sont pas issus de la province Sud-Ibérique.

I-B/ ETUDE DES SULFURES À OR "INVISIBLE"

Le traitement hydrométallurgique de l'or consiste en une dissolution - complexation de celui-ci en utilisant les cyanures dans la plupart des cas. Cette extraction est d'autant plus facile que l'or est sous forme native et libérable (cas du minerai du gisement du Bourneix COGEMA). Dans d'autres cas les minerais aurifères ne sont pas directement cyanurables, c'est ce qu'on appelle minerais réfractaires dont le traitement nécessite une oxydation préalable (grillage, oxydation chimique sous pression, traitements bactériologiques). Une des principales causes de la "réfractorité" de l'or est son inclusion intime dans des sulfures essentiellement la pyrite FeS_2 et l'arsénopyrite $FeAsS$, de sorte que sa libération mécanique n'est pas possible HARRIS (1990).

L'or réfractaire a aussi été appelé or "invisible", puisque dans la majorité des cas étudiés, la taille des grains d'or natif inclus dans les sulfures les rend très difficiles à observer, tant au microscope optique qu'au microscope électronique à balayage. Une autre cause peut être à l'origine de cette "invisibilité" de l'or, à savoir son insertion dans le réseau cristallin du sulfure porteur.

De nombreux minerais à or "invisible" ont été mis en évidence et étudiés en particulier durant la dernière décennie : Les méthodes d'approches privilégiées par les chercheurs ont suivi plusieurs voies, conséquences logiques de la dissémination de cet or et des faibles teneurs locales qui en résultent :

- Doser l'or dans les minéraux hôtes avec des seuils de détection de plus en plus bas : perfectionnement des programmes d'analyse à la microsonde électronique, développement de la microsonde ionique et la quantification de ses résultats (CHRYSSOULIS et CABRI (1990), MARION et al. (1991), LAROCQUE et al. (1995), CABRI et MCMAHON (1995)), recherche d'autres sondes ponctuelles (microsonde protonique par exemple).

- Visualiser la répartition de l'or dans les matrices porteuses : dans ce cas les développements récents ont conduit surtout à l'utilisation de la microsonde ionique qui permet de réaliser des cartographies (MARION et al. 1991), sans oublier l'intérêt de la microscopie électronique à

transmission (BACKEN et al. (1989), CABRI et al. (1989)) avec des pouvoirs séparateurs nettement plus élevés que le simple microscope électronique à balayage.

- Étudier l'état de liaison chimique de l'or dans les sulfures où il est "invisible": La spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au a été jusqu'à présent le principal instrument MARION et al. (1991), à côté des tentatives de prédire le statut de l'or par l'étude des corrélations entre éléments majeurs et traces obtenus par analyse à la microsonde électronique JOHAN et al. (1989)

Ce dernier point est actuellement un des plus discutés, ceci étant particulièrement dû à la difficulté de la mise en œuvre des méthodes, au manque d'échantillons riches en or "invisible", et aux problèmes d'interprétation des résultats.

I-B-1/ ÉTUDES ANTÉRIEURES : ÉTAT DE L'ART

I-B-1-1/ HISTORIQUE

Les premières études minéralogiques réalisées sur des minerais aurifères réfractaires ont été réalisées dès 1930 par BÜRG. En 1979, BOYLE a émis les deux importantes hypothèses concernant le statut de l'or "invisible" ; la première est qu'il est présent dans le réseau des pyrites et des arsénopyrites, la deuxième suggère la présence de particules submicroscopiques de taille inférieure à $0,1\mu\text{m}$. Le coût du métal et les faibles ressources naturelles en or, ont incité les chercheurs à multiplier les essais de manière à augmenter les rendements du traitement métallurgique des minerais aurifères réfractaires.

KOROBUSHKIN (1970) a effectué une dissolution des sulfures aurifères, et traite les solutions obtenues par une fixation sur résines : il conclut à l'existence de plusieurs formes d'or dans les pyrites et les arsénopyrites :

- Formes cationiques correspondant au remplacement Au - Fe,
- Formes anioniques correspondant à une substitution Au - As.

De même KRAVTSOVA et SOLOMONOVA (1984), ont étudié des pyrites en les dissolvant dans un milieu d'acide nitrique (HNO_3), ils ont remarqué que la solubilité de l'or augmentait quand la taille des grains diminuait et ils concluent ainsi que l'or est inséré dans le réseau cristallin de la pyrite.

CHRYSSOULIS et al. (1987), MARION et al. (1991) ; ont développé la technique qui consiste à la microanalyse de l'or utilisant la microsonde ionique (MSI), ainsi qu'une cartographie numérique de sa distribution dans les grains étudiés.

L'application de la spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au couplée à l'étude par microsonde ionique MARION et al. (1991), confirment l'hypothèse que l'or existe, en plus de son état natif,

sous un état de combinaison chimique avec d'autres éléments (La nature de la liaison n'étant pas déterminée).

WONG et RAO (1983) ont essayé la spectroscopie d'absorption des rayons X. Ils obtiennent des signaux XANES et EXAFS pour divers sulfures dont la pyrite, mais les informations concernant l'or (Valence et état de liaison) n'ont pu être valablement exploitées. En effet, la présence d'arsenic dans l'arsénopyrite et les pyrites arsénifères, gêne énormément l'obtention des signaux correspondant à l'or, et pour ce faire il serait indispensable d'utiliser des filtres appropriés.

VOITSEKHOVSKII (1975) a interprété les spectres obtenus en résonance paramagnétique électronique (RPE) du fer dans les pyrites et les arsénopyrites, il a montré qu'ils sont différents suivant que le minéral soit aurifère ou non, il pense à une possibilité de substitution FeII par AuI. ZHANG et al. (1987) en appliquant la RPE, arrivent aux mêmes résultats. Cependant, la présence d'arsenic peut certainement aussi perturber les signaux du fer.

Des sulfures aurifères ont été synthétisés artificiellement de manière à pouvoir suivre la répartition de Au dans leur réseau cristallin. KURANTU (1941) a démontré que les teneurs en or influent sur le paramètre (a_0) de la maille cristalline de la pyrite. L'autoradiographie de l'or développée par MIRONOV et GELETYI (1979) utilisant des marquages isotopiques de l'or, permet une cartographie et montre une faible solubilité de Au dans des pyrites qui se concentre aux joints minéraux, contrairement à d'autres sulfures (galène, chalcopryrite, pyrrhotite,...) où la solubilité semble être homogène.

JOHAN., MARCOUX. et BONNEMAISON. (1989) proposent un mode de substitution de Au dans la structure de FeAsS des gisements du Châtelet et de Villeranges (Massif central Français).

Ainsi la nature de l'or "invisible" reste encore méconnue et les questions qui se posent toujours sont :

- * L'or est-il combiné dans le réseau cristallin des minéraux porteurs ?
- * L'or présente-t-il ses propres phases (microprécipités), de taille très fines incluses dans les matrices sulfurées ?

I-B-1-2/ APPROCHE PLURIDISCIPLINAIRE SUIVIE À NANCY POUR LA CARACTÉRISATION DE L'OR "INVISIBLE" DANS LES SULFURES

Vu les faibles teneurs en or dans ces types de minerais sulfurés, la minéralogie appliquée doit faire face à d'énormes difficultés de quantification. Les études ont été menées à des fins métallurgiques car, le statut de l'or dans ces sulfures détermine de façon directe le choix du

traitement destiné à récupérer le métal. Les différentes opérations qui ont été utilisées au laboratoire (LEM-Vandœuvre) en collaboration étroite avec le CREGU-Vandœuvre, le CEN-Grenoble, le LAM - Luxembourg, le SCM de l'université de Nancy I et le département de physique de l'Université Technique de Munich, pour la caractérisation des minerais aurifères s'interconnectent et sont résumées dans l'organigramme ci dessous (Fig.1). Les différents travaux publiés dans ce cadre sont les suivants :

MARION P. et al. (1986), WAGNER F.E. et al. (1986), MARION P. (1988), CATHELINÉAU et al. (1988,1989), MARION P. et al. (1991), BENZAAZOUA M. (1992), BOIRON et al. (1994).

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour repérer des phases aurifères fines dispersées dans les sulfures. IVANOFF (1952) a pu visualiser des microinclusions de 0,01 μm dans des pyrites très aurifères. Au delà de cette taille la technique reste aveugle et cela tient à la résolution limitée du MEB. Cependant l'imagerie électronique en mode rétrodiffusés permet de déceler les zonations des cristaux de pyrite et d'arsénopyrite avant la réalisation d'analyses plus pointues.

La microsonde électronique représente une étape préliminaire d'un grand intérêt dans la poursuite de l'étude des sulfures aurifères, en effet elle permet, par des analyses systématiques de grains, de sélectionner ceux qui possèdent un contenu élevé en or. La technique permet aussi de suivre les variations chimiques en éléments majeurs et mineurs. Par ailleurs de telles analyses reste confrontées au problème de la limite de détection qui ne descend guère en dessous de 400ppm.

La microsonde ionique avec une sensibilité meilleure (ordre du ppm), est un outil qui doit permettre de mieux comprendre et interpréter l'existence de l'or dans les phases minérales sulfurées. Elle offre beaucoup d'avantage dont une amélioration déterminante de l'imagerie mettant en évidence la distribution d'éléments en traces. La quantification, tout en restant délicate, est devenue possible par l'utilisation de standards externes.

La MSE (plus ponctuelle mais moins sensible) et la MSI, constituent deux techniques offrant une complémentarité qui s'avère d'un grand intérêt pour une meilleure exploitation des données analytiques.

L'analyse Mössbauer a prouvée son efficacité parmi les différentes spectroscopies capables de renseigner sur l'environnement chimique d'un élément au sein d'une matrice solide. La méthode est capable de distinguer entre différents états de l'or (natif ou combiné), et pouvant même les quantifier.

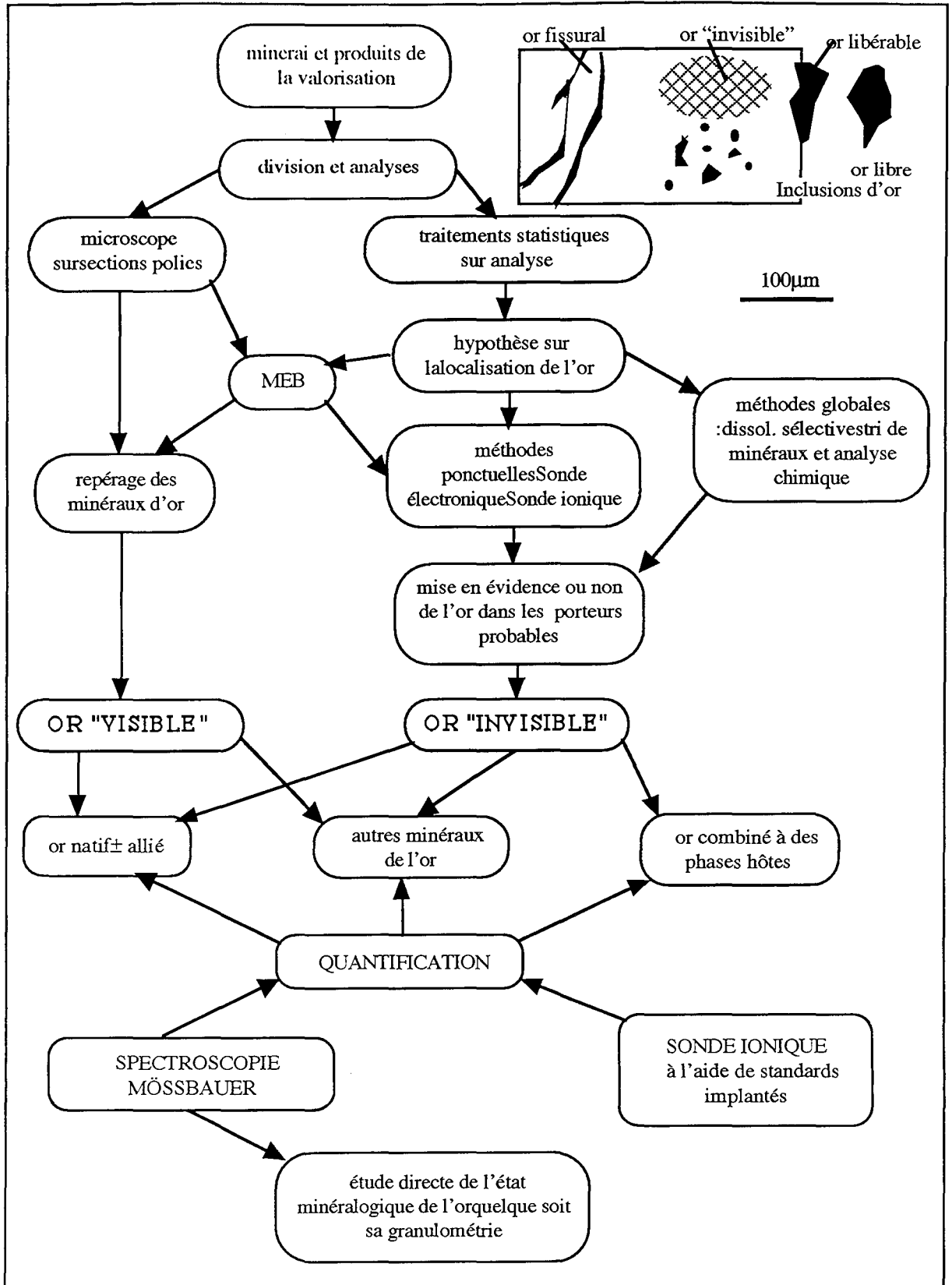


Fig.I-B-1 Le protocole de la caractérisation minéralogique d'une association minérale aurifère

I-B-1-3/ LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION

La microscopie électronique en transmission a été l'objet de plusieurs tentatives parmi les quelles :

Travaux de CABRI L.J., CHRYSSOULIS S.L., DE VILLIERS J.P.R., LAFLAMME J.H.G et BUSECK P.R. (1989) : Ils ont étudié des arsénopyrites provenant des gisements à or réfractaire de Elmtree au New Brunswick et de la mine de Sheba au Transvaal grâce à une approche pluridisciplinaire dont la MET. Les principaux résultats sont sous forme d'observations en haute résolution de grains fins d'arsénopyrite (à or "invisible") amincis par bombardement ionique et déposés sur membrane de carbone. L'investigation met en évidence des zones à contraste différent, mais la microdiffraction dans ces zones n'a pu confirmer la présence d'or natif, et correspondent à des clichés d'arsénopyrite normale. Des défauts cristallins sont probablement à l'origine de ce contraste dans l'image en haute résolution.

Travaux de BAKKEN B.M., HOHELLA M.F., MARCHAL A.F., et TURNER A.M.(1989): Ils ont utilisés la microscopie par transmission en haute résolution et la microscopie des électrons Auger pour localiser des particules submicroscopiques d'or dans un minerai issu de la mine de Carlin au Nevada. La microscopie Auger à balayage est utilisée pour chercher l'or dans les couches superficielles (40 nm) dans des grains de pyrite et de sphalérite. L'utilisation du MET en mode directe et en diffraction couplé à une microanalyse X en dispersion d'énergie leur a permis d'identifier des particules d'or natif de moins de 200 Å de diamètre dans des grains de sulfures.

I-B-1-4/ CONCLUSION

Il ressort de ces différentes approches que la tendance actuelle est de considérer que l'or peut participer à la structure des sulfures hôtes en plus de son occurrence habituelle sous forme native. Il est très difficile de caractériser avec précision le statut de l'or "invisible", surtout que celui ci peut être différent d'un type de minerai à l'autre voire même au sein du même minerai !.

Les études réalisées au MET souffrent toutes du même genre de problèmes : manque d'échantillons aurifères très riches, difficultés dans la préparation, grande difficulté à travailler sur des zones de très petite taille suffisamment minces préalablement repérées pour leur contenu en or élevé.

Une nouvelle tentative d'exploitation des données MET sur des échantillons riches, complétée par les résultats fournis par d'autres approches (MEB, MSE, MSI et la spectroscopie Mössbauer) peut, comme on va le voir, permettre de répondre partiellement aux questions posées plus haut.

I-B-2/ APPROCHE CLASSIQUE DU PROBLÈME

I-B-2-1/ MÉTHODES ANALYTIQUES : Les mises au points nécessaires

I-B-2-1-1/ La microsonde électronique

L'utilisation de la MSE permet d'obtenir lorsque les teneurs sont suffisantes, une analyse ponctuelle fiable en restant prudent quant aux conditions d'analyse et d'interprétation rigoureuses de ces données. Le temps de comptage est particulièrement un paramètre essentiel, et il convient donc de l'augmenter pour atteindre des seuils de détection convenables, cependant la limite de la technique est atteinte à un certains taux de comptage MARION (1988) ce qui fige les améliorations des mesures.

a/ Sulfures références

Pour différentes raisons qui seront mises en évidence le long de cette étude pluridisciplinaire, l'utilisations de minéraux sulfurés standards s'impose, lesquels possèdent un contenu aurifère nul. Les mesures microsonde électronique (en % masse) des échantillons standards analysés par MONROY M. (1993), sont les suivantes :

Minéral	Origine	Symbole	Fe wt%	S wt%	As wt%
Pyrite	Espagne	Es	46,51	52,68	0,4
Pyrite	Pérou	K	46,56	53,38	0,03
Arsénopyrite	Portugal	Pan	33,03	18,03	48,97

b/ Programme d'analyse MSE pour Fe, As, S et Au

Le dosage de l'or à l'état de trace dans les sulfures nécessite la mise au point d'un programme fastidieux. Les conditions essentielles d'analyse sont résumées dans ce qui suit :

Tension d'accélération : 25 kV

Courant du faisceau : 10 nA pour les majeurs (Fe, As et S)
60 nA pour l'or

Élément	Standard externe	Raie choisie	Temps pic	Temps B.F.	seuil détection Intervalle de confiance
Fe	FeS ₂ ou FeAsS	K α	10	5	$\pm 0,5 \%$
S	FeS ₂ ou FeAsS	K α	10	5	$\pm 0,6 \%$
As	FeAsS	L α	10	5	1900 ppm $\pm 0,2 \%$
Au	Au ^o	L α	120	120	480 ppm ± 200 ppm

Une durée de mesure de 120 s sur le pic et sur le bruit de fond correspondant à la raie L α de l'or permettent d'obtenir un seuil de détection de 480 ppm (calculé par une approche statistique à la base de laquelle se trouvent les travaux de l'IRSID, in MARION 1988). Les

mesures en dessous de ce seuil sont automatiquement écartées, de même que les points dont le bouclage est mauvais (< 98,5%).

I-B-2-1-2/ La microsonde ionique

Les progrès dans l'utilisation de cette technique dans le but de l'étude de l'or "invisible", vont surtout dans le sens de l'amélioration de sensibilité vis à vis de ^{197}Au , la résolution afin d'éviter les interférences, et enfin la cartographie de cet élément.

a/ Étude des interférences au niveau de la masse 197

La source habituelle utilisée est le Césium, le faisceau primaire bombarde l'échantillon qui libère des ions secondaires chargés négativement, il s'agit d'anions et de combinaisons poly-anioniques qui seront acheminés, analysés par un spectromètre de masse, puis enregistrés. Au niveau de la masse 197, quand on veut doser Au dans une matrice contenant Fe As et S, la tâche se complique à cause d'interférences. Le recourt possible est une augmentation de la résolution spectrale permettant de distinguer le pic de ^{197}Au des autres pics interférants. Des spectres de masse réalisés d'une part sur une pyrite aurifère et d'autre part sur une arsénopyrite aurifère sont données respectivement dans les figures (Fig.I-B-2 et I-B-3).

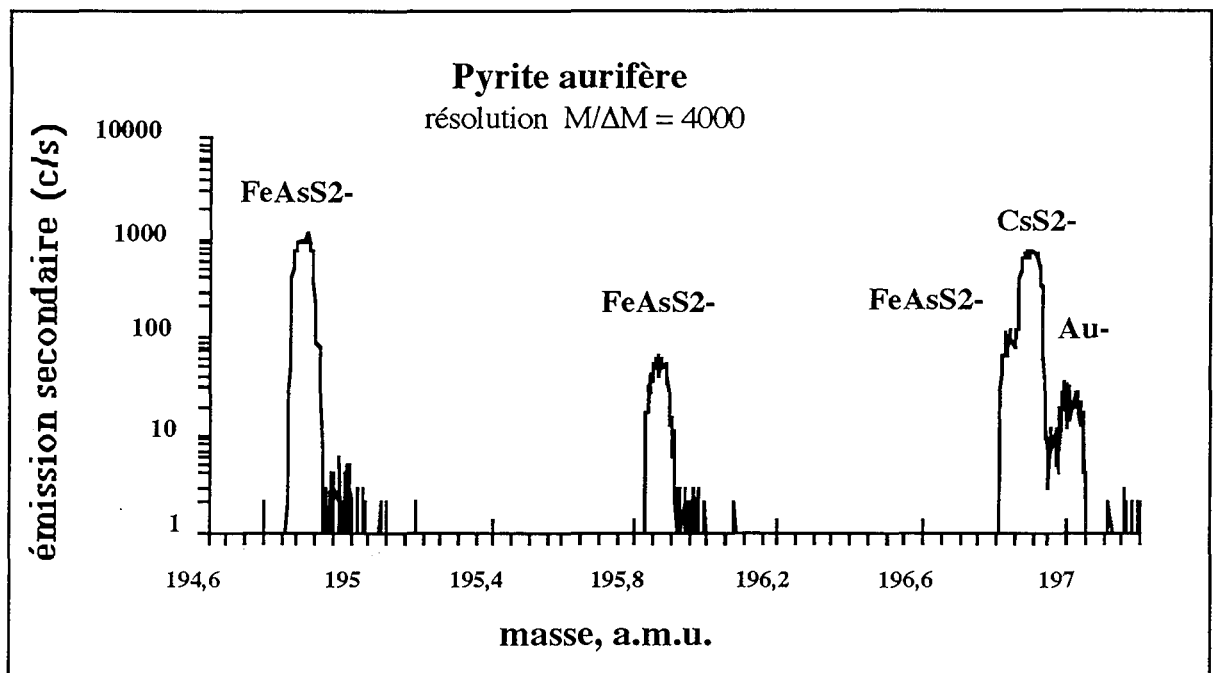


Fig.I-B-2 Spectre de masse relevé sur une pyrite aurifère

On constate que les principales raies qui interfèrent sur la raie ^{197}Au (196,95) sont celles qui correspondent à FeAsS_2 (196,8) et CsS_2 (196,85)

Cependant cette amélioration de la résolution se fait au détriment de la sensibilité de l'appareillage vis à vis de l'or, qui se retrouve amoindrie. C'est une optimisation des deux paramètres qui doit être recherchée pour une bonne analyse de l'or, lorsqu'on ne souhaite pas opérer par filtrage des ions polyatomiques, qui diminuerait la sensibilité.

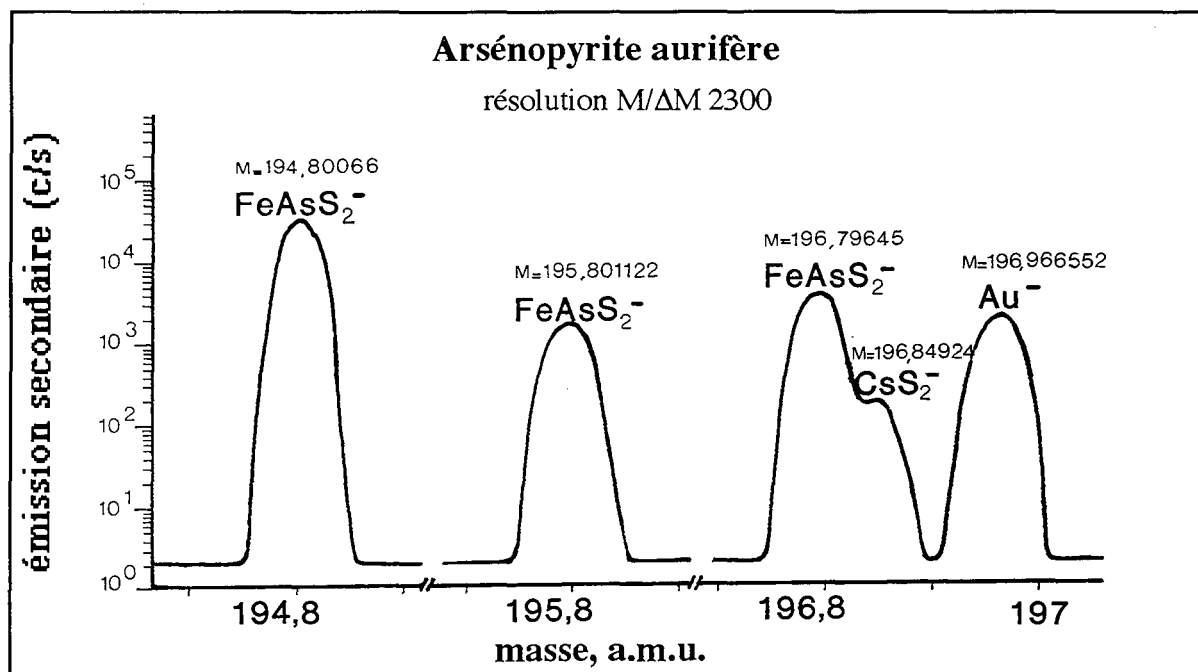


Fig.I-B-3 Spectre de masse schématisé relevé sur une arsénopyrite aurifère

b/ Standardisation

b1/ Standards implantés

En l'absence d'expériences réalisées en C-SIMS pour s'affranchir de l'effet de matrice, la quantification de l'or en SIMS dynamique nécessite donc l'utilisation de standards implantés. Deux modes sont possibles :

- Standardisation interne : l'élément à analyser est implanté en dose connue dans le minéral à analyser,
- Standardisation externe : l'élément à analyser est implanté avec une dose connue dans un autre minéral (en général un minéral pur de même formule chimique). C'est le mode qui a été adopté pour nos démarches.

b1-1/ Simulation d'implants

Cette simulation est faite à l'aide de TRIM (Cf. I-A-2-3-c). L'exemple de la pyrite implantée en or à 2 MeV est donné dans la figure qui suit :

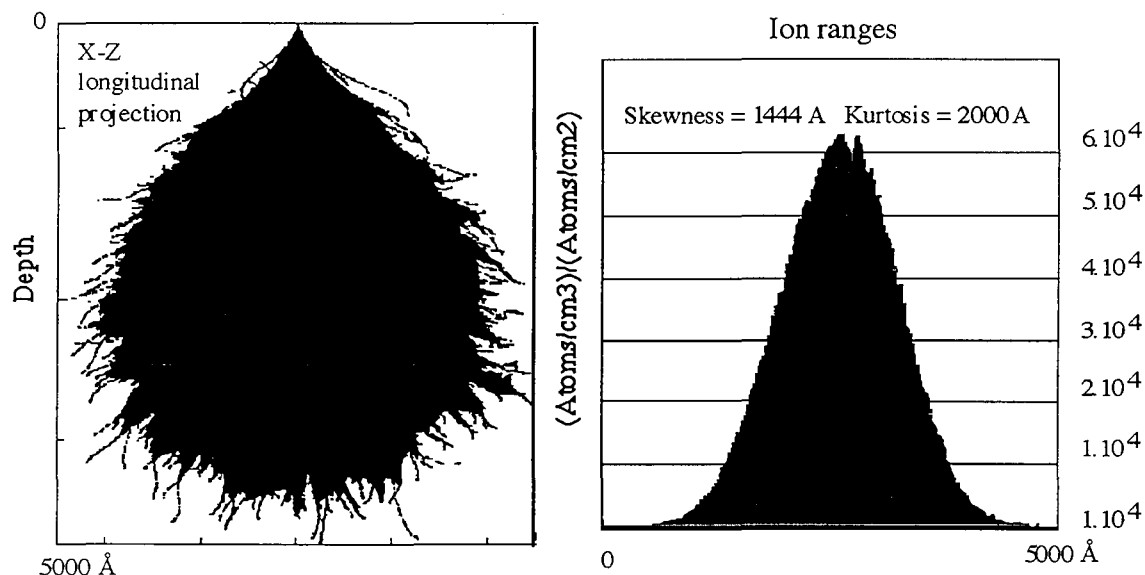


Fig.I-B-4 Résultat d'une simulation d'implant d'or (2MeV, 10^{15} at/cm³) dans une pyrite

Le tableau ci dessous résume les grandeurs calculées avec ce programme suivant l'axe longitudinal. On obtient les résultats suivants :

Minéral	Formule	densité	masse (amu)	Énergie	dose at/cm ³	prof. de la conc. max.
Pyrite	FeS2	5	Au ¹⁹⁷	2MeV	10^{15}	2595 Å
Pyrite	FeS2	5	Au ¹⁹⁷	380 keV	10^{16}	620 Å
arsénopyrite	FeAsS	6	Au ¹⁹⁷	2MeV	10^{15}	2487 Å
arsénopyrite	FeAsS	6	Au ¹⁹⁷	380 keV	10^{16}	580 Å

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus en réalisant les profils d'implantation en profondeur réelle sur les échantillons.

b1-2/ Implants réels

Les profils d'implantation sont présentés en ordonnées logarithmiques et linéaires. La profondeur est estimée par la mesure de la dénivellation entre la surface plane de l'échantillon et le fond du cratère : cette opération est réalisée grâce à un profilomètre.

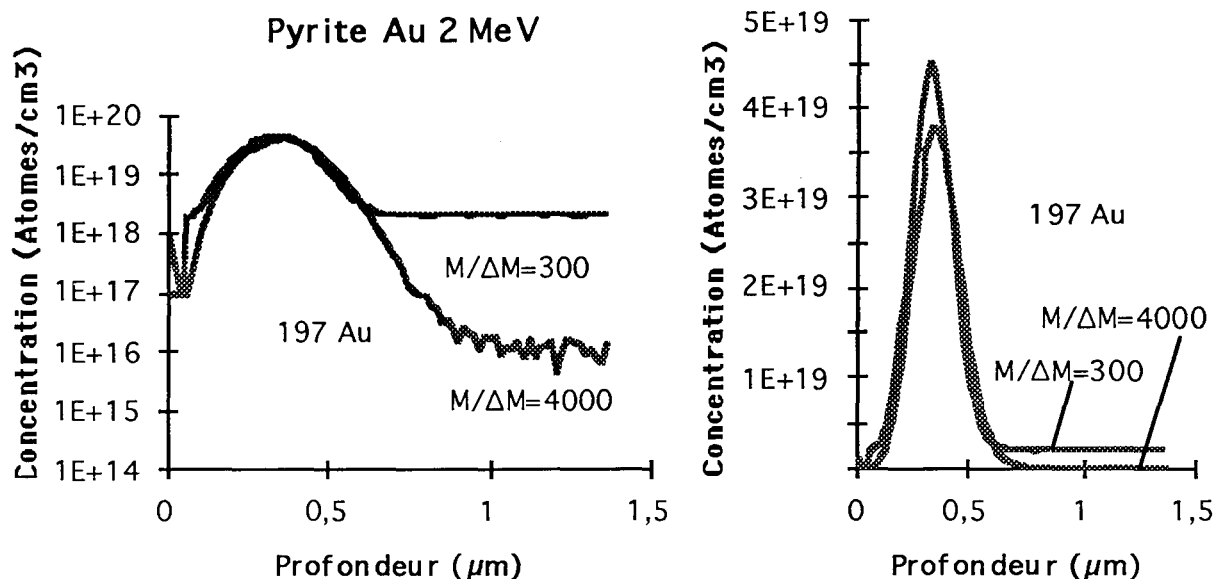


Fig.I-B-5 Profil en profondeur dans l'implant Au (2MeV, 10^{15} at/cm²) - FeS₂

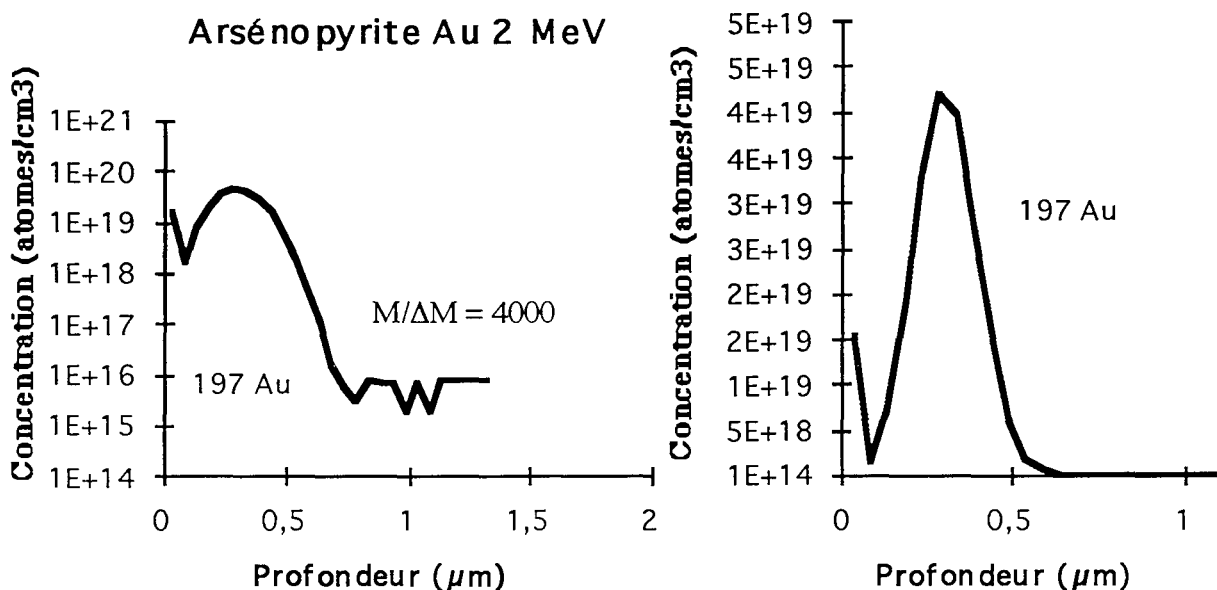


Fig.I-B-6 Profil en profondeur de l'implant Au (2MeV, $1,09 \cdot 10^{15}$, at/cm²) - FeAsS

Le profil en profondeur obtenu avec la pyrite peut être comparé avec celui obtenu par la simulation. On obtient des résultats similaires : c'est le cas par exemple de la pyrite implantée en or avec une dose de 10^{15} à 2 MeV où le calcul TRIM donne $6,2 \cdot 10^{19}$ atomes/cm³ alors que l'implant réel donne $5 \cdot 10^{19}$ atomes/cm³ comme concentration maximale. La profondeur correspondant à cette concentration est néanmoins sous estimée dans le cas de la simulation TRIM.

b1-3/ Facteur de sensibilité relative RSF et calcul des teneurs

Le calcul des RSF (Cf. I-A-2-3-c) donne :

Pyrite (10^{15} at/cm ² 2 MeV)	¹⁹⁷ Au/ ⁹⁰ FeS	$1,91 \cdot 10^{20}$
Arsénopyrite (10^{15} at/cm ² 2 MeV)	¹⁹⁷ Au/ ¹⁰⁹ AsS	$8,03 \cdot 10^{19}$
Arsénopyrite (10^{16} at/cm ² 380 keV)	¹⁹⁷ Au/ ¹⁰⁹ AsS	$3,06 \cdot 10^{21}$

Tout calcul de concentration ultérieur sur un échantillon sera le suivant:

$$\text{concentration volumique (at / cm}^3\text{)} = \text{RSF} \frac{\text{émission}_{\text{Au}}}{\text{émission}_{\text{isotope matrice}}},$$

et donc la concentration atomique dans le minéral porteur est :

$$\text{concentration (at / at)} = \frac{\text{concentration volumique}}{\text{nombre d'atomes du minéral par cm}^3},$$

(par exemple la pyrite comporte environ $7,5 \cdot 10^{22}$ at/cm³, l'arsénopyrite $6,7 \cdot 10^{22}$),
enfin, la concentration massique est obtenue en multipliant la dernière valeur par un facteur correctif (at/at - g/g), qui est, par exemple de 4,93 pour la pyrite, et de 3,63 pour l'arsénopyrite.

b2/ Relation entre émission et statut de l'or

b2-1/ Constatations sur des poudres

Parmi les différentes sources d'ions primaires qui existent en SIMS, seule la source à césium regardant des ions négatifs s'avère efficace pour l'étude de l'or en trace. L'émission secondaire de l'or reste malgré tout faible, par contre, il a jamais été établi l'existence d'une différence entre les émissions secondaires correspondant aux différents statuts de l'or. Une tentative d'investigation dans ce sens, a été réalisée sur des échantillons aurifères où l'or se trouve sous deux formes différentes :

- Or combiné à l'arsénopyrite (Châtelet)
- Or métallique disséminé dans une poudre d'arsénopyrite non aurifère (Panasquera) à l'aide d'un évaporateur cathodique.

Pour chacun de ces échantillons "source", différentes concentrations en or sont fabriquées par dilution de ceux ci (analysés chimiquement) avec l'arsénopyrite pure : on procède d'abord à un mélange des poudres "sources" avec la poudre non aurifère, puis à un broyage-homogénéisation très poussé, l'échantillon est ensuite pastillé par compression (15 tonnes/cm²). Un comptage SIMS est réalisé sur ces différents échantillons pendant un temps donné pour

différentes masses. Les résultats après avoir été normés par rapport à un ion de la matrice (^{90}FeS ou $^{195}\text{FeAsS}$), sont résumés sur le tableau ci dessous.

FeAsS doré	teneur (ppm)	AuD/90 (FeS)	AuD/195 (FeAsS2)
D1	1200	0,15601429	0,15154762
D2	525	0,06625325	0,05665800
D3	120	0,02082270	0,02165081
D4	12	0,00307883	0,00347370
D5	1	0,00010405	0,00011997
O (aspy PAN)	0,12	0,00326941	0,00332441
FeAsS combiné	teneur(ppm)	AuC/90 (FeS)	AuC/195 (FeAsS2)
C1	2210	0,51640833	0,54102500
C2	1104,3	0,28768750	0,28368750
C3	552,7	0,16427143	0,16015714
C4	122	0,03668400	0,02629520
C5	1	0,00032043	0,00026860

Il est clair que les deux types de statut de l'or possèdent des émissions secondaires différentes, en effet l'or combiné a un rendement ionique supérieur à celui de l'or métallique comme le montre le graphe de la figure (Fig.I-B-7).

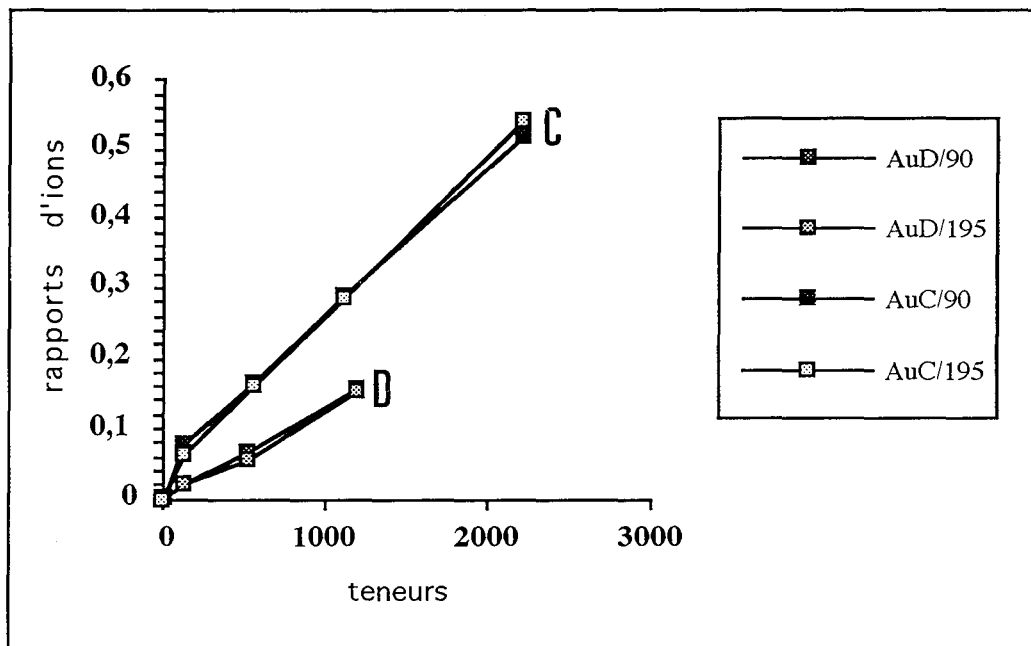


Fig.I-B-7 Graphe des émissions secondaires de différents produits aurifères

Cela remet en cause la fiabilité de la quantification de l'or à l'aide de standards implantés où le statut de l'or est encore méconnu. Une confirmation de ce statut reposerait donc sur l'analyse des implants d'or par spectroscopie Mössbauer. Pour cela un implant à forte dose est nécessaire (10^{16} at./cm², par rapport à 10^{15} at./cm² dans les implants usuels), afin de mettre en oeuvre une technique Mössbauer basée sur l'étude des électrons de conversion.

b2-2/ Statut de l'or dans les implants

Un profil en profondeur est réalisé avec une résolution $M/\Delta M$ de 6000, sur une arsénopyrite implantée avec une dose de 10^{16} atomes/cm² et une énergie de 380 KeV.

L'analyse Mössbauer préliminaire de l'implant à forte dose (10^{16}) peu profonde à l'aide des électrons de conversion, donne un signal peu intense à cause de la très faible statistique de comptage (faible temps d'acquisition). La mesure étant encore actuellement en cours, le spectre n'est pas présenté ici. L'état de liaison qui semble pouvoir être mis en évidence évoque l'or combiné dans FeAsS (type Châtelet).

Dans l'attente d'une analyse plus avancée dans ce sens à savoir la détermination de l'état exacte de l'or au sein des standards implantés, la quantification SIMS par l'utilisation de standards externes reste critiquable. En ce qui concerne nos échantillons, le statut d'or à l'état combiné étant prouvé (pyrites de Colombie, arsénopyrites du Châtelet et, par hypothèse analogique, les pyrites du Châtelet, cf. I-B-2-2), nous considérerons les analyses comme fiables : Les comparaisons MSE - MSI seront présentés plus loins en ce sens.

c/ Conditions analytiques

Paramètres généraux

Instrument : Cameca IMS-4f, Cameca IMS-5f et la Cameca LAM

Standardisation : externe (Sulfures implantés en or)

Implants

or à 2 MeV avec une dose de 10^{15} atomes/cm²

or à 380 keV avec une dose de 10^{16} atomes/cm²

matrices : pyrite Es et arsénopyrite Pan

Conditions opératoires

source d'ion primaires : cesium en positif

ions secondaires en négatif

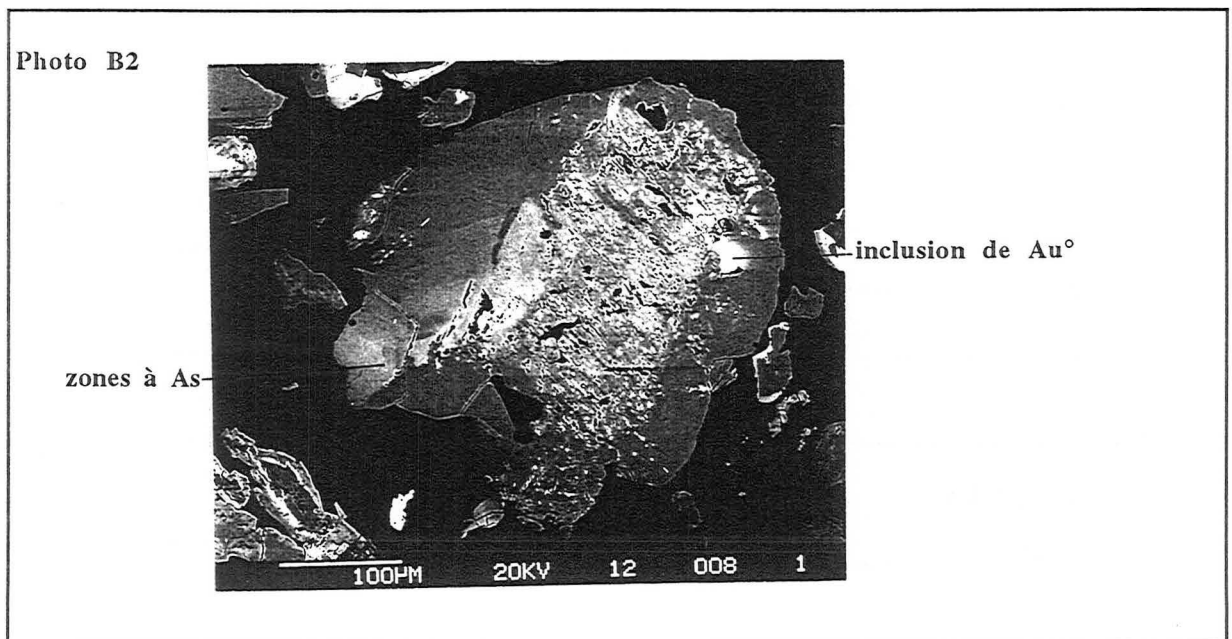
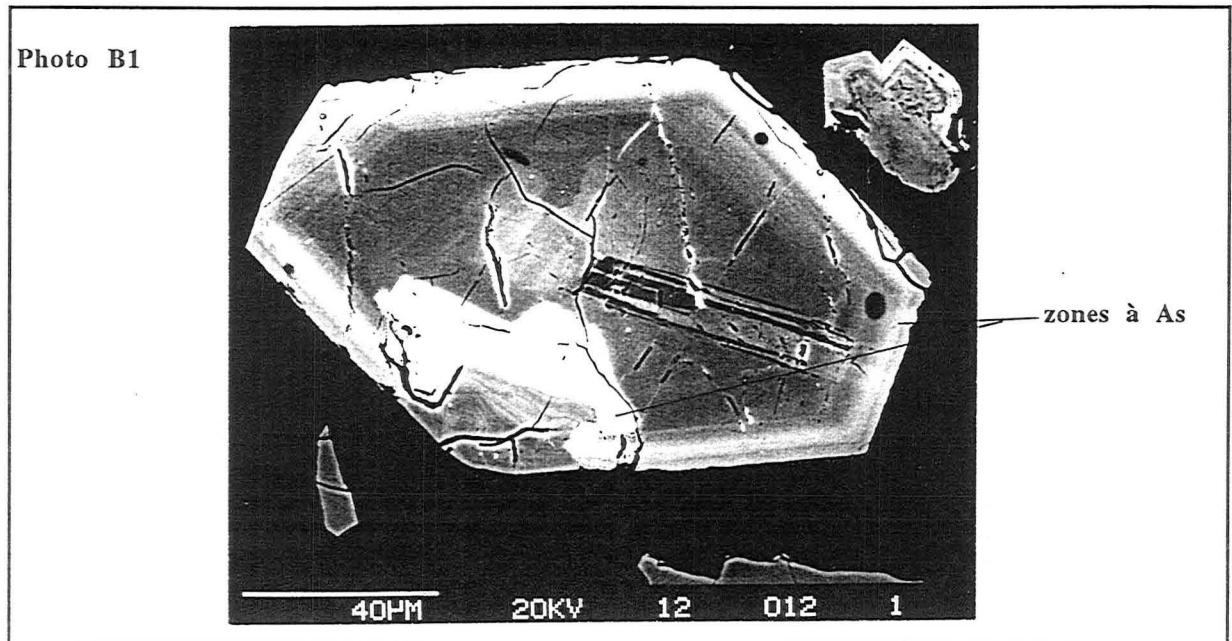
I-B-2-2/ RÉSULTATS

I-B-2-2-1/ Les pyrites

a/ Pyrites de Colombie

L'étude des sulfures issus du minerais de Colombie au moyen du MEB en mode électrons rétrodiffusés montre une zonation nette dans les pyrites (Les zones les plus claires sont aussi les plus riches en As et possèdent par conséquent un numéro atomique moyen plus élevé que la matrice pyriteuse et apparaissent plus claires, certains d'entre eux montrent des

structures collomorphes très riches en As (photo B1), et d'autres à aspect plus poreux renfermant de l'or natif (photo B2).



a1/ Étude MSE

Hormis des points parsemés dans la section du concentré de Colombie (COL1), les deux grains minéraux des photos B1 et B2 ont été sélectionnés pour la suite de l'étude, car ils représentent au mieux la diversité minéralogique de ce minerai. L'or semble bien souvent distribué de manière hétérogène, différents profils y ont été réalisés, ils sont schématisés sur la figure (Fig.I-B-8) et sont donnés dans la figure (Fig.I-B-9).

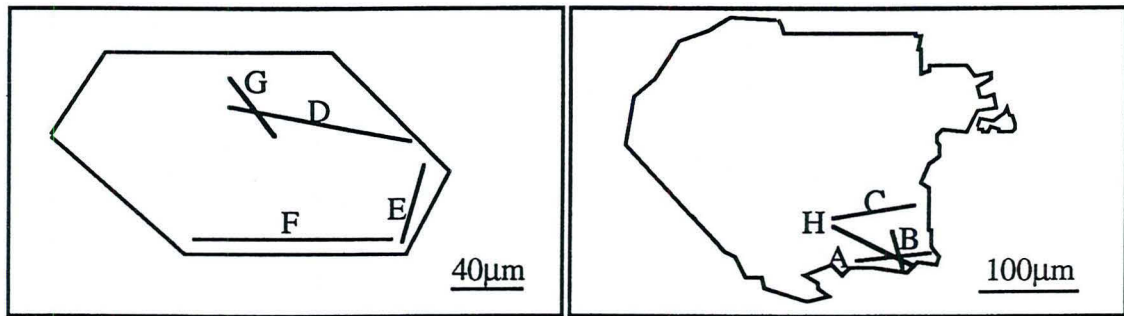


Fig.I-B-8 Pyrite hexagonale

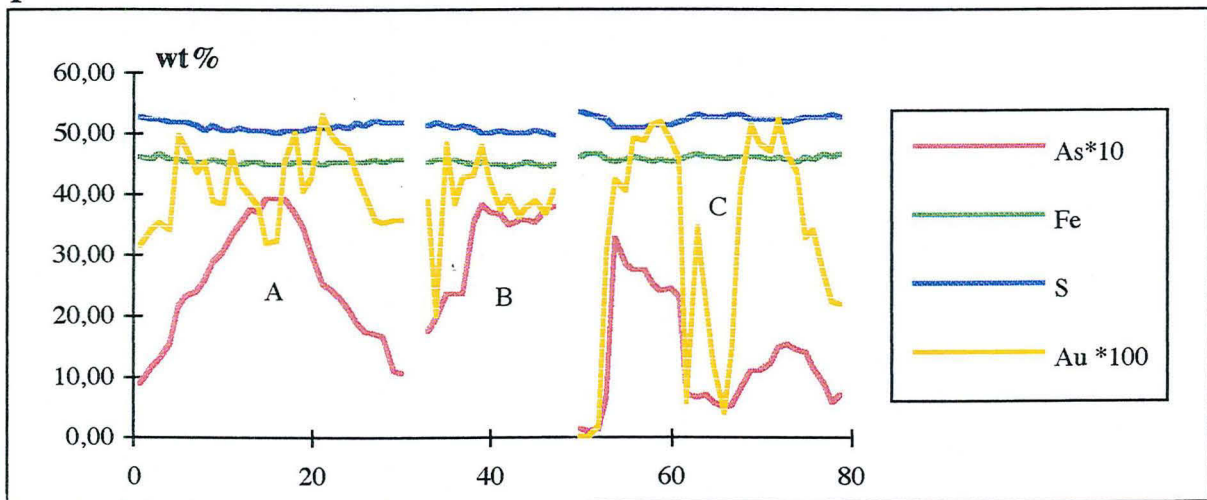
Grosse pyrite

Pour une commodité de présentation, la teneur de Au est multipliée par un facteur 100, et celle de As par un facteur 10.

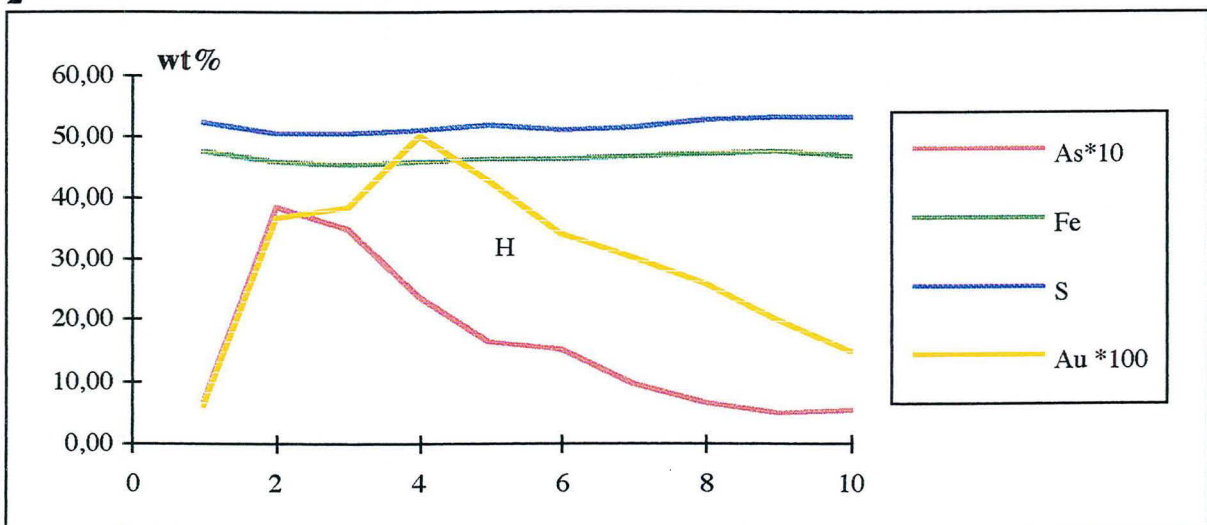
Les graphes 1 et 2 correspondent à la "grosse pyrite" (profils A-B-C et H)

Le graphe 3 correspond à la pyrite "hexagonale" (profils D-E-F-G)

1



2



3

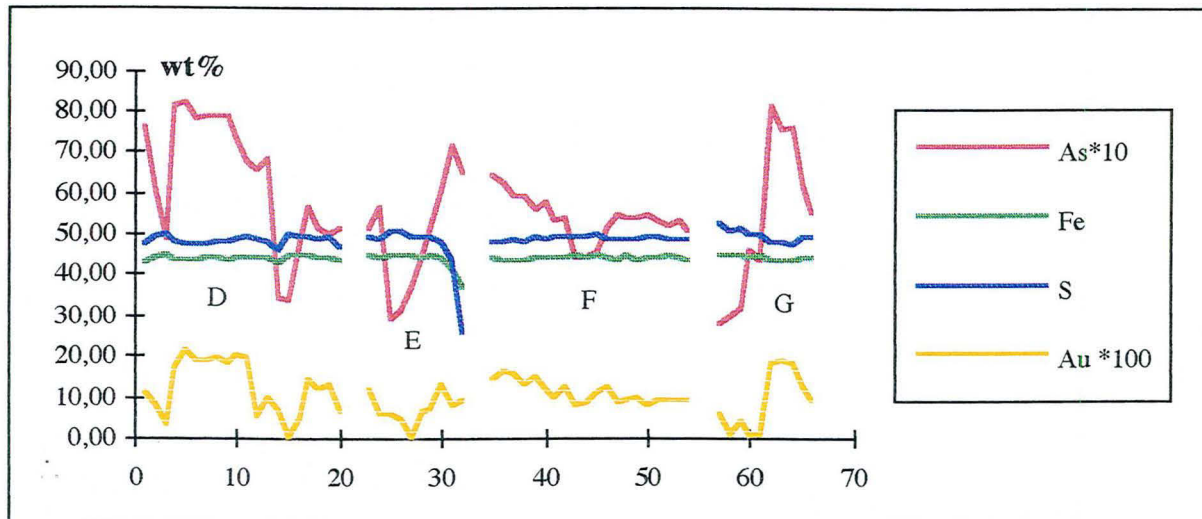


Fig.I-B-9 Les différents profils MSE réalisés sur les pyrites de Colombie

De ces courbes ressort la principale déduction à savoir une bonne corrélation entre As et Au dans les pyrites de Colombie pour la majorité des profils sauf le "A" où Au varie indépendamment de As.

a2/ Étude Mössbauer

Le spectre peut être déconvolué en trois pic qui se chevauchent. L'or chimiquement combiné est abondant dans ces pyrites représenté par le large pic (déconvolué en deux pics) dans les vitesses positives. Un autre pic moins important vers -0,3 mm/s, indique la présence d'or à l'état métallique. Toutefois, l'or pur absorbe les rayons gamma à des vitesses plus négatives (-1,23 mm/s), ce qui laisserait supposer que le petit pic correspondrait à un alliage d'or avec l'argent.

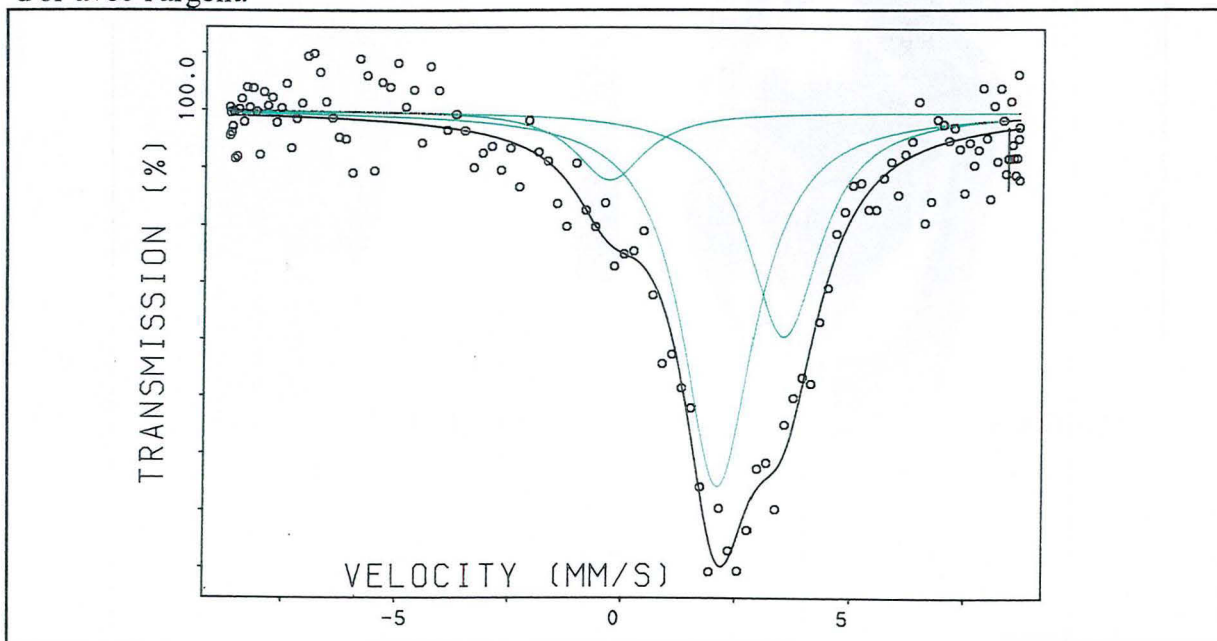


Fig.I-B-10 Spectre Mössbauer du concentré de Colombie

Etude de l'or "invisible"

La spectroscopie Mössbauer est aussi un outil de semi-quantification, en effet à partir des aires estimées pour chaque pic après déconvolution gaussienne, il est possible de quantifier l'or combiné MARION, WAGNER (1986). Les équations sont les suivantes :

où RA représente les aires relatives de l'or métallique (Au^0) et de l'or combiné (Auc).

Les facteur de Lamb - Mössbauer de l'or est de 2,4 dans la pyrite (1,5 dans l'arsénopyrite).

$$\%Auc = \frac{100}{(1 + 2,4 \times \frac{RA_{Au^0}}{RA_{Auc}})} \quad \text{Pyrite de Colombie, donne 78 à 84 \% d'or combiné.}$$

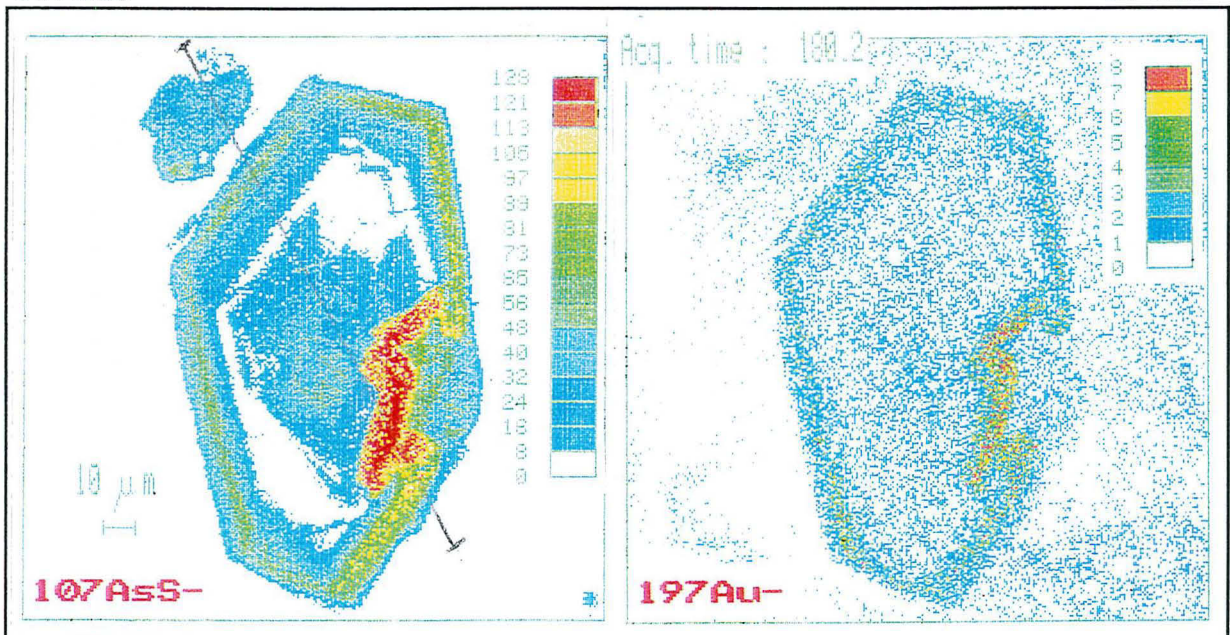
Cette quantification est d'une grande importance, notamment pour les prédictions de la réfractorité d'un minerai en ce qui concerne l'or, elle peut aussi utilisé pour suivre le traitement des minerais d'or réfractaires (WAGNER 1986, MARION 1988).

a3/ Étude MSI

Les images de distribution en masse sont réalisées par le biais d'une anode résistive couplée à une microsonde Cameca IMS-4f, elles offrent des cartographies digitales d'une bonne résolution. Les profils linéaires (Fig.I-B-11) sont relevés séparément grâce à une acquisition dont la durée est variable suivant les masses (180 s en ce qui concerne Au et AsS) .

107AsS-

197Au-



Le tracé du profil linéaire est représenté sur limage ionique 107AsS (le début se situe en haut de l'image). Le calcul de la teneur en or au pic situé à 45μm par exemple donne 1420 ppm wt, le RSF utilisé n'a pas été déterminé dans les mêmes conditions que celles de

l'acquisition du profil, on pense qu'il ne doit pas beaucoup changer d'une manipulation à une autre

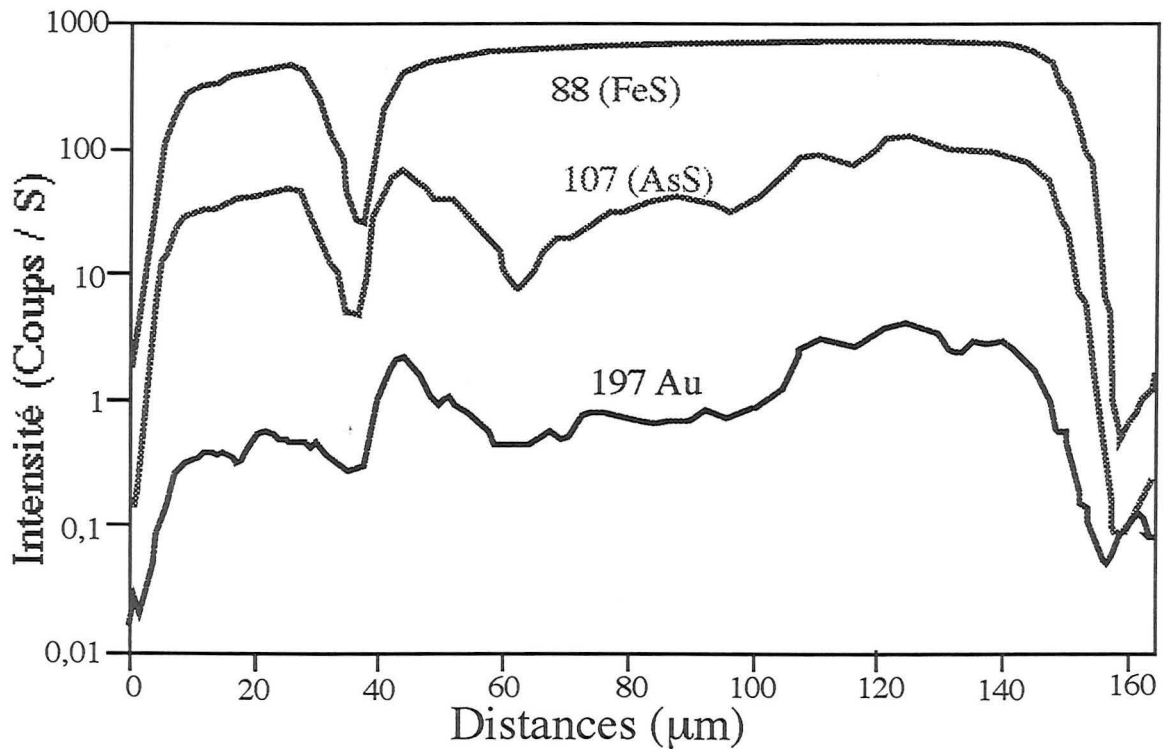
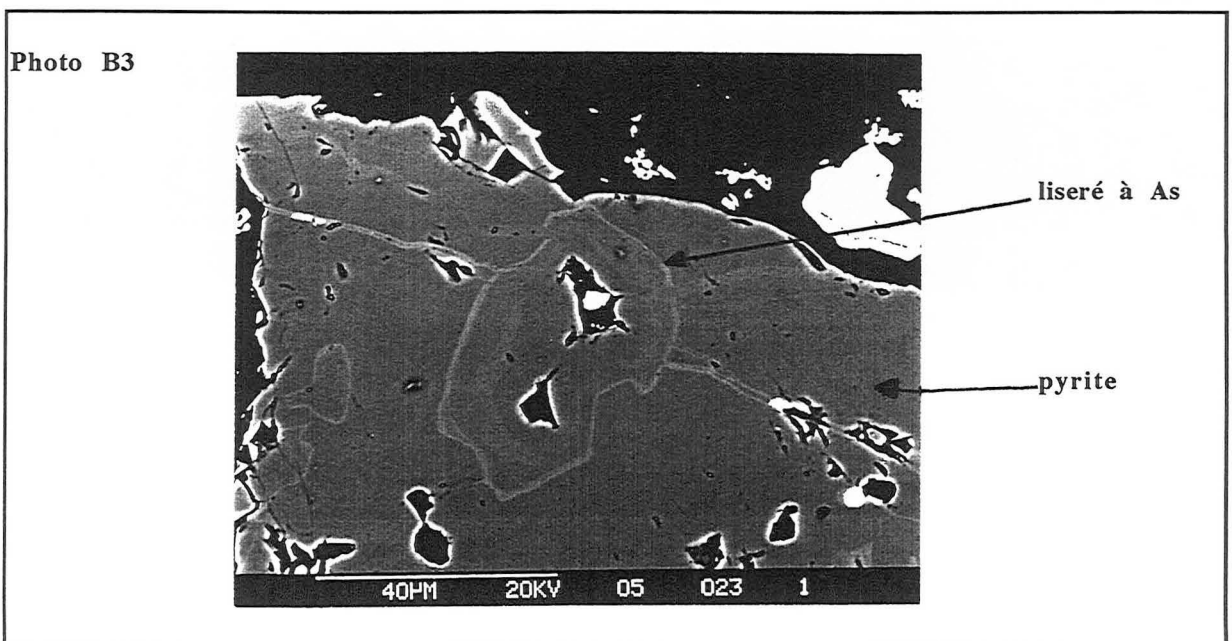
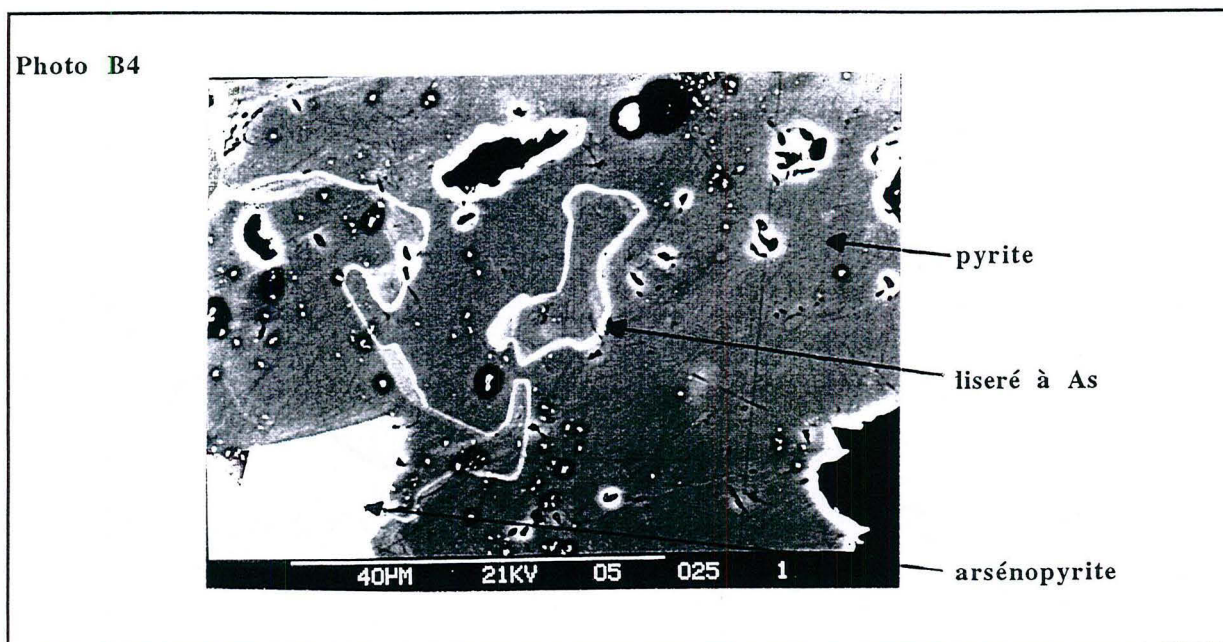


Fig.I-B-11 Profil linéaire dans la pyrite de Colombie

b/ Pyrites du Châtelet

Les pyrites du Châtelet montrent les mêmes caractéristiques, autrement dit une zonation due à la variation du rapport As/S dans les grains qui dessine des liserés qui ne semblent pas être en relation avec la croissance cristalline mais plutôt avec une diffusion au sein des cristaux à partir de fractures ou de pores. La pyrite peut renfermer aussi des petites inclusions d'arsénopyrite (photo B3 et B4).



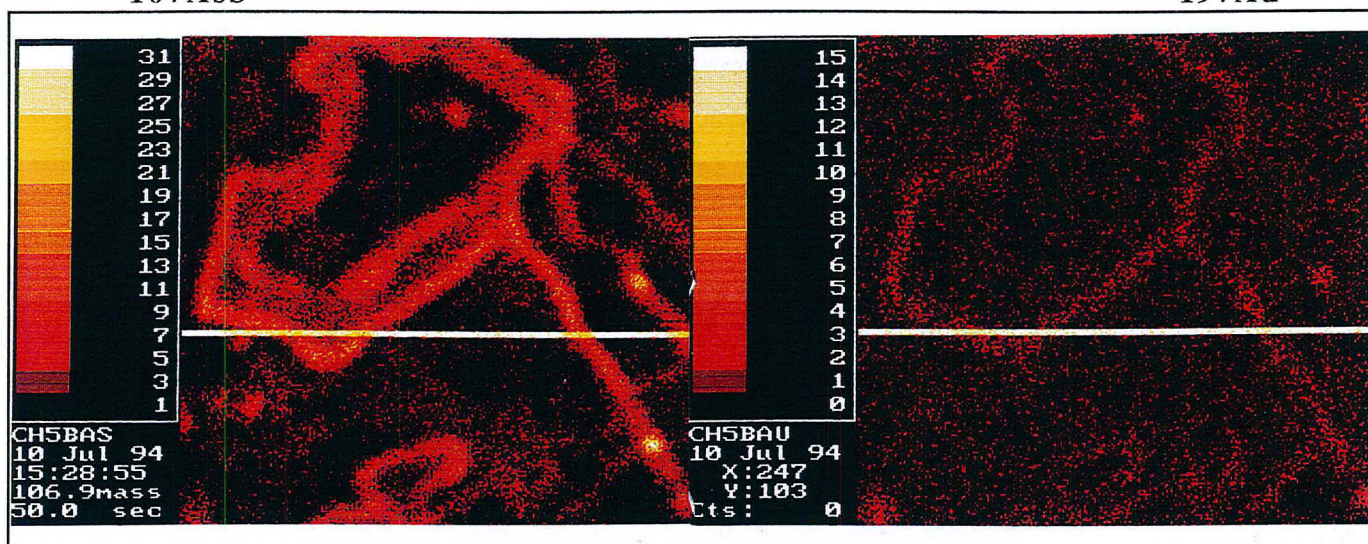


Étude MSE - MSI : Comparaisons analytiques

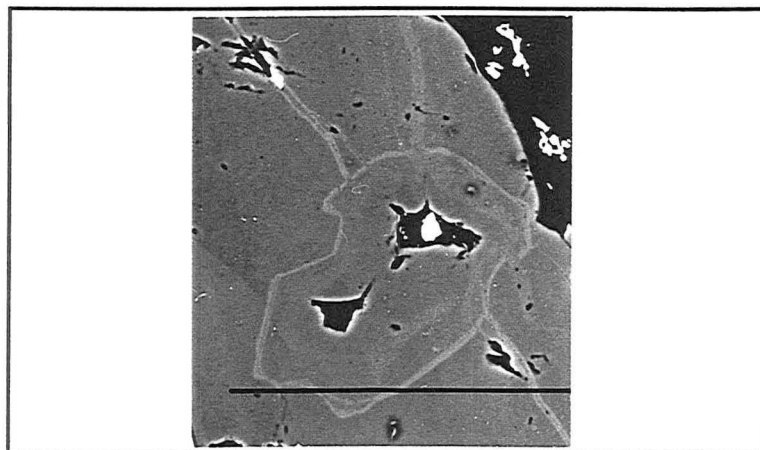
Les images de distribution réalisées en mode balayage par une Cameca LAM et leur acquisition sert aussi pour faire des profils linéaires

107AsS-

197Au-



Les zones renfermant de l'or se limitent au liserés riches en As comme le montre l'image en électrons rétrodiffusés (dont le tirage est fait à l'envers afin qu'elle soit superposable à l'image ionique), le profil linéaire SIMS y est tracé de même façon que sur l'image ionique 107AsS.



Le profil linéaire est donné en figure (Fig.I-B-12), il est superposé à un profil réalisé en sonde électronique afin de comparer le dosage résultant des deux méthodes (Fig.I-B-13).

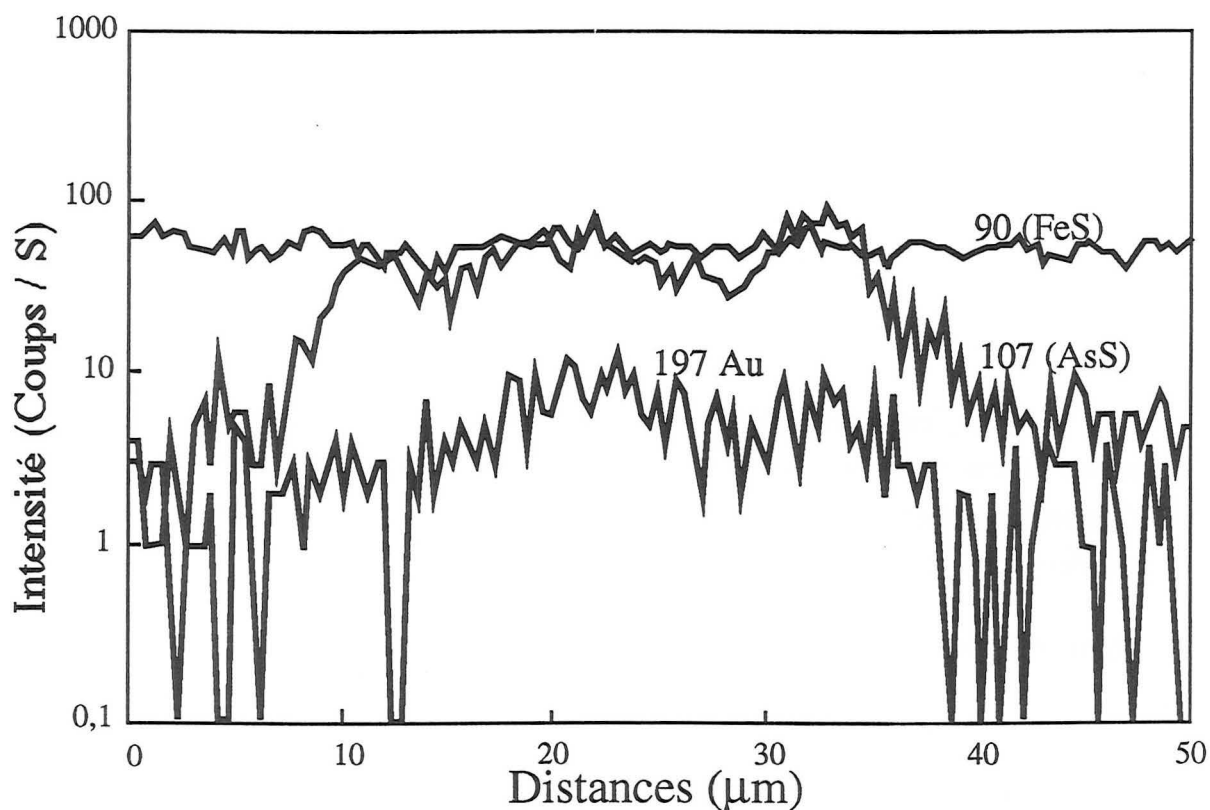


Fig.I-B-12 Profil linéaire MSI brut dans la pyrite du Châtelet

Les teneurs en or mesurées par MSE comparées à celles calculées par MSI sont différentes et cela tient vraisemblablement de la différence entre les volumes échantillonnés par les deux techniques d'analyse. Les mesures MSI tiennent en compte uniquement des couches les plus superficielles (quelques dizaines d'angström), alors que le faisceau électronique échantillonne un volume en forme de poire de quelques μm^3 et intègre ainsi mieux la teneur.

Cependant les tendances des profils fait avec les deux méthodes reste comparables et les corrélations sont respectées, tel le cas de As et Au dans ce minéral.

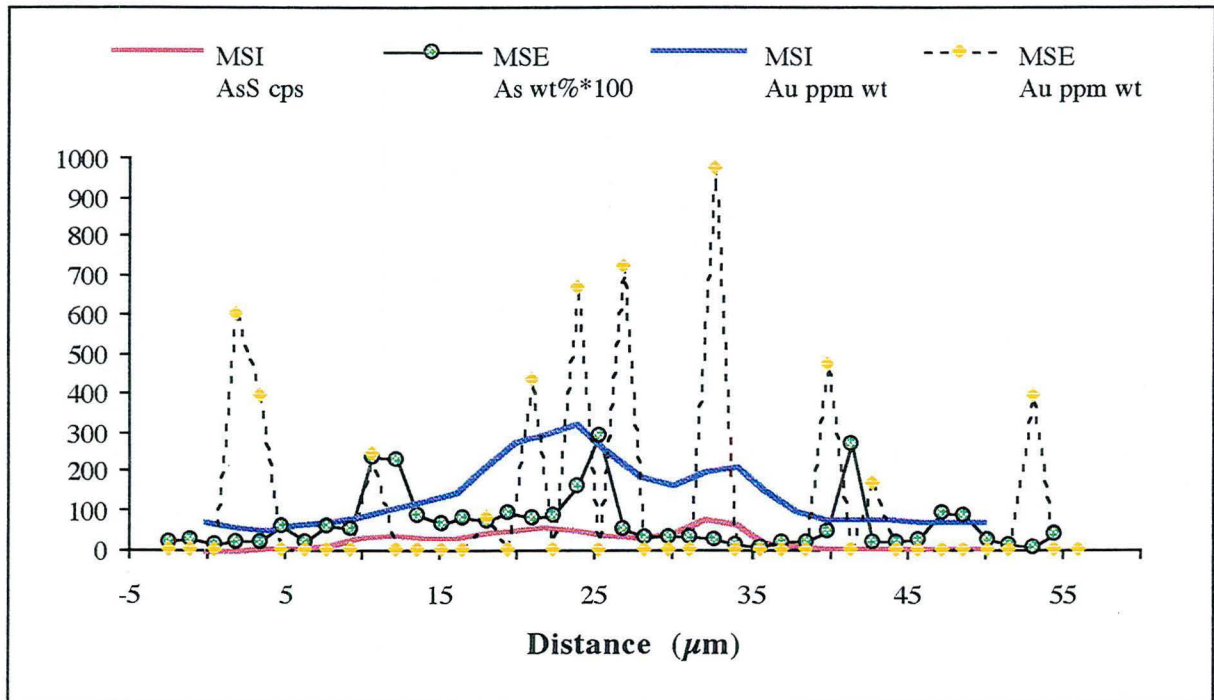


Fig.I-B-13 Comparaison de différents profils MSE et MSI

c/ Analyse statistique et interprétations des résultats MSE

c1/ Colombie

L'exploitation de résultats MSE a été fructueuse surtout pour l'étude des corrélations entre éléments notamment la relation entre As at% et Au wt%. La projection des points dans le diagramme met en évidence deux populations (Col1 et Col2), une première très riche en or et une deuxième où Au et As sont corrélés positivement.

Hypothèse d'interprétation :

- une population "Col1" qui reste particulière et représenterait des mesures où l'or serait sous forme de micro-inclusions à or métallique (non visible au MEB).
- une population "Col2" et où l'or corrélé à l'arsenic, serait renfermé par le réseau cristallin du sulfure. Le prolongement de cette droite donne des points Au-As compatibles avec des arsénopyrites à excès d'As et riches en or.

L'hypothèse qui peut être émise est que l'or combiné intimement lié à l'arsenic dans ces pyrites serait renfermé par des microprécipités d'arsénopyrite très fréquents dans les zones arsenicales (zone claires sur les images en électrons rétrodiffusés, Photo B1).

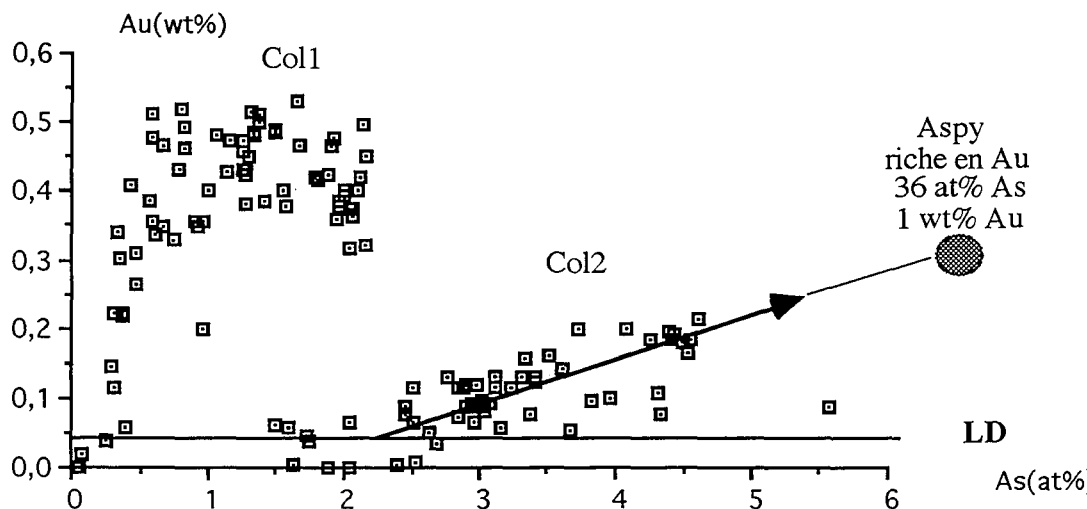


Fig.I-B-14 Diagramme de corrélation Au-As pour les pyrites de Colombie

Le spectre Mössbauer de ce minéral infirme cette hypothèse, tout en mettant bien en évidence l'existence d'or métallique. En effet, le large pic obtenu sur ce concentré n'est pas à la même position que celui obtenu sur des arsénopyrites aurifères type Châtelet (Cf. I-B-2-2-1-a2 et I-B-2-2-2-a). Il existerait donc une insertion d'or dans le réseau des pyrites arsénifères, or qui peut s'exprimer sous la forme d'arsénopyrite aurifère dès que la concentration en arsenic devient trop importante pour être incorporée dans le réseau de FeS_2 .

c2/ Comparaisons intergisements

Afin de pouvoir tirer plus d'informations concernant le mode d'occurrence de l'or dans ces sulfures, il est intéressant de comparer les analyses correspondantes à des paragenèses de diverses provenances :

- pyrites de Colombie (analyses précédentes auxquelles s'ajoutent d'autres grains)
- pyrites de Villeranges (Creuse Massif central - France), MARION (1988)
- pyrites du Châtelet (Massif central - France) MARION (1991),
- pyrites d'Agnès (Barberton - Afrique du Sud), CLAASSEN (1991)

Il apparaît que les différentes populations s'allongent de même façon que la population "Col2" le long d'une droite comme le montre la figure ci-dessous. Cependant les pyrites d'Agnès se projettent différemment, rappelant les pyrites de la population "Col1" (représentée ici que par quelques points), à cette constatation s'ajoute le résultat Mössbauer effectué sur les pyrites d'Agnès (MARION (1988), Sp 12) qui montre que ces minéraux contiendraient de l'or métallique.

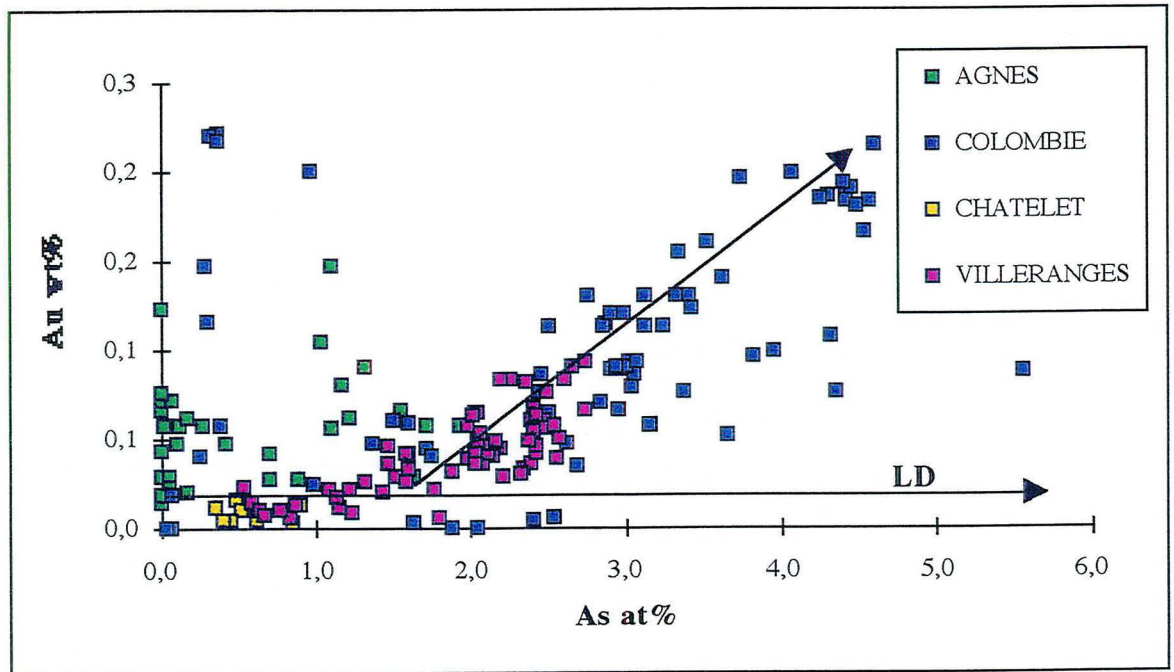


Fig.I-B-15 Diagramme corrélation Au - As pour des pyrites de différentes provenances

I-B-2-2-2/ Les arsénopyrites du Châtelet

a/ Étude Mössbauer

Dans cet échantillon seul l'or à l'état combiné est visible, cependant il absorbe à des vitesses plus élevées que celles de l'or combiné dans les pyrites de Colombie. ceci est un argument qui condamne l'hypothèse de la présence de microprécipités d'arsénopyrite dans la population "Col2".

On remarquera que le grand pic d'or combiné est déconvolué ici en deux pics, comme pour la pyrite de Colombie : ces deux pics n'ont pas reçu une explication cristalochimique (peut être deux sites d'or ?...). Néanmoins cette interprétation nous est utile comme preuve de l'insertion d'or dans le réseau cristallin de FeAsS.

Remarque :

Le décalage entre les déplacements isomériques Is1 et Is2 correspondant à ces deux pics issus de la déconvolution, sont ceux utilisés pour la quantification.

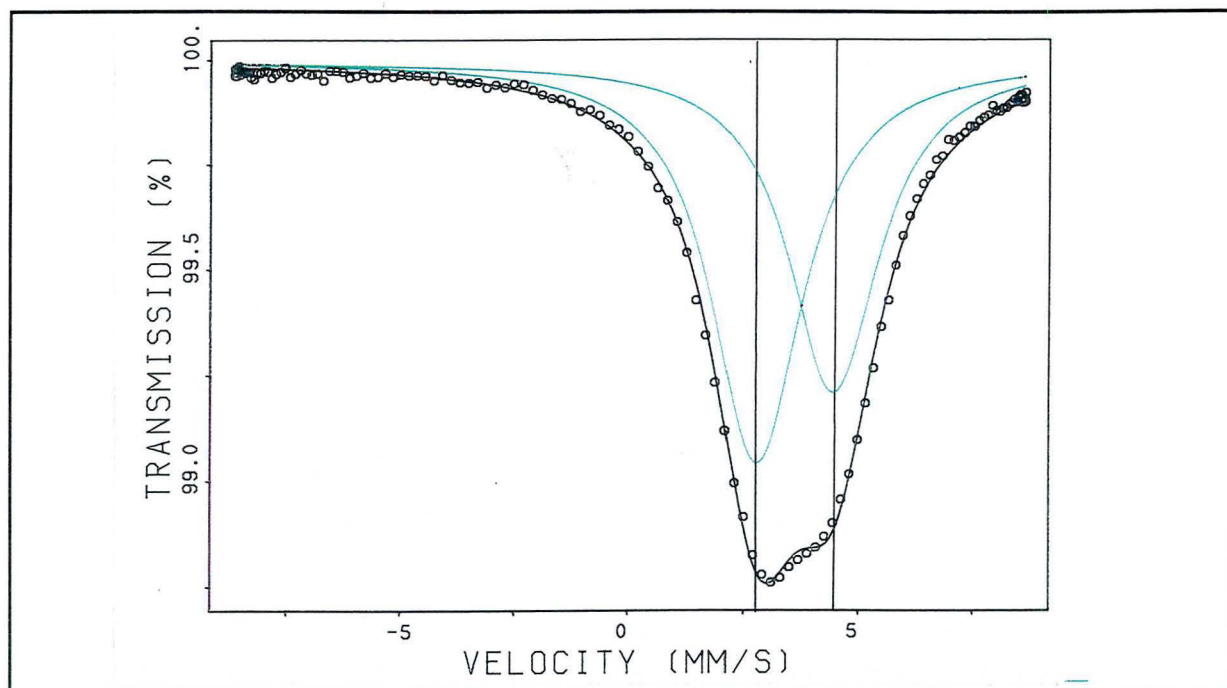


Fig.I-B-16 Spectre Mössbauer du concentré de Châtelet

b/ Analyse des résultats MSE

La corrélation entre Au et As est retrouvée dans le cas des arsénopyrites du Châtelet, mais elle ne possède pas la même allure que pour les pyrites comme le montre la figure ci-dessous.

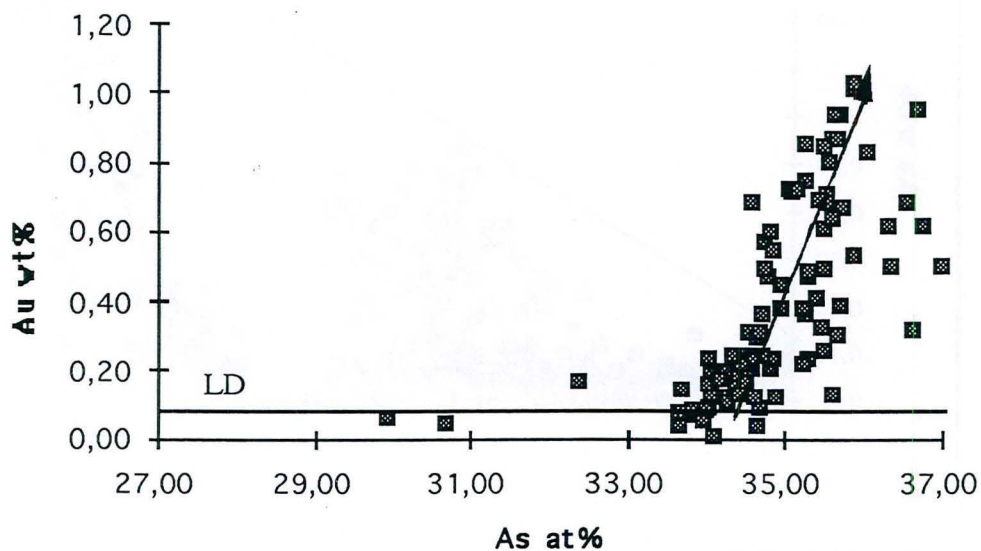


Fig.I-B-17 Diagramme corrélation Au - As pour les arsénopyrites du Châtelet

c/ Comparaisons intergisement

De la même manière, les arsénopyrites du Châtelet ont été comparés à des arsénopyrites de divers origines :

- arsénopyrites Villeranges (Creuse Massif central - France), MARION (1988)
- arsénopyrites Barbook (Afrique du Sud), FRIEDL et al. (1992)
- arsénopyrites Barberton (Afrique du Sud), CLAASSEN (1991)
- arsénopyrites A2P Hill grove New South Wales (Australie), FRIEDL et al. (1992)
- arsénopyrites Fairview (Afrique du Sud), FRIEDL et al. (1992)

Les distributions correspondantes aux différentes arsénopyrites suivent globalement des évolutions en droites parallèles à celle constatée en ce qui concerne l'arsénopyrite du Châtelet. Cristallochimiquement, ces différentes populations possèdent un contenu différent en As. En effet à part l'arsénopyrite du Châtelet caractérisés par un excès en As, les autres arsénopyrites représentés (figure 8), sont en défaut d'arsenic. Le maximum d'or que peut renfermer l'arsénopyrite est vraisemblablement une fonction du contenu en As.

Par ailleurs il faut noter que ces arsénopyrites (sauf celles de Barberton) ont été analysées par la spectrométrie Mössbauer, et ils sont toutes caractérisées par la prépondérance du pic d'or combiné.

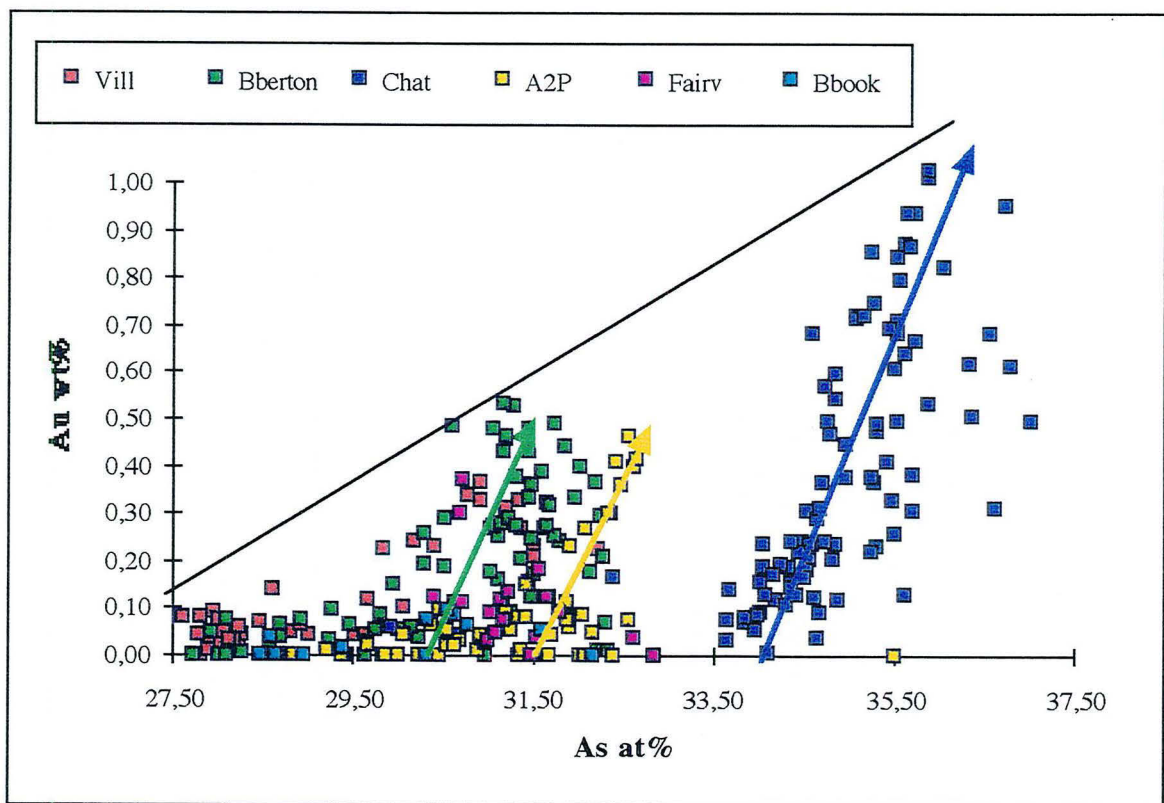


Fig.I-B-18 Diagramme de corrélation Au - As pour des arsénopyrites de différentes provenances

Par ailleurs la représentation de l'écart entre les deux pics correspondant à l'or combiné de la teneur en As des arsénopyrites les plus aurifères (responsables du signal Mössbauer de ^{197}Au), semble être une corrélation positive comme le montre la figure (Fig.I-B-19).

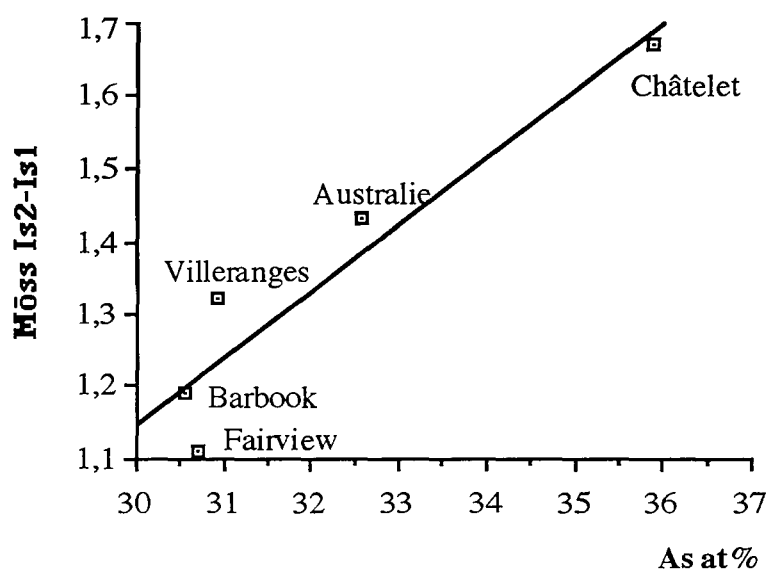


Fig.II-B-19 Écart Is2-Is1 du signal Mössbauer en fonction de As at%

Le changement léger du signal Mössbauer d'une part entre la pyrite aurifère et l'arsénopyrite aurifère (décalage du Is moyen), d'autre part entre différentes arsénopyrites à teneurs en As et Au variables, permet d'appuyer l'hypothèse de l'insertion de l'or dans le réseau des pyrites et des arsénopyrites analysées. Les atomes d'or sont en effet influencés par leur environnement (Fe, As et S) immédiat, ce qui ne serait pas le cas dans l'hypothèse de la présence de phases cryptocristallines disséminées dans les minéraux porteurs.

L'étude par microscopie électronique à transmission qui suivra, tente d'apporter des preuves complémentaires à ses observations.

I-B-3/ ÉTUDE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION

C'est durant la deuxième moitié de notre siècle que la minéralogie structurale a connu ses progrès les plus importants à l'aide de la diffraction des rayons X. La microscopie électronique en transmission, opérationnelle vers les années 50, par sa résolution atteignant la dimension de certains défauts cristallins, puis plus tard la dimension de la maille cristalline, a été très vite reconnue par les physiciens du solide et les métallurgistes comme l'outil idéal pour étudier directement les microstructures par visualisation. Il a fallu attendre la mise au point de la théorie du contraste ainsi que celle, souvent très délicate, de l'amincissement des minéraux, pour que soit abordés par les minéralogistes les premiers travaux faisant appel à toutes les possibilités de l'instrument :

- L'image en haute résolution,
- La diffraction et la microdiffraction électronique,
- La microanalyse très sensible par rayons X.

Ainsi un progrès considérable a été réalisé dans le domaine de la minéralogie: EBERHART (1978)

- Étude des défauts et des déformations au sein des cristaux,
- Étude cristallographique des roches terrestres et extraterrestres,
- Étude des exsolutions et des transformations de phases,
- Étude des microprécipités contenus dans des matrices.

Le pouvoir séparateur d'un microscope électronique est limité par les phénomènes de diffraction à la pupille d'entrée de l'objectif, la plus petite distance "d" séparée dans un objet est donnée par :

$$d = 0,61 L / n \sin \alpha$$

- L Longueur d'onde du rayonnement
- n Indice de réfraction du milieu
- α Ouverture de l'objectif.

On peut atteindre un "d" de l'ordre de 0,2 nm. La longueur d'onde " λ " associée aux électrons accélérés par une énergie "E" est donnée par la relation de L. De Broglie:

$$\lambda = 12,26 / E^{1/2}$$

Les microscopes actuels travaillent avec des énergies de 100 - 200 kV

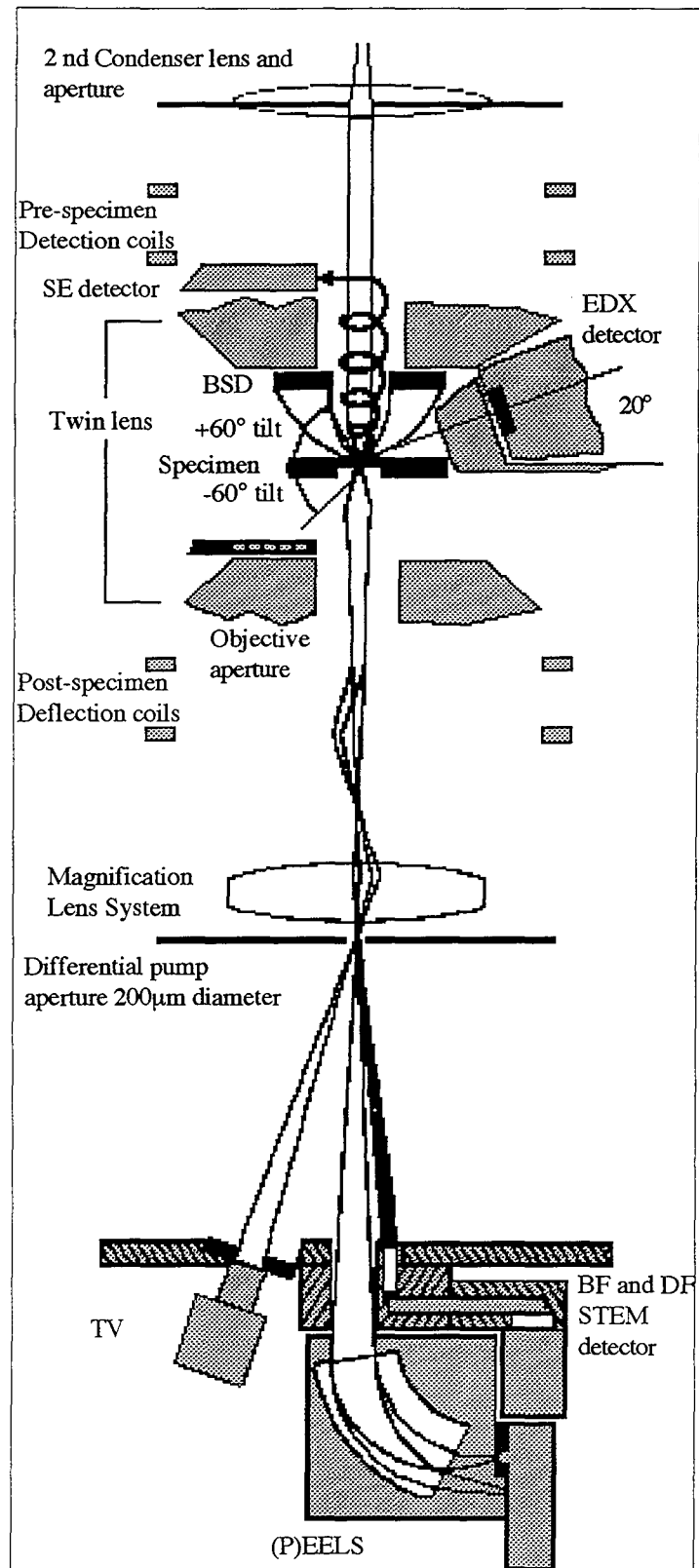


Fig.I-B-20 Vue schématique du MET PHILIPS CM20/STEM dans sa double configuration montrant les détecteurs de différents signaux

- Image électronique en balayage champs claire et champs sombre
- (P)EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy)
- Télévision (Observations directes sur écran fluorescent)

I-B-3-1/ PRINCIPE

On retrouve dans le microscope électronique (Fig.I-B-20) tous les éléments d'un microscope photonique classique, la source de rayonnement étant un canon à électrons couplé à une haute tension fournissant un faisceau d'électrons très cohérent ; les lentilles sont de type électroniques. L'observation a lieu sur un écran fluorescent et sur films photographiques. L'ensemble des éléments se trouvent dans une enceinte sous vide (de l'ordre de 10^{-6} Torr, nécessaire pour la propagation des électrons).

La résolution d'un microscope électronique est bien supérieure à celle qu'on peut atteindre habituellement grâce aux microscopes photoniques ;

P.R. d'un microscope photonique = $0,2 \mu\text{m}$,

P.R. d'un microscope électronique à balayage = 22 nm ,

P.R. d'un microscope électronique à transmission = $0,2 \text{ nm}$.

Les différentes parties de la colonne d'un MET :

- **Un canon à électrons** : C'est la partie contenant la source des électrons qui sont émis le plus souvent par effet thermoionique. Il comprend une cathode (filament de tungstène ou LaB_6 relié à un générateur haute tension) et une anode, la différence de potentiel entre anode et cathode (Tension d'accélération) étant de 60 à 200 kV.

- **Les lentilles électromagnétiques** : sous forme de solénoïde créant un champ électromagnétique réglable, on distingue :

- Un premier condenseur qui fixe la résolution de l'observation (taille du faisceau),
- Un deuxième condenseur qui règle la quantité de lumière arrivant sur l'échantillon,
- L'objectif permet le réglage de la focalisation,
- Les lentilles de grossissement, on distingue trois :

Lentille intermédiaire,

Lentille de diffraction,

Lentille projecteur reprenant l'image objective pour la grossir.

- **Écran d'observation** : il est recouvert d'une substance fluorescente qui, sous l'impact des électrons, émet des photons de longueur d'onde située entre le vert et le jaune. L'image peut impressionner de la même manière un film photographique.

Limites du MET :

Les limites du microscope électronique sont déterminées par deux facteurs essentiels à savoir l'aberration sphérique (l'angle α d'ouverture de l'objectif max. $5 \cdot 10^{-3} \text{rd}$) et la forte

interaction électrons - matière (perte d'énergie sous forme de chaleur dissipée ou de déplacement atomique conduisant à des défauts cristallins). Un autre facteur lié à la préparation de l'échantillon est primordial, il s'agit de l'épaisseur de l'échantillon à observer qui ne doit pas dépasser $0,1\mu\text{m}$; en revanche celui ci doit supporter le vide et le bombardement électronique.

Fonctionnement du MET

En MET, au niveau de la préparation, les électrons incidents sont soit totalement arrêtés, soit déviés et ralentis, soit transmis. Le diaphragme objectif élimine les électrons déviés, les électrons arrêtés se traduisent à l'observation par des zones sombres, et les électrons transmis correspondent aux zones claires (transparentes aux électrons).

Comme au MEB, le faisceau électronique incident peut subir une diffusion élastique partielle par les atomes de la couche superficielle de l'échantillon, il y a ainsi production d'électrons rétrodiffusés qui seront captés par un détecteur mesurant leur intensité, celle ci est en relation directe avec les types d'atomes constituant le minéral en question (facteur de diffusion atomique ou numéro atomique). Un système de balayage adapté sur le microscope, permet de réaliser des images intéressantes.

La formation de l'image liée au contraste, est le résultat de deux effets :

- Effet de la préparation** : Diffusion ou diffraction pour les objets périodiques,
- Effet de l'instrument** : localisation et ouverture ($25\mu\text{m}$) du diaphragme (plan focal image).

En raison de la faible épaisseur de l'échantillon induisant un relâchement des conditions de diffraction d'une part, la faible courbure de la sphère d'Ewald (longueur d'onde très faible) d'autre part, on pourra observer plusieurs réflexions simultanément formant le diagramme de diffraction reflétant une section plane du réseau réciproque. Pour une incidence parallèle à une rangée [uvw] appelé axe de zone, le diagramme sera formé par toutes les réflexions sur des plans (hkl) en zone avec cette rangée, autrement dit celle qui satisfont à la condition $hu+kv+lw=0$. Le passage de l'observation du mode image au mode diffraction a lieu par simple changement d'excitation de la lentille intermédiaire et en enlevant le diaphragme d'objectif.

Si le diaphragme d'objectif est centré sur le faisceau transmis (000), seuls les rayons transmis contribueront à la formation de l'image qui paraîtra sombre sur fond clair : c'est l'image en champ clair. Cependant si le diaphragme d'objectif est positionné sur un faisceau diffracté par un plan (hkl), seuls les rayons correspondants à la réflexion sélective hkl contribueront à la formation de l'image qui paraîtra claire sur fond sombre : c'est l'image en champ sombre.

I-B-3-2/ RAPPELS SUR LA CRISTALLOCHIMIE DES DISULFURES

Les sulfures étudiés (pyrite et arsénopyrite) appartiennent au groupe des disulfures, qui intègre aussi la marcassite et la löllingite. (VAUGHAN 1978). La présence de la paire d'anion $[S_2]^{2-}$, $[AsS]^{3-}$, est une caractéristique de ce groupe.

a/ Pyrite

La pyrite est la plus importante de ce groupe et la plus abondante dans la croûte terrestre, de ce fait elle a été la plus étudiée. Sa structure établie par BRAGG en 1913, est cubique (Pa3) avec des coordinences octaédriques pour les métaux qui se situent sur les sommets et les centres des faces de la maille. Les "altères" formés par le bianion $[S_2]^{2-}$, se situent au centre du cube et au milieu de ses arêtes; comme dans la structure NaCl (Fe occupe la même place que le Na et le milieu de "l'altère" celle de Cl).

b/ Arsénopyrite

En détail, l'arsénopyrite possède une cristallographie plus complexe et très controversée suivant les auteurs. Sa structure est triclinique NODLAND et al. (1991) tendant vers la monoclinicité avec l'augmentation du rapport As/S VAUGHAN (1978). La structure cristalline de l'arsénopyrite (FeAsS) est intimement liée à la structure orthorhombique de la marcassite (FeS₂), on distingue ainsi trois structures possibles pour l'arsénopyrite FUESS et al. (1987) :

- Monoclinique pseudo-orthorhombique C112₁/d,
- Monoclinique pseudo-orthorhombique B112₁/d1 (d'après BUERGER, 1936),
- Réseau primitif P2₁/c.

c/ Synthèse :

Trouver une explication pour la relation Au - As au sein d'un sulfure n'est pas une tâche aisée. En effet, à cause de la complexité de la structure cristalline, la diversité des éléments constitutifs, la stœchiométrie (Variation des teneurs), la présence de liaisons délocalisées et le manque de connaissances sur la localisation de l'or et son statut chimique dans cette structure, il nous est pas possible d'affirmer la substitution du fer par l'arsenic en se basant sur une comparaison des rayons ioniques de ces deux éléments au même titre que dans les silicates. Toutefois, la double substitution As - S et Au III- FeII peut être explicitée à la lumière des travaux de WOOD et STRENS (1979) (in COOK et CHRYSOULIS (1990)). Selon ces auteurs, la structure des disulfures peut être résumée ainsi:

- | | |
|------------------------------|-----------------------|
| - Type AX₂ | Pyrite et Marcassite, |
| - Type AXY | Arsénopyrite, |
| - Type AY₂ | Löllingite. |

où A : C'est un métal qui peut être du Fe, Ni ou Co, X : représente le soufre, et Y peut être As, Sb ou Bi.

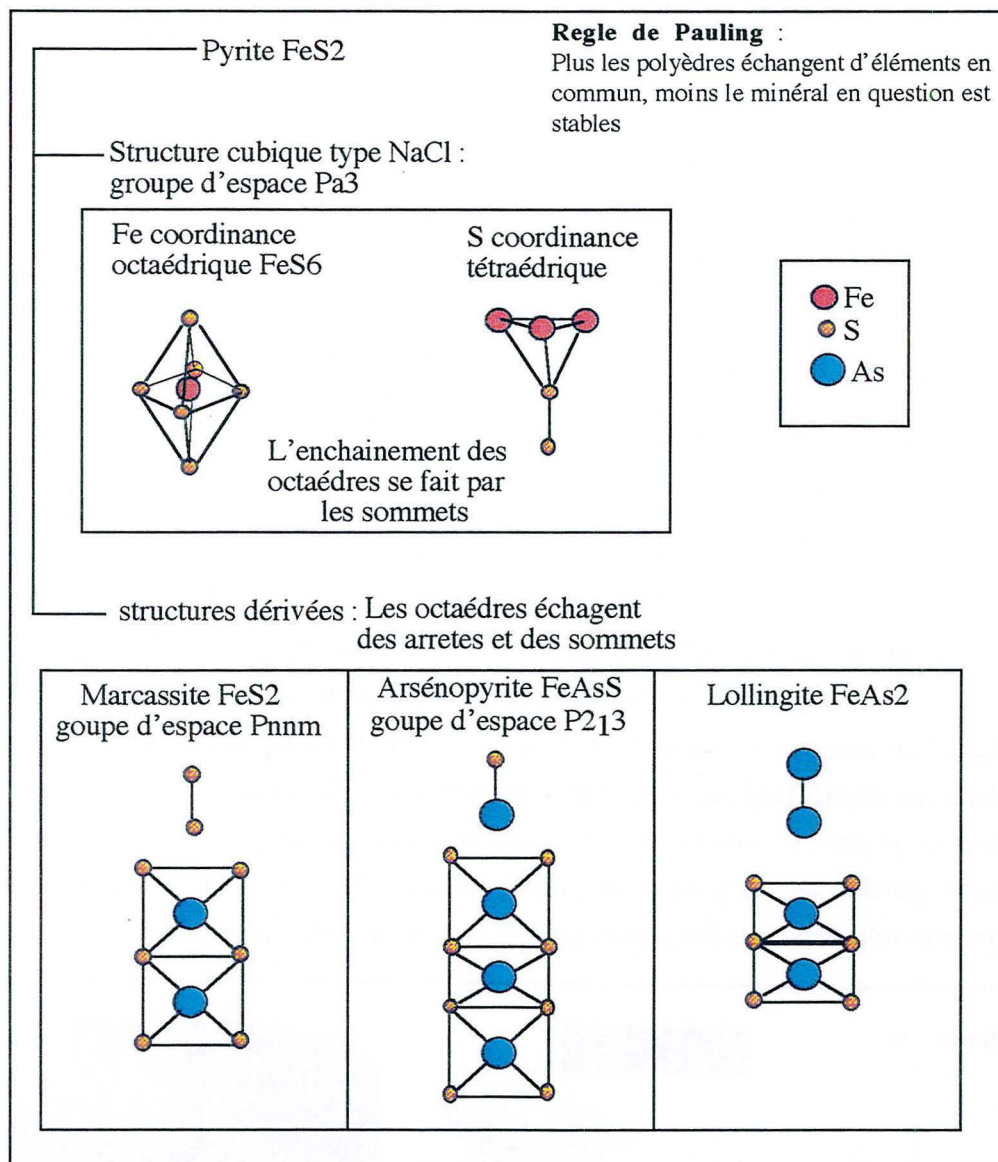


Fig.I-B-21 Structure cristalline des disulfures

Dans ces minéraux, le Fe est de coordination octaédrique, par conséquent, il est hybridé sp^3 (Toutes ses orbitales sont impliquées dans des liaisons de type covalentes). Chaque atome non métallique est lié à un autre anion d'une part, et à trois atomes métalliques d'autre part. Selon un modèle ionique, le Fer dans les pyrites est de valence II, tandis que les arsénopyrites contiennent un FeIII ; il en résulte une paire d'anion "Altère" de type $[S_2]^{2-}$ pour la pyrite et la marcassite, $[AsS]^{3-}$ pour l'arsénopyrite et $[As_2]^{4-}$ pour la löllingite. Il est claire que cette structure ne représente que partiellement la réalité, en effet les spectres Mössbauer de FeAsS (quelque soit sa stœchiométrie rapproche plutôt le fer du type FeII bas spin. Lors de la

substitution d'un soufre par l'arsenic dans les pyrites, on passe d'une structure de type $\text{FeII}[\text{S}_2]^{2-}$ à une structure de type $\text{FeII}[\text{AsS}]^{3-}$, on a donc un excès de charge négative. Cette charge peut être compensée par la substitution du FeII par un cation trivalent en l'occurrence AuIII . Ainsi, l'incorporation de l'or dans le réseau cristallin des disulfures, doit systématiquement passer par le biais des structures de type $[\text{AsS}]^{3-}$; ce qui explique la liaison $\text{Au} - \text{As}$ observée dans ces minéraux.

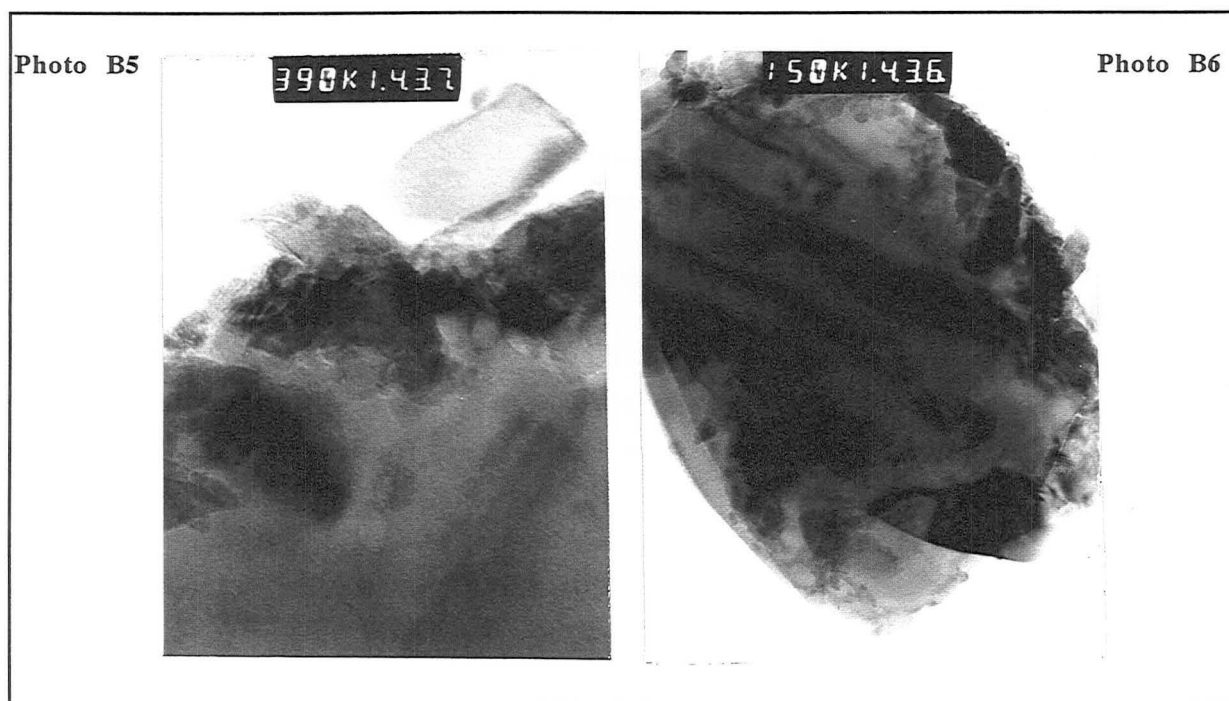
I-B-3-3/ OBSERVATIONS DIRECTES

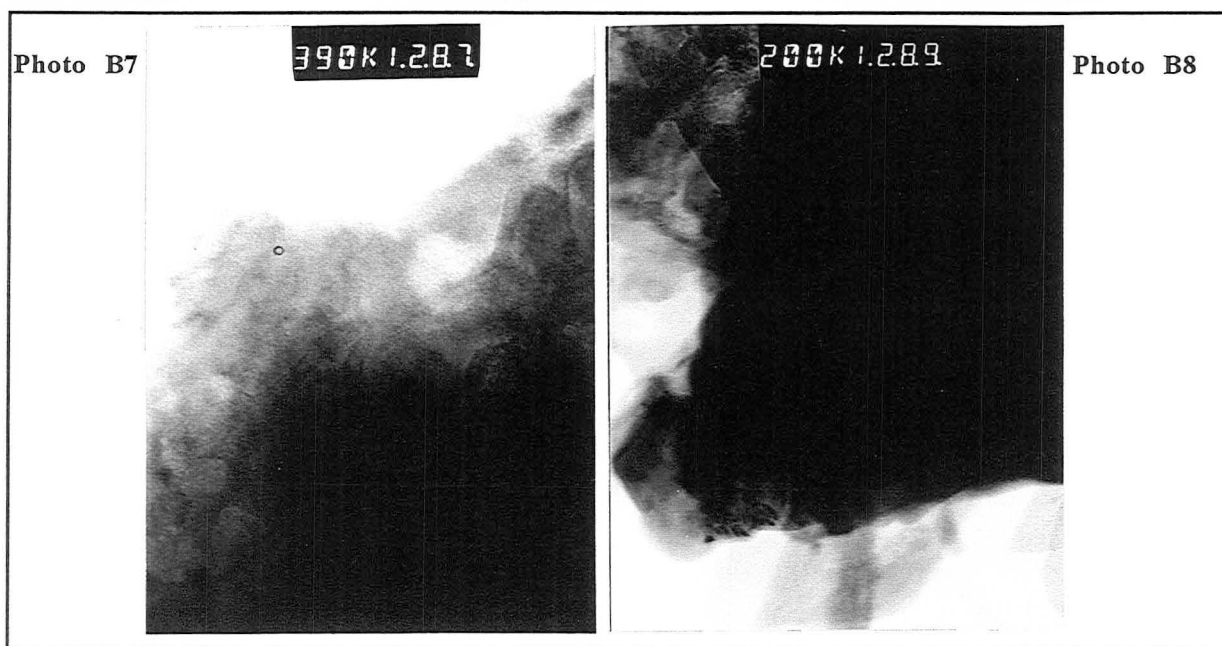
a/ Pyrite de Colombie : voir photos B5 et B6

b/ Arsénopyrite du Châtelet : voir photos B7 et B8

c/ Conclusion

Les préparations ne sont pas assez minces pour réussir de belles observations MET (Cf. Chap. Matériel et Méthodes : I-5), en effet il est très difficile d'obtenir des contrastes dus uniquement aux variations de la composition et de la structure de la zone d'impact électronique. Les images prises sont celles de grains très fins de sulfure qui présentent des zones très limitées (en bordure en général) où on peut faire de l'imagerie en transmission (les images en champ clair et les images en champ sombre) ainsi que la microdiffraction électronique. Les images des électrons rétrodiffusés en mode balayage pouvaient être d'une grande utilité pour le suivi de l'or dans les pyrites, si seulement le contraste chimique n'était pas masqué par un contraste de relief (hétérogénéité de l'épaisseur de la préparation). En effet il aurait suffi de suivre les zones arséniés (claires) dans les pyrites pour la prospection de zones aurifères.





I-B-3-4/ MICRODIFFRACTION ÉLECTRONIQUE

La configuration du MET permet l'obtention au niveau de la préparation, d'un faisceau d'électrons très ponctuel qui servira à obtenir, dans le plan focal image de la lentille condenseur - objectif et donc sur l'écran fluorescent, un diagramme de diffraction.

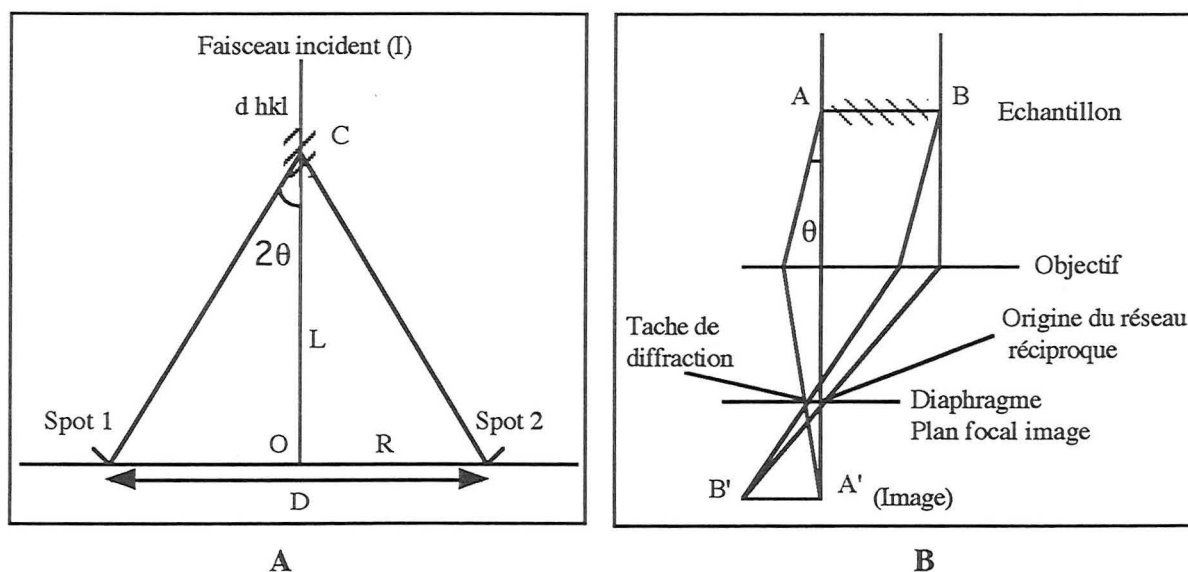
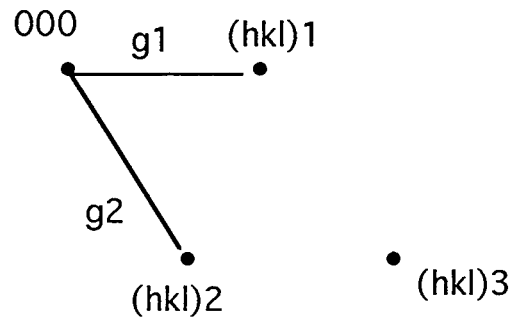


Fig.I-B-22 Schéma simplifié illustrant la formation d'un faisceau diffracté
(L : étant la longueur de caméra)

Le diffractogramme d'un monocristal est complètement défini par deux vecteurs de base non colinéaires g_1 et g_2 de coordonnées respectives $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$; indices de Miller des familles de plans diffractant.



Pour de tels diagrammes, l'axe de zone $a = [uvw]$ est parallèle au produit vectoriel $g_1 * g_2$, il suffit d'indexer deux réflexions pour indexer tout les vecteurs du digramme qui s'obtiennent ainsi par translations dans le réseau réciproque.

a/ Principe de l'indexation des clichés de diffraction

Du diagramme, on relève les modules des vecteurs de base g_1 et g_2 , et on détermine la distance inter-réticulaire "d" des familles de plans correspondants.

$$d = 2 L \lambda / D$$

La fiche JCPDS (Fichier ASTM) permet de déterminer à partir des distances "d" trouvées, les indices de Miller des familles de plans qui diffractent. Pour un minéral donné, les d_{hkl} relevés sont relation avec les paramètres de maille (a, b et c) par les équations suivantes :

Système monoclinique : ($\alpha = \gamma = 90$, $\beta \neq 90$)

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2(\sin\beta)^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2(\sin\beta)^2}{c^2} + \frac{2lk(\sin\beta)^2 \cos(180 - \beta)}{ac}}}$$

Système cubique : ($a = b = c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90$)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

L'équation correspondant à l'arsénopyrite ne permet pas de déterminer les trois paramètres de maille des minéraux étudiés, contrairement à la pyrite où la paramètre a est facilement calculable.

b/ Pyrite de Colombie :

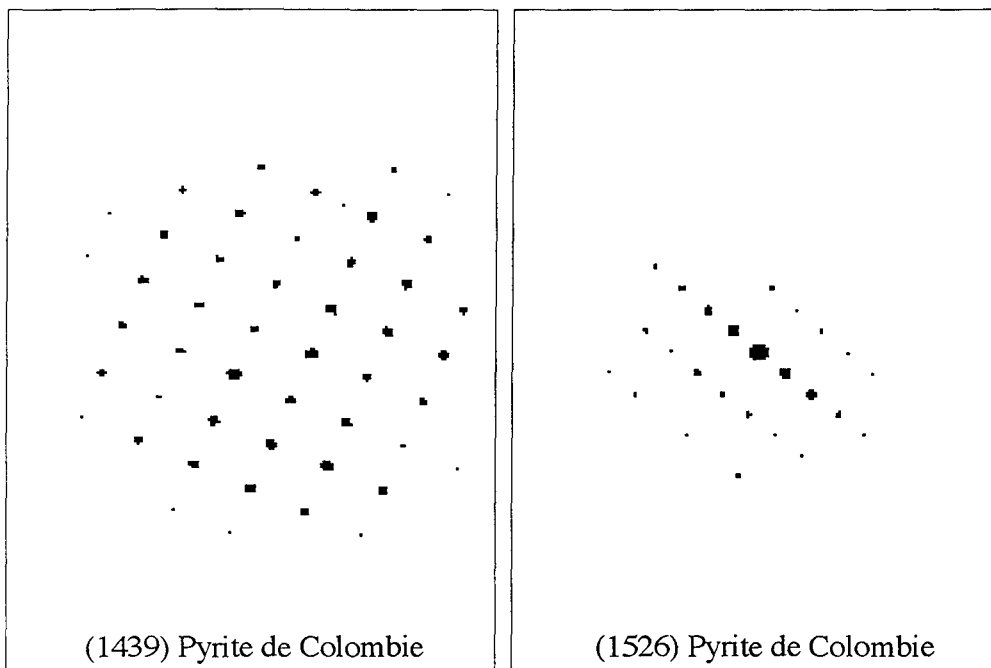


Fig.I-B-23 Diffractogrammes des pyrites de Colombie

c/ Arsénopyrite du Châtelet :

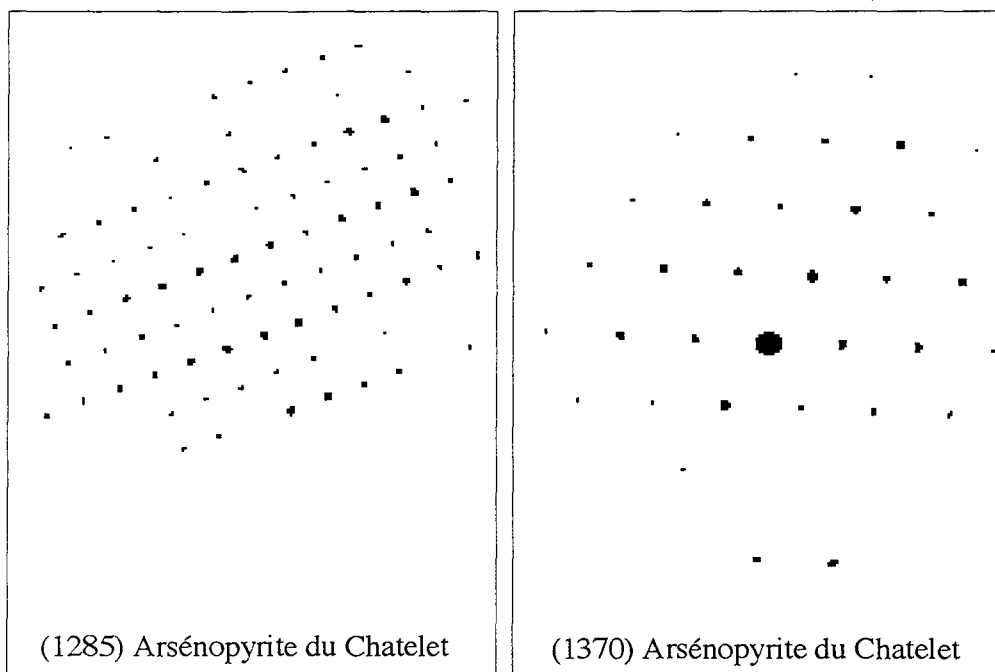


Fig.I-B-24 Diffractogrammes des arsénopyrites du Châtelet

d/ Références :

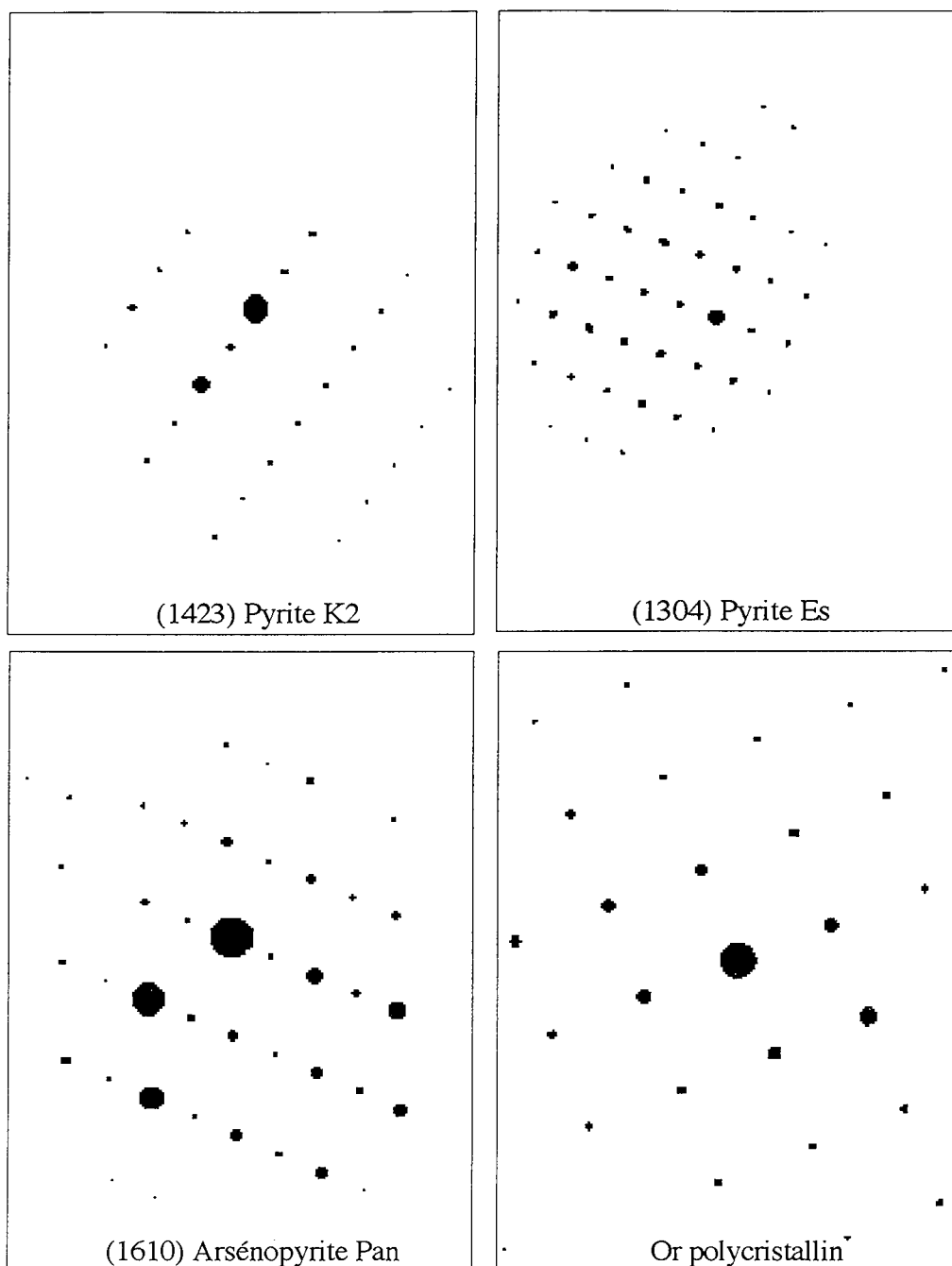


Fig.I-B-25 Diffractogrammes des sulfures étalons et de l'or polycristallin

e/ Interprétation des résultats

Des clichés de diffraction ont été relevés pour chaque échantillons (Fig.I-B-23,24), sur des zones analysées aussi par EDS en ce qui concerne les sulfures aurifères. La constante du

microscope est étalonnée par l'or polycristallin (Fig.I-B-25), au fur et à mesure du vicillissement du filament source des électrons

Constante du microscope : pour L = 1 m $2L\lambda = 51,56 \text{ mm } \text{Å}$
 pour L = 1,35 m $2L\lambda = 57,5 \text{ mm } \text{Å}$

Les résultats de l'indexation des différents diffractogrammes électroniques sont résumés sous formes de tableaux :

ARSÉNOPYRITES

Arsénopyrite de Panasquera

N° du cliché dif	D mesuré en mm	d calculé en Å	d réf en Å	(hkl)	Système cristallin
1611	25,5	2,02	2,01	(1 0 3)	Monoclinique
	27	1,9	1,94	(2 2 2)	pseudo
	46	1,12	-	-	Orthorhombique
1610	26	1,98	2,01	(3 2 1)	Monoclinique
	28,5	1,81	1,82	(4 1 2)	pseudo
	47	1,1	-	-	Orthorhombique
1612	12,8	4,03	2,01	(3 2 1)	Monoclinique
	13,5	3,82	1,94	(2 2 2)	pseudo
	19,9	2,59	2,66	(2 0 2)	Orthorhombique

Arsénopyrite du Châtelet

N° du cliché dif	D mesuré en mm	d calculé en Å	d réf en Å	(hkl)	Système cristallin
1285	10	5,75	2,81	(3 0 1) (0 2 0)	Monoclinique
	10,8	5,32	2,66	(2 0 2)	pseudo
	14,9	3,86	1,949	(2 2 2)	Orthorhombique
1288	9	5,728	2,81	(3 0 1) (0 2 0)	Monoclinique
	9,5	5,427	2,66	(2 0 2)	pseudo
	13	3,966	1,949	(2 2 2)	Orthorhombique
1372	9	5,728	2,81	(3 0 1) (0 2 0)	Monoclinique
	9,5	5,427	2,66	(2 0 2)	pseudo
	13	13	1,94	(2 2 2)	Orthorhombique
1082	18,5	2,787	2,79	(1 1 1)	Monoclinique
	18,25	2,82	2,83	(0 2 0)	pseudo
	32	1,61	1,63	(1 3 1)	Orthorhombique
1369	13,5	3,82	1,91	(0 2 2) (2 2 0)	Monoclinique
	14	3,68	3,66	(-1 1 1)	pseudo
	20,5	2,51	2,55	(-1 1 2)	Orthorhombique
1370	19,5	2,64	2,6	(2 0 2)	Monoclinique
	20,8	2,47	2,43	(2 2 0) (2 1 2)	pseudo
	35	1,47	1,51	(2 0 4) (3 2 3)	Orthorhombique
1367	8,9	5,79	2,81	(3 0 1) (0 2 0)	Monoclinique
	10,8	4,77	2,66	(2 0 2)	pseudo
	13,9	3,709	1,95	(2 2 2)	Orthorhombique

PYRITES

Pyrite du Pérou

N° du cliché dif	D mesuré en mm	d calculé en Å	d réf en Å	(hkl)	Système cristallin
1423	13,1	3,81	1,915	(2 2 0)	Cubique
	29,5	1,695	1,63	(3 1 1)	
	34,5	1,45	1,44	(3 2 1)	

Etude de l'or "invisible"

Pyrite d'Espagne

N° du cliché dif	D mesuré en mm	d calculé en Å	d réf en Å	(hkl)	Système cristallin
1303	10,5	5,46	2,7	(1 0 0)	Cubique
	15,1	3,8	1,91	(1 1 0)	
	18,5	3,1	3,12	(1 1 1)	
1304	10,05	5,46	2,7	(1 0 0)	Cubique
	15	3,82	1,91	(2 2 0)	
	18,4	3,11	3,12	(1 1 1)	

Pyrite de Colombie

N° cliché dif	D mesuré en mm	d calculé en Å	d réf en Å	(hkl)	Système cristallin
1551	14	3,68 (1,84)	1,91	(1 1 0)	Cubique distordu
	16,2	3,18	3,23	(1 1 1)	
	21,3	2,42	2,42	(2 1 0)	
1526	8,9	5,79 (2,896)	3,13	(1 1 1)	Cubique distordu
	14,5	3,55 (1,77)	1,63	(0 1 1)	
	17,1	3,01	2,7	(2 0 0)	
1524	20,2	2,55	2,42	(2 1 0)	Cubique
	22,5	2,29	2,21	(2 1 1)	
	30,5	1,69	1,63	(3 1 1)	
1439	13,2	3,9 (1,95)	1,91	(1 1 0)	Cubique distordu
	16	3,22 (1,65)	1,56	(1 1 1)	
	20,8	2,478	2,43	(2 1 0)	
1435	21,2	2,43	2,42	(2 1 0)	Cubique distordu
	23,5	2,194	2,21	(2 1 1)	
	34,2	1,507	1,5	(2 3 0)	

f/ Conclusion

Arsénopyrite du Châtelet :

Lors de cette étude, nous avons pu montrer que les arsénopyrites du Châtelet ont une structure Monoclinique pseudo-orthorhombique, et ceci indépendamment du contenu aurifère avec des paramètres de maille qui diffèrent légèrement de ceux de l'arsénopyrite référence et celle décrites par BUEGER (1936) et ROBASZYNSKI (1968). Cet auteur a essayé d'établir la variation des diverses propriétés cristallographiques de ces types de minéraux en fonction des teneurs de métaux pouvant se substituer au fer notamment Ni et Co, mais il conclut à la conservation de la structure principale tout en démontrant l'influence du pourcentage de As sur le d_{020} . Par ailleurs, KRETSCHMAR (1976) a montré qu'à 700°C, l'arsénopyrite synthétique peut contenir jusqu'à 38,5 at% d'As et que le d_{131} est lié à ce pourcentage par :

$$\text{at\% As} = 866,67d_{(131)} - 1381,12.$$

Pyrite de Colombie :

L'analyse des diffractogrammes de ce minéral relativement riche en As (jusqu'à 4,7 at%), montre que sa structure est distincte de celle des pyrites décrites dans la littérature (NODLAND et al. 1989).

Exemple : le cliché 1526. On trouve des valeurs différentes de a_0 (5,417 Å fichier ASTM) :

$$a_1 = 5,01 \text{ \AA}$$

$$a_2 = 5,88 \text{ \AA}$$

$$a_3 = 5,79 \text{ \AA}$$

On peut penser à une distorsion de la maille cristalline suite à l'incorporation de As et éventuellement de Au.

Selon KURANTI (1941) et HENLEY (1975), le paramètre de la maille cristalline (a_0) des pyrites aurifères synthétiques augmente progressivement pour des teneurs en or supérieures à 200ppm. Par ailleurs, BOIRON (1987) a montré que le même paramètre (a_0) ne varie pas dans les pyrites de Villeranges malgré leur contenu aurifère. Dans une publication russe (1982), l'augmentation des paramètres de la pyrite semble indiquer que As est isomorphe de S. (As varie entre 0,4 et 0,6 at%).

I-B-3-5/ MICROANALYSE EDS

La microanalyse EDS de type EDAX couplée au microscope MET permet de réaliser :

- des spectres EDS en mode balayage sur plage large ou en sonde fixe ponctuelle (nanoprobe), d'une grande pratique dans nos investigations, mais dont le mode d'acquisition favorise une contamination rapide de la zone analysée sous l'impact du faisceau électronique en créant une couche superficielle de carbure de silicium.
- des image X qui s'avèrent difficiles à mettre en œuvre dans notre cas à cause des très faibles teneurs en or, le relief et la résolution médiocre des images X.

Le détecteur des photons est une diode Si(Li), la limite de détection est de l'ordre de 1 %, les temps d'acquisition utilisés sont de 100 s par mesure et la tension utilisée est de 80 keV offrant des tailles de spot de 70 Å. Le volume excité est très faible, nécessitant ainsi des teneurs élevées.

a/ Pyrite de Colombie : Fig.I-B-26

b/ Arsénopyrite du Châtelet : Fig.I-B-27a et 27b

c/ Conclusion

La raie $L\alpha$ de l'or (9,71 keV) est visible sur les spectres correspondant à l'arsénopyrite du Châtelet, il s'agit là d'un résultat qui n'a jamais été reportée dans les études antérieures. La raie $M\alpha$ (2,12 keV) la plus intense est masquée par la raie $K\alpha$ du soufre.

La quantification a permis de mettre en évidence des zones très riches (> 1 wt%) en or dans les arsénopyrites du Châtelet (Fig.I-B-27 a et b) sans que nous y ayons pu visualiser des microprécipités au moyen de l'observation MET en forts grossissements (750000 fois).

Les analyses de la pyrite de Colombie, moins riche en or (<0,6 wt%), ont donné des spectres où il est difficile de déchiffrer un pic Au L α bien individualisé (Fig.I-B-26).

Fig.I-B-26

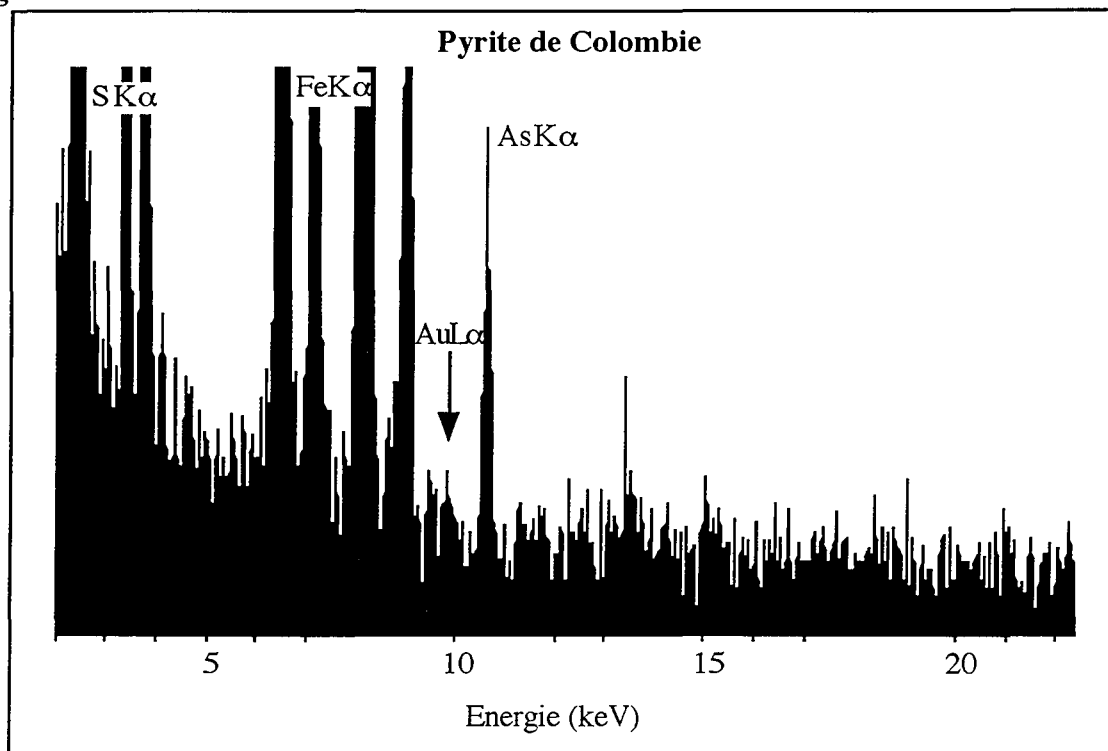


Fig.27 a

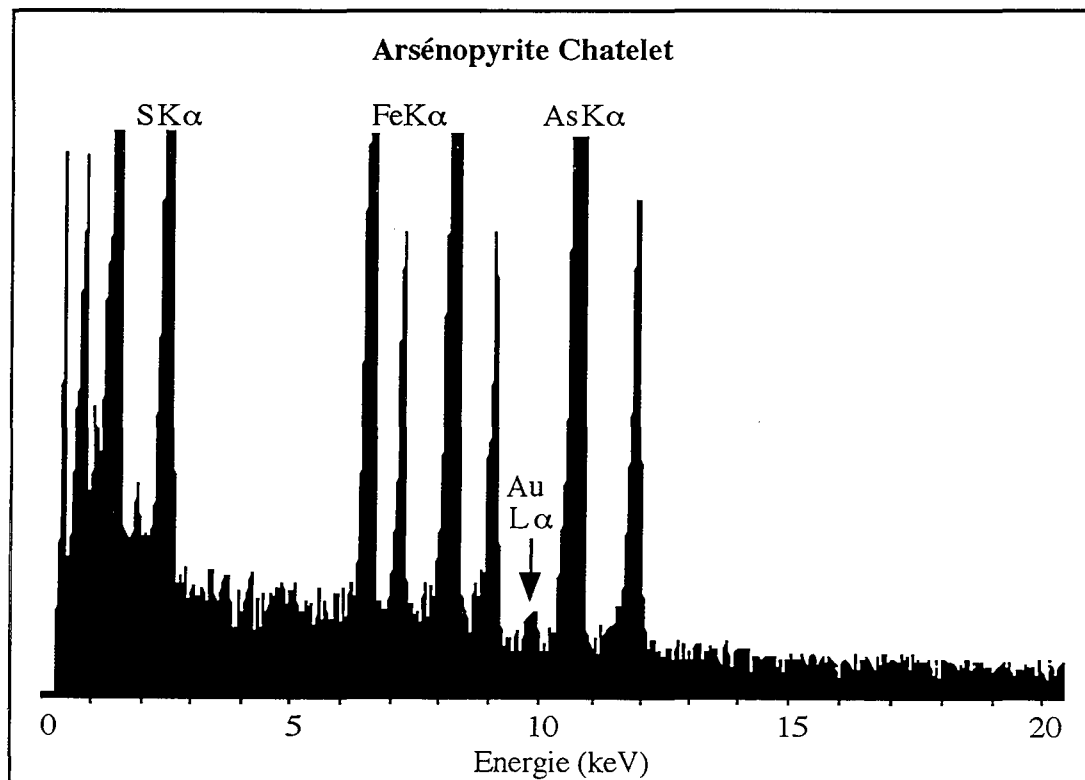
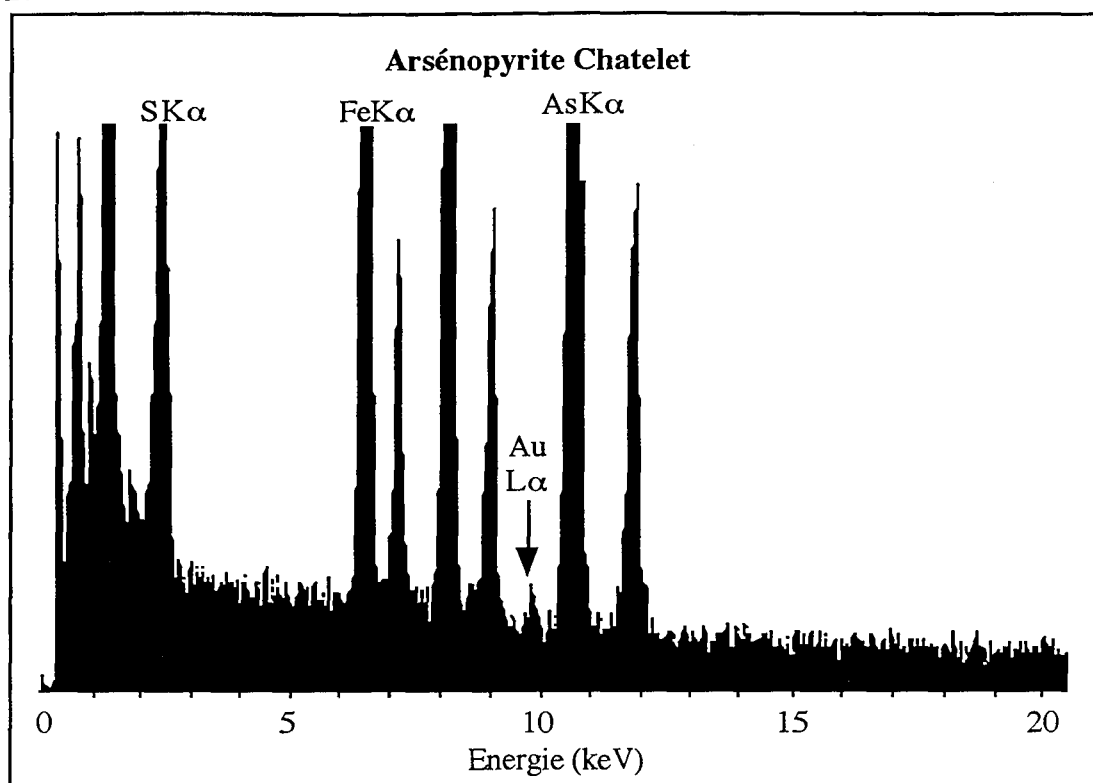


Fig.27 b



I-B-2-6/ CONCLUSION

L'utilisation du MET avec des tensions élevées (200 kV max.) et des forts grossissements (750 000 X max.) pour la mise en évidence d'éventuelles microinclusions ou microprécipités à or dans les matrices sulfurées, s'est confrontée au problème de la préparation des échantillons. En effet le mode choisi qui consiste à l'observation de grains ultrafins déposés sur film de carbone ou de Formvar souffre de l'handicape de l'hétérogénéité de l'épaisseur de la préparation, ainsi les contrastes sont masqués par le relief. Néanmoins, localement, l'épaisseur est réduite et permet de mener à bien une étude permettant notamment la réalisation de la microdiffraction dans ces zones où l'or est mis en évidence dans une arsenopyrite par analyse spectrométrique en dispersion d'énergie.

L'autre inconvénient réside dans la non possibilité d'étudier des zones d'intérêt présélectionnées suite à une étude multidisciplinaire par MEB, MSE, spectro Mössbauer et la MSI.

I-B-4/ CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour la caractérisation de l'or "invisible" contenu dans les sulfures (pyrite et arsénopyrite) une approche pluridisciplinaire par le moyen du MEB, la MSE, la spectrométrie Mössbauer et la MSI a été très fructueuse pour la caractérisation du statut de l'or "invisible". Elle a permis d'avancer dans le problème du dosage ainsi que la cartographie de cet élément à des teneurs très faibles. La quantification de l'or par SIMS fait appel à l'utilisation de standards externes implantés. Il a été prouvé qu'à teneur égale, l'or natif ne possède pas la même émission secondaire que l'or combiné dans l'arsénopyrite, il reste donc à prouver que le rendement d'ionisation de l'or implanté (dont on connaît pas encore le vrai statut chimico-minéralogique) soit le même que celui dans les sulfures à or "invisible".

Les pyrites de Colombie sont souvent zonées en arsenic. Le spectre Mössbauer met en évidence deux statuts différents pour l'or, d'une part un or métallique natif plus ou moins alliés avec l'argent, et d'autre part un or combiné représenté par un large double pic dont la position est différente mais voisine de celle de Au dans FeAsS. Les mesures micronsonde électroniques confirme la présence de deux types d'or dans ces pyrite, grâce à la projection des mesures dans un diagramme de corrélation Au - As. La microsonde ionique a permis de cartographier et de doser l'or combiné dans ces pyrites, il est nettement lié au zonation dues à As.

Le minerai du Châtelet a fait l'objet d'une étude similaire, les pyrites sont de la même façon zonées en arsenic, le spectre Mössbauer met en évidence un seul statut pour l'or qui est sous forme combiné. Les pyrites ne sont pas riches en or, la MSI permet sa mise en évidence, il est encore une fois intimement lié à l'arsenic. Les arsénopyrites plus riches en or (jusqu'à 1,7 wt% Au)

La mise en œuvre de la technique d'observation grâce au MET, nous a permis :

- de détecter de l'or dans l'arsénopyrite du Châtelet par microanalyse et de réaliser de la diffraction sur ces zones riches, ces dernières cristallisent dans le même réseau que l'arsénopyrite non aurifère et ne montrent pas d'inclusions aurifères aux forts grossissements ;

- de remarquer que les paramètres de maille des pyrites de Colombie changent (par rapport à ceux des pyrites références non aurifères), ce qui nous amène à penser à une distorsion de la maille cristalline de ces cristaux suite à l'incorporation de As et Au.

La technique reste prometteuse et ses perspectives dépendent d'une l'amélioration du mode de préparation des échantillons, la possibilité d'analyser des zones riches en or présélectionnées au moyen d'autres techniques analytiques, et enfin de pouvoir faire de la haute résolution sur ces mêmes zones.

Liste bibliographique : Partie I

1. Ammou M., Vermeulin P. "Microcaractérisation des solides - Méthodes d'observation et d'analyse "Diffusion : CRAM - LPSIES - CNRS, Sophia Antipolis Valbonne. 1989.
2. Amthauer G. "Crystal chemistry and valencies of iron, antimony, and tin in frankelites" N. Jahrb. Mineral. Abh. 153, 1986, 272 - 278.
3. Amthauer G. "High pressure ^{57}Fe Mössbauer studies on minerals" In W. Schreyer, ed., High pressure Resarches in Géoscience. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1980.
4. Ancey M., Bastenaire F., Tixier R., Journal Physique, D 10, 1977, 817 - 830.
5. Bakken B.M., Hochella M.F., Marchal A.F., Turner A.M. "High resolution microscopy of Gold in unoxidised ore from the Carlin mine, Nevada" Economic Geology, 84, 1989, 171-179.
6. Benzaazoua M. "Cractérisation de l'or contenu dans les sulfures (pyrites et arsénopyrites) par microscopie électronique en transmission" Mémoire de DEA Géoscience, LEM-ENSG-INPL, 1992.
7. Bhatia D.M.S., Hagni R.D. "Laser probe determinations of trace elements concentrations in sulfide minerals" Transaction of the American Institute of Minig metallurgical, and petroleum Engineers Incorporated, 268, 1980, 1847-1855.
8. Boiron M.C. "Minéralisation à Au, As, Sb, altération hydrothermale et fluides associés dans le bassin de Villeranges (Massif central français)" Thèse Doc. Univ. de Poitiers, 1987.
9. Boiron M.C., Cathelineau M., Gao Y., Holliger P., Marion P. "New improvements in the in-situ analysis and mapping of combined gold in sulphides at the ppm level", Proc. "SIMS IX" Cong., Yokohama, (Japon), 11 1993. Benninghoven A., Hhei Y., Shimizu R., Werner H. W. eds. (1994) John Wiley & Sons. 577-580.
10. Bonnemaïson M. "Les concentrations aurifères dans les zones de cisaillement" Metallogénie et Prospection, Thèse Doctorat es Sciences, Université de Toulouse, 1987.
11. Buerger M.J. "The symmetry and crystal structure of the minerals of the Arsenopyrite group" Zeitschrift für Kristallographie, 95.Bd, 1936, 83-113.
12. Cabri J.L., McMahon G. " SIMS analysis of sulphide minerals for Pt and Au : Methodology and relative sensitivity factors (RSF)" The Can Min., Vol.33, 1995, 349 - 359.
13. Cabri L., Chryssoulis S., DeVilliers J., Laflamme J., Buseck P. "The nature of invisible Gold in arsenopyrite" Canadian Mineralogist, 27, 1989, 353-362.
14. Cabri L., Rivers M.L., Smith J.V., Jones K.W. "Trace elements in sulfide minerals by milliprobe X Ray Fluorescence using white synchrotron radiation" 8/85 fall meeting, Eos, Transaction Geophysical Union, 66, (46), 1985, 1150.
15. Cabri L.J. "Applications of proton and nuclear microprobes in ore deposit mineralogy and metallurgy" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B30, 1988, 459 - 465.
16. Cabri L.J. "New developments in determination of the ditribution of precious metals in ore deposits" Proceedings of the Seventh Quadrennial IAGOD Symposium, Ed. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), D-7000 Stuttgart 1, 1988, 149 -
17. Cabri L.J. "The ditribution of trace precious metals in minerals and mineral products" Mineralogical Magazine, Vol. 56, N° 384, 1992, 289 - 308.

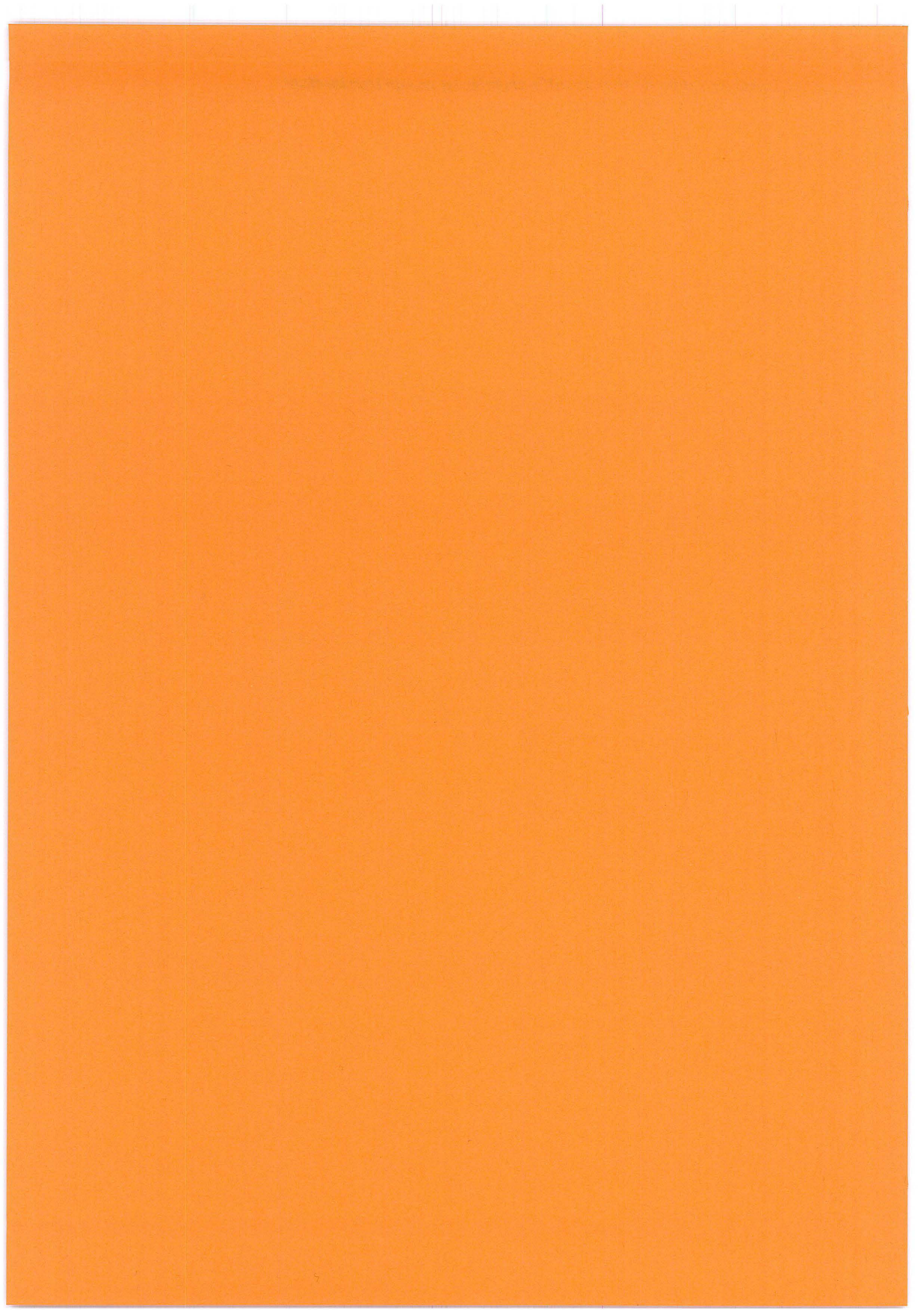
18. Cabri L.J., Campbell J.L., Laflamme J.H.G., Leigh R.G., Maxwell J.A. and Scott J.D "Proton-microprobe analysis of trace elements in sulfides from some massive-sulfide deposits" *The Canadian Mineralogist, Journal of the Mineralogical Association of Canada*
19. Cabri L.J., Chryssoulis S.L., De Villiers J.P.R., Laflamme J.H.G., Buseck P.R. "The nature of 'invisible' Gold in Arsenopyrite" *Canadian mineralogist*, 27, 1989, 353 - 362.
20. Cases J.M., Barres O., Benzaazoua M., Bouquet E., Bourgeois L., De Donato P., Engel B., Houot R., Joussemet R., Kongolo M., Marion P., Milczarski J., E. " New Integrated Flowsheets for separation and recovery of minor element from sulphides ores" *Contract*
21. Castaing R., Bizouard H., Clocchiatti R., Havette A. "Quelques applications de la microsonde électronique et de l'analyseur ionique en minéralogie" *Bull. Mineral.* , 101, 1978, 245 - 262.
22. Cathelineau M., Boiron M.C., Holliger P., Marion P. "Gold-rich arsenopyrites : crystal chemistry, gold location and state, physical and chemical conditions of crystallization", Ext. Abs. Bicentennial Gold 1988. (Melbourne . Mai 1988). Geological Society of Australia, Abs. series n°22.(1988). Morphet Press, Melbourne. 235-240.
23. Cathelineau M., Boiron M.C., Holliger P., Marion P., Denis M. "Gold-rich arsenopyrites : crystal-chemistry, gold location and state, physical and chemical conditions of crystallization". *Economic Geology Monograph 6* : "The Geology of Gold Deposits: The Perspective in 1988"; R. Keays, R. Ramsay & D. Groves eds. (1989). 328-341.
24. Chen T.T., Petruk W. "Mineralogy and characteristics that affect recovery of metals and traces" *Mineralogy and ore deposit, CIM Bulletin*, 1980, 167 - 179.
25. Chryssoulis S.L., Cabri L.J. "Significance of gold mineralogical balance in mineral processing" *Institution of Mining and Metallurgy (IMM), Recycling of metalliferous materials conference, Birmingham, 1990, C1 - C10.*
26. Chryssoulis S.L., Cabri L.J., Salter R.S. "Direct determination of invisible Gold in refractory sulphide ores" *Proc. intern. Symp. on Gold Metallurgy Winnipeg Toronto, 1987, 235-244.*
27. Claassen R. "The effect of mineralogy on the bacterial oxidation of refractory gold-bearing sulphides from Barberton deposit" *South African Institute of mining and metallurgy Colloquium on Bacterial oxidation, Johannesburg, 1991.*
28. Concas G., Garbato L., Geddo-Lehmann A., Ledda F. "Growth, characterization and Mössbauer spectroscopic study of copper indium chalcostannates" *Prog. Crystal Growth charact.*, Vol. 25, 1992, 39 - 49.
29. Cook N.J., Chryssoulis S.L. "Concentrations of 'invisible gold' in the common sulfides" *Canadian Mineralogist*, 28, 1990, 1-16.
30. Corazza M., Corsini F., Tanelli G. "Stannite groupe minerals : investigation of stannite and kesterite" *Rendiconti Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia*, Vol. 41 (2), 1986, 217 - 222.
31. Dillen H., Gijbels R. "Étude de la distribution de quelques éléments en traces dans la pyrite par analyseur ionique" *Journal Microscopy Spectroscopy Electron*, Vol. 6, 1981, 176 - 194.
32. Duchesne J. C., Rouhart A., Schoumacher C., Dillen H. "Thallium, Nickel, Cobalt and other trace elements in iron sulfides from Belgian Pb-Zn vein deposits" *Mineral. Deposita*, 18, 1983, 303 - 313.
33. Eberhart J.P., Gandais M., Willaime C. "Application de la microscopie électronique à la minéralogie : Microscope électronique en transmission (MET)" *Bull Minéral.*, 1978, 191, 263-286.
34. Elidrissi Moubtassim M.L. "Spectrometrie Mössbauer et RMN appliquée à l'étude des transferts électroniques dans des sulfures à valence mixte d'indium et d'étain de structure spinelle" *Thèse Univ. Montpellier II*, 1990.
35. Friedl J., Wagner F.E., Sawick J.A., Harris D.C., Mandarini J.A., Marion P. " 197Au, 57Fe and 121 Sb Mössbauer study of gold minerals and ores" *Hyperfine Interactions*, 70, 1992, 945-948.

36. Fuess H., Kratz T., Topel-Shadt J., Miede G. "Crystal structure refinement and electron microscopy of Arsenopyrite" *Zeitschrift für Kristallographie*, 179, 1987, 335-346.
37. Gao Y. "A new secondary ion mass spectrometry technique for III-V semiconductor compounds using the molecular CsM⁺" *J. Appl. Phys.*, 64, 7, 1988, 3760 - 3762.
38. Garcia De Miguel J.M. "Mineralogia, paragenesis y sucesion de los sulfuros masivos de la faja piritica en el suroeste de la peninsula iberica" *Boletin Geologico y Minero*. Vol. 101-1. 1990, 73 - 105.
39. Gaspar O.C. "Paragenesis of the Neves-Corvo volcanogenic massive sulphides" *Commun. Serv. Geol. Portugal*, t.77, 1991, 27 - 52.
40. Gaspar O.C., Pinto A. "Mineralogy applied to metallogenesis and beneficiation of the Neves Corvo ores" *Symposium on the polymetallic sulphides of the Iberian Pyrite Belt, Evora (portugal), Oct 1993*.
41. Gaspar O.C., Pinto A. "Neves-Corvo, a Kuroko type deposit in the iberian pyrite belt" *Ressource Geology Special Issue, NO.17, 1993, 249 - 262*.
42. Gaspar O.C., Pinto A. "The ore textures of the neves Corvo volcanogenic massive sulfides and their implications for ore beneficiation" *Mineralogical Magazine*, vol. 55, 1991, 417 - 422.
43. Harris D.C. "I.- Fundamental aspects of gold deposits, The Mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries" *Mineralium deposita*, 25 [Suppl], 1990, S3 - S7.
44. Henley K.J. "Gold ore mineralogy and its relations to metallurgical treatment" *Mineralo Sci Enprg*, Vol. 7, n°4, 1975, 289-312.
45. Ivanoff A.A. *Zap. Vsesoyuzn. Min. Obshch*, 80, Fasc.3, 1952.
46. Johan Z., Marcoux E., Bonnemaïson M. "Arsénopyrite aurifère : Mode de substitution de Au dans la structure de FeAsS" *C.R. Acad. Sci ., Paris*, 308, II, 1989, 185 - 191.
47. Kieft K. et Damman A.H. "Indium-bearing chalcopyrite and sphalerite from the Gasborn area, central Sweden" *Mineralogical Magazine*, 1990, Vol.54, 109 - 112.
48. Korobushkin I.M. "Forms of occurrence of finely dispersed gold in pyrite and arsenopyrite" *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Vol.192, n°5, 1970, 122 - 123.
49. Kretschmar U., Scott S.D. "Phase relation involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application" *Canadian Mineralogist*, 14, 1976, 364-386.
50. Kurautu G. "Synthetic study of Gold containing pyrite" *Suigokwai. Si.*, vol.10, 1941, (Japon.), 419 - 424.
51. Lardeau M. "Étude des principaux sulfures du minerai du gisement de chessy-Les-Mines" *Thesis of the University of Orléans, France*, 1987.
52. Larocque A.C.L., Hodgson C.J., Cabri L.J., Jackman J.A. "Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Mobern VMS deposit in NorthWestern Quebec : Evidence for metamorphic remobilization of gold" *The Can. Min.*, Vol.33, 1995, 373
53. Larocque A.C.L., Jackman J.A., Cabri L.J., Hodgson C.J. "Calibration of the ion-microprobe for the determination of silver in pyrite and chalcopyrite from the Mobern VMS deposit, Royn-Noranda, Quabec" *The Can. Min.*, Vol.33, 1995, 361 - 372.
54. Leitao J.C. "Nota preliminar sobre definicao de tipos de minerio, no deposito do Moinho, Aljudrel" *Symposium on the polymetallic sulphides of the Iberian Pyrite Belt, Evora (portugal), Oct 1993*.
55. Marie Y. "Etude de la formation des ions MCs⁺ en SIMS - Application à la quantification" *Doctorat d'INPL*, 1995.
56. Marion P. et Siccardi O. "Calculs d'interférences en sonde ionique" *Projet 2ème année ENSG*, 1991.

57. Marion P. "Caractérisation de minerais sulfurés aurifères : Mise en oeuvre de méthodes classiques et nouvelles" Thèse Doctorat d'Etat, INPL - ENSG Nancy (France), 1988.
58. Marion P., Holliger P., Boiron M.C., Cathelineau M., Wagner F.E. "New improvements in the characterization of refractory gold in pyrites: an electron microprobe, Mössbauer spectrometry and ion microprobe study". Proc. Symp. "Brazil Gold'91", Bello Horizont
59. Marion P., Monroy M., Holliger P., Boiron M.C., Cathelineau M., Wagner F.E., Friedl J. "Gold bearing pyrites : a combined ion microprobe and Mössbauer spectrometry approach".
60. Marion P., Regnard J.R., Wagner F.E "Etude de l'état chimique de l'or dans des sulfures aurifères par spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au " C.R. de l'Acad. des Sc. Paris, t.302, serie II, n°8, 1986, 571 - 574.
61. McIntyre N.S., Cabri L.J., Chauvin W.J., Laflamme J.H.G. "Secondary ion mass spectrometric study of dissolved Ag and In in sulfides" Scanning Electron microscopy, III; 1984, 1139-1146.
62. Mironov A.G., Geletiy V.F. "experimental study of Gold distribution in sulfides" Dokl. Akad. Nauk SSSR, Vol.247, n°1, 1979, 194 - 197.
63. Monroy M.G.F. "Biolixiviation - cyanuration de minerais sulfurés aurifères réfractaires en dispositif de percolation : Comportement des populations de Thiobacillus ferrooxidans et influence de la minéralogie et des conditions opératoires" Thèse de Doct.
64. Nodland D., MacCarthy G. Bayliss P., 1991 trouvé dans le Fichier ASTM
65. Nodland D., Syvinsky W., MacCarthy G. Bayliss P., 1989, trouvé dans le Fichier ASTM
66. Patrick R.A.D., Dorling M., Polya D.A. "TEM study of indium and copper bearing growth-banded sphalerite" Canadian Mineralogist, Vol.31, 1993, 105 - 117.
67. Picot P., Johan Z. "Atlas of ore minerals" B.R.G.M., ed. Elsevier, 1982
68. Pons J.M., Saes R., Almodovar G.R., Lopez J.R., Moreno C., Toscano M., Donaire T., Maestre A., Pascual E. "Geologia y estructura de los yacimiento de sulfuros masivos de Aznalcollar y Los Frailes" Symposium on the polymetallic sulphides of the Iberian Py
69. Proc. 25 years SGA Anniversary Meeting "Source, transport and deposition of metals", Nancy, 30 août-3 sept. 1991. M. Pagel & J. Leroy eds., Balkema, Rotterdam, 1991, 677-680
70. Ramdohr P. "The ore minerals and their intergrowths" International Series in Earth Sciences Volume 35, Pergamon press, 2nd edition (deux volumes), 1980.
71. Robaszynski F. "Etude de quelques propriétés des Löllingites, Mispickels, et Skutterudites" Bull. Soc. Belge Géol., 77, 1968, 274-289.
72. Saldi F. "Analysis of organic and inorganic surfaces by TOF-SIMS", SIMS Symposium, Juin 1994.
73. Shimizu M., Kato A., Shiozawa T. "Sakuraiite : chemical composition and extent of (Zn,Fe)In-for-CuSn substitution" Canadian Mineralogist, Vol. 24, 405 - 409.
74. Storms H.A., Brown K.F., Stein J.D. "Evaluation of a cesium positive ion source for SIMS" Analytical chemistry, vol. 49, No 13, 1977, 2023 - 2030.
75. Sugaki A., Kitakaze A. "The mineralization stages of tin-bearing minerals from Bolivian polymetallic ore deposits" Congreso Geologico Chileno, Servicio Nacional De Geologia y Minería - Chile, 1991, 529 - 533.
76. Sutherland J.K., Boorman P.S. "A new occurrence of roquesite at Mount Pleasant, New Brunswick" The American Mineralogist, Vol. 54, 1969, 1202 - 1203.
77. Vaughan D.J., Craig J.R. "Mineral chemistry of metal sulfides" Cambridge University Press, Cambridge-London-New York-Melbourne, 1978.

78. Voitsekhevskii V.N. et al. "Form in which invisible gold is found in arsenopyrite and pyrite, *Isv. Vyssh. Uchebn.Zaved, Tsvetn. Metal.*, n°3, 1975, 60 - 65.
79. Wagner F.E., Marion P., Regnard J.R. "Mössbauer study of the chemical state of gold in gold ore" *Gold 100. Proceedings of the international Conference on Gold, Vol.2 : Extractive Metallurgy Of Gold. Johannesburg, SAIMM, 1986, 435 - 443.*
80. Williams P. "The sputtering process and sputtered ion emission" *Surface science*, 90, 1979, 558 - 634.
81. Wong J. et Rao K.J. "Double fluorescences detection of XANES and EXAFS signals from dilute species in competing fluorescent matrices" *Solid State Communications*, 45, 9, 1983, 853- 857.
82. Wood et Strens "Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals" *Mineralogical Magazine*, 43, 1979, 509-518.
83. Yamanaka T., Kato A. "Mössbauer effect study of ^{57}Fe and ^{119}Sn in stannite, stannoidite and mawsonite" *American Mineralogist*, Vol 61, 1976, 260 - 265.
84. Zhang Zhenru, Sixue Yang, W'en Yi. " Studies of Submicro-gold and lattice gold in some minerals. *J. Cent. South Inst. Min. Metall.*, 18, 1987, 355 - 361.

***PARTIE III : PRÉDICTION ET ÉTUDE
DE L'ALTÉRABILITÉ DE STÉRILES
MINIERS SULFO-ARSÉNIÉS INCLUS
DANS UN LIANT HYDRAULIQUE***



II-A/ INTRODUCTION

Le principal objectif des recherches menées dans le cadre du projet SULFIXBACK est de tenter une approche nouvelle comme réponse au problème du stockage des résidus miniers sulfurés, en promouvant une utilisation de ces produits pour le comblement des galeries minières souterraines, après une stabilisation chimique convenable. Ainsi pourront être résolus des problèmes qui touchent :

(i) à la place requise en surface pour le stockage traditionnel en digues, ainsi qu'à l'altération des paysages naturels,

(ii) à l'économie de l'exploitation minière: en effet, le remblayage des zones déjà exploitées peut permettre une exploitation plus complète du gisement, et donc en prolonger la durée de vie.

Actuellement certaines mesures sont prises pour réduire la gravité du problème lié à la pollution causés par ces rejets à fort potentiel de génération d'eaux de drainage acide (AMD acide mine drainage), ainsi dans les trois cas qui nous intéressent les solutions adoptées actuellement sont les suivantes:

- PIRITES pratique le stockage sous aquatique,
- COGEMA procède par un remblayage souterrain utilisant le ciment Portland et la chaux (source d'alcalinité) pour l'enrobage des sulfures afin de limiter la mise en solution des éléments toxiques notamment l'arsenic,
- ALMAGRERA utilise la moitié de ses rejets pour la fabrication de l'acide sulfurique par grillage, 20% est vendu sur la marché et le reste est destiné au stockage sous aquatique.

Ces problèmes ne pourront être résolus de manière entièrement satisfaisante que si on peut attendre du matériau de remblayage et de la méthode de mise en oeuvre plusieurs qualités:

- le matériau doit être effectivement inerte chimiquement, et ceci à long terme, ce qui implique tout particulièrement que les éléments toxiques doivent être immobilisés et que le risque d'auto-ignition des sulfures soit entièrement écarté. Ceci impose de conditionner les rejets sulfurés en les mélangeant avec un liant, qui peut être par exemple un ciment;
- le matériau doit avoir une résistance mécanique compatible avec la stabilité (et la sécurité) des travaux miniers existants ou ultérieurs. Ce point est évidemment très lié avec la stabilité chimique, dans la mesure où on ne peut pas attendre de propriétés mécaniques stables de la part d'un produit qui ne serait pas stable chimiquement. De même, un matériau aisément friable par exemple, peut voir son inertie chimique se dégrader rapidement, par contact des sulfures avec des solutions percolant le gisement;

- le volume du matériau à recycler en mine après conditionnement (mélange entre les sulfures et le liant inertant approprié) ne doit pas être supérieur à la place faite en mine après exploitation: Ceci ne pose pas de problèmes pour une entreprise où les sulfures sont séparés de leur gangue (carbonates, silicates, qui sont non toxiques et stockés en surface) et représentent un faible pourcentage en masse du minerai tout venant (cas de la Société des Mines du Bourneix, France, où le concentré de sulfures (5% du minerai tout-venant) est fabriqué pour en retirer l'or). Ce n'est en revanche pas la cas lorsque le minerai est un minerai sulfuré massif, où les proportions utiles (sulfures de Pb, Zn, Cu) et donc commercialisés, ne représentent qu'un faible pourcentage du minerai (exemple 5% dans le cas de la société PIRITES Alentejanas, gisement de Moinho, Portugal);
- le matériau obtenu après mélange des sulfures et du liant doit être facile à mettre en oeuvre (transport vers le fond de l'exploitation, temps de prise...).

Avant d'entamer l'étude proprement dite, un examen assez général de la littérature concernant les sulfures et leurs altérabilité, les ciments hydrauliques et leur réactivité notamment vis à vis des attaques de type sulfatique et enfin les solutions adoptées dans le domaine minier, aux problèmes de gestion des stériles sulfurés, la stabilisation à base de liant hydraulique est la plus appropriée actuellement.

Ensuite, un chapitre traitera la caractérisation des stériles avant leur inclusion dans le ciment, il consiste à la mise en oeuvre de méthodes diverses de type physiques, chimiques et minéralogiques afin de qualifier le mieux possible le potentiel oxydatif de ces résidus et de pouvoir les comparer. la partie étude des mortiers (stérile ciment), leur aspect textural et leur évolution lors de phénomènes d'altération plus ou moins prononcés.

II-B/ GÉNÉRALITÉS

Dans ce chapitre, afin de dresser l'état de l'art concernant l'étude qui sera menée pour répondre aux problèmes posés, une revue de la littérature est effectuée d'une part sur les sulfures, leur minéralogie et leur oxydabilité, d'autre part sur les liants hydrauliques, leur chimie aussi bien pendant les stades les plus précoces (l'hydratation et le durcissement) que les plus tardifs (l'altérabilité notamment en présence de produits soufrés).

II-B-1/ LES SULFURES

Les sulfures constituent le principal composant des stériles issus du traitement des minerais à métaux de base et certains minerais à métaux précieux. Ils sont représentés le plus souvent par la pyrite, les autres minéraux accompagnateurs sont l'arsénopyrite notamment dans le cas des minerais sulfurés aurifères, la pyrrhotite et les sulfures valorisables égarés lors du traitement par flottation, parmi lesquels on trouve la chalcopyrite, la sphalérite, la galène, diverses variétés de sulfosels...etc. La pyrite et l'arsénopyrite sont les principaux minéraux auxquels nous intéresserons le long de cette étude.

II-B-1-1/ Minéralogie (Cf. I-B-2-2)

a/ La pyrite

La pyrite, de formule chimique FeS_2 , est un minéral qui cristallise dans le système cubique sous différentes formes en fonction du milieu et les conditions de formation. Elle se présente le plus souvent en cristaux automorphes cubiques, framboïdale (en pyritosphères dont la genèse en milieu sédimentaire est encore méconnue), mais peut aussi être xénomorphe par remplacement épigénique de tissus cellulaires PICOT (1982), offrant des structures collomorphes (en forme de gel, aussi appelée la mélnicovite). Elle peut cristalliser très finement (taille micrométrique) à très grossièrement (cristaux cubiques centimétriques). De nombreuses pyrites montrent un zonage net du à la variation de la composition chimique durant la cristallisation.

FeS_2 peut cristalliser aussi en marcassite. Ce minéral se forme dans des conditions bien particulières (basse température, à partir de solutions acides), il est associé souvent à la pyrite dans les minéralisations de type BPGC basse température.

b/ L'arsénopyrite

L'arsénopyrite FeAsS , aussi appelée mispickel, représente l'occurrence la plus répandue de l'arsenic. Elle cristallise dans un système monoclinique évolué (pseudo-orthorhombique). Le fer peut être remplacé par le cobalt donnant une variété dite glaucodot.

Elle se présente le plus souvent sous forme bien cristallisée en prismes, en pseudo-octaèdres ou plus allongée en baguettes. L'arsénoxyrite, fréquemment zonée, semble surtout liée aux intrusions acides et hyperacides, c'est un accompagnateur fréquent de l'or.

II-B-1-2/ Altérabilité

Les diagrammes de stabilité Eh-pH relatifs aux systèmes Fe-As-S-H₂O et Fe-S-H₂O sont très nombreux et très compliqués à cause de la diversité des phases solides et les espèces dissoutes mises en jeu lors de l'altération de la pyrite et de l'arsénoxyrite. Deux d'entre eux ont été sélectionnées pour illustrer la stabilité des phases les plus prépondérantes dans notre étude, il s'agit de celui de OSSEO-ASARE (1984) et celui de LOWSON (1982).

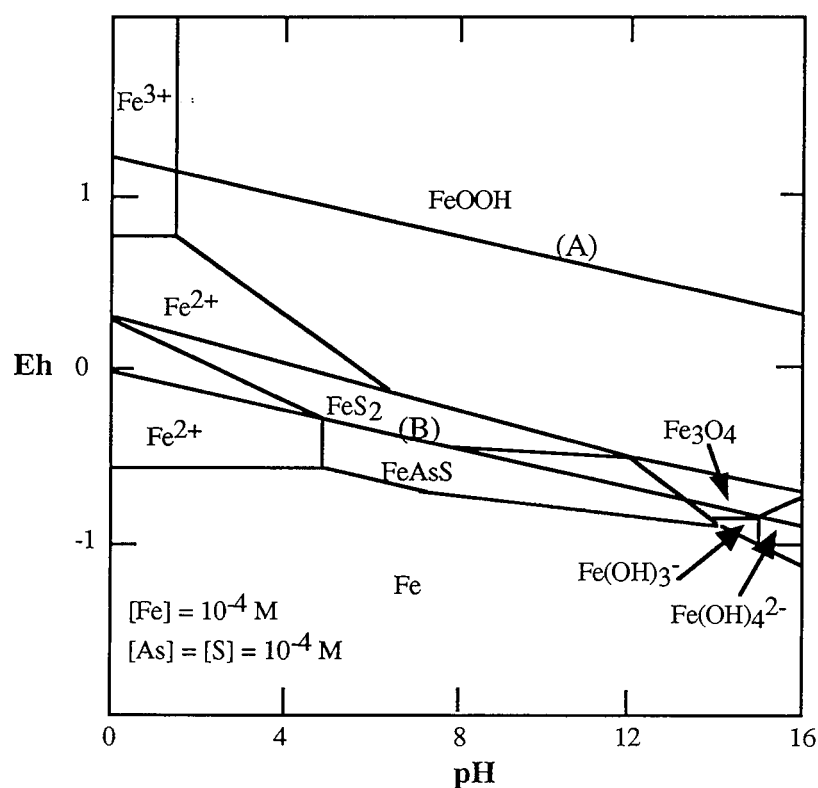


Fig. II-1 Diagramme Eh - pH du système Fe As S (OSSEO-ASSARE K. et al., 1984)

A : $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ ($p_{O_2} = 1 \text{ atm}$)

B : $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ ($p_{H_2} = 1 \text{ atm}$)

L'arsénoxyrite est plus oxydable que la pyrite et ce quelque soit le pH. L'existence de nombreux oxydes et hydroxydes de fer (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, FeOOH) rend très complexe l'établissement d'un diagramme Eh-pH complet. D'autres espèces comme les jarosites KFe₃(SO₄)₂(OH)₆, sont souvent associées à l'oxydation de la pyrite avec des augmentations de 115% de volume LOWSON (1982). Les jarosites appartiennent à la série Alunite-jarosites, lesquelles sont isostructurales avec la beudantite Fe₃(AsO₄,SO₄)₂(OH)₆. Le soufre se présente dans les conditions normales sous trois états principaux : sulfure, soufre

élémentaire, et sulfate. Quant à l'arsenic, il est sous trois états essentiels : arséniures et arsénites (trivalent) et arséniates (pentavalent).

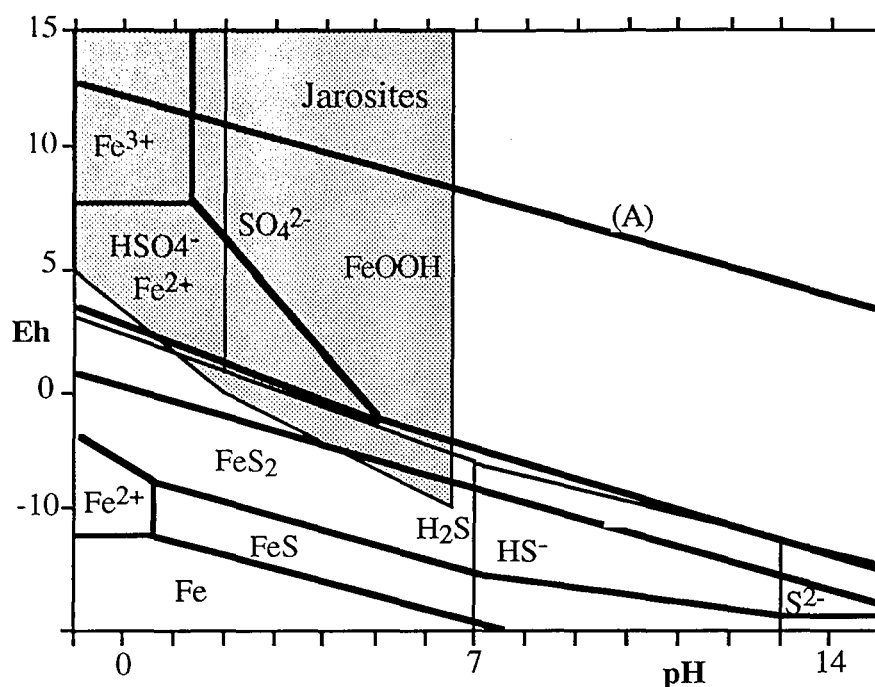


Fig. II-2 Diagramme Eh-pH du système Fe-S-H₂O à 25°C (LOWSON R.T. 1982)

A : $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ ($p_{O_2} = 1 \text{ atm}$)

B : $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ ($p_{H_2} = 1 \text{ atm}$)

Les limites de stabilité des phases solides à des activités de $10^{-16} \text{ molL}^{-1}$

Les limites de stabilité de la jarosite avec des activités de 1 molL^{-1}

Tous les auteurs qui ont travaillé sur les phénomènes oxydatifs de la pyrite et de l'arsénoxyde sont d'accord sur l'existence de trois voies distinctes et dont les contributions restent encore mal établies :

- * l'oxydation aqueuse par l'oxygène dissous (DO)
- * l'oxydation électrochimique
- * l'oxydation bactérienne

La morphologie et la structure cristalline influencent l'oxydation de FeS₂ dans l'ordre suivant : pyrite automorphe < pyrite framboïdale < marcassite (la plus réactive). L'arsénoxyde est plus oxydable que la pyrite, et les couplages galvaniques entre les sulfures de différentes natures favorisent l'oxydabilité.

a/ Oxydation chimique

C'est une réaction très lente, considérée comme la première étape de l'oxydation des pyrites, notamment dans les eaux de drainage acides très répandues dans les mines à sulfures

SINGER et STUMM (1970). Dans ce cas, le soufre est oxydé en sulfate avec des produits intermédiaires mal décrits (thiosulfates et sulfites) MAJIMA et PETERS (1969), l'arsenic s'oxyde en arséniate et le fer est solubilisé sous forme FeII et FeIII ou précipite sous forme d'oxy-hydroxydes, de sulfates, d'arséniate ou carbonates suivant les conditions chimiques.

a1/ Cas de la pyrite

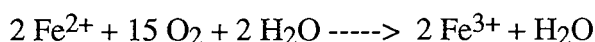
LOWSON (1982) stipule un modèle en trois étapes pour l'oxydation chimique de la pyrite :

1/ Oxydation aqueuse de la pyrite par l'oxygène moléculaire en fer ferreux et sulfates :

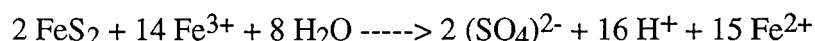


N.B. : ε représente la quantité d'Arséniate mise en solution lors de l'oxydation de pyrites arséniées

2/ Oxydation du FeII en FeIII par O2 :

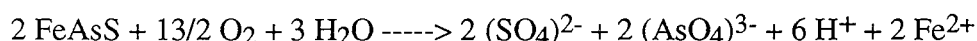


3/ Oxydation de la pyrite par FeIII :

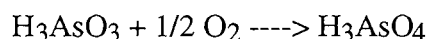
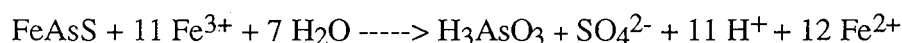


a2/ Cas de l'arsénopyrite

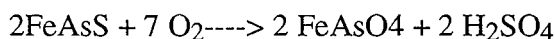
L'arsénopyrite s'oxyde de la même manière que la pyrite en mettant en jeu les mêmes types de réactions. L'équation qui correspond au déclenchement de l'oxydation de l'arsénopyrite est la suivante :



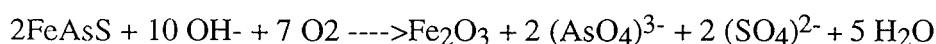
Le fer ferreux est oxydé en fer ferrique qui à son tour vient se réduire sur l'arsénopyrite qui se dissout en libérant une acidité moins importante MALATT et RALPH (1994) d'après les travaux de BARRETT et al. (1989, 1990, 1993) :



L'équation finale peut s'écrire :



En milieu alcalin, l'oxydation de l'arsénopyrite est favorisée thermodynamiquement en raison des faibles potentiels comme le montre le diagramme Eh-pH dans le système Fe-As-S à 25 °C de la figure (Fig.II-1). Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante:

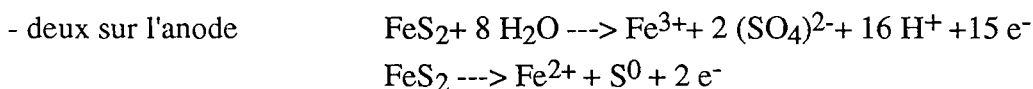


Les sulfates et les arséniates sont libérés en solution, alors que l'oxyde de fer forme une couche protectrice à la surface de l'arsénopyrite.

b/ Oxydation électrochimique

b1/ Cas de la pyrite

La voie électrochimique de l'oxydation de la pyrite par l'oxygène moléculaire est en fait une sommation de trois demi réactions :



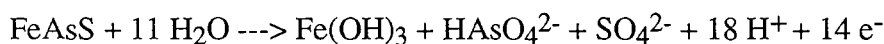
Remarque : L'apparition du soufre en tant que produit final est favorisé par la forte acidité.



Le processus d'oxydation électrochimique a été discuté par AHMED (1991) à la base de la théorie des niveaux énergétiques dans les orbitales moléculaires et le type de semiconductivité de la pyrite. Le transfert électronique vers les agents oxydants (O_2 et Fe^{3+}) se fait par l'intermédiaire des bandes de conduction des pyrites de type n, donnant ainsi naissance à des couches de conversion (n-p) qui conduisent à un piégeage des trous et par la suite à la dissolution du minéral. O_2 est réduit à la surface du minéral, H_2O_2 est formé causant une oxydation sévère de la surface par injection de trous dans la bande de valence. Une couche d'oxyde de fer peut être ainsi formée. La présence de Fe^{2+} joue alors le rôle de protecteur passivant la surface.

b2/ Cas de l'arsénopyrite

BEATTIE et POLING (1987) ont étudié la surface de l'arsénopyrite oxydé électrochimiquement en milieu alcalin. La réaction anodique donne la formation d'une couche d'hydroxydes de fer dans la quelle l'arséniate reste incorporé, le sulfate étant libéré dans l'électrolyte. L'équation principale est la suivante BUCKLEY et WALKER (1988), HISKEY et SANCHEZ (1988):



En milieu acide, il y a formation de composés ferrifères solubles, alors que la surface se couvre par du soufre élémentaire.

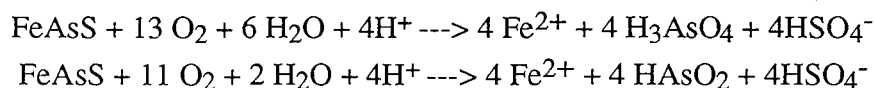
c/ Altération biologique

L'oxydation de la pyrite est favorisée par la présence de bactéries, principalement l'espèce *Thiobacillus ferrooxidans* : la vitesse d'oxydation se trouve ainsi multipliée par un facteur allant de 20 à 1000 BERTHELIN (1987). En effet, cette bactérie est non sporulante, autotrophe (utilisant uniquement le carbone minéral), chimiolithotrophe (utilise des substrats minéraux tels que les sulfures comme source d'énergie pour leur métabolisme), mésophile (30 - 35 °C température optimale de croissance), acidophile (l'acidité favorise leur croissance, le pH optimal se situe entre 1,8 et 2,8), aérobique (en présence d'oxygène), l'anaérobie est facultative. D'autres espèces bactériennes peuvent rentrer en jeu dans l'oxydation bactérienne, notamment *Thiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* qui en cultures mixtes augmentent les rendements d'oxydation MONROY (1993).

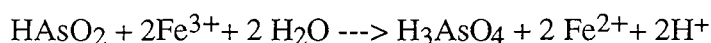
Les thiobacilles sont capables de dissoudre la pyrite :

- soit directement : $2 \text{FeS}_2 + 7,5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ ----> } 4 (\text{SO}_4)^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Fe}^{3+}$
- soit indirectement par production en solution d'un oxydant puissant qui est le FeIII.

Dans le cas de l'arsénopyrite, le mécanisme d'oxydation directe est souvent représenté par deux réactions LAWRENCE (1990) et LINDSTROM et al. (1992) :



Dans la deuxième réaction l'arsenic trivalent est oxydé en AsV par le FeIII en solution qui par ailleurs contribue à la dissolution de l'arsénopyrite:



II-B-1-3/ Autres minéraux et les éléments en traces

Les équations correspondant à l'oxydation par l'oxygène de quelques produits présents dans les stériles de mines :

- | | |
|--------------------------------|--|
| - Oxydation de la pyrrhotite | $\text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+}$ |
| - Oxydation de la chalcopyrite | $\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ |
| - Oxydation de la sphalérite | $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ |
| - Oxydation de la galène | $\text{PbS} + 2\text{O}_2 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ |
| - Oxydation du soufre | $\text{S}^0 + 3/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ |

Les mêmes réactions peuvent de produire avec comme agent oxydant du fer ferrique. Ainsi on peut retrouver des phénomènes similaires à ceux qui se déroulent lors de l'altération

météorique supergène (action des pluies chargées en oxygène et en gaz carbonique) de gisements sulfurés primaires et la formation des chapeaux de fer. En effet les stériles issus du traitement de minerais sulfuré complexes renferment souvent des minéraux à métaux de base égarés lors de la concentration.

Les solubilités de ces minéraux en question sont différentes par rapport à celles de la pyrite et l'arsénopyrite, comme le montre le tableaux ci dessous basé sur la mesure des taux de réaction du FeIII : réduction du FeIII en FeII, $m_{Fe^{3+}}=10^{-1}$ RIMSTIDT et al. (1994).

Minéral	Taux de relatif
Pyrrhotite	4,3
Tétraédrite	3,8
Arsénopyrite	1,7
Galène	1,5
Énargite	1,1
Marcassite	0,9
Pyrite	0,8
Sphalérite	0,5
Chalcopyrite	0,3

On peut citer aussi la grande famille des sulfosels regroupant les cuivres gris, bournonite, boulangérite...etc. Leur dissolution conduit à un relargage non négligeable de métaux lourds : l'arsenic, l'antimoine, le sélénium, le plomb, le bismuth... D'autre part, il y a aussi la libération des éléments en traces que renferment les sulfures formant les stériles à savoir le mercure, le thallium, le cadmium, l'indium, ...(Cf. Part.I-A).

L'impact de l'oxydation des sulfures peut aussi affecter quelques minéraux silicatés tels que la Kaolinite et les micas : Cette réaction se déroule sous l'effet de l'acide sulfurique et génère la formation de sulfates d'aluminium ou de potassium et une libération d'acide silicique (H_4SiO_4). Par ailleurs BHATTI et al. (1994) ont étudié l'altération des micas (phlogopite) et les feldspaths (anorthite et microcline) lors de l'oxydation bactérienne de la pyrite et de la pyrrhotite. En plus des jarosites, ils ont noté la formation de la vermiculite et du gypse très tardivement (dissolution du plagioclase calcique). En milieu abiotique, dans des conditions comparables, ces produits d'altération ne sont pas retrouvés.

En conclusion, on dira que le pH constitue le facteur principal qui gouverne la solubilité des sulfures dans leur paragenèses primaires, secondaires ou dans les stocks de stériles miniers, les autres facteurs étant :

- Le taux d'oxygène (atmosphérique ou dissout)
- La température
- La proportion d'éléments basiques (carbonates) à caractère tampon
- La perméabilité
- L'homogénéité...etc.

II-B-2/ CIMENTS ET BÉTONS

Le ciment est une poudre très fine, constituée essentiellement de silicates et d'aluminates de calcium, qui fait prise avec l'eau d'où le nom de liant hydraulique.

II-B-2-1/ Fabrication du ciment Portland

Le ciment portland est un mélange finement broyé de clinker et de gypse. Le clinker est obtenu dans les fours à ciment par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire et d'argiles ou de marnes, suivie d'une trempe. Ce clinker est composé presque essentiellement de silicates et d'aluminates de calcium.

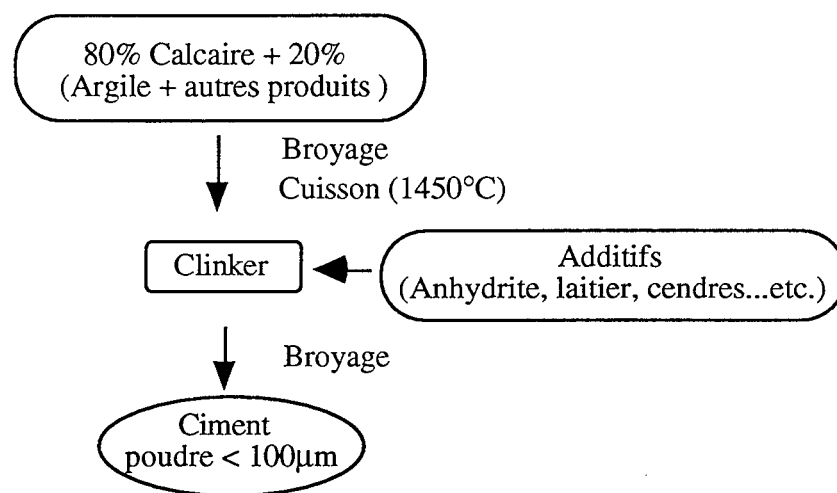


Fig. II-3 Le schéma général de la fabrication du ciment portland

La composition du clinker est beaucoup influencée par le mode de la clinkérisation (transformation de phases à l'état solide par combinaison de la chaux avec les oxydes de Si, Al et Fe).

Composition moyenne d'un clinker :

Composant	Formule	nom	particularité	proportion
Silicate tricalcique	C_3S	"Alite"	issu de C_2S	45%
Silicate bicalcique	C_2S	"Bélite"	se forme à 800 °C	27%
Aluminate tricalcique	C_3A	"Célite"	abaisse le point de fusion	11%
Ferroaluminate tétracalcique	C_4AF	"Ferrite"	mêmes propriétés que C_3A	8%

(C = Chaux : CaO, S = Silicate : SiO₂, A = Aluminate : Al₂O₃, F = Ferrite : Fe₂O₃, \bar{S} = Sulfate SO₃).

La finesse du clinker joue un rôle fondamental dans les propriétés hydrauliques du ciment, on y ajoute le gypse ou l'anhydrite pour leur effet régulateur de prise (5% max.).

II-B-2-2/ Variétés et coûts

On distingue plusieurs type de ciments suivant les additifs (Laitier, fillers, cendres, pouzzolanes....etc.), d'où des propriétés physiques et chimiques différentes. La nomenclature Française distingue par exemple :

- CPA** Ciment Portland artificiel
- CPJ** Ciment Portland composé
- CLK** Ciment au laitier et clinker
- CHF** Ciment au laitier et cendres
- CLX** Ciment au laitier activé à la chaux
- CSS** Ciment sursulfaté

Suivant la résistance mécaniques, on distingue plusieurs classes (35, 45, 55, HP). Il existe d'autres types de ciments à utilisations particulières La composition de quelques ciments usuels ainsi que leur coût (approximatif) est donné dans le tableau ci dessous :

Type	Composant principale	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	SO ₄ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Prix FF/t	Caractéristiques
Ciment Portland CPA	Clinker 97%	60,17	4,9	20,75	3,53	2,85	500	ordinaire
Ciment laitier CLK	Laitier >80%	45,61	10,01	27,17	6,57	1,72	350	résistant aux milieux agressifs acides, sulfates, ...etc.
Ciment alumineux Fondu	Bauxite	35,78	38,85	3,91	3,78	9 (?)	1800	prise rapide, résistance aux sulfates

II-B-2-3/ Hydratation, prise et durcissement

a/ Poudre de clinker

Les constituants du ciment Portland sont dotés de propriétés hydrauliques, c'est à dire qu'ils donnent en présence d'eau des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure mécaniquement rigide formée par une grande variété de minéraux, de vide (pores), et d'eau, c'est la prise. Le C₃A s'hydrate plus rapidement que C₃S et C₂S, le C₄AF s'hydrate plus lentement.

L'hydratation est très poussée durant la phase précoce de la prise et continue au cours du temps (durcissement). Dans le cas des ciments composés, l'hydratation ne se fait pas exactement de la même manière. Quand le clinker est substitué par du laitier, on obtient en plus des trois phases communes précitées, un aluminosilicate hydraté (Gehlénite), et si le laitier est activé par du sulfate de calcium, il y a apparition en plus de l'hydroxyde d'aluminium (Gibbsite). Des phénomènes similaires ont lieu avec l'addition des pouzzolanes

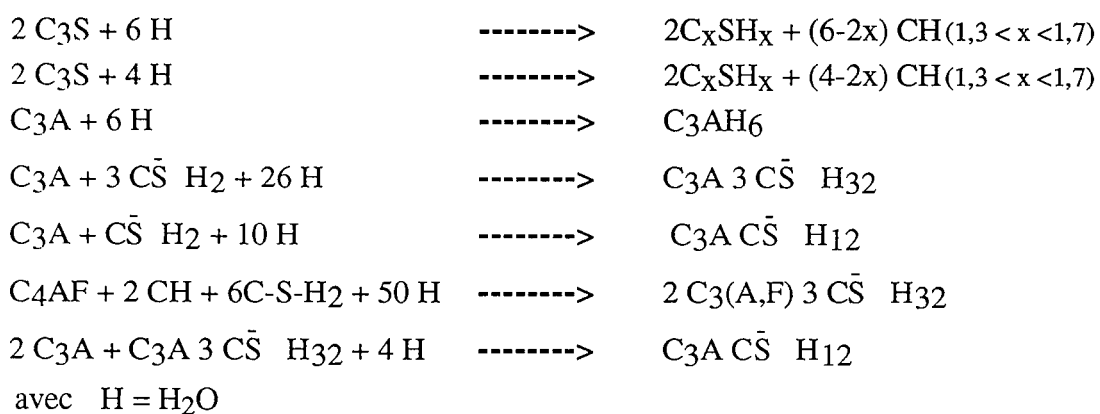
Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

et les cendres, cependant, ils n'affectent que les cinétiques des réactions d'hydratation qui deviennent plus lentes.

Des réactions parasites appelées "fausse prise" peuvent se produire, elles sont provoquées par:

- Une réaction très rapide entre C₃A et les sulfates en solution entraînant un durcissement précoce.
- Une saturation précoce de la solution interstitielle en sulfates, il y a formation de gypse.
- Si les clinkers, au cours de leur fabrication, subissent un surchauffage, il se forme alors un peu de plâtre (CaSO₄ 0,5H₂O) à prise très rapide.

Les principales réactions qui s'enchaînent lors de l'hydratation d'un ciment sont les suivantes (FROIINSDORFF G.J., 1989)



Remarque : Ces réactions sont toutes exothermiques.

L'hydratation d'un ciment Portland correspond à une dissolution congruente des composantes du ciment anhydre, il en résulte un passage en solution des ions Ca²⁺, silicates SiO₄H₂²⁻, SiO₄H₃⁻, SiO₇H₄²⁻, aluminates Al(OH)₄⁻, AlO₂⁻, sulfates SO₄²⁻, alcalins Na⁺ K⁺, et des hydroxydes OH⁻ (augmentation du pH). La concentration en pH dans les eaux de porosité est fonction des alcalins présents dans le ciment PING et BEAUDOIN (1992). Par ailleurs, il est démontré que ceux-ci ont un rôle néfaste sur les propriétés mécaniques des ciments BOULOT (1993).

Les ions sulfate en solution dans l'eau de gâchage qui proviennent de la dissociation du gypse ou de l'anhydrite réagissent avec l'aluminate tricalcique du ciment (constituant le moins soluble) pour former un premier hydrate qui couvre la surface des particules et freine ainsi l'hydratation (d'où les propriétés inhibitrices du sulfate de calcium). Ce produit cristallise ensuite en éttringite primaire formant le squelette de la pâte en voie de durcissement. D'autre part les silicates tricalciques et bicalciques (en quantités plus importantes) vont s'hydrater et forment l'hydroxyde de chaux (Portlandite) et un gel silicaté C-S-H. Toutes les réactions sont interdépendantes et interactives.

L'hydratation se poursuit longtemps lors du durcissement, mettant en jeu la réactivité des anhydres restants avec l'eau capillaire piégée dans la porosité. Le pH passe de 10-11 (lors du malaxage) à 12-13 durant le durcissement BICSOK (1972).

b/ Autres réactifs

Laitiers : C'est un résidu minéral de la préparation de la fonte dans les hauts fourneaux. Le laitier est un véritable ciment manifestant par lui même de propriétés hydrauliques grandement activées par le clinker ou par d'autres activateurs tels que l'anhydrite. L'hydratation des ciments au laitier est moins rapide que celle du Portland surtout dans sa période initiale. Elle forme moins de portlandite et dégage parallèlement moins de chaleur. Cependant chimiquement, ces ciments résistent mieux tant à l'action destructrice des sulfates, qu'à la dissolution de la chaux par les eaux pures ou chargées en certains sels, ainsi que celle contenant du gaz carbonique agressif.

Réactifs pouzzolaniques : Les cendres sont des produits pulvérulents de grande finesse (0 à 315 μm) résultant de la combustion en centrales thermique de composés minéraux solides (houille, lignite...). Elles rentrent dans la composition de certains ciments en proportion variable (5 à 20 %). D'autres substances peuvent être utilisées comme ajouts dans les ciments, on peut citer les pouzzolanes naturelles, la fumée de silice, les fillers...etc.

Ces produits sont ajoutés en proportions différentes pour améliorer les propriétés chimiques et mécaniques, ils sont tous capables d'induire un effet pouzzolanique c'est à dire une fixation de la chaux libre pour former des hydrates non expansifs (essentiellement des C-S-H).

II-B-2-4/ Minéralogie des hydrates et leur stabilité chimique

Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Quand elle est bien cristallisée, elle se présente sous forme de plaquettes fines, hexagonales qui s'empilent en amas compacts formant des ponts entre les grains de C_3S et C_2S anhydres ou partiellement hydratés. La Portlandite participe à la cohésion dans les ciments surtout aux petites échéances, elle est également la plus sensible aux diverses attaques (solubilité = 2,5 g/l à 25°C) que pourrait subir un mortier ou un béton. Sa dissolution entraîne une perte considérable de résistance.

Éttringite $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CaSO}_4) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$: Elle se présente sous forme d'aiguilles plus ou moins fines. D'un point de vue technologique, c'est le premier minéral qui apparaît lors de l'hydratation des ciments : c'est ce qu'on appelle l'éttringite primaire, qui participe à la prise. Elle peut être aussi secondaire se formant lors de réactions type alcali-granulat ou sulfatique. Suivant les conditions de formation, elle se présente sous différents faciès DELOYE (1989) :

- *Dans les pores (bulles)* : Aspect plus ou moins sphérolithique, les aiguilles sont fines et bien individualisées, elles n'induisent pas d'expansion.
- *A l'interface liant-granulat* : Faciès en plaquettes compactes formées d'aiguilles collées les unes contre les autres perpendiculairement à la surface du granulat, l'étringite possède un caractère expansif dans ce cas.
- *Dans les plans de clivages et les fissures* : La cristallisation est mauvaise, elle induit un remplissage des fissures existantes ou qu'elle crée elle-même, elle peut aussi apparaître dans les plans de clivage de certains minéraux du granulat (silicates).

Gels C-S-H $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_{x+2y} \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Ce sont des gels qui précipitent dans le milieu aqueux au moment de l'hydratation de C_3S et C_2S . Ils possèdent une structure microporeuse très complexe et sont constitués de fibres enchevêtrées. Ils retiennent une quantité d'eau importante. Le C-S-H représente la phase la plus importante dans la pâte des mortiers et des bétons, il apparaît sous plusieurs formes : aciculaire, réticulaire, en forme de disques et de sphères ou en masse dense. La texture du C-S-H varie en fonction de la composition de l'eau de gâchage.

La **Tobermorite** (calcique), provient de la cristallisation du **C-S-H** à température inférieure à 100°C . Pour des rapports Ca/Si élevés (>2), la tobermorite peut se transformer en un minéral plus calcique et plus hydraté, la **Jennite** TAYLOR (1990). Dans la structure de ces silicates, le calcium peut être remplacé par d'autres cations.

Monosulfoaluminate de calcium hydraté $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ I: Il cristallise sous forme de plaquettes hexagonales bien individualisées ou en rose de sable. Il provient de la transformation tardive de l'étringite quand tout le SO_3 a été consommé REGOURD (1975) et DUNN (1989).

Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Il est ajouté au clinker au moment du broyage. Lors du gâchage, il est dissout dans un premier temps puis reprécipite comme phase intermédiaire lors de l'hydratation du C_3A . Comme l'étringite, il peut apparaître comme phase secondaire.

Thaumasite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: Elle provient de l'altération des mortiers riches en chaux, elle résulte souvent de la transformation de l'étringite avec laquelle elle coexiste par fixation de CO_2 et SiO_2 REGOURD et al. (1978). C'est un minéral correspondant à un stade avancé de la dégradation, il n'a pas de cohésion.

Stabilité des hydrates

Le pH est l'un des paramètres essentiels dans la stabilité des hydrates, il reste élevé 12-13 tant qu'il est tamponné par la portlandite. Un apport externe d'acidité provoque une consommation de celle-ci jusqu'à épuisement, l'effet tampon sera assuré par les autres

hydrates. La figure ci dessous montre la stabilité de quelques phases hydratées du ciment en fonction du pH.

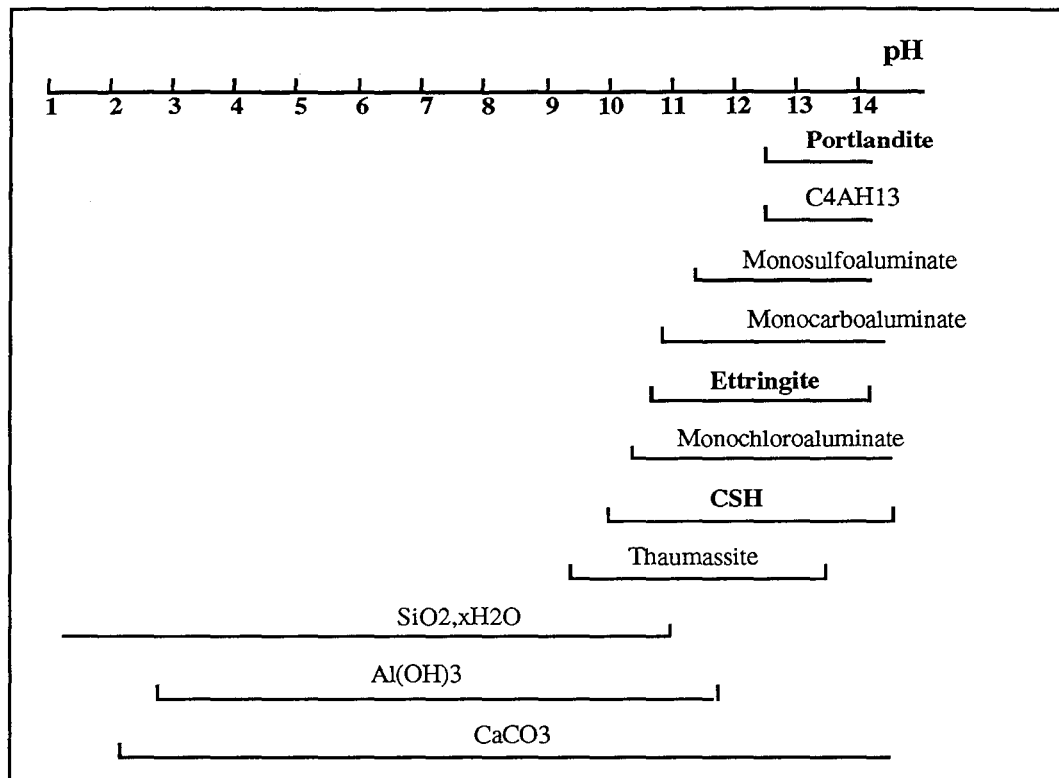


Fig. II-4 Stabilité de quelques hydrates en fonction du pH

La température influe aussi sur la stabilité des phases hydratées du ciment, en jouant sur leur solubilité, la portlandite est stabilisé avec une hausse de température. Par ailleurs l'augmentation de la température joue aussi sur les pressions de cristallisation qui croissent favorisant la précipitation de produits expansifs PING et BEAUDOIN (1992), de même que le module de Young, la porosité et la perméabilité.

II-B-2-5/ Confection des bétons et leur altérabilité

Le béton est un composite hétérogène résultant du mélange de ciment, granulats, eau et de faibles quantités d'adjuvants permettant d'améliorer certaines propriétés (fumée de silice pour améliorer la résistance mécanique, des hydrofuges pour le piégeage des bulles d'air...etc.). Les interactions sont nombreuses et différentes suivant la nature du ciment et du granulat : l'ensemble acquiert un comportement physique, chimique et rhéologique complexe à analyser.

Les mortiers et les bétons peuvent être plus ou moins altérés ou même désagrégés par des influences diverses. Une des principales est l'action des eaux dites agressives (eaux pures, eau acides, eau alcalines, eaux "séléniteuses" (sulfatées), eaux de mer...etc. Cette agressivité peut se manifester par une dissolution minérale ou par des néoformations de nouveaux corps

généralement expansifs, il en découle une augmentation une perméabilité plus importante. La durabilité des bétons est très liée à la facilité de pénétration des substances agressives sous forme gazeuse (O₂, CO₂...) ou aqueuse (sulfates, chlorures...). Les forces qui régissent le transport des agents agressifs sont des gradients de potentiel dus à la croissance cristalline, la température, l'humidité et la composition chimique de la phase aqueuse REGOURD (1984). On définit ainsi des facteurs exogènes et des facteurs endogènes :

Origine	Endogène	Exogène
Chimique	Hydratation Alcali-réaction	Carbonatation Pénétration d'agents agressifs
Physique	Auto-dessiccation	Température Hygrométrie
Mécanique	Granulats	Sollicitations de service Sollicitations accidentelles

Il y' a aussi des facteurs biologiques, à savoir l'action de micro-organismes (bactéries et champignons...etc.) qui affectent la résistance mécanique des ciments et bétons SAND et BOCK (1991). Le développement de bactéries oxydant les sulfures n'est pas clairement prouvé dans les conditions alcalines du ciment.

La réaction alcali-granat représente une sorte de dégradation des mortiers et des bétons. Il s'agit essentiellement des réactions alcali-silice et des réactions alcali-carbonate (la dédolomitisation en fait un cas vraiment à part DELOYE (1982). Ce sont des actions qui se manifestent à long terme, dont souffrent la majorité des anciennes constructions (les monuments en particulier).

II-B-3/ RÉACTIVITÉ DES SULFURES AU SEIN DES LIANTS HYDRAULIQUES

La chimie des ciments est un phénomène très complexe, et quand celle ci se superpose à d'autres réactions telles que l'oxydation des sulfures détaillée postérieurement, la compréhension se complique d'avantage. Plusieurs auteurs ont travaillé sur la réactivité des produits soufrés dans les ciments et bétons. On peut citer : MIDGLEY (1958), MOUM et ROSENQVIST (1960), QUIGLEY et VOGAN (1970), KNÖFEL (1976), REGOURD et al. (1980), SURI et JOSHI (1982), VAZQUEZ et TORAL (1984), REGOURD (1984), DUCIC et MILETIC (1987), SHAYAN (1988), DRON et BRIVOT (1989), DELOYE (1989), SAND et BOCK (1991), TAZAKI et al. (1992), YANG et al. (1992), PING et BEAUDOIN (1992), GALOP et TAYLOR (1992), FITIKOS (1992), PIASTA et SCHNEIDER (1992), MANGAT et ELKHATIB (1992), LAWRENCE (1992), CARLES-GIBERGUES et al. (1993).

Les sulfures présents dans les granulats des bétons, peuvent s'oxyder et libérer des sulfates dans un milieu qui devient progressivement acide. L'action des sulfates sur les hydrates du ciment provoque ce qu'on nomme communément l'attaque sulfatique dont les principales réactions sont schématisées dans la figure suivante :

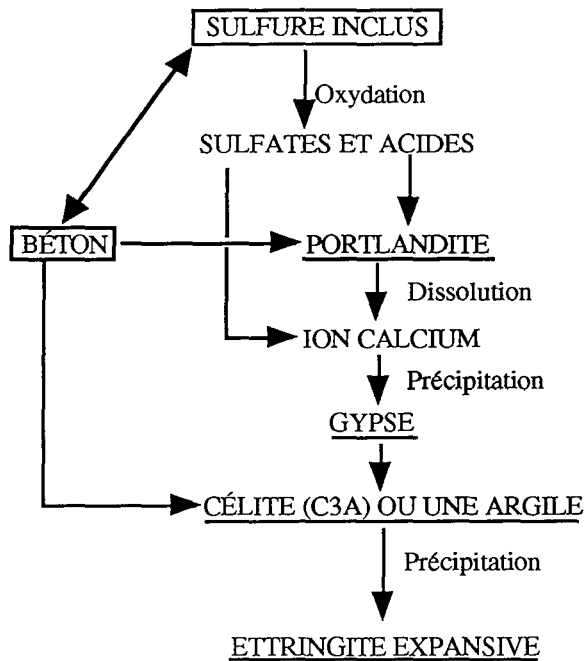


Fig. II-5 Schéma des principales réactions se déroulant durant une attaque sulfatique

Les sulfates peuvent avoir une origine interne (oxydation locale de sulfures) ou externe (infiltrations), ils forment du gypse avec les ions calcium issus de la dissolution aisée de la portlandite (sous la variation du pH) et par la suite de l'ettringite si des ions aluminates sont présents. La formation d'ettringite secondaire est gouvernée par des facteurs physico-chimiques illustrés au moyen du diagramme de la figure II-6.

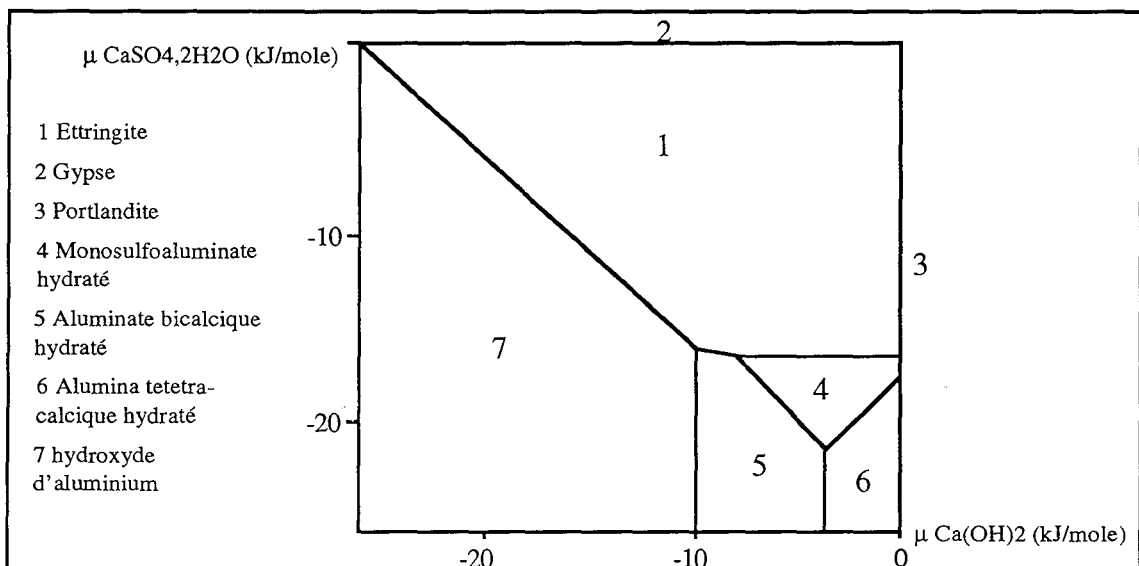


Fig. II-6 Diagramme de phase dans le système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O à 25 °C (D'après DRON et al. 1989)

La force de l'agression des sulfates vis à vis des matériaux à base de ciment en fonction de leur concentration a été classifiée par HERMANN (1992), selon la Norme DIN 4030 :

Degré d'agressivité	concentration des sulfates dans les eaux
Faiblement agressif	200 à 600 mg/l
Fortement agressif	600 à 3000 mg/l
Très fortement agressif	plus de 3000 mg/l

PAILLÈRE et RAVERDY (1984), ont travaillé sur les possibilités d'utilisation du soufre natif (considéré comme déchet industriel) en association avec des liants hydrauliques en vue d'améliorer certaines caractéristiques du béton. L'étude de la durabilité a montré qu'il était impossible d'éviter l'attaque sulfatique. La corrosion s'accroît avec la proportion en clinker pour être maximales avec les ciments Portland artificiels, les plus faibles gonflements correspondant aux ciments tout laitier. SULLIVAN et MC BEE (1976) réussissent dans ce sens en modifiant le soufre par l'adjonction du dicyclopentadiène

KNÖFEL (1976) postule que les gonflements sont dus à l'apparition d'espèces volumineuses et que l'énergie mécanique (pression de cristallisation) qui est à l'origine de cette expansion est créée par des réactions chimiques (des phases pauvres en énergie se forment à partir de phases riches en énergie). Suivant le module d'élasticité propre du béton en question (en relation avec son âge), les conséquences peuvent être plus ou moins néfastes. Le gonflement dû aux sulfates provoque une augmentation du volume qui se trouve multiplié par un facteur 8. L'ettringite néoformée commence par obturer les pores (augmentation de la résistance et diminution de la perméabilité), si la cristallisation continue, il peut y avoir apparition de fissures. La réaction sulfatique est déterminée par la teneur initiale en C₃A du ciment.

La réaction chimique donnant naissance à l'ettringite peut avoir lieu avec de très basses teneurs en sulfates (<400 mg/l). Au dessus de 1,2 g/l, le gonflement survient aussi par l'apparition de gypse secondaire.

REGOURD (1984) démontre que le taux d'expansion n'est pas toujours proportionnel à la quantité d'ettringite formée car celle-ci possède une cristallinité variable suivant le type de ciment utilisé. Dans les ciments Portland, l'ettringite est mal cristallisée à la surface des C₃A, en revanche dans des ciments riches en laitier, la cristallisation est parfaite et non expansive, comblant dans un premier temps la porosité. L'abaissement de la température accroît les gonflements dans les CPA REGOURD (1980).

Sous l'effet supplémentaire de la carbonatation en présence de silice libre, une transformation de l'ettringite peut engendrer la formation d'un produit sans cohésion, la thaumasite REGOURD (1978).

Il semble actuellement facile de déterminer la quantité de pâte impliquée dans une attaque par le soufre car les équations chimiques sont bien établies DELOYE (1989). La formule est une fonction homographique de la teneur en ciment :

$$P = 0,925 \cdot s \frac{100 - \frac{T \cdot f}{100}}{T(1 + \frac{h}{100})(1 - \frac{f}{100})} - 1$$

Avec

P : proportion de Portlandite consommable par rapport à la pâte hydratée

T : teneur en ciment anhydre du béton (c / g)

s : teneur en soufre des granulats

f : teneur en fillers du ciment

h : tau x d'hydratation du ciment (e / c)

Il peut avoir une signature microbienne dans l'altérabilité des matériaux à base de ciment. En effet sous l'action de micro-organismes, SAND et BOCK (1991) distinguent deux types d'attaques au niveau d'une canalisation en béton. Une attaque très agressive causée par les minéraux biogéniques et les acides organiques, et une attaque peu agressive résultant des hétéropolysaccharides et des hétéroprotéines avec leur capacité d'adsorption pour l'eau et les sels minéraux. L'attaque par les exoenzymes semble très peu importante.

En conclusion à ce paragraphe, on peut dire que, pris isolément, chacun des mécanismes évoqués n'est pas en mesure d'entraîner à lui seule la ruine du béton; en effet sans la disponibilité d'aluminates par exemple, la chaîne d'oxydation de la pyrite s'arrêterait à la formation du gypse. La quantité de chaux nécessaire à la formation de l'ettringite est apportée par la dissolution de la Portlandite (qui assure la cohésion dans les ciments) ou du calcaire contenu dans le granulats. Il faut aussi ajouter l'importance de l'eau, car toutes les réactions d'altération dont il a été question font appel à des enchaînements de dissolutions et de précipitations en milieu aqueux, engendrant la formation de produits gonflants (expansifs) qui nécessitent des quantités importantes d'eau.

II-B-4/ PROBLÈMES LIÉS AU STOCKAGE DES STÉRILES MINIERES SULFURÉS

Le traitement des minerais sulfurés ainsi que les exploitations de charbon laissent en fin de parcours des tonnages considérables de déchets généralement nocifs à cause de leur potentiel de génération d'acidité et de leur contenu en éléments toxiques. L'origine de cette pollution peut être naturelle (exemple l'altération supergène), ou bien résulter directement des technologies humaines : mines abandonnées, rejets en surface (stérile d'exploitation, brut concassé...) ou des résidus de traitement des minerais.

Le problème des eaux de drainage acide (AMD "acidic mine drainage") avec son impact sur l'environnement inquiète actuellement toutes les entreprises minières, qui sont de plus en plus menacées par les restrictions et les normes récentes imposées par les gouvernements des pays les plus industrialisés (Canada, U.S.A., Australie, les pays de la communauté européenne...). Par ailleurs, ces pays doivent aussi gérer des milliers de tonnes de stériles miniers à fort potentiel acide résultant d'anciennes exploitations en vue de réhabiliter les sites. Dans les pays en voie de développement, ce problème n'est pas la priorité principale, mais les désastres causés par le secteur minier y sont très nombreux et diversifiés.

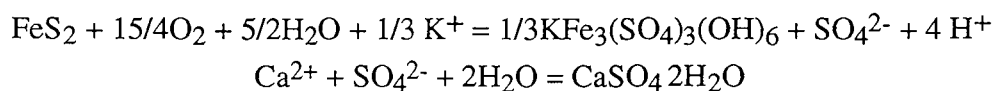
La principale conséquence de cette pollution est le relargage d'acidité et d'éléments nocifs capables d'une part de gêner l'exploitation en cours du minerai, et d'autre part de polluer non seulement les sols et les eaux de surface environnantes mais aussi les nappes phréatiques les plus profondes. La nuisance est constatée pendant la durée de vie de la mine et surtout après sa fermeture. Le phénomène s'aggrave dans le temps et c'est toute la faune et la flore qui se retrouve en danger.

La plupart des mines adoptent le stockage sous aquatique en digue, cela représente une solution provisoire à court terme mais non satisfaisante à long terme et à cause de l'imperfection de l'étanchéité du système.

Génération d'acidité et relargage d'éléments toxiques

Il s'agit principalement d'acide sulfurique (H_2SO_4) généré par l'oxydation des sulfures sous l'effet de l'oxygène dissout (DO "dissolved oxygen") dans les eaux de drainage mais aussi dans les eaux de porosité. Plus profondément la DO baisse et c'est le fer ferrique, très soluble en milieux insaturés et arides, qui prend le relais. La présence de bactéries telles que les thiobacilles accentue le phénomène d'oxydation. Les stériles contenant de l'arsenic sous sa forme réduite, peuvent libérer en plus de l'acide arsénique (H_3AsO_4) suite à l'oxydation d'arsénopyrite. Les eaux de drainage acides (AMD "acidic mine drainage") constituent en soi une source de pollution à cause du pH qui peut descendre très bas, mais elles représentent un milieu complexant favorable à la mobilité de certains éléments toxiques (As, Pb, Cd, Hg...).

Les pyrites les plus altérables sont celles de petite taille ($0,25\mu m$) dites framboïdales. L'oxydation de la pyrite peut engendrer dans certaines conditions, la précipitation de produits avec une augmentation de volume et une création de fentes ouvertes dans les tas, la surface exposée directement aux agents agressifs est ainsi augmentée. Parmi ces produits gonflants, il y a la jarosite et le gypse.



D'autres sulfates de fer hydratés peuvent naître en milieu acide insaturé en DO où le FeIII est plus soluble CRAVOTTA (1994), ALPERS et al. (1994). Il s'agit de la mélanterite $\text{FeIISO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la rozénite $\text{FeIISO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la szomolnokite $\text{FeIISO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la römérite $\text{FeIIFeIII}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, la halotrichite-bilinite $\text{FeII}(\text{Al,FeIII})_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, la copiapite $\text{FeIIFeIII}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, la voltaite $\text{K}_2\text{FeII}_5\text{FeIII}_4(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, la kornelite $\text{FeIII}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la coquimbite $\text{FeIII}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et le rhomboclase $(\text{H}_3\text{O})\text{FeIII}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La quantité d'acide généré dépend de la proportion des sulfures, de leur nature, du taux d'oxydation, de la perméabilité qui ne cesse de s'accroître une fois le processus d'oxydation déclenché, l'humidité du tas de stérile. Tous ces facteurs favorisent le drainage des solutions et la remobilisation mécanique et chimique des matériaux. L'activité biogéochimique des Thiobacilles est bien connue dans les mines à sulfures ou de charbon pyriteux EVANGELOU (1983).

Comparaison entre l'altération chimique et l'altération biologique

L'oxydation chimique des sulfures en suspension (10 mg/l) est 75 fois moins rapide que l'oxydation biologique, cette différence est moins nette à des concentrations élevées en sulfures (BUISSMAN et al. 1990). Une comparaison du taux des réactions spécifiques de différents composés sulfurés en milieu biotique et abiotique dans les conditions suivantes 30°C; pH = 3, $\text{P}_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$ (d'après SCHARER et al. 1994) :

Composé	Taux de réaction spécifique ($\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$)		Énergie d'activation (Jmol^{-1})
	Biotique	Abiotique	
pyrite	$6,64 \cdot 10^{-8}$	$4,25 \cdot 10^{-9}$	52,7
pyrrhotite	$9,20 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$	44,7
chalcopyrite	$6,67 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-12}$	20,0
sphalérite	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$1,88 \cdot 10^{-9}$	47,0

On constatera que l'oxydation abiotique est supérieure à l'oxydation en présence de bactéries. RITCHIE (1994) confirme ces résultats en faisant une synthèse de différents travaux (OLSON (1991), MOSES (1987) et HARRIES (1981)) visant à quantifier la part des différents mécanismes (chimiques et microbiologiques) susceptibles d'intervenir dans l'oxydation de la pyrite. Il est très intéressant de noter que les phénomènes à l'échelle du laboratoire sont à deux ordres de grandeur plus importants que ceux mesurés à l'échelle réelle (sur le tas).

Solutions aux problèmes des AMD et le relargage d'éléments toxiques

BLOWES et al. (1990 et 1991) ont étudié les tas de stockage de stériles de quelque mines de sulfures (Heath Steel aux USA et Wait Amulet au CANADA). Ils ont mis en évidence une couche dite "Hardpan", situées à faible profondeur au dessous de la zone oxydée en surface. Cette néoformation est caractérisée par la céméntation de minéraux de fer (hydroxydes et sulfates), de gypse et une accumulation de CO_2 (atteignant jusqu'à 60 % du

volume des pores). En dessous de cette couche, les eaux de porosité ont subi un faible changement dans leur composition chimique durant 10 ans de stockage, suggérant ainsi que la zone de cimentation réduit la mobilité des éléments dissous à travers le tas d'où l'importance économique et environnementale de celle-ci. L'addition de carbonates durant les dernières phases de la formation du tas, favoriserait la formation de cette barrière géochimique.

La présence de carbonates (calcaires et dolomies) dans le milieu peut jouer un rôle très important dans la neutralisation de l'acidité, en imposant un effet tampon. La calcite est dissoute dans ces conditions au détriment de la sidérite et du gypse dans les pores GERMAIN et al. (1994). Certaines mines ont adopté la neutralisation chimique à l'aide de roches calcaires fragmentées MURDOCK (1953), cependant cette solution reste difficile à mettre en oeuvre à cause des cinétiques lentes et le coût élevé. La neutralisation s'effectue aussi par l'ajout de chaux, mais le capital neutralisant s'épuise au cours du temps remettant de nouveau le danger

La néoformation d'oxy-hydroxydes et de sulfates permettent une coprécipitation ou une adsorption des éléments toxiques APLEYARD et BLOWES (1994), WEBSTER et al. (1994). Les éléments polluants peuvent précipiter sous des formes plus ou moins stables, ainsi le Pb peut former le sulfate (cérusite) ou bien le carbonate (anglesite et plombojarosites), l'arsenic peut être stable en se combinant au fer ou le calcium, ces mécanismes réactionnels influent considérablement sur la géochimie des eaux de porosité des stériles PTACEK et BLOWES (1994).

HUANG et EVANGÉLOU (1994) proposent une méthode de passivation des pyrites par l'ajout de KH_2PO_4 et H_2O_2 , il se forme des phosphates ferriques en surface capables de bloquer l'oxydation. Certains auteurs préconisent l'utilisation d'orthophosphates (hydroxyapatite et triple superphosphate) formant des composés peu solubles avec certains métaux lourds BARTH et al. (1995).

PITCHEL et DICK (1990) ont testé l'amendement des rejets miniers par des composés organiques (boues d'épuration, acide pyruvique...), ils ont constaté une remontée considérable du pH après un certain temps d'incubation et une baisse de la concentration en sulfates et du fer en solution.

Enfin, l'emploi de certaines technologies plus ou moins coûteuses, consistant à imperméabiliser les tas de stériles (argiles, bitumes...) peut représenter des solutions, qui restent toutefois difficiles à mettre en oeuvre.

Parmi toutes ces techniques, le stockage sous aquatique reste le plus commun. Dans certains cas plus rares, on procède par des remblayages souterrains des stériles, dans ce cas le système hydrogéologique du gisement constitue un facteur primordial.

Prédictions des AMD - Potentiel de génération d'acidité

Ces travaux ont eu de l'ampleur dans les pays miniers développés, ainsi de nombreux travaux ont été focalisés sur la mise en oeuvre de modèles sur l'oxydation de stériles pyriteux DAVIS et al. (1986, 1987) PANTELIS et RITCHIE (1991), BOUDREAU (1991).

WHITE et JEFFERS (1994) proposent un modèle géochimique de prédiction des AMD destiné à des mines en phase d'exploration ou de développement, le modèle étant basé sur une caractérisation des stériles et leur lixivibilité. SCHARER et al. (1994) ont développé un programme informatique dans ce même but, une simulation dans le temps et dans l'espace permet d'approcher l'altérabilité l'environnement de la mine.

II-B-5/ PROCÉDÉS DE STABILISATION - SOLIDIFICATION (PSS)

CONNER (1990) a regroupé dans un ouvrage tous les processus de la fixation chimique et de la solidification des rejets polluants (CFS "chemical fixation and solidification"). Ces procédés sont de plus en plus utilisés pour la stabilisation de déchets de diverses natures, ils regroupent deux catégories principales :

Procédés basés sur des réactifs minéraux

Les concepts généraux de la solidification des systèmes inorganiques reposent sur des réactions très similaires qui sont en liaison directe avec la technologie des ciments dans la confection des bétons. COTE (1986) postule que la majorité des réactifs utilisés dans la CFS peuvent être projetés sur un diagramme de composition ternaire utilisant la combinaison de cinq oxydes aux pôles : SiO_2 , $\text{CaO}+\text{MgO}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fig.II-7).

La majorité des réactifs utilisés dans la CFS proviennent de roches naturelles plus ou moins transformées et sont tous d'une faible valeur industrielle. Les différents processus de la CFS des rejets s'obtiennent par la combinaison de divers composés, les processus qui ont été utilisés commercialement sont basés sur les ciments, la chaux avec l'ajout de produits tels que le gypse, les argiles, les cendres volantes ou les silicates solubles.

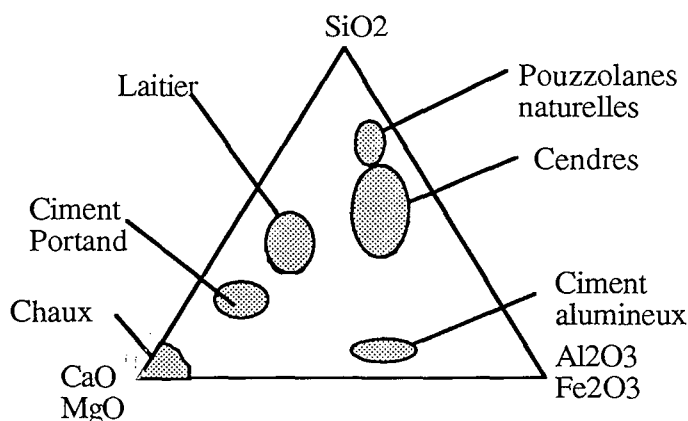


Fig. II-7 Diagramme ternaire SiO_2 , $\text{CaO}+\text{MgO}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$

La solidification des rejets dépend de plusieurs facteurs physiques :

- La taille des particules qui joue un rôle important notamment sur la viscosité de la pâte,
 - Le contenu en eau libre qui représente l'eau disponible pour les réactions d'hydratation,
 - Le contenu solide : La quantité de solide affecte et la prise et le durcissement de la pâte,
 - La densité du rejet à inertier qui peut induire une séparation
 - La viscosité qui est en liaison directe avec le rapport solide/liquide,
 - La mouillabilité qui conditionne le malaxage, la dispersion ainsi que l'adhésion des grains au sein du liant. Certains produits sont hydrophobes (rejets flottés par exemple), en effet, la présence de collecteurs peut causer une inhibition de la prise et du durcissement de la pâte, dans certains cas on ajoute des surfactants pour favoriser la mouillabilité.
 - La température agit notamment sur les cinétiques de réactions (hydratation, oxydation..).
- Les dessiccations rapides post durcissement peuvent causer une fracturation des mortiers et des bétons d'où l'importance du facteur humidité.

De nombreux facteurs chimiques sont capables de retarder ou inhiber la prise et le durcissement des systèmes CFS, certains affectent la dureté finale du composite ou sa perméabilité, d'autres interviennent sur les propriétés chimiques (exemple des sulfates). Les effets des facteurs chimiques sur la CFS diffèrent d'un processus à l'autre (diversité des liants possibles).

En conclusion la CFS à base de réactifs inorganiques est caractérisée par un faible coût relatif, la non toxicité des produits utilisés, une facilité de mise en oeuvre, une augmentation de volume limitée, une bonne résistance à la biodégradation, une perméabilité relativement faible et enfin une bonne stabilité à long terme (mécanique et chimique).

Le ciment Portland et ses dérivés incluant les différents additifs sont les plus utilisés actuellement pour les CFS de divers types de rejets. Ils ont été appliqués avec succès pour les déchets radioactifs et ce depuis 1950. Actuellement leur utilisation s'étend pour d'autres types de rejets polluants notamment les sulfurés LAMOS et CLARK (1989), MITCHELL (1989), VILES et DAVIS (1989). Ils se caractérisent par une composition relativement simple, une réactivité assez bien connue, un coût modéré et une mise en oeuvre facile. Le choix du ciment convenable est fonction du type et de la composition du rejet destiné à l'inertage, la quantité d'eau doit être minimale pour faciliter sa mise en oeuvre (e/c en général égal à 0,4), cependant il ne faut pas négliger le contenu en eau libre dans les rejets et leur pouvoir adsorbant sur l'eau (présence d'argiles).

Procédés basés sur des réactifs organiques

Les processus organiques peuvent être groupés en deux types principaux:

- Thermoplastique : système de mélanges chauds (bitumes, polyéthylène...),

- Systèmes polymères (Polyesters, formaldéhyde, urée...); quand les rejets sont mélangés avec un produit monomère et un polymérisant des micro-encapsulations des particules se produisent et finissent par constituer une sorte de matrice.

Sans entrer dans les détails, ces processus, peu utilisés, sont caractérisés par un coût élevé, une très faible perméabilité, une commercialisation et une utilisation difficile et enfin une stabilité à long terme non prouvée.

II-B-6/ STABILISATION DE L'ARSENIC

L'arsenic est le polluant principal pour les trois stériles étudié, il convient donc de bien comprendre sa spéciation afin de pouvoir le stabiliser. Plusieurs travaux ont traité ce problème; on peut citer ceux de PAPASSIOPI et al. (1988), STEFANAKIS et KONTOPOULOS (1988), ROBINS (1984, 1988), MIRZA et al. (1988), GROSSIN (1994) et enfin VIRCIKOVA (1995). Les principaux minéraux d'arsenic sont cités en annexe, l'arsénopyrite étant le plus commun dans la nature.

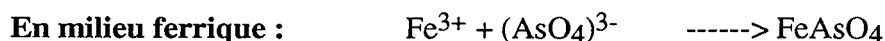
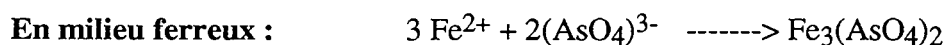
L'oxydation de la pyrite (pouvant renfermer des quantités non négligeables de As) et de l'arsénopyrite libre dans le milieu du fer (FeII et FeIII), des sulfates et des arsénates (AsIII et AsV). AsIII ne peut être oxydé en AsV en présence d'air ou d'oxygène à température et pression ambiantes, en effet cette oxydation se fait en milieu oxygéné sous l'effet d'une température et une pression données. Parmi les autres agents oxydants, il y a les ions ferriques. Les composés oxydés renfermant AsIII semblent être plus solubles que ceux qui contiennent AsV STEFANAKIS et KONTOPOULOS (1988). Aux conditions Eh-pH des solutions en équilibre avec les ciments en général et les mortiers à sulfures en particulier, l'arsenic est sous forme AsV ROBINS (1988).

Stabilité des arsénates

Le tableau ci dessous rassemble les produits de solubilité de quelques arsénates comparés à ceux de certaines espèces qui peuvent être mises en jeu dans les interactions chimiques entre le ciments et des stériles sulfo-arséniés.

Composé	Formule	pKs à 25°C
Arsénates de baryum	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	50,1
Arsénates de plomb	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	35,4
Arsénates de cuivre	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	35,1
Arsénates de zinc	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	27,4
Arsénates de fer	FeAsO ₄	20,2
Arsénate de calcium	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	18,2
Scorodite	Fe AsO ₄ 2H ₂ O	19,1 - 24,4
Calcite	CaCO ₃	8,4
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	4,7

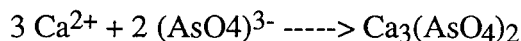
Il ressort que la forme la plus stable de $(AsO_4)^{3-}$ est sa précipitation avec le Ba. Les arséniates de métaux (Pb, Zn et Cu) sont assez stables: Ces composés permettront de stabiliser les éventuelles mise en solution de ces métaux. Les arséniates de fer et de calcium possèdent des solubilité similaires, cependant la combinaison avec le Ca est plus stables en milieu alcalin tamponné par le chaux. À partir de $pH = 8,5$ l'arséniate de calcium commence à se déstabiliser en faveur de la calcite si la carbonatation est permise.



L'arséniate ferreux est plus stable que l'arséniate ferrique

Les arséniates de fer sont assez stables en milieux acide, mais sont rapidement déstabilisés en milieu alcalin. Ils se présentent soit sous formes cristallisée (scorodite, pharmacosidérite...), soit sous forme de précipités amorphes dont la solubilité est identique à plus faible que celle des arséniates cristallisés VIRCIKOVA et al. (1995). L'arséniate de fer cristallisé ou scorodite $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ est un composé naturel issu de l'altération des sulfures, elle se forme à bas pH pour un rapport molaire Fe/As < 1 et à des températures élevées ($\geq 80^\circ C$), elle est souvent associée à la pharmacosidérite.

En milieu calcique, la précipitation de l'arséniate de calcium, la réaction principale est:



Il existe plusieurs formes d'arséniates de calcium, en fonction du pH et de la concentration en As^{5+} MIRZA et al. (1988). La forme D est la plus stable aux pH basiques et en l'absence de CO_2 .

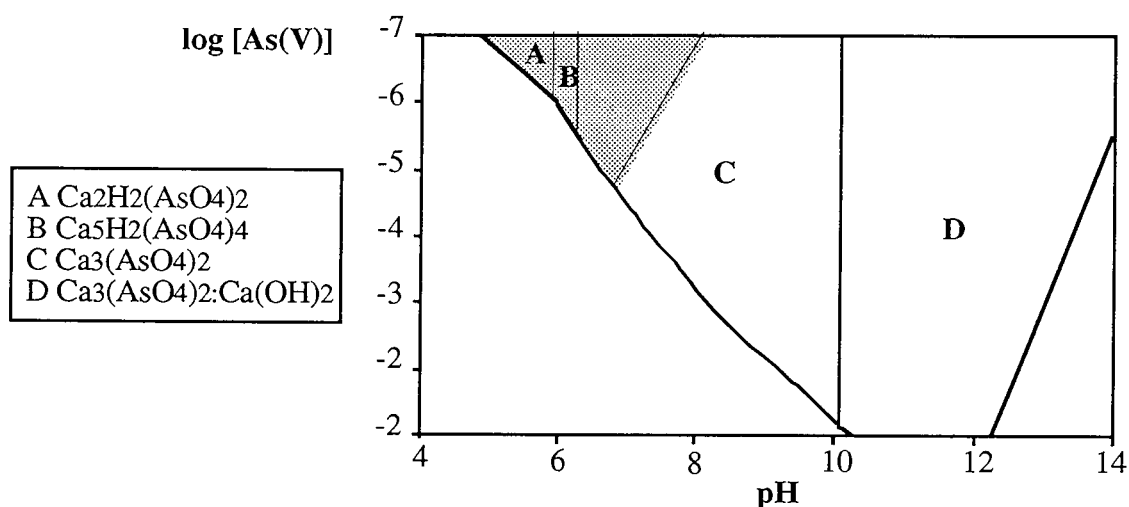


Fig. II-8 Diagramme $\log(AsV)$ - pH du système As-Ca-H₂O-(Air)
D'après MIRZA et al., 1988

En présence de CO₂, le diagramme de phase se réduit au domaine ombré, la phase prépondérante D disparaît, le champs de stabilité de la phase C est très réduit, enfin les phases A et B persistent. C'est la carbonatation qui l'emporte.

Le diagramme ci-dessous représente une synthèse de différents travaux (ROBINS, VIRCIKOVA, ..) concernant la solubilité des arsénates de fer et calcium (naturels et de synthèse), projetés dans le diagramme de MIRZA.

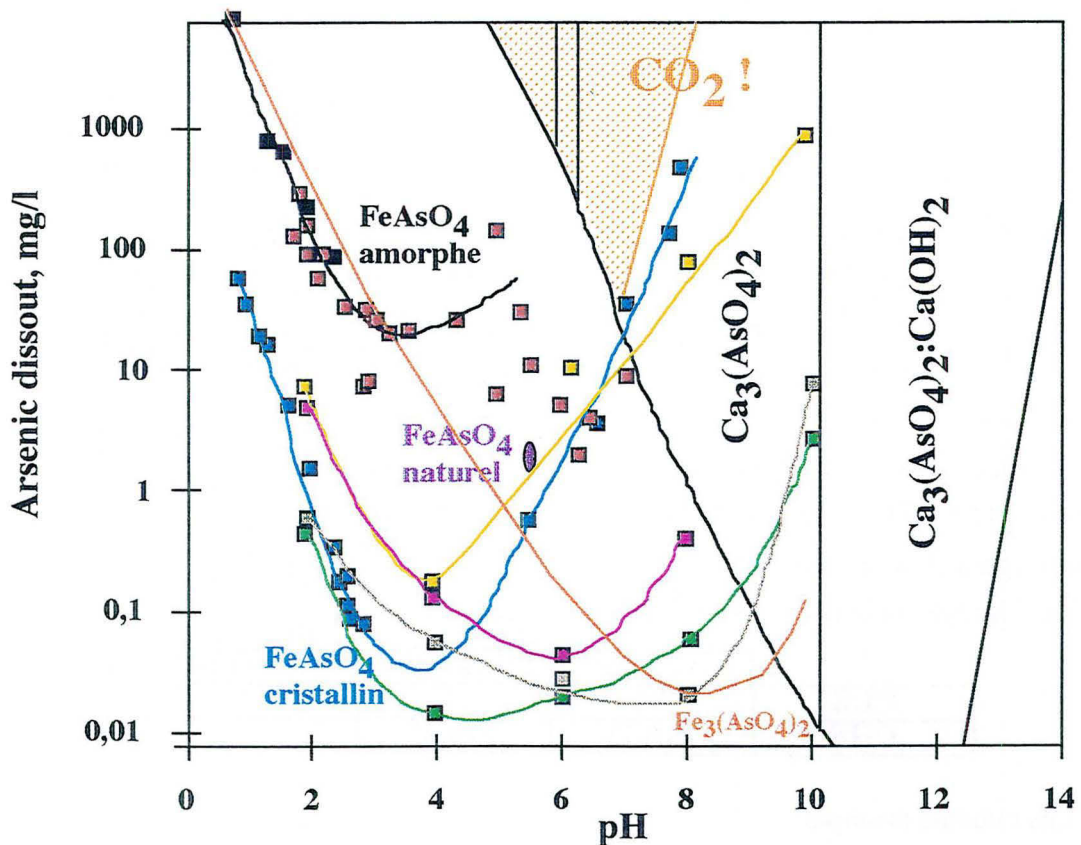
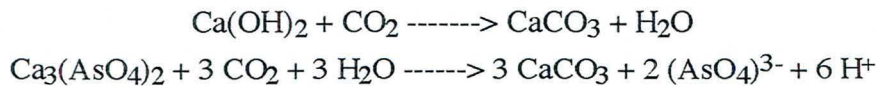


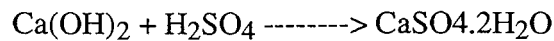
Fig. II-8bis Synthèse sur la solubilité des arsénates (Fe ,Ca) dans le diagramme MIRZA

La carbonatation



La formation de la calcite en surface des mortiers et bétons est un phénomène très courant, il constitue en soi un avantage : en effet la couche calcitique qui se forme jouerait un rôle protecteur vis à vis de l'agressivité du milieu extérieur (O₂, H₂O, CO₂, acidité...etc.). Cependant, il arrive que cette dernière se décolle du reste du béton, celui ci devient exposé de nouveau aux éventuelles attaques. Par ailleurs, il faut noter qu'il s'agit d'un phénomène très lent.

La précipitation du gypse



La présence de sulfates dans le milieu (oxydation des sulfures), peut donner la naissance de gypse qui est stable à des pH plus acides.

II-B-7/ CHOIX DU LIANT

Il convient d'employer de préférence des ciments à indice d'hydraulicité I élevé, c'est à dire pas trop riches en chaux et riche en laitier. (DREUX, 1990)

NB L'indice d'hydraulicité $I = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO} + \text{MgO}$

I > 0,5 Les ciments sont dits neutres (Cas des ciments riches en laitier)

I < 0,5 Les ciments sont dits basiques (Cas des ciments Portland)

I # 1 Les ciments sont dits acides.

Les ciments les plus résistants aux corrosions chimiques par des solutions agressives sont ceux à faible pourcentage en C₃A. Il existe des ciments réputés pour leur résistance aux eaux agressives, il s'agit :

- Les ciments au laitier CLK et CHF (le plus utilisé)

	%Laitier	%clinker	% autres additifs (fillers)
CLK	80	17	3
CHF	40 à 75	20 à 45	3

- Les ciments prompts
- Les ciments alumineux
- Les ciments sursulfatés
- Les ciments pouzzolaniques.

II-C/ CARACTÉRISATION DES STÉRILES SULFURÉS

II-C-1/ COMPOSITION CHIMIQUE

Les analyses chimiques des éléments majeurs et mineurs qui ont été faites sur les trois stériles (COGEMA, PIRITES et ALMAGRERA) sont présentées dans le tableau comparatif ci dessous. Trois analyses sont disponibles :

- les analyses qui ont été envoyées avec les échantillons, faites par les laboratoires des trois mines en question et qui correspondent au analyses de routine,
- les analyses réalisées à SOTIEL (ALMAGRERA) sur les échantillons étudiés,
- les analyses majeurs uniquement, faites au CRPG de Nancy sur les mêmes échantillons.

	COGEMA	PIRITES	ALMAGRERA	
Fe %	26,65	39,27	38,27	1
	27,5	41,25	40,25	2
	24,2	44,84	40,5	3
S %	24,24	48,61	42,18	1
	23,5	46,42	40,06	2
	21,6	-	39,6	3
As %	12,89	1,3	0,66	1
	10,46	1,02	0,59	2
	12	-	0,5	3
Cu %	0,08	0,24	0,5	2
	0,07	0,185	0,45	3
Pb %	0,22	0,72	1,44	2
	0,18	0,47	1,4	3
Zn %	0,12	4,37	0,77	2
	0,1	0,96	0,9	3
Sb (ppm)	2110	659	767	2
Hg (ppm)	0,2	98	31	2
Cd (ppm)	17	75	13	2
Bi (ppm)	19	33	23	2
Si %	8,25	-	-	3
Al %	2,3	-	-	3

- 1 Analyses faites au CRPG Nancy
 2 Analyses faites à ALMAGRERA
 3 Analyses envoyées avec les échantillons

Une critique peut être faite à l'égard de ces résultats, en effet certaines différences sont constatées, elles peuvent être dues à des erreurs analytiques ou à des problèmes liés à l'échantillonnage.

Dans le but de définir les polluants, une lixiviation normalisée des stériles selon la norme française NF X 31.210, réalisée au SEPA - COGEMA a donné les résultats suivants (mg solubilisé par kg de stérile sec) :

	COGEMA	PIRITES	ALMAGRERA	Teneur admise
Arsenic	1091	28	42	< 5
Cadmium	< 0,4	4,7	2	< 50
Mercure	< 0,8	< 0,7	< 0,7	< 5
Plomb	< 1,2	219	168	< 50
Antimoine	73	< 1,7	< 1,7	-
Zinc	2	1541	2337	< 250

Dans ce qui suivra, seul l'arsenic (polluant commun dans les stériles en question) fera l'objet de notre étude. Sa teneur maximale tolérée dans les eaux naturelles est de 0,01mg^l⁻¹. La pollution due aux autres éléments tels que le plomb et le zinc dans le cas des stériles PIRITES et ALMAGRERA, est considérée comme non prioritaire.

II-C-2/ MINÉRALOGIE - MIXITÉ

Dans un premier temps l'utilisation de la diffractions des rayons X avec une faible sensibilité (de l'ordre du pour-cent) permet de mettre en évidence uniquement les phases cristallisées. Ainsi, dans le cas du stérile COGEMA renfermant beaucoup de gangue, une séparation densimétrique au Bromoforme est réalisée sur la fraction granulométrique 80 - 106 µm afin de concentrer les sulfures dont l'émission en DRX masque la minéralogie de la gangue. Les résultats obtenus sont les suivants :

Plongeant
Pyrite FeS ₂ (M)
Arsénopyrite FeAsS (M)
Quartz (M)
Illite et micas (M)
Chlorite et kaolinite (M)
Chalcopyrite FeAsS (m)
Dolomite CaMgCO ₃ (m)
Sidérite FeCO ₃ (m)
Rutile ou feldspath potassique (s)
Scorodite (s)
Arsénosidérite (s)
As ₂ S ₃ (orpiment) ou As ₆ O ₁₁ H ₂ O (s)

Surnageant
Quartz (M)
Illite et micas (M)
Chlorite (M)
Pyrite (M)
Arsénopyrite (M)
Feldspath potassique - rutile (s)
Feldspath sodique (s)
Pharmacosidérite (s)
Arsénosidérite (s)

M : majeur
m : mineur
s : suspecté

Le stérile de PIRITES renferme essentiellement de la pyrite et du quartz qui masquent la présence éventuelle d'autres espèces minéralogiques. De même en ce qui concerne le stérile d'ALMAGRERA où on note la présence de sidérite FeCO₃.

L'étude minéralogique a été poursuivie par le biais de la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage. Les principales informations sont d'ordre texturales notamment du point de vue mixité entre minéraux de différentes natures.

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

La pyrite FeS₂ est le minéral le plus abondant dans les trois stériles, elle constitue la phase majeure dans les rejets de PIRITES et de ALMAGRERA. Les minéraux accompagnateurs sont rares, ils englobent :

- les non flottés du traitement à savoir des minéraux de valeurs tels que la chalcopryrite CuFeS₂, la sphalérite ZnS, la galène PbS et les cuivres gris Cu₁₂(As, Sb)₄S₁₃, répandus particulièrement dans les stériles sud-ibériques,
- et des minéraux communs dans les stériles de flottation à savoir l'arsénopyrite FeAsS, la marcassite FeS₂....etc.

La gangue est essentiellement représentée par du quartz, micas et carbonates. Le tableau ci dessous résume cette composition et mettant en évidence les sources de pollution possibles.

	SULFURES	POLLUANTS POSSIBLES	GANGUE
Stérile COGEMA	Pyrite FeS ₂	As, SO ₄ ²⁻	Chlorite
	Arsénopyrite FeAsS	As, SO ₄ ²⁻	Quartz
	Berthiérite FeSb ₂ S ₄	Sb, SO ₄ ²⁻	Micas
	Marcassite FeS ₂	SO ₄ ²⁻	Dolomite
Stérile PIRITES	Pyrite FeS ₂	As, SO ₄ ²⁻	Quartz
	Chalcopryrite CuFeS ₂	Cu, SO ₄ ²⁻	Magnétite
	Sphalérite ZnS	Zn, Cd, Hg, SO ₄ ²⁻	Cassitérite
	Galène PbS	Pb, SO ₄ ²⁻	
	Cuivre gris Cu ₁₂ (As,Sb) ₄ S ₁₃	Cu, Zn, Hg, As, Sb, SO ₄ ²⁻	
	Sulfoantimoniures de Sb Pb Cu Bi	Pb, Cu, Bi, Sb, SO ₄ ²⁻	
	Pyrrhotite Fe _(1-x) S	SO ₄ ²⁻	
	Arsénopyrite FeAsS	As, SO ₄ ²⁻	
Stérile ALMAGRERA	Pyrite FeS ₂	As, SO ₄ ²⁻	Sidérite
	Chalcopryrite CuFeS ₂	Cu, SO ₄ ²⁻	Quartz
	Sphalérite ZnS	Zn, Cd, Hg, SO ₄ ²⁻	Micas, chlorite
	Galène PbS	Pb, SO ₄ ²⁻	Dolomite

Stérile de COGEMA : La mixité prépondérante consiste en un assemblage entre grains de sulfure avec les minéraux de gangue (photo II-1). Les mixtes pyrite-arsénopyrite sont rares (photo I-3), il existe par ailleurs d'autres types de mixtes tels que les cuivres gris-chalcopryrite (photo II-5). La pyrite peut être automorphe ou framboïdale = pyritosphères (photo II-4), l'arsénopyrite est systématiquement automorphe le plus souvent en cristaux losangiques. Des zonations sont visibles au sein de certains cristaux de pyrite et d'arsénopyrite (photos II-2).

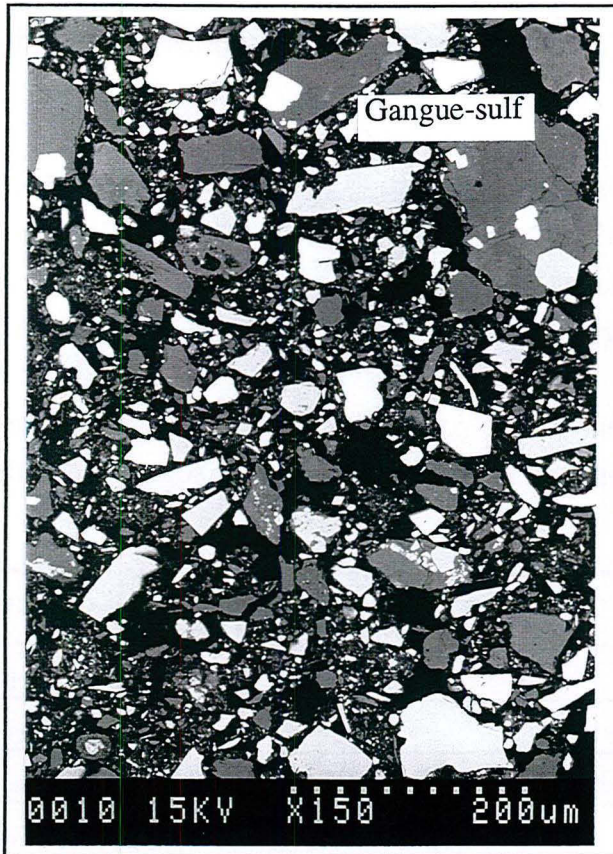


Photo I-1 MEB-ERD

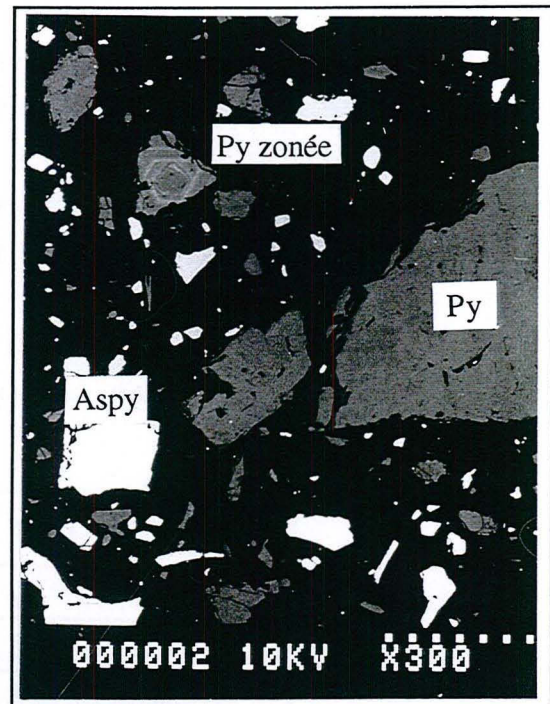


Photo I-2 MEB-ERD

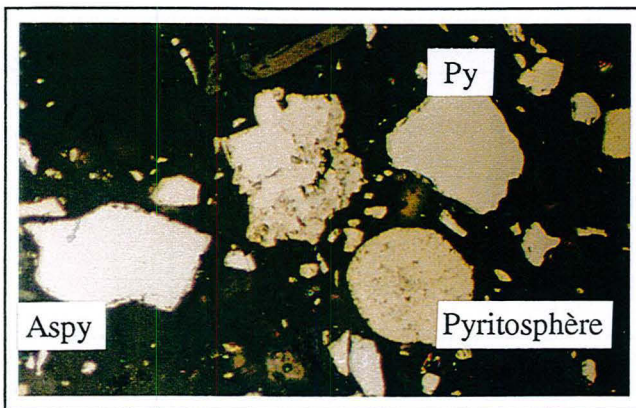


Photo I-4 MO : pyrite framboïdale
30 µm

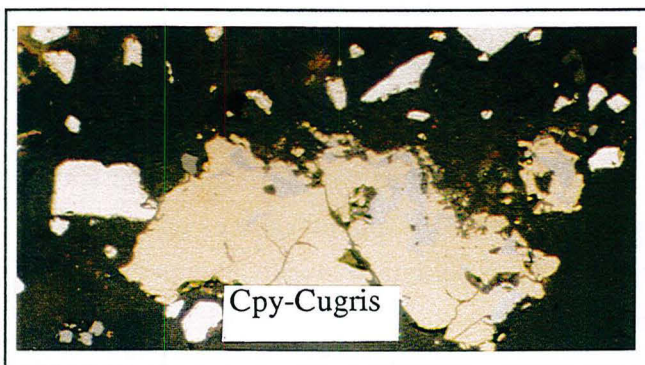


Photo I-5 MO : mixte chalcopryrite-cuivre gris
30 µm

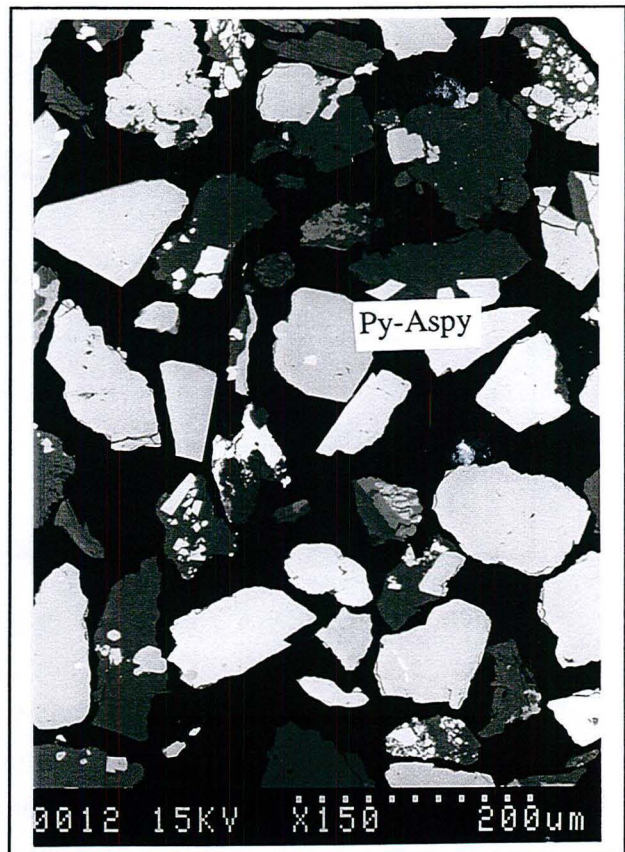


Photo I-3 MEB-ERD

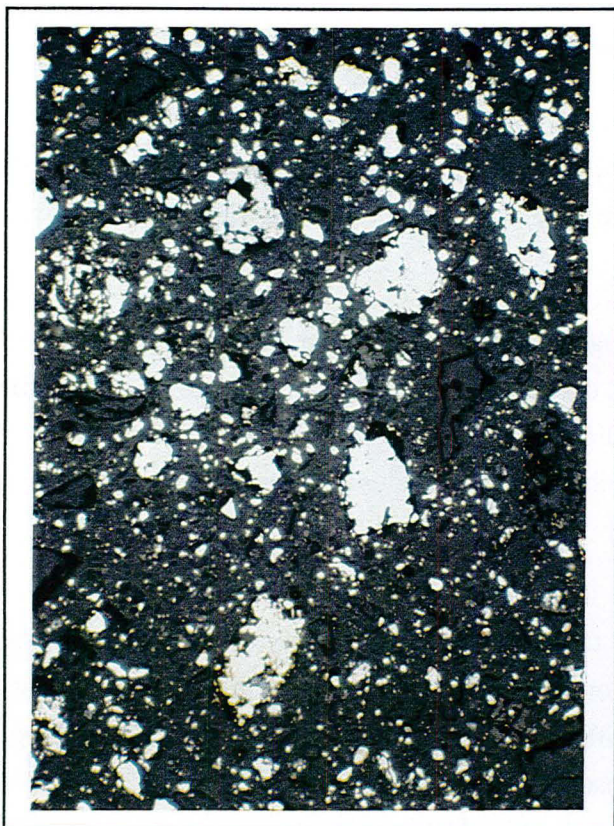


Photo I-6 MO aspect général du stérile PIRITES
110 μm

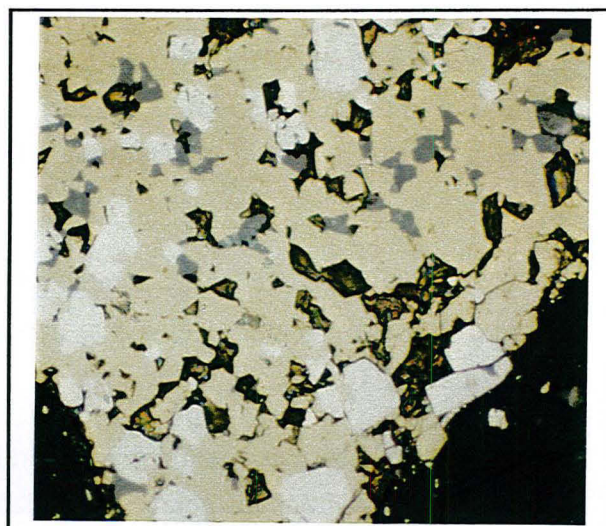


Photo I-7 MO mixte chalcopyrite - sphalérite
30 μm

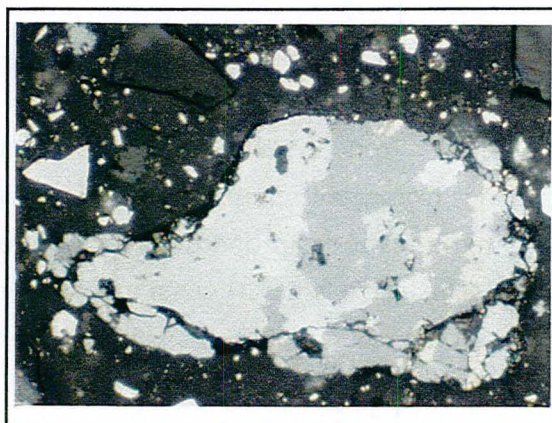


Photo I-8 MO mixte cuivre gris - pyrite - chalcopyrite
30 μm



Photo I-9 MO aspect général du stérile ALMAGRERA
110 μm

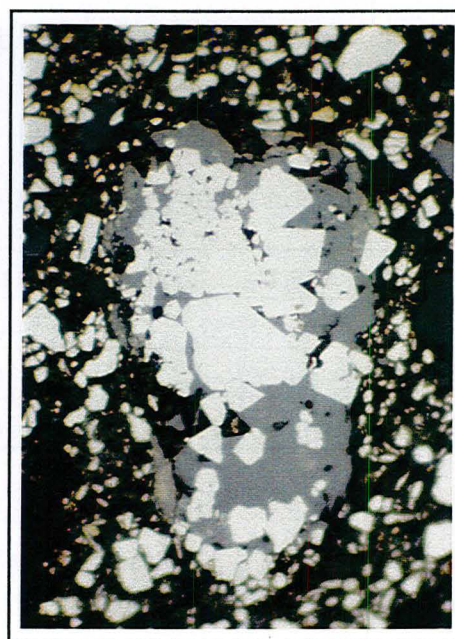


Photo I-10 MO mixte sphalérite - pyrite
30 μm

Stérile de PIRITES : Une particularité de ce stérile par rapport aux deux autres, c'est l'importance de grains mixtes. Cette mixité est représentée principalement par un couplage chalcoppyrite-pyrite de différentes tailles, ainsi que chalcoppyrite-sphalérite. Voir photos II-6,7,8.

Stérile d'ALMAGRERA : La caractéristique principale de ce produit est la présence de gros mixtes pyrite-sphalérite et pyrite-gangue. La chalcoppyrite est toujours libre. Voir photos II-9-10.

Les informations d'ordre minéralogiques et texturales sont d'une importance capitale dans les prévisions du potentiel oxydant des stériles en question. En effet l'oxydabilité des divers minéraux sulfurés précités est différente, à ceci s'ajoute l'influence de la mixité (couplage galvanique) et la présence de minéraux tels que les carbonates.

II-C-3/ GRANULOMÉTRIE

Cette étude vise l'évaluation de la taille des grains qui constituent les stériles sulfurés des trois mines en question. Comme le montre l'analyse chimique et minéralogique, ces rejets renferment des proportions en sulfures différentes, le reste constitue les minéraux de gangue (schistes en général), ainsi que les composés ajoutés ou ayant pu se former lors du traitement (Collecteurs, carbonates, sulfates, arséniates...etc.). Deux précautions sont à prendre dans les résultats obtenus par la granulométrie Laser.

- les limites de la technique, à savoir la simulation des formes à des sphères et le seuil de détection, en effet, il existe des particules (moins de 5%) dont la taille est inférieure au μm
- il y a un phénomène d'agrégation des particules qu'on arrive pas à éviter grâce aux ultrasons

Stériles bruts (Fig II-9) :

Les principaux paramètres tirés de ces courbes sont résumés dans le tableau ci dessous

Stérile	d80 (μm)	d50 (μm)	taille moyenne (μm)
<i>BOURNEIX</i>	40	16	15
<i>PIRITES</i>	30	15	18
<i>ALMAGRERA</i>	26	10	10

Le stérile ALMAGRERA est le plus fin des trois stériles, ceci s'explique par son histoire le long du traitement minéralurgique que subit le minerai dans la laverie (broyage plus poussé). les stériles de PIRITES et de COGEMA possèdent des d50 très proches (15 μm) environ, cependant, les distributions granulométriques se distinguent en ce qui concerne la fraction grossière.

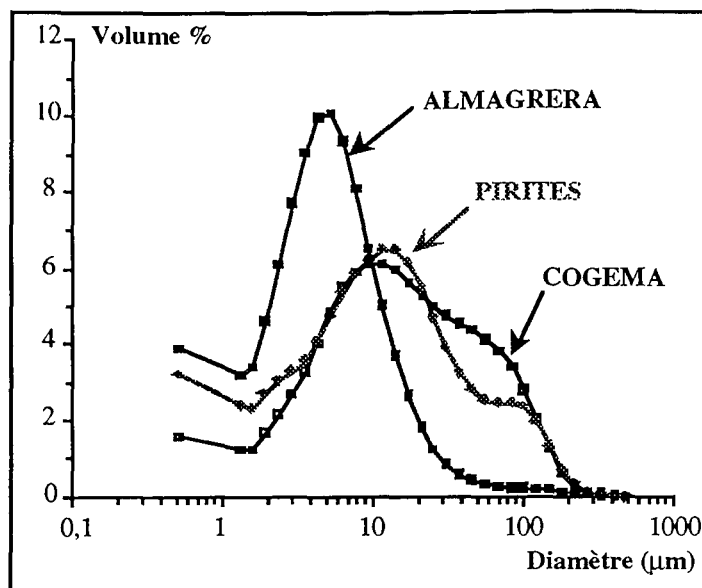


Fig II-9 Distribution granulométrique des différents stériles bruts

Stériles purifié de leur gangue par attaque HF (Fig. II-10)

Les sulfures pris isolément montrent une distribution plus homogène (Gaussiennes parfaites) avec ALMAGRERA comme stérile contenant les sulfures les plus fins et COGEMA les plus grossiers.

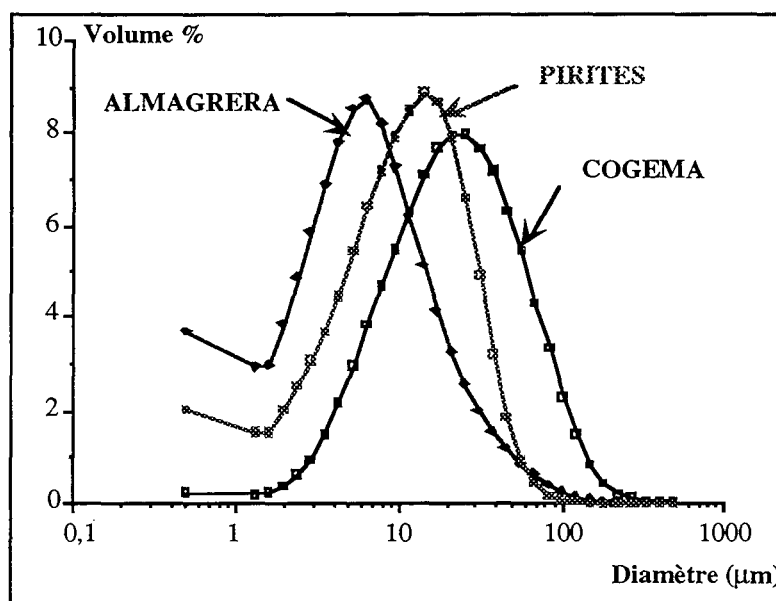


Fig II-10 Distribution granulométrique des sulfures de stériles

Fraction fine des stériles $\leq 20 \mu\text{m}$ (Fig II-11) :

La fraction fine est la plus exposée à l'oxydation, la finesse se confirme dans le cas d'ALMAGRERA, les deux stériles COGEMA et PIRITES présentent des distributions similaires.

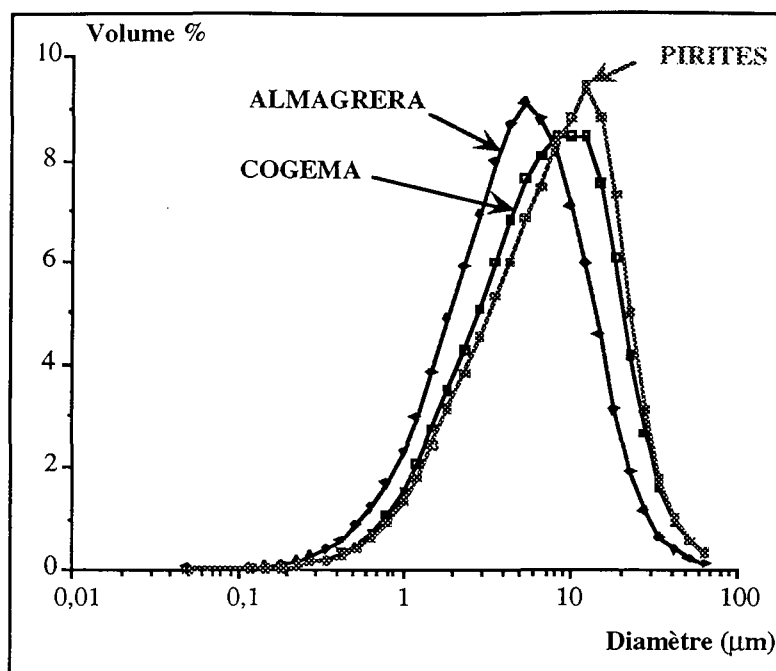


Fig II-11 Distribution granulométrique de la fraction $-20\mu\text{m}$ des trois stériles

II-C-4/ RÉPARTITION MINÉRALOGIQUE - GRANULOMÉTRIE

À partir des analyses chimiques faites d'une part sur les stériles bruts correspondant aux trois stériles étudiés et d'autre part sur les différentes tranches granulométriques réalisées sur ces mêmes produits, une démarche qui consiste à approcher la répartition des principaux sulfures (pyrite et arsénopyrite) en fonction de la granulométrie est réalisée par un calcul minéralogique tel que décrit dans la partie Matériel et méthodes en IX.

La séparation granulométrique est faite selon 3 coupures pour les stériles de PIRITES et ALMAGRERA et 4 en ce qui concerne le stérile de COGEMA; les refus sont ensuite analysés chimiquement (CRPG Nancy). Les résultats sont regroupés dans le tableau ci dessous.

Le fer ne peut pas être pris en compte dans le calcul, en raison de son occurrence simultanée dans les sulfures et les minéraux de gangue (silicates et sulfates ferrifères), en effet le système ne peut être résolu en raison d'un mauvais bouclage.

D'autre part, des analyses microsonde électronique de Fe, As et S sont faites sur les pyrites de chaque stériles (20 grains par stérile), la moyenne des teneurs est donnée dans le tableau ci dessous. En ce qui concerne l'arsénopyrite, c'est la composition théorique qui sert dans le calcul, en effet les variations chimiques sont négligeables (vérifié dans le cas de l'arsénopyrite du Bourneix).

Analyse chimique des différentes classes granulométriques :

		granulo	% poids	% Fe tot.	% S tot.	% As
COGEMA	C Brut	-	-	26,65	24,24	12,89
		<5	11,09	22,12	13,11	8,52
	C1	5 - 20	37,11	26,73	21,3	13,24
	C2	20 - 32	11,34	30,82	27,13	17
	C3	32 - 63	22,16	30,75	28,51	15,2
	C4	> 63	18,3	22,82	21,56	8,57
ALMAGRERA	A Brut	-	-	38,27	42,18	0,66
	A1	< 20	87,37	39,13	40,6	0,67
	A2	20 - 32	4,08	40,46	43,1	0,68
	A3	> 32	8,54	39,43	42,39	0,6
PIRITES	P Brut	-	-	39,27	48,61	42,18
	P1	< 20	53,03	42,7	46,91	1,32
	P2	20 - 32	15,26	44,15	48,02	1,1
	P3	> 32	31,7	43	47,68	0,99

Composition des minéraux :

	S wt%	Fe wt%	As wt%
Pyrites COGEMA	52,59	46,13	1,15
Pyrites PIRITES	53,66	46,32	0,22
Pyrites ALMAGRERA	53,42	46,28	0,2
Arsénopyrite théorique	46,01	19,69	34,3

Les résultats des calculs sont donnés en annexes, seuls les histogrammes de distribution seront donnés dans ce qui suit

COGEMA Fig.II-12 : Dans le stérile de COGEMA où les pyrites contiennent 1,15 wt% As en moyenne, les rapports Arsénopyrite/Pyrite varient de 0,56 (fraction >63 μ m) à 1 (fraction <32 μ m). La grosse part de sulfure est renfermée par la tranche granulométrique 5 - 20 μ m. La pyrite est mieux représentée dans la fraction grossière, par ailleurs l'arsénopyrite est plus présente dans la fraction fine. 40% de la pyrite totale et 50% d'arsénopyrite totale se trouvent dans la fraction <20 μ m.

PIRITES Fig.II-13 : Dans le cas du stérile PIRITES, la proportion de pyrite varie considérablement entre les différentes fractions granulométrique, elle est enrichie dans la fraction fine et appauvrie dans la fraction moyenne (20-32 μ m), l'arsénopyrite semble suivre cette même répartition, mais son estimation est compliquée par sa faible teneur et aussi la présence d'autre minéraux porteurs d'arsenic (Cuivres gris par exemple). Cependant, on peut affirmer que les porteurs d'arsenic se concentrent plus dans la fraction fine (< 20 μ m).

ALMAGRERA Fig.II-14 : Le stérile d'ALMAGRERA montre une répartition des sulfures similaires à celle de PIRITES avec un enrichissement plus prononcé dans la fraction fine <20 μ m (environ 85 %).

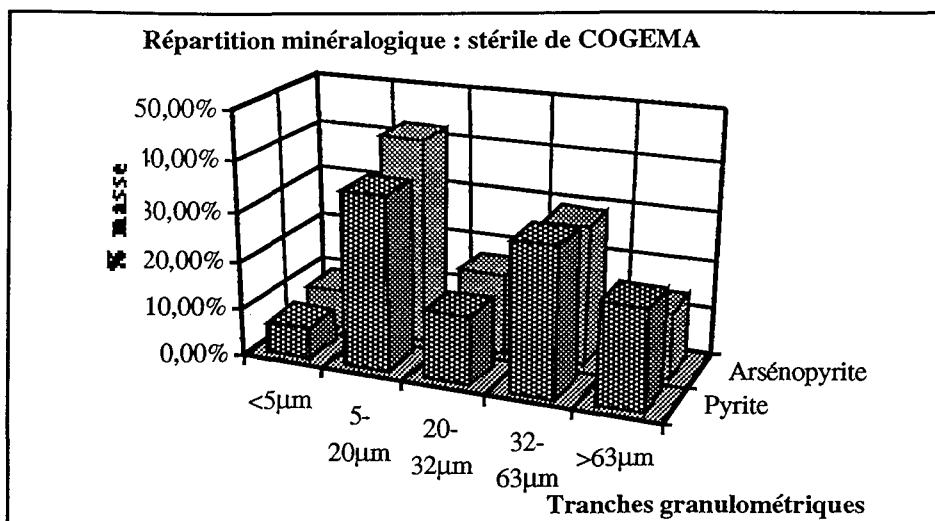


Fig. II-12

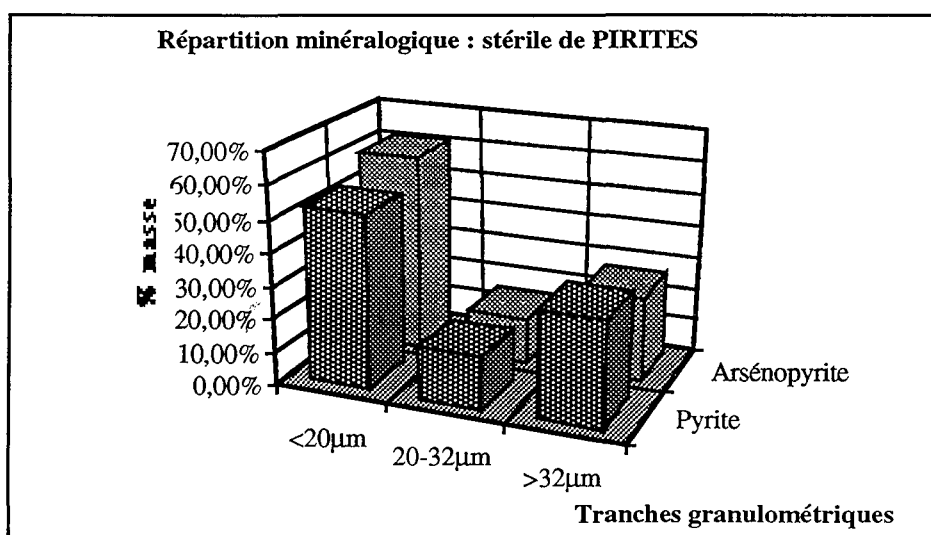


Fig. II-13

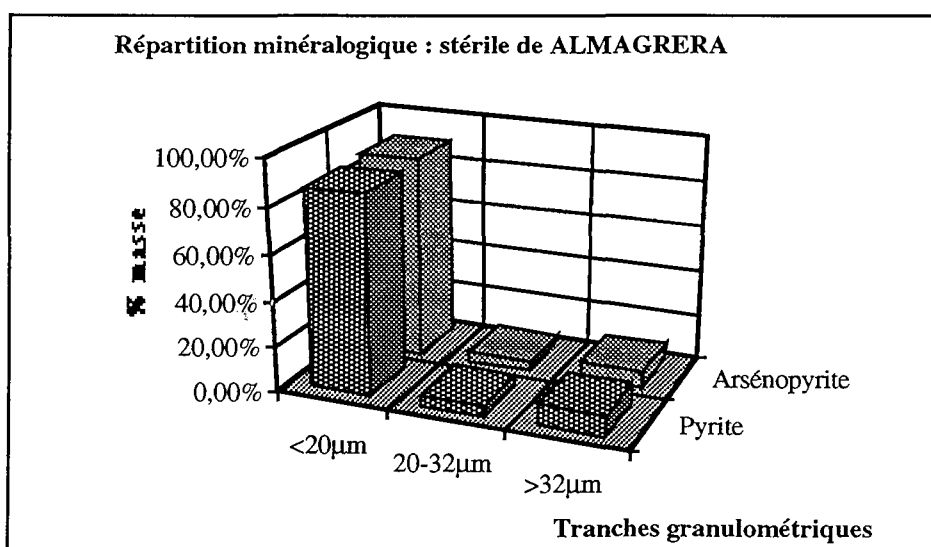


Fig. II-14

D'autres méthodes mal adaptées à notre étude, mais qui méritent d'être signalées en raison des possibilités de caractérisation qu'elles puissent offrir, il s'agit de l'analyse d'images et du comptage des points.

Analyse d'images : C'est une approche texturale des différents constituants des stériles, elle est réalisée au moyen de l'analyse d'image couplée au MEB. La technique repose sur la digitalisation d'images en électrons rétrodiffusés, offrant un contraste entre trois constituants majeurs : Arsénopyrite, pyrite et gangue (ordre décroissant de brillance). Cependant, il est préférable de procéder par deux images de contrastes différents quand il y a trois constituants (cas du stérile de COGEMA), le premier contraste permet de bien distinguer les sulfures de la gangue, le deuxième sépare les deux sulfures (pyrite et arsénopyrite). Ensuite un logiciel d'analyse d'image traite et calcule plusieurs types d'informations pour chaque catégorie d'objets (grain minéral inclus dans la résine) :

- la surface qui peut informer sur la proportion massique connaissant la densité (en admettant la proportionnalité entre le pourcentage surface et le pourcentage volume)
- la taille des particules (diamètre de Waddel : diamètre équivalent à un disque)
- la régularité du contour des objets

En voici un exemple d'application : stérile de COGEMA :

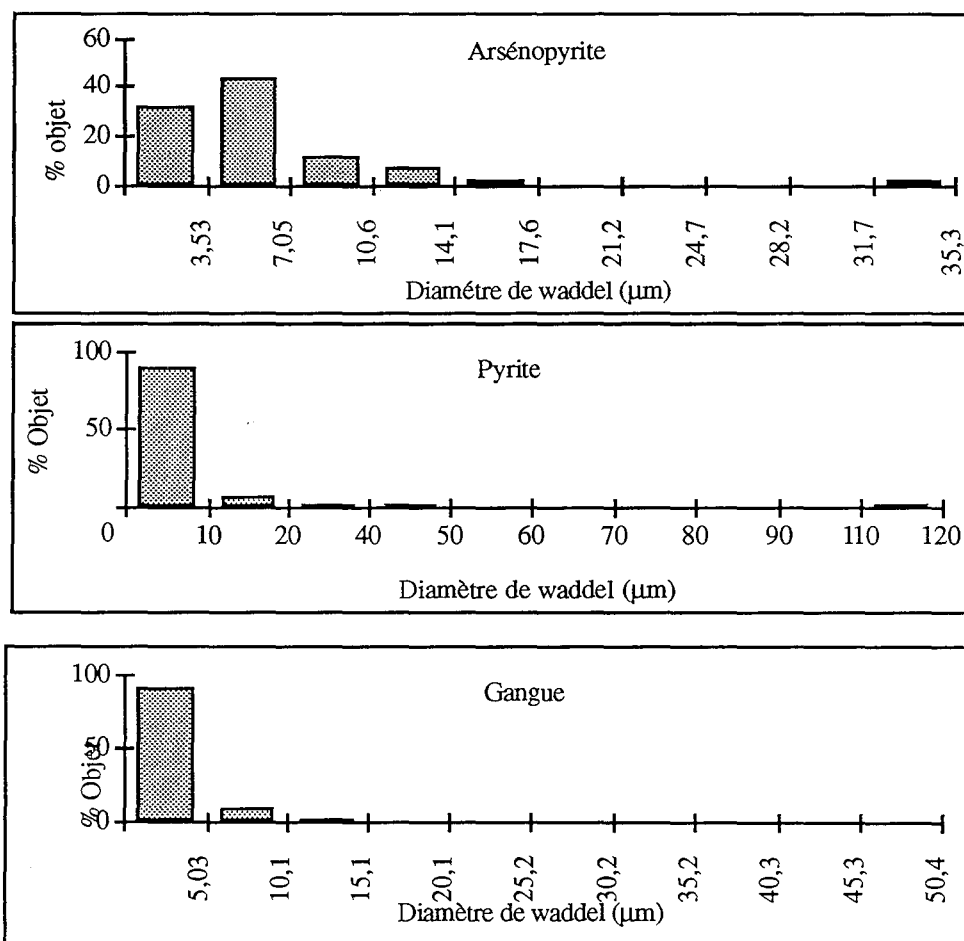


Fig. II-15 Distribution des grains en fonction de leur diamètre de Waddel

La première critique qui peut être faite à l'égard de ces résultats c'est le degré de représentativité de l'ensemble des objets considérés. En effet pour que cette dernière soit respectée, il est nécessaire de prendre des images de zones assez larges et dans ce cas la méthode est biaisée par la taille minimale des objets pris en compte dans les calculs. En conclusion, on retiendra que cette technique est difficile à mettre en oeuvre dans notre cas, où les fines jouent un rôle important.

Comptage des points

Les grains de taille supérieure à 1,62 μm ont été fait l'objet d'un comptage de points sur section polie de stérile à l'aide du microscope photonique. La principale déduction qu'on peut tirer de cette analyse, est l'abondance des grains dans la fraction fine. Ainsi dans le stérile COGEMA, la tranche granulométrique 1,62 - 3,4 μm comprend 32% des grains comptés, 55% en ce qui concerne le stérile de PIRITES et 68 % dans le cas du stérile d'ALMAGRERA. Les distributions sont présentées sous forme d'histogrammes. La procédure souffre à peu près des mêmes inconvénients que la précédente, ce qui pose un problème pour l'obtention de quantifications fiables.

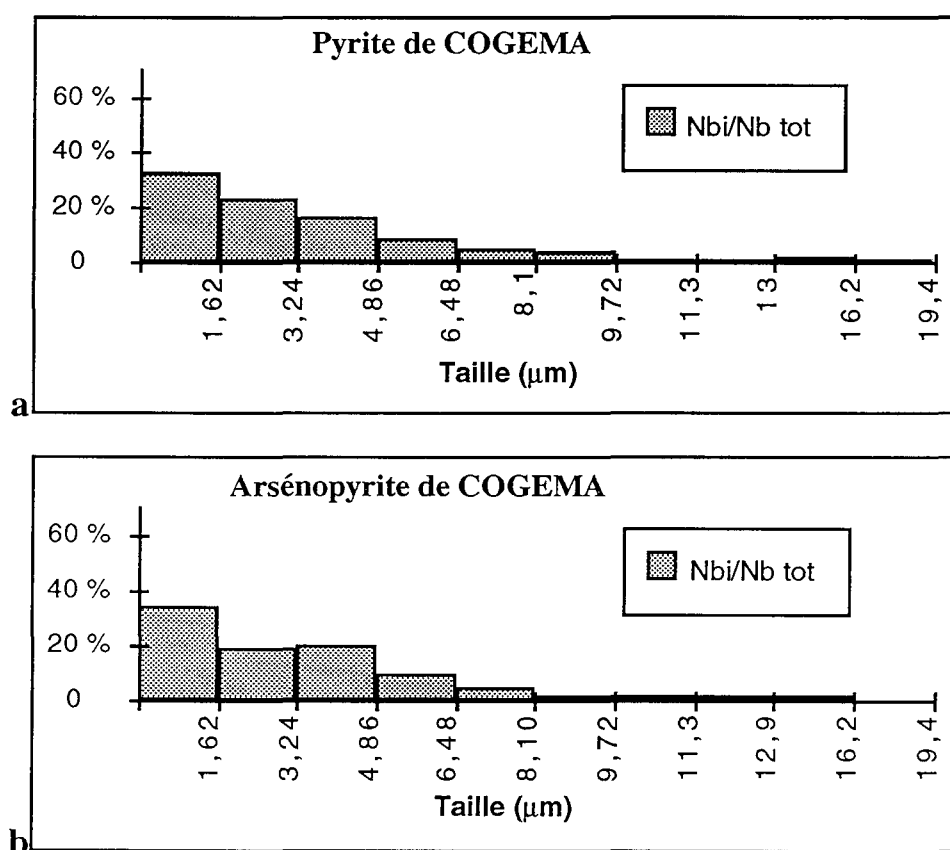


Fig.II-16 Distribution des sulfures de COGEMA suivant leur taille (Comptage des points)

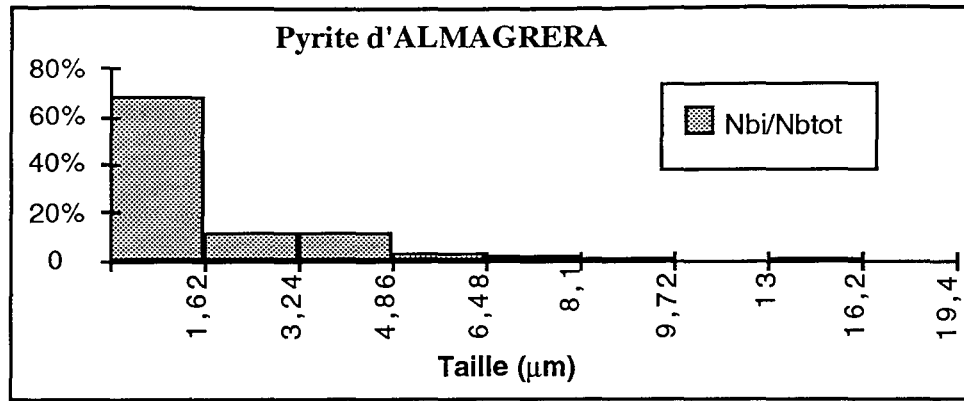


Fig.II-17 Distribution des pyrites de PIRITES suivant leur taille (Comptage des points)

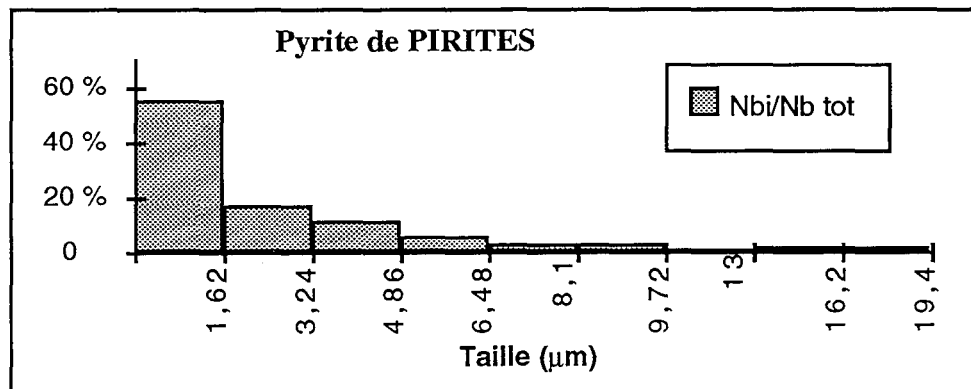


Fig.II-18 Distribution des pyrites d'ALMAGRERA suivant leur taille (Comptage des points)

II-C-5/ SURFACE SPÉCIFIQUE

Deux méthodes ont été utilisées pour la détermination de la surface spécifique : la méthode universelle B.E.T., et la méthode t. L'appareil de mesure est un adsorbomètre à gaz (azote).

L'étude de la surface spécifique des stériles miniers en question, a été réalisée par adsorption d'azote, les échantillons ont subi un dégazage préalable pendant 2 jours à température ambiante pour éviter toute dénaturation des sulfures. Le détail des calculs expérimentaux concernant les deux méthodes est explicité en annexes.

II-C-5-1/ Stériles bruts

La méthode B.E.T.

À partir des isothermes d'adsorption (Volume adsorbé (cm³/g) en fonction de P/P₀) relatif aux trois stériles, on détermine le volume de la monocouche. La relation qui lie cette dernière grandeur à la surface spécifique S est la suivante :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = V_m \cdot 4,37$$

ce qui donne pour les trois stériles :

$$S \text{ (COGEMA)} = 4,74 \text{ m}^2\text{/g}$$

$$S \text{ (PIRITES)} = 1,2 \text{ m}^2\text{/g}$$

$$S \text{ (ALMAGRERA)} = 2,17 \text{ m}^2\text{/g}$$

On trouve des surfaces spécifiques très différentes les unes par rapport aux autres, le stérile de COGEMA possède la plus importante surface, ceci peut être expliqué par le fait qu'il renferme une grande quantité de gangue formée essentiellement de phyllosilicates.

La méthode t

Cette approche permet en plus de la détermination des surfaces spécifiques, une estimation du volume microporeux des grains constituant les stériles. Les résultats obtenus par la méthode des coordonnées "t" sont les suivants :

* pour COGEMA, une certaine variation de la courbe par rapport au standard (droite passant par l'origine) et on peut tracer une droite qui donne un volume microporeux de 0,2 cm³/g et une surface spécifique hors micropores de 4,12 m²/g.

* pour ALMAGRERA, même chose, mais avec un volume microporeux de 0,085 cm³/g et une surface hors micropores de 1,87 m²/g.

* pour PIRITES, aucune microporosité n'est ressentie.

Les résultats de surface spécifique obtenus sont peu différentes de ceux calculés par la méthode B.E.T. :

$$S \text{ (COGEMA)} = 4,58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$$

$$S \text{ (PIRITES)} = 1,19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$$

$$S \text{ (ALMAGRERA)} = 2,21 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$$

Dans ces mesures de surfaces spécifiques, il y a une grande contribution de la gangue (40 % dans le cas de COGEMA, moins dans les deux autres stériles) de nature essentiellement phyllosilicatée. Par conséquent, on pourrait considérer que les mesures reflètent plus la présence de gangue que la contribution des sulfures. D'où la nécessité de procéder par une séparation des sulfures de la gangue.

II-C-5-2/ Élimination de la gangue

L'attaque décrite précédemment (Chap. Matériel et méthodes X) a été réalisé sur les trois stériles dans le but de dissoudre sélectivement la gangue par l'acide fluorhydrique, elle

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

est réalisée en deux temps avec une attaque basique entre les deux étapes pour le stérile de COGEMA :

1ère attaque

	Rendement %	% Sulfures	Différence%	Commentaires
COGEMA	72,00	62,89	9,11	la gangue reste, ferrocyanures ferriques
PIRITES	90,33	92,29	-1,96	sulfures attaqués probablement
ALMAGRERA	86,00	79,57	6,43	reste de la gangue

Pour le stérile riche en sulfures (à savoir PIRITES), la gangue est totalement dissoute. Par contre pour les stériles d'ALMAGRERA et COGEMA, il reste encore de la gangue

Dans le cas du stérile de COGEMA, lors de l'attaque il y a apparition d'un produit bleuté, vraisemblablement le mélange ferrocyanure ferrique et ferricyanures ferreux (bleu de Prusse et de Turnbull), une grande partie est éliminée lors de la filtration et le rinçage, l'autre partie reste dans le solide qui prend alors une couleur bleue. La revue de la bibliographie (MEUSSEN et al., 1992), propose pour l'élimination des ferrocyanure, une dissolution basique (à partir de pH 6, elle devient facile). Un milieu basique de NaOH pH 11 est utilisé à cette fin avec une agitation. Cette opération a causé une perte de poids de 3,1 g.

2ème attaque

	Rendement final %	% Sulfures	Différence%	Commentaires
COGEMA	63,83	62,89	0,94	Totalité de la gangue attaquée
ALMAGRERA	83,50	79,57	3,94	reste de la gangue insoluble

Les résultats obtenus après l'élimination de la gangue sont comparés aux premiers comme le montre le tableau suivant :

	S (m ² /g)	
COGEMA	4,74	1,71
ALMAGRERA	2,17	2,38
PIRITES	1,2	1,04

où S : Surface spécifique

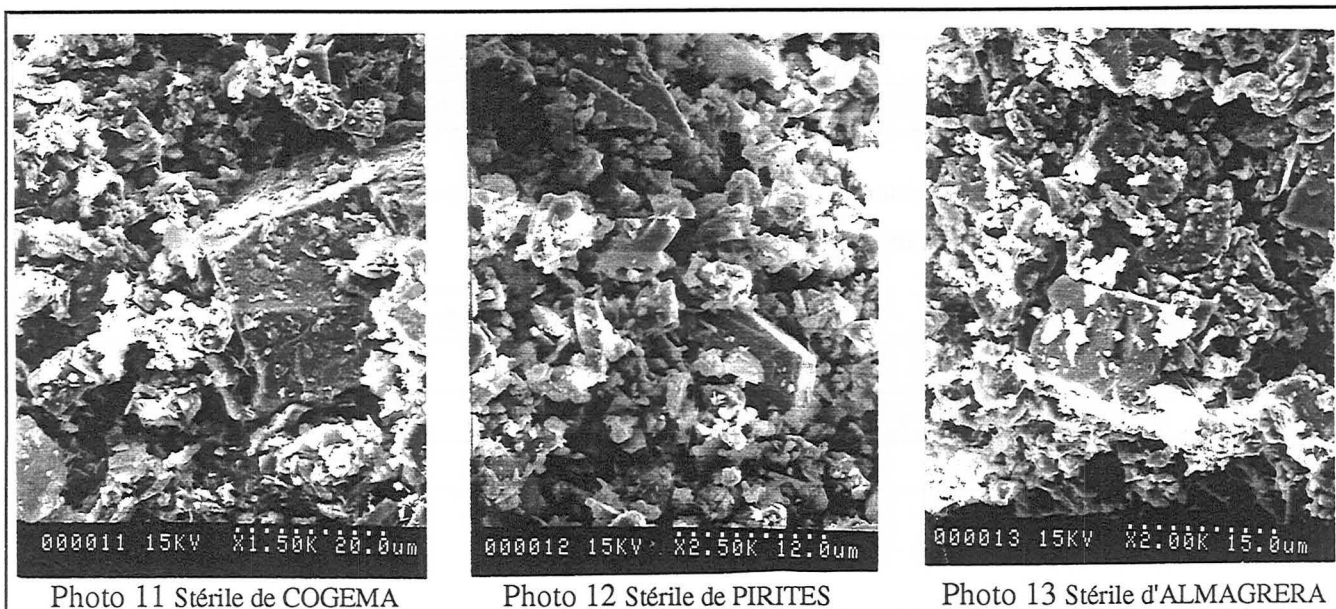
Les surfaces spécifiques ont été modifiées par l'attaque à l'acide fluorhydrique notamment dans le cas du stérile de COGEMA où la proportion de sulfures représente 60% en poids seulement du stérile brute. On pourrait ainsi estimer la surface spécifique de la gangue qui serait de 9,3 m²/g (la contribution de la gangue est de 75% dans le stérile total). Dans le cas du stérile de PIRITES, une légère baisse de la surface spécifique est observée, due à la

à la proportion faible de gangue (environ 10%). Enfin dans le cas du stérile d'ALMAGRERA où la nature de la gangue est particulièrement différente (présence de carbonates), la valeur de la surface spécifique a augmenté, ceci pouvant être expliqué par l'apparition pendant l'attaque chimique, de précipités comme CaF_2 pouvant contribuer dans la mesure de surface spécifique.

II-C-6/ AUTO-AGRÉGATION DES GRAINS

La pyrite, quand elle se présente sous forme finement divisée, et contrairement à l'arsénoxyrite, a tendance à s'agglomérer pour former des petites boules mécaniquement très résistantes. À Aljustrel PIRITES, a été même envisagé un remblayage du stérile sans liant, car celui ci répondait aux spécifications désirées de point de vu résistance à la compression qui est de 2MPa. Le côté altérabilité chimique n'est pas tenu en compte dans ce cas bien évidemment.

Une tentative pour essayer de comprendre mieux ce phénomène, est réalisée grâce au MEB. Des boulettes de stérile ont été observée à l'échelle des contacts grain-grain, afin de déterminer d'éventuelles substances qui pourraient jouer le rôle de liant dans les joints de grains de sulfures. Le détail à très grande échelle montre que seule l'adjonction des grains grossiers avec les particules ultrafines, assure cette cohésion. À cet effet doit s'ajouter d'autres paramètres tels que l'attraction de type électrostatique et l'humidité interne de l'agglomérat.



Aspect morphologique d'agrégats correspondant aux trois stériles

Impact sur l'efficacité de l'inertage : Ce phénomène, comme l'on pourrait s'attendre, possède un effet négatif sur l'efficacité de l'inertage adopté, les principales causes sont les suivantes :

- une mauvaise dispersion des grains constituant les stériles au sein des mélanges, pouvant induire ainsi des zones de faiblesse dans les mortiers réalisés,
- le contact entre grains causant un effet de couplage galvanique accélérant l'oxydation des sulfures. Cette hypothèse est basée sur l'importance des courants de corrosion électrochimiques: En effet quand la pyrite est couplée à une arsénopyrite, seule cette dernière est oxydée. Ce couplage peut venir d'un contact entre grains ou une mixité minéralogique naturelle.

II-C-7/ HUMIDITÉ

L'humidité des stériles de COGEMA et de PIRITES est déterminée par mesure de la perte de poids suite à un étuvage (40 °C pendant deux jours environ).

	Echantillonnage Conditionnement	% humidité
COGEMA	mise en sachet sous vide du stérile filtré à la sortie de l'usine	25
PIRITES	très peu humide, partiellement oxydé	5
ALMAGRERA	conditionné sous eau (décanté)	-

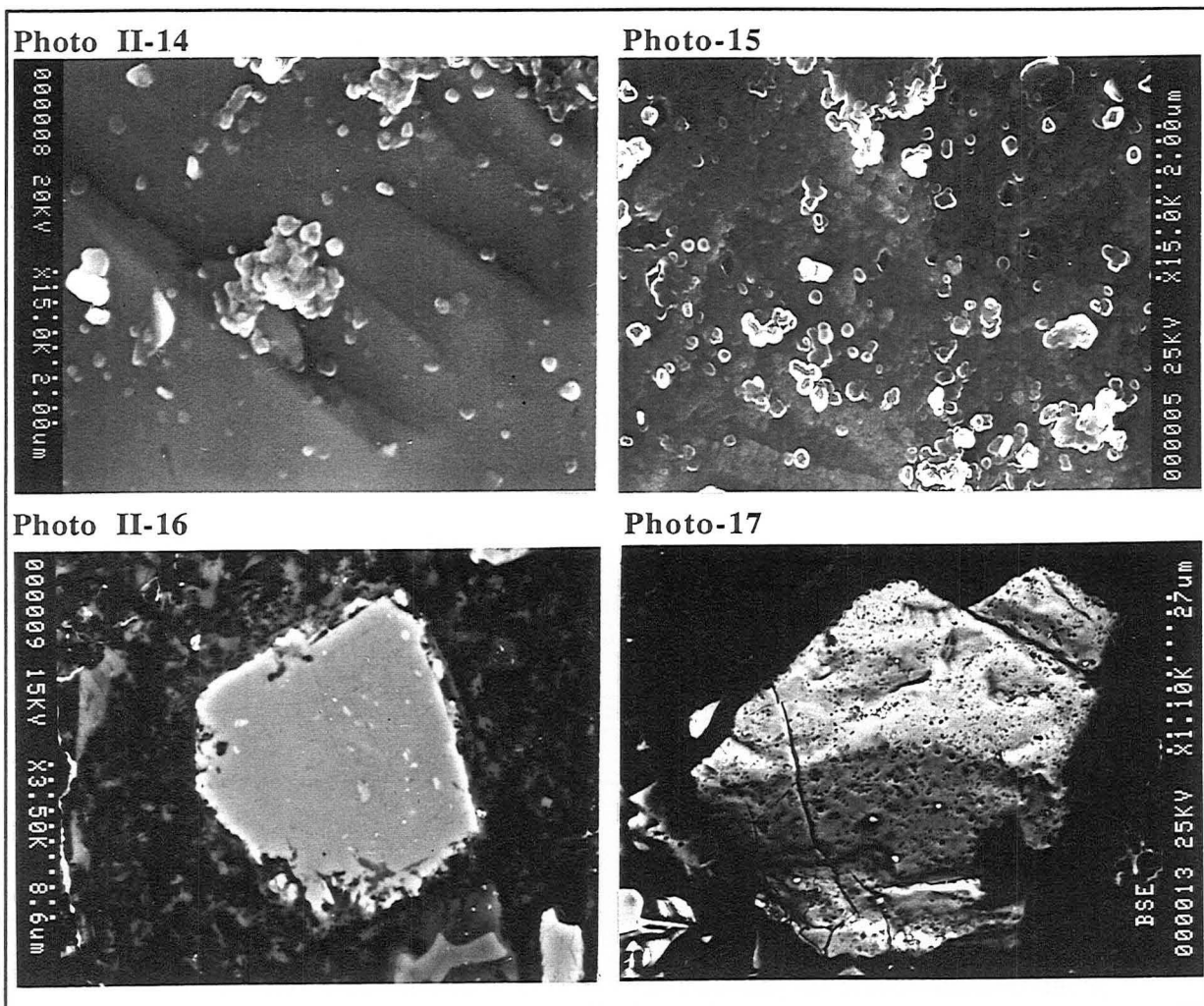
II-C-8/ ÉTAT DE SURFACE

L'état de surface des sulfures a été largement étudié par de nombreux chercheurs dans le but de comprendre les phénomènes physico-chimiques de surface, l'effet des paramètres du broyage ainsi que les mécanismes de flottation des sulfures. Les principales techniques utilisées sont la spectrométrie des photoélectrons (XPS), la spectrométrie infrarouge DE DONATO et al. (1991), la spectrométrie Raman LI et al. (1992) et la spectrométrie à effet tunnel EGGELSTON et HOHELLA (1990). Notre objectif consiste à estimer le degré d'oxydation des sulfures constituant les stériles destinés à l'inertage, L'XPS a été adoptée pour celà, complétée par une étude qualitative au moyen du MEB.

II-C-8-1/ Étude par MEB

L'étude MEB a consisté en l'observation de grains sulfurés de stériles afin de visualiser leur surface aux forts grossissements. La majorité des grains possèdent des surfaces saines, c'est le cas de la pyrite (photo II-14), cependant, ils existe des grains de sulfures, essentiellement arsénopyrites, qui semblent être oxydés au préalable: Ceci se manifeste par l'abondance de figures de corrosion à la surface des grains comme le montre les photos II-15, 16 et 17.

Photos MEB-ES



II-C-8-2/ Étude XPS : état de liaison de l'arsenic

a/ Les références

La possession de spectres références est d'une grande utilité pour l'interprétation des spectres XPS correspondant à des phases complexes, notamment quand les phases superficielles renferment le même élément sous différents états chimiques (différents degrés d'oxydation), les pics se chevauchent et ils sont toujours délicats à séparer pour réussir une approche aussi bien qualitative que quantitative. Dans ce paragraphe, on s'intéressera uniquement à l'arsenic (émission As3d), l'élément le plus important parmi les polluants éventuels relatif aux stériles étudiés. L'acquisition des spectres se fait à l'aide d'une source Al(K α), puis sont corrigés de leur effet de charge en se référant au pic du carbone de pollution qui par rapport à l'or, semble être plus fiable.

Le tableau ci dessous représente la minéralogie de l'arsenic, la liste n'est pas exhaustive :

	Formule chimique	Valence As	Valence Fe
Oxydes			
Arsénolite	As ₂ O ₃	As ³⁺	-
-	As ₂ O ₅	As ⁵⁺	-
Sulfo-arséniures			
Pyrite arsénieuse	Fe(S,As) ₂	(AsS) ^{3-?}	Fe ²⁺
Arsénopyrite	FeAsS	(AsS) ^{3-?}	Fe ²⁺
Sulfures			
Réalgar	As ₄ S ₄	(As ₂) ₂ S ₄	-
Orpiment	As ₂ S ₃	As ³⁺ ?	-
Dimorphite	?As ₄ S ₃	As ?	-
Arséniates			
Scorodite	FeAsO ₄ .2H ₂ O	As ⁵⁺	Fe ³⁺
Kantite	FeAsO ₄ .3/2H ₂ O	As ⁵⁺	Fe ³⁺
karibibite	Fe ₂ AsO ₉	As ³⁺	Fe ³⁺
Angelellite	Fe ₄ As ₂ O ₁₁	As ⁵⁺	Fe ³⁺
Pharmacosidérite	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O	As ⁵⁺	Fe ³⁺
"	KFe ₄ (AsO ₄)OH ₄ .6H ₂ O	As ⁵⁺	Fe ³⁺
Symplésite	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	As ⁵⁺	Fe ²⁺
Pharmacolite	CaHAsO ₄ .2H ₂ O	As ⁵⁺	-
Picropharmacolite	(Ca,Mg) ₃ (AsO ₄) ₂ .6H ₂ O	As ⁵⁺	-
Haidingérite	CaHAsO ₄ .H ₂ O	As ⁵⁺	-
Arsénosidérite	Ca ₃ Fe(AsO ₄) ₃ .3Fe(OH) ₃	As ⁵⁺	Fe ³⁺
"	Ca ₃ Fe ₄ (AsO ₄) ₄ (OH) ₆ .3H ₂ O	As ⁵⁺	Fe ³⁺
Beudantite	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	As ⁵⁺	Fe ³⁺
Hidalgoite	PbAl ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	As ⁵⁺	-
Bukovskyite	Fe ₂ (AsO ₄)(SO ₄)(OH).7H ₂ O	As ⁵⁺	Fe ³⁺

N.B. les formules chimiques de certaines phases est incertaine, pour d'autres les formules diffèrent selon les auteurs, notamment en ce qui concerne le nombre de groupements hydroxydes et des molécules H₂O. Par ailleurs les substitutions dans ces composés sont très fréquentes (le fer par d'autre cations, l'arséniate par le sulfate ou le phosphate...etc.).

a1/ Les arséniates

Les pics correspondant aux différents arséniates étudiés se trouvent dans une fourchette d'énergie assez serrée comme le montre la représentation graphique de la figure II-19. Ils englobent des minéraux naturels tels que la picropharmacolite, la métavivianite et l'arsénosidérite ainsi qu'un arseniate de fer synthétique. Ces composés renferment tous l'ion arséniate (AsO₄)³⁻ où l'arsenic est sous sa forme la plus oxydée à savoir As⁵⁺.

N.B. L'arséniate de fer est synthétique possède un pic très intense qui a du être divisé par 2
 La métavivianite qui est un phosphate naturel comprend un peu d'arséniate
 La pharmacolite naturelle est précisément une picropharmacolite
 L'arsénosidérite est d'origine naturelle
 L'arsénopyrite est assez oxydée en surface pour donner un gros pic d'arséniate

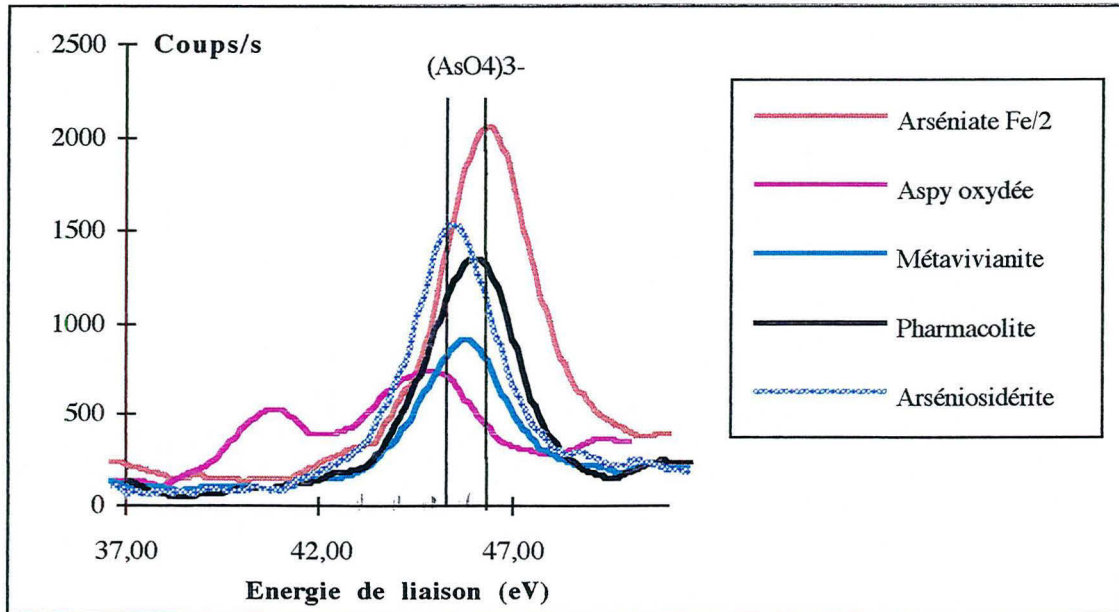


Fig.II-19 Pics As 3d correspondant à différents arséniates

a2/ Les sulfures et arséniures

De l'analyse de la figure II-20, il ressort les conclusions suivantes :

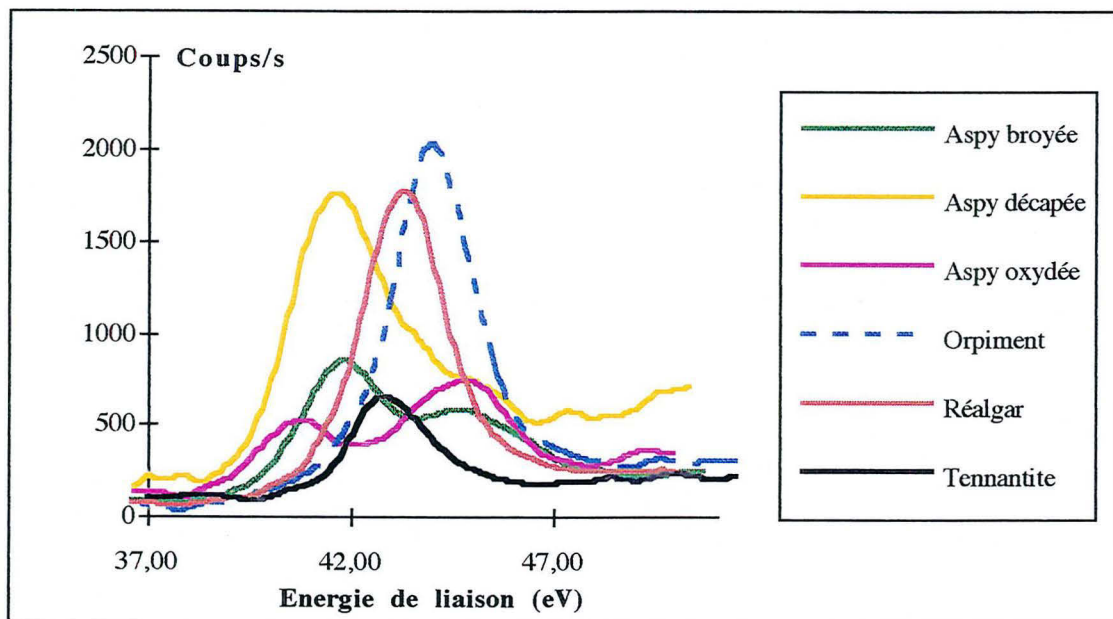


Fig.II-20 Pics As 3d correspondant à différents sulfures naturels à arsenic

- L'arsénoyrite avec une surface rafraîchie (soit par un décapage in situ grâce à un flux d'argon, soit par broyage juste avant l'analyse) montre un seul pic propre à l'arsenic disulfure (état le plus réduit de As). Par ailleurs, ce minéral s'oxyde rapidement à l'air libre, et le spectre d'une arsénoyrite oxydée en surface donne deux pics, le premier correspond à une énergie inférieure à celle de As disulfure, on peut penser qu'elle correspond à état plus réduit comme

As⁰, le deuxième pic renferme vraisemblablement les deux états oxydés de l'arsenic à savoir As³⁺ (état intermédiaire de l'oxydation) et As⁵⁺ (état le plus oxydé)

- Les pics correspondant au réalgar et à l'orpiment se positionnent à des énergies voisines, mais toutes deux supérieures à celles de As disulfure,
- La tennantite s'exprime dans le spectre à une énergie qui se positionne entre les deux catégories précitées.

Remarque : Une analyse XPS d'une pyrite arsénieuse ainsi que d'une löllingite FeAs₂ donne des résultats plus ou moins confus :

- Le pic d'As dans la pyrite d'intensité très faible et dédoublé, est centré sur la position de As disulfure,
- La löllingite montre deux pics, le premier très faible est centré sur une énergie de 41 eV et le deuxième intense est positionné à une énergie très haute. L'explication de cette anomalie peut être trouvée dans la pureté de cet échantillon, en effet cette löllingite provient d'une attaque par HF.

En perspectives, ces deux derniers minéraux (pyrite et löllingite) doivent être réétudiés en utilisant une sensibilité en XPS plus importante pour mieux analyser l'arsenic même aux faibles occurrences dans les pyrites et en prenant une löllingite plus pure.

b/ Les stériles

L'étude XPS est utilisée comme technique analytique de la surface, elle possède une sensibilité de l'ordre du pour-cent. Les spectres obtenus (Fig.II-21) est assez complexes et les pics sont difficiles à attribuer à l'une des formes diverses de l'arsenic (Cf. II-B-6), leur interprétation nécessite tout un travail de recherche de position exactes des pics élémentaires suivie d'une déconvolution.

Le spectre As 3d réalisé sur le stérile de COGEMA montre un seul pic très intense qui correspond à la position de l'arséniate (As⁵⁺), cependant ce pic peut contenir aussi l'état As^{III}, et la déconvolution gaussienne de ce pic est très difficile à cause de la position incertaine de l'état As^V sur le spectre d'énergie. Ces espèces oxydées de l'arsenic couvrent la surface des grains d'arsénopyrite, mais aussi dans une moindre importance, correspondent aux précipités arsénifères que renferme le stérile (formés lors du traitement de ce minerai). Le pic qui correspond à l'arsénopyrite (phase majeure), n'est visible dans le spectre.

Le stérile de PIRITES possède le même spectre que le stérile de COGEMA, mais son intensité est nettement moins importante. Cependant, le stérile d'ALMAGRERA donne un spectre où le pic de l'arséniate est vraisemblablement dédoublé en un pic As⁵⁺ et un pic As³⁺.

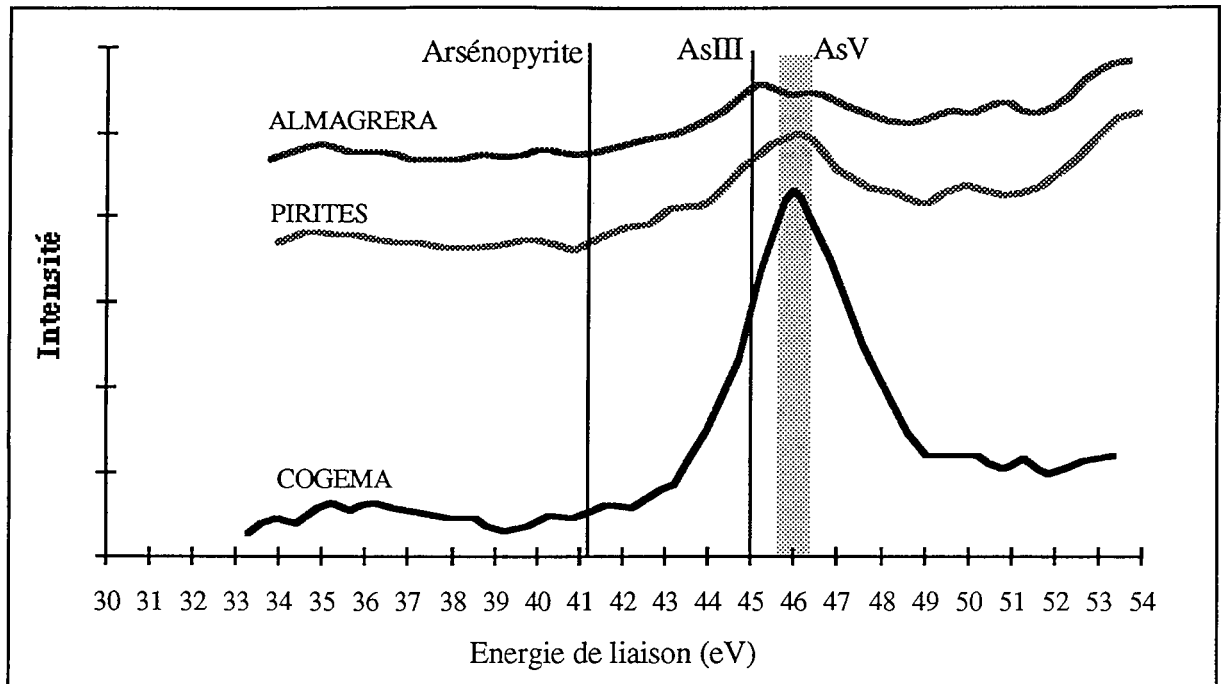


Fig.II-21 Pics As 3d correspondant aux trois stériles

II-C-9/ PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET LIXIVIABILITÉ

Les trois stériles dont il est question dans ce projet (COGEMA, PIRITES et ALMAGRERA) sont soumis à une lixiviation en bouteilles agitées, et ceci dans le but de suivre leur dégradation d'une part en milieu acidulé sulfaté et d'autre part en milieu basique tamponné par deux types de ciments : le ciment portland ordinaire et le ciment au laitier.

II-C-9-1/ Lixiviation en bouteilles agitées

a/ Mode opératoire :

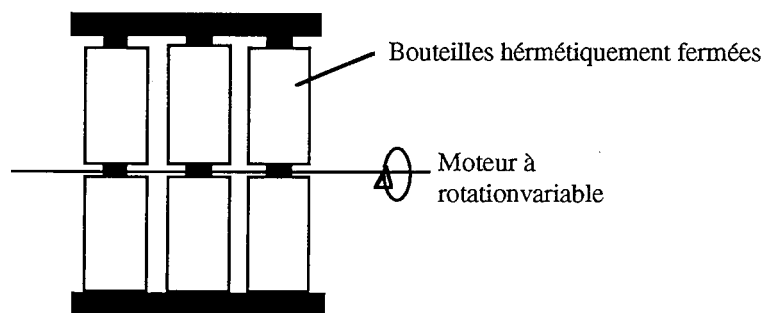


Fig. II-22 Schéma du dispositif de la lixiviation en bouteilles agitées

Conditions expérimentales

- Stériles séchés préalablement
- Rapport solide/liquide : 100 g/litre de solution
- Vitesse de rotation 40 tours/mn environ

- Milieu acide :

solution diluée d'acide sulfurique de pH = 2

-Milieu basique :

- solution équilibrée par du ciment portland (CPJ 45) de pH = 12

-solution équilibrée par du ciment au laitier (CLK 45) de pH = 11,87

Il n'y a pas de régulation de pH: Celui ci ainsi que le potentiel d'oxydo-réduction sont mesurés lors de chaque prélèvement. Quatre prélèvements sont réalisés pour chaque expérience : 1j, 2j, 4j et 8j.

b/ Résultats de la lixiviation

Les résultats de la lixiviation sont donnés sous forme de graphes qui mettent en évidence les cinétiques de dissolution pour les 4 éléments S, Fe, As et Ca (milieux ciments) Fig. II-23, Les variations du pH et Eh pendant la durée de la lixiviation sont aussi données FigII-24.

c/ Interprétation des résultats de la lixiviation

Cette dissolution n'est pas très sévère vis à vis des sulfures qui restent stables dans ces conditions, par contre elle touche uniquement les phases déjà oxydées (oxy-hydroxydes de fer, sulfates, arséniates...).

c1/ Lixiviation en milieu acidulé :

Ce milieu (H_2SO_4 , $pH_i=2,0$) est sensé simuler les eaux de drainage acide répandues dans les mines à sulfures. La dissolution du soufre, fer et arsenic est accentuée dans le cas du stérile PIRITES (présence de phases néoformées solubles à cause de leur mauvaise cristallinité). Dans le cas du stérile COGEMA, la dissolution est moins spectaculaire surtout en ce qui concerne As (élément majeur dans ce stérile), l'arsenic solubilisé précipiterait sous forme d'arséniates de Fe, par ailleurs le reste de As demeure très stable (sous forme d'arsénopyrite principalement). Le stérile ALMAGRERA quant à lui libère le moins de S et presque pas de Fe et As, la présence de carbonates impose une certaine alcalinité au milieu confortant la stabilité des espèces précipitées de As et Fe.

c2/ Lixiviation en milieu ciment

Les stériles en présence d'une solution en équilibre avec un ciment ordinaire (CPJ 45, $pH_i=12$) libèrent à peu près les mêmes concentrations en soufre pour les trois stériles, les résultats sont proches à ceux obtenus en milieu acide pour ce qui concerne ALMAGRERA et COGEMA et une baisse dans le cas de PIRITES où le soufre semble précipiter massivement

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

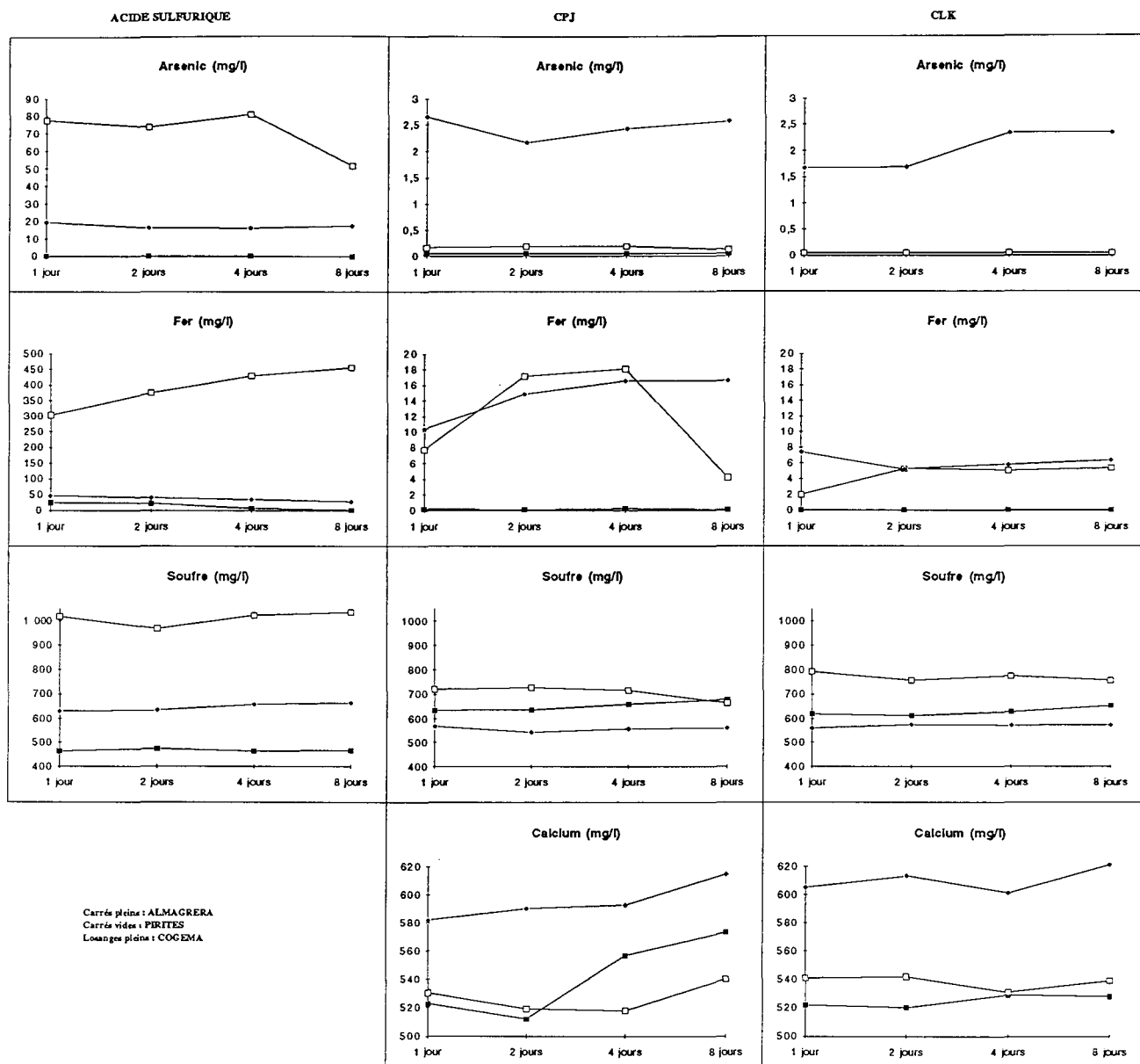


Fig. II-23 Cinétiques de dissolution des stériles dans différents milieux

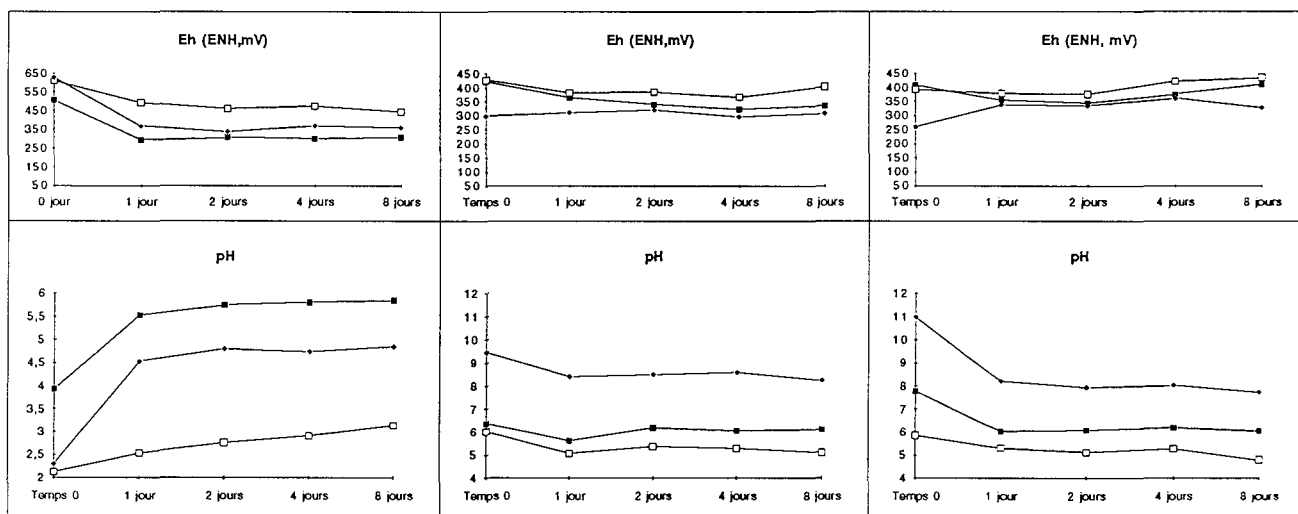


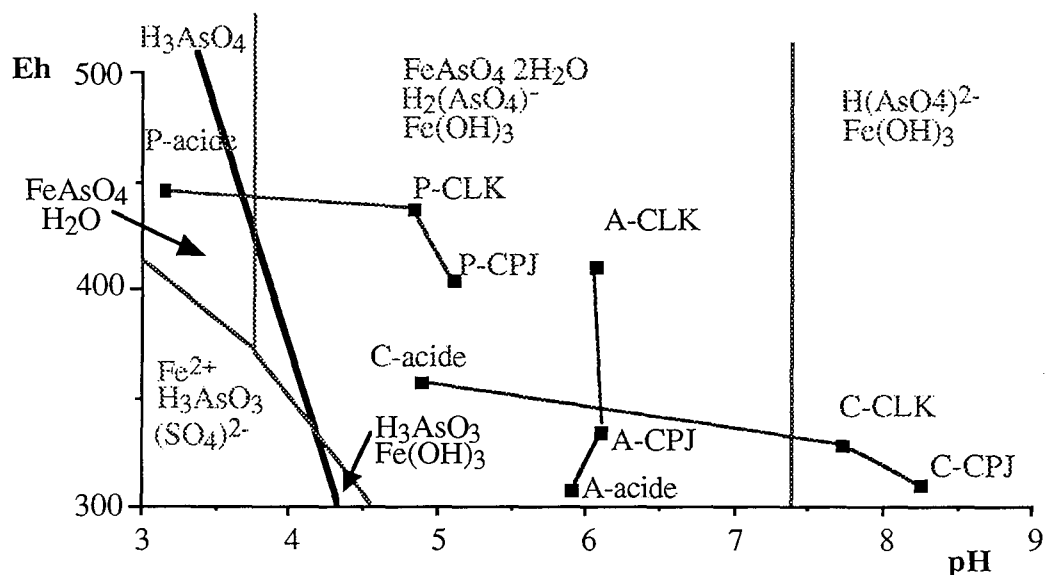
Fig. II-24 Conditions Eh - pH durant la lixiviation des stériles

sous une forme sulfate vraisemblablement (gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sulfate ferrique $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ou moins probablement alunite-jarosite). Les relargages de As ont été énormément réduits, prouvant qu'en milieu basique, la précipitation sous forme d'arséniates ferriques et calciques est plus importante. L'expérience se faisant en l'absence de CO_2 permet d'écarter l'hypothèse de la précipitation de la calcite

Dans un milieu en équilibre avec un ciment au laitier (CLK45, $\text{pH}_i=12$), l'arsenic et le soufre se comportent de la même façon que dans le CPJ avec un rabaissement très léger des courbes cinétiques de As. Le fer y est moins soluble, le calcium se comporte de la même façon. Cependant dans le cas du stérile ALMAGRERA, le calcium semble être plus stable sachant qu'en milieu CPJ45, il commence à se dissoudre dès le 2^{ème} jour (influence du Eh vraisemblablement).

Le report des conditions pH et Eh finales sur un diagramme représentant le système Fe-As-S- H_2O , permet de mieux comprendre les résultats obtenus :

- Le stérile de PIRITES en milieu acide acquiert un pH et un Eh assez élevés pour expliquer les fortes teneurs en fer, soufre et arsenic en solution. En milieu basique tamponné par du ciment, le fer et l'arsenic sont stables sous forme d'arséniates de fer et d'hydroxydes de fer.
- Le stérile d'ALMAGRERA avec un pH d'environ 6 quelque soit le milieu de lixiviation libre le moins d'espèces en solution avec un relargage de fer et arsenic presque nul.
- Le stérile de COGEMA en milieu acide libère peu d'arsenic et de fer qui semblent précipiter ensemble. En milieu basique l'arséniat de fer n'est plus stable au dépend de l'arséniat de calcium.



A : ALMAGRERA, C : COGEMA, P : PIRITES

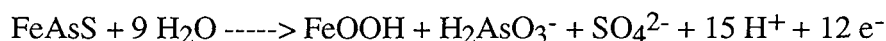
Fig. II-25 Extrait du diagramme Eh-pH dans le système Fe-As-S- H_2O , d'après PANIN V.V. et al. (1985)

II-C-9-2/ Comportement électrochimique

Les études électrochimiques concernant les sulfures ont fait l'objet de nombreuses recherches menées dans le but d'une meilleure compréhension des phénomènes d'oxydation. La contribution du processus électrochimique dans l'oxydation des sulfures notamment la pyrite, est bien établi LOWSON (1982).

WADSWORTH (1994) postule que lors du balayage anodique de l'oxydation électrochimique de la pyrite en milieu sulfate-borate à pH = 9,2, il y a apparition de trois principaux pics -0,8 V, -0,1 V et 0,5 V (ENH), les deux premiers correspondent à l'oxydation des phases superficielles de la pyrite et le troisième représente l'oxydation directe du minéral qui génère des oxydes ferriques, des sulfates, des polysulfures et du soufre élémentaire S⁰ formant un film déficitaire en métal sur la surface du minéral. ADRIAMANANA et LAMACHE (1983) ont étudié le comportement électrochimique de la pyrite en milieu acide sulfurique 1M en utilisant des électrodes à pâte de carbone, l'oxydation conduit à la formation de Fe³⁺, S⁰ et SO₄²⁻.

L'oxydation électrochimique de l'arsénopyrite produit des hydroxydes de fer des arsénates et des sulfates. BEATTIE et POLLING (1987) montrent qu'à pH > 7, l'arséniate formé reste piégé par les hydroxydes de fer à la surface. À pH < 7, le fer est solubilisé et la surface se couvre de soufre élémentaire. L'oxydation alcaline de l'arsénopyrite est représentée principalement par la réaction suivante HISKEY et SANCHEZ (1988):



Le but de notre présente étude consiste :

- dans un premiers temps de voir comment s'oxydent des sulfures purs (pyrite et arsénopyrite) en milieu alcalin calcique (tamponné par du ciment hydraulique),
- dans le second, de réaliser des courbes intensité-potentiel sur des stériles sulfurés dans ce même milieu.

a/ Confection des électrodes de travail

Électrode 1 : elle est destinée à l'étude des sulfures purs (pyrite Es, pyrite K2 et l'arsénopyrite Pan). Pour ce faire, un carottage 3 mm est réalisé sur des gros cristaux massifs, les carottes (1cm de hauteur) sont ensuite enrobées dans la résine une fois que le contact avec un fil de cuivre ait été établi en utilisant la colle argent, l'ensemble est rigidifié par un tube de verre Pyrex. Les mesures sont fiables, reproductives et facilement quantifiables en termes de densité de courant.

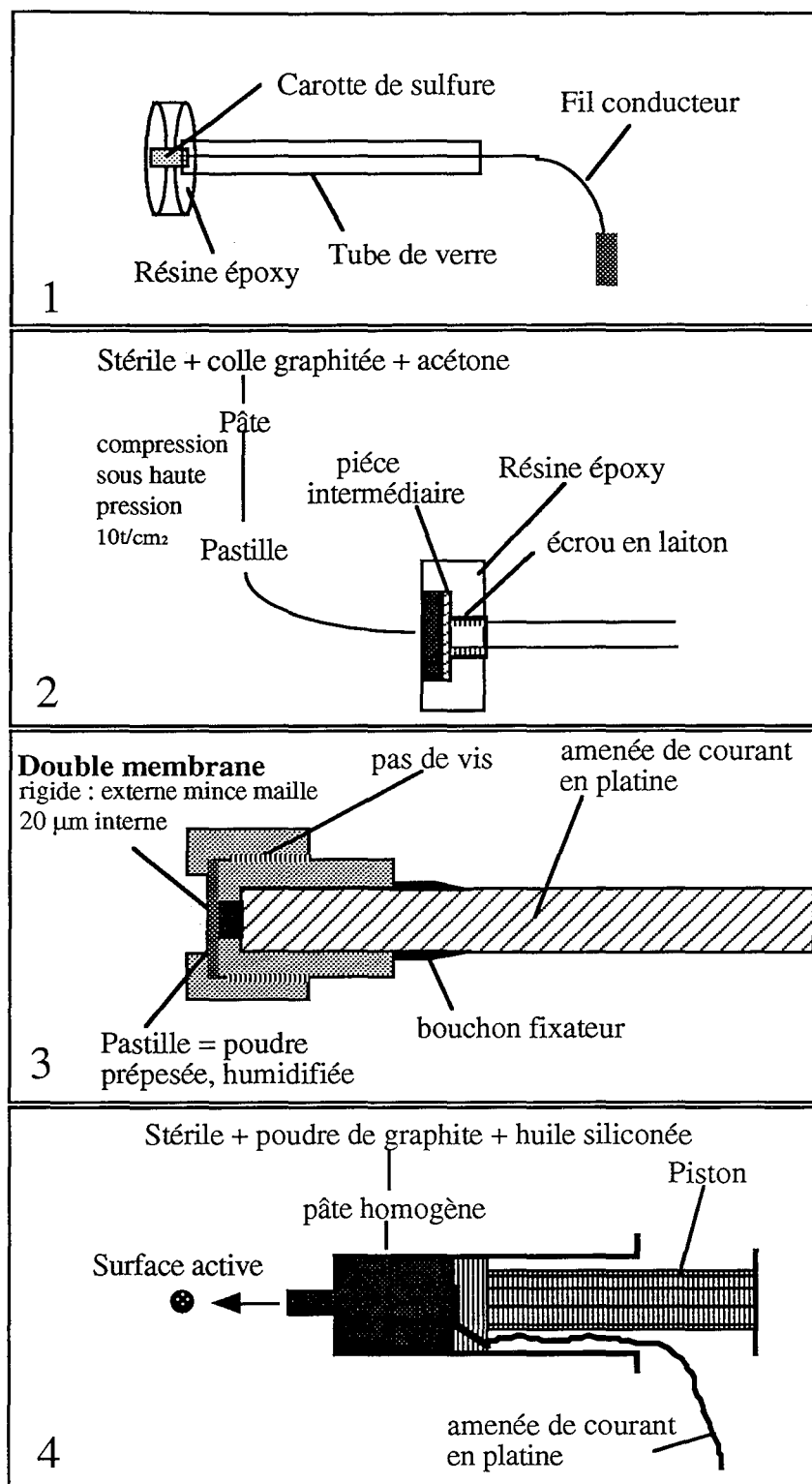


Fig.II-26 Schéma des différentes électrodes testées

Électrode 2 : elle a été utilisée pour l'étude des stériles sulfurés qui se présentent en poudre, elle consiste dans un premier temps à la confection d'une pastille 13 mm comprimée par 10 tonnes/cm², d'un mélange de stérile, de colle graphitée conductrice (pour microscopie électronique) et d'acétone en diluant. Cette pastille est collée à un écrou en laiton par une

pièce intermédiaire en utilisant une laque chargée à l'argent. Son utilisation n'a pas donné de bons résultats, en effet en présence d'eau, la pastille s'avère poreuse.

Électrode 3 : elle est destinée à pallier au problème précité, en effet l'utilisation d'une double membrane, l'une rigide externe et l'autre à maillage très fin (20 μm) permet d'ensacher la pastille tout en permettant l'échange avec l'électrolyte. L'ensemble est contenu dans un montage formé de deux pièces en PVC se vissant l'une dans l'autre. Un bon contact de toute la pastille avec l'amenée de courant en platine est assuré. Le pesage de la préparation au préalable permet une semi-quantification des mesures électrochimiques. L'inconvénient de cette technique est du à la géométrie qui ne permet pas de contrôler la diffusion des espèces.

Électrode 4 : elle est fabriquée à la base des travaux de LAZARO et al. (1995) qui ont démontré la fiabilité de cette électrode pour les mesures électrochimiques de la chalcopirite sous forme de poudre. Sa fabrication est très simple, 0,8 g de poudre de graphite (produit ALDRICH) est mélangée avec 0,2 à 0,3 g de l'échantillon dans un mortier en agate, la poudre résultante est malaxée avec 0,8 ml d'huile de silicone (produit ALDRICH) afin d'obtenir une pâte homogène. L'ensemble est introduit dans une seringue, le contact électrique étant assuré par un fil en platine qui pénètre dans la pâte pour ensuite traverser le piston et faire le contact. La matière réactive est renouvelée à l'aide d'un piston pour chaque expérience. Il s'agit de la méthode retenue pour l'étude des poudres.

b/ Résultats

Les courbes intensité - potentiel sont obtenues en imposant une dérive régulière du potentiel de l'électrode de travail (vitesse de balayage constante) par rapport à une référence et en enregistrant le courant en fonction du temps. L'électrode auxiliaire est une électrode de platine.

Il est à noter que la vitesse de balayage en potentiel peut influencer la réponse électrochimique, dans la mesure où certaines réactions ne pourront pas être en permanence à l'équilibre à l'interface solide-solution (contrôle diffusionnel par exemple). De même les conditions hydrodynamiques (agitation) à l'interface jouent un rôle important. Les mesures sont faites à température et pression ambiantes (20°C et 1 atm), sans contrôle atmosphérique et avec une agitation modérée à l'aide d'un barreau aimanté.

b1/ Les minéraux purs massifs

La vitesse de balayage utilisée est de 20 mV/s. L'électrode de référence est Ag/AgCl - KCl 3M; et son potentiel est corrigé par rapport à l'électrode normale à hydrogène (+207 mV). Le départ se fait à partir du potentiel de repos, en direction anodique (oxydation). Le type d'électrode utilisée pour cette expérience est le type 1.

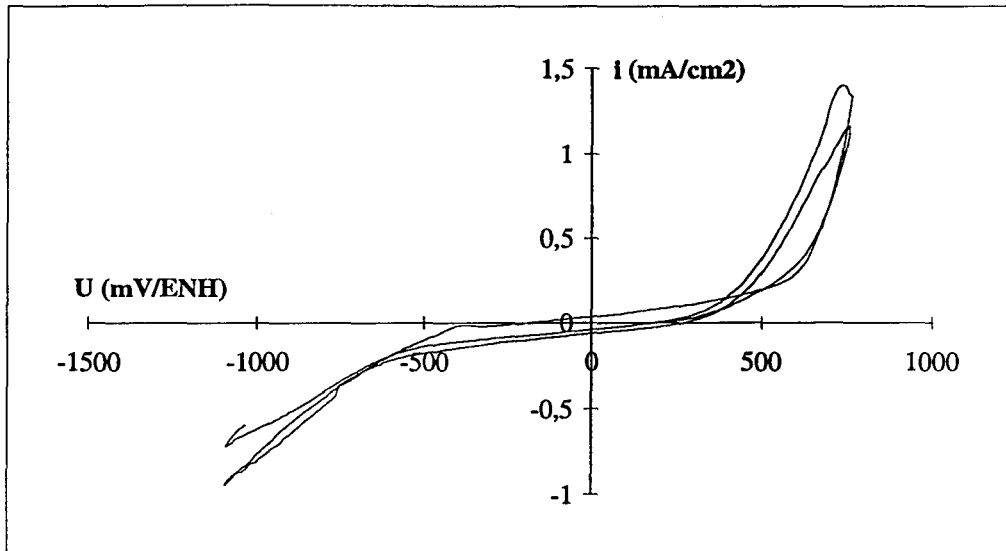


Fig.II-27 Courbe Intensité-Potentiel correspondant à la pyrite massive Es

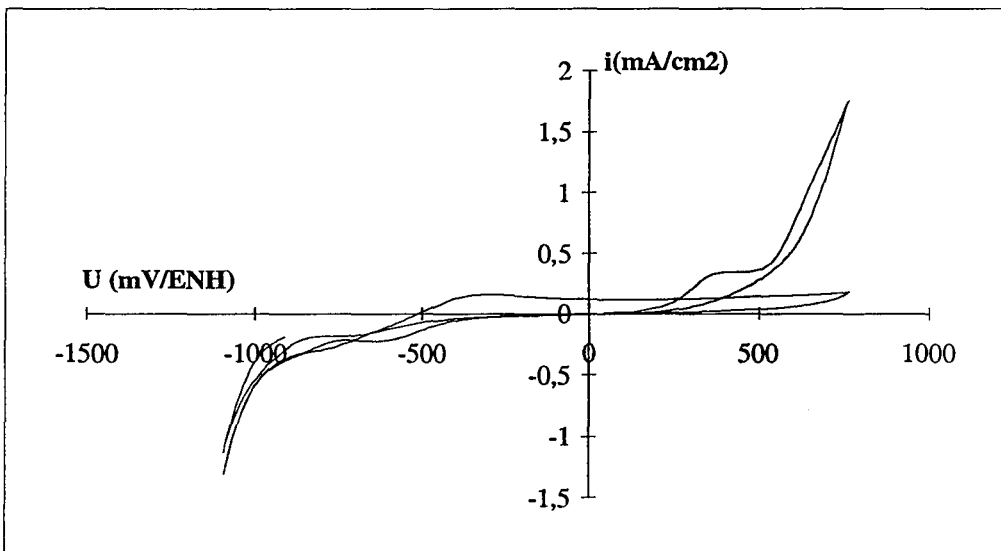


Fig.II-28 Courbe Intensité-Potentiel correspondant à l'arséno-pyrite massive Pan

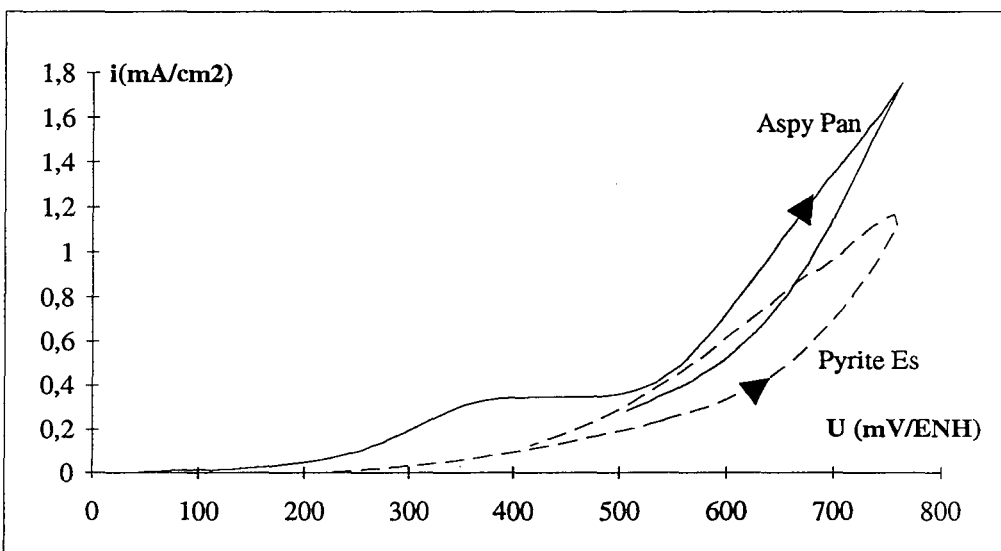


Fig.II-29 comparaison des reponses électrochimiques de la pyrite et l'arséno-pyrite

b1-1/ Pyrite Es : Fig.II-27

Le potentiel de repos est de 228 mV/ENH. Les deux cycles voltampérométriques effectués sont proches l'un de l'autre. Ceci démontre que les réactions sont reproductibles, les produits d'oxydation qui apparaissent lors du balayage anodique se réduiraient lors du balayage cathodique. Ceci conduit à une régénération de la surface de la pyrite.

b1-2/ Arsénopyrite Pan: Fig.II-28

Le potentiel de repos est de 44 mV/ENH. Le comportement électrochimique de l'arsénopyrite met en évidence un phénomène assez intéressant. En effet dans ce milieu alcalin riche en calcium, les surfaces sont passivées dès le deuxième balayage, l'oxydation de ce minéral semble être bloquée par l'apparition en surface d'un film protecteur généré lors du premier balayage anodique et qui serait composé d'arséniates de fer et/ou de calcium et d'hydroxydes de fer. La comparaison des deux courbes (Fig.II-29) montre que l'arsénopyrite s'oxyde plus vite que la pyrite à des potentiels en dessous de 400 mV, Au delà de 500 mV l'oxydation est similaire en ce qui concerne le premier balayage.

b2/ Les minéraux purs en poudre

Les mêmes minéraux références sont étudiés sous forme de poudre en utilisant l'électrode de type 4, et ce afin de comparer les réponses électrochimiques des sulfures. La granulométrie est non contrôlée en raison d'un broyage au moment de la fabrication de la pâte. Les voltamogrammes sont réalisés à une vitesse de balayage de 200 mV/mn qui est une vitesse assez lente permettant un équilibre meilleur entre l'électrolyte et les surfaces réactives de l'échantillon pendant la mesure. Dans ces conditions les produits qui apparaissent peuvent être redissouts et diffusent dans le milieu, l'agitation joue un rôle déterminant dans ces phénomènes. La référence est une électrode de Calomel KCl 3M; les potentiels puis sont corrigés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (+254 mV). Le point de départ est le potentiel de repos et le premier balayage se fait vers le côté cathodique afin d'éliminer en partie les produits d'oxydation sur la surface des grains de sulfures.

	Py Es	Aspy Pan	PyEs+AspyPan
Potentiel de repos (mV/ENH)	125	128	116

b2-1/ Pyrite Es : Fig.II-30

L'utilisation d'une électrode de pyrite en poudre donne des réponses électrochimiques reproductibles. un pallier apparaît lors du balayage anodique vers 600 mV, il correspondrait à l'oxydation de la pyrite en Fe³⁺, sulfates, polysulfures et soufre natif WADSWORTH (1994).

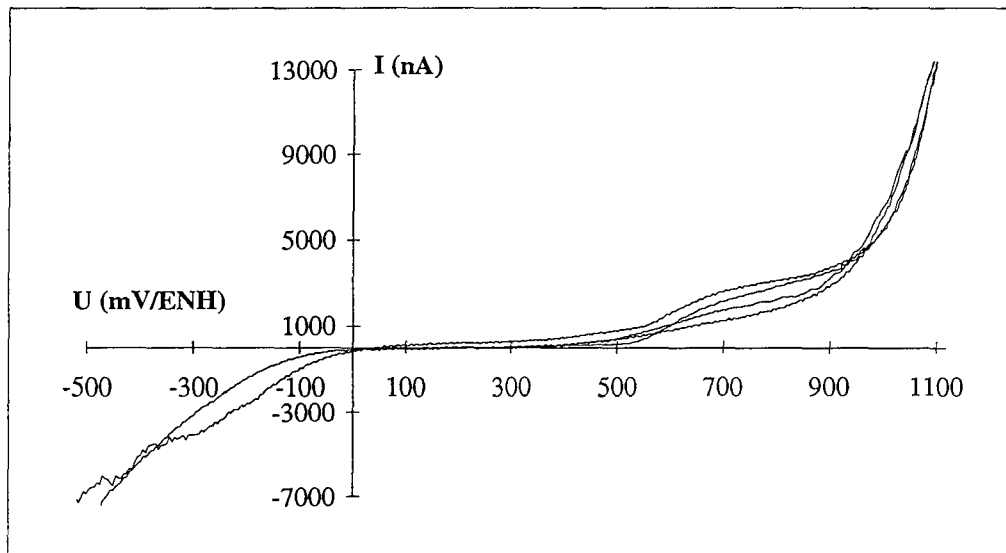


Fig.II-30 Courbe Intensité-Potentiel correspondant à la pyrite Es en poudre

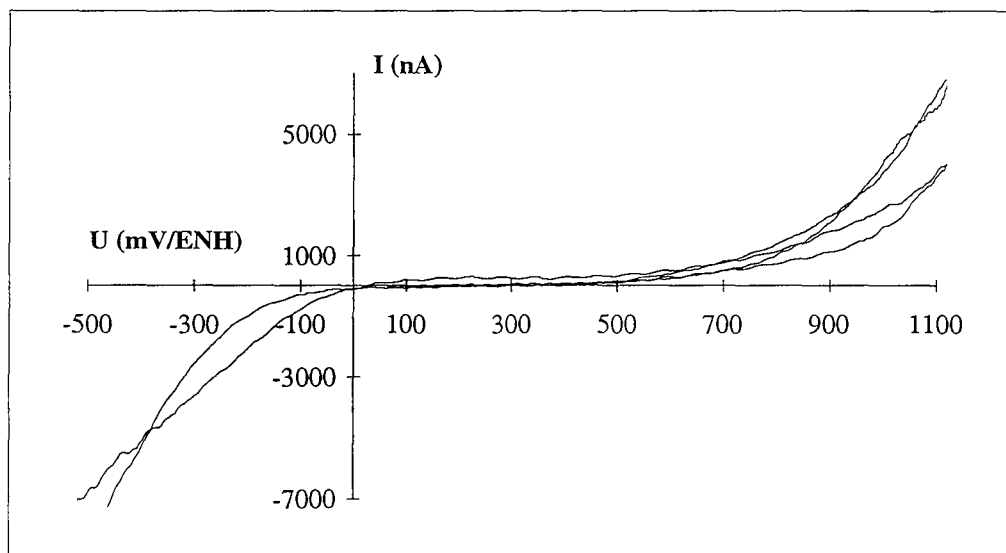


Fig.II-31 Courbe Intensité-Potentiel correspondant à l'arsénoxyrite Pan en poudre

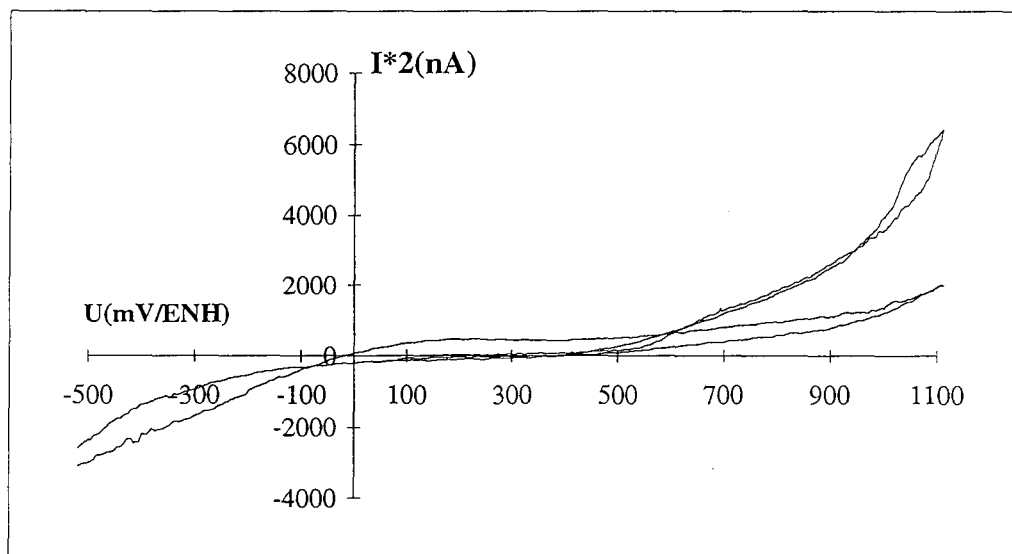


Fig.II-32 Courbe Intensité-Potentiel correspondant au mélange des deux sulfures

b2-2/ Arsénopyrite Pan: Fig.II-31

On retrouve le phénomène de passivation de la surface de l'arsénopyrite après le premier balayage, seulement il est moins prononcé que lorsqu'on a enregistré l'oxydation sur minéraux purs, laissant penser que le blocage de l'oxydation n'est pas complet, l'atténuation du signal d'oxydation étant progressive. L'explication peut être cherchée dans le type d'électrode, en effet celle ci étant sous forme d'une pâte, on pourrait penser qu'au fur et à mesure du déroulement des cycles voltamétriques, l'oxydation atteint des zones de plus en plus profondes de l'échantillon, ceci modifie la surface active et par conséquent le courant mesuré. D'autre part, la vitesse de balayage utilisée est plus lente, ce qui permet aux équilibres chimiques à l'interface de l'électrode - solution de mieux se faire.

b2-3/ Pyrite Es + arsénopyrite Pan : Fig.II-32

Le but cherché par cette expérience est de se placer dans des conditions qui se rapprochent du stérile de COGEMA. Pour ce faire, un mélange équi-massique (50% pyrite Es et 50% aspy Pan) est étudié dans les mêmes conditions. Le résultat est une courbe semblable à celle de l'arsénopyrite, mais deux fois moins intense, ce qui laisse penser que seule cette dernière participe dans la réponse électrochimique. La pyrite en couple ne s'oxyde pas mais au contraire favorise d'avantage l'oxydation de l'arsénopyrite, c'est le phénomène de couplage galvanique.

b2-4/ Comparaison des courbes électrochimiques des sulfures en poudre

Elle est donnée dans la Fig.II-36: il en ressort que dans les conditions adoptées, la pyrite est plus oxydable que le mélange pyrite arsénopyrite, lui même plus oxydable que l'arsénopyrite. Mais dans le détail en début d'oxydation (Fig.II-38), l'arsénopyrite et le mélange pyrite-arsénopyrite possèdent un même comportement électrochimique, la pyrite elle s'oxyde plus vite.

b3/ Les stériles sulfurés

Les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions que pour les sulfures purs en poudre. Les stériles ne sont pas rebroyés lors de la fabrication de la pâte graphitée et siliconée. Le balayage se fait en direction cathodique, à partir du potentiels de repos :

	COGEMA	PIRITES	ALMAGRERA
Potentiel de repos (mV/ENH)	303	297	321

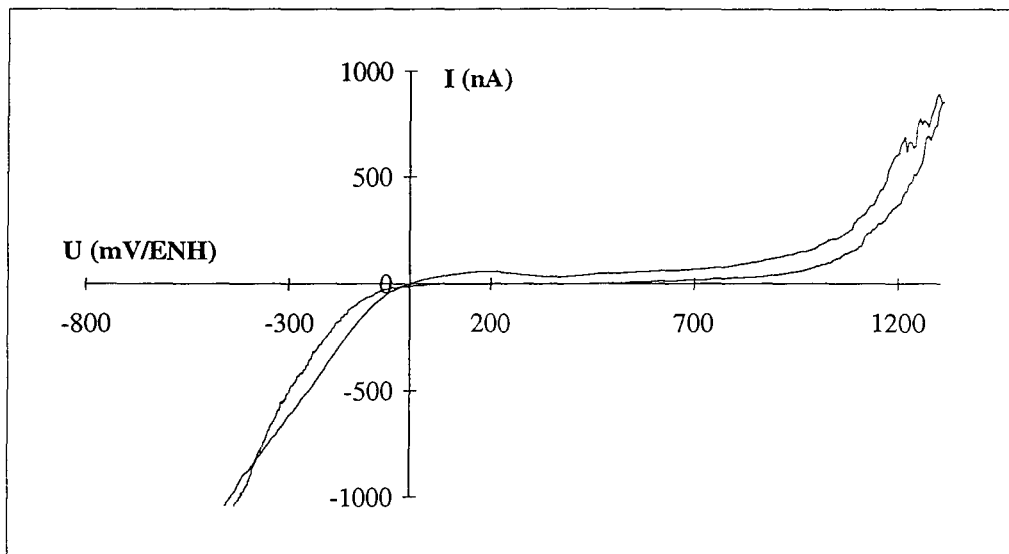


Fig.II-33 Courbe Intensité-Potentiel relative au stérile de COGEMA

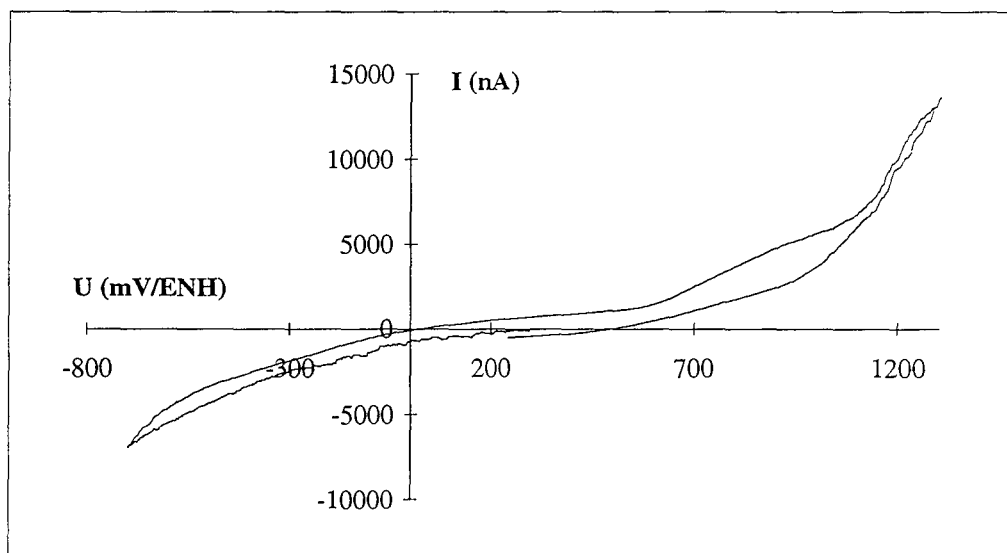


Fig.II-34 Courbe Intensité-Potentiel relative au stérile de PIRITES

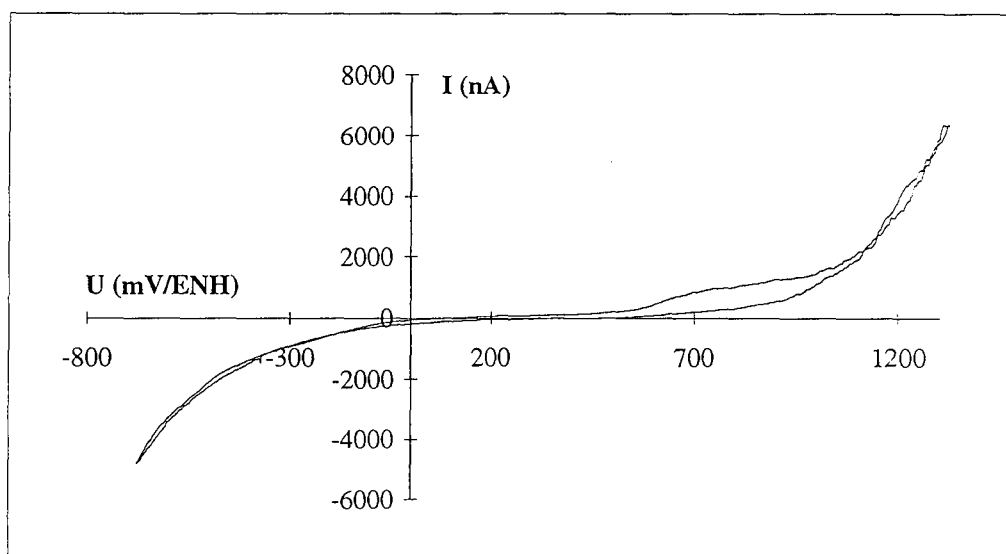


Fig.II-35 Courbe Intensité-Potentiel relative au stérile d'ALMAGRERA

b3-1/ Stérile de COGEMA : Fig.II-33

Le signal est faible dû à une "dilution" par la gangue que renferme ce stérile (normalement inerte électrochimiquement). Un premier pic apparaît au potentiel de 200 mV environ, il correspondrait à l'oxydation de l'arsénopyrite, l'oxydation semble être difficile cela peut être expliqué par le pourcentage de gangue assez important dans ce stérile.

b3-2/ Stérile de PIRITES : Fig.II-34

Ce stérile possède une réponse similaire à celle de la pyrite avec un pic à 800 mV environ (oxydation de la pyrite : composant majeur de ce produit 90%).

b3-3/ Stérile d'ALMAGRERA : Fig.II-35

Le stérile en question donne une réponse semblable au précédent (PIRITES), il s'oxyde pratiquement pas en dessous de 500 mV.

b3-4/ Comparaison des réponses électrochimiques de différents stériles

Cette comparaison (Fig.II-37 et Fig.II-39) montre clairement -la présence de la gangue est prise en compte- que le stérile de PIRITES est plus oxydable que celui de ALMAGRERA, le stérile de COGEMA (signal multiplié par 2) est le moins oxydable parmi les trois stériles.

c/ Conclusion

La mise au point de mesures électrochimiques au service de l'étude des stériles sulfurés a été très difficile à cause de leur finesse. Cependant l'utilisation des électrodes à pâte carbonée donne des résultats très intéressants concernant l'oxydabilité des différents stériles étudiés dans un électrolyte équilibré avec du ciment Portland. Les résultats obtenus sur des sulfures purs permet de prouver l'efficacité de cette technique. L'investigation pourra être élargie ultérieurement par :

- l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (effet de la température, contrôles atmosphériques O₂ N₂..., hydrodynamisme (agitation), nature de l'électrolyte, conditions du balayage...etc.),
- la quantification des résultats par l'estimation des surfaces réactives et la détermination des courants en termes de densité,
- et enfin l'utilisation de cette méthode comme test de contrôle du blocage de l'oxydation des sulfures par l'ajout de réactifs passivants.

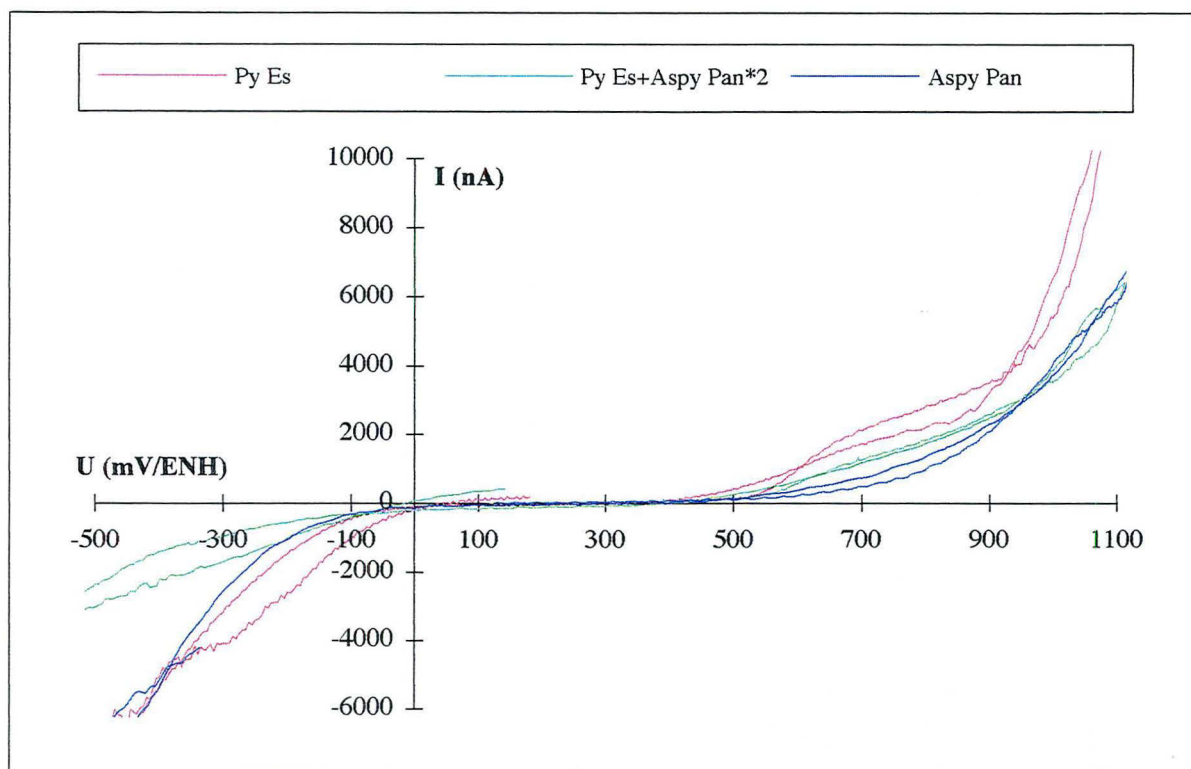


Fig.II-36 Comparaison des réponses électrochimiques de sulfures purs

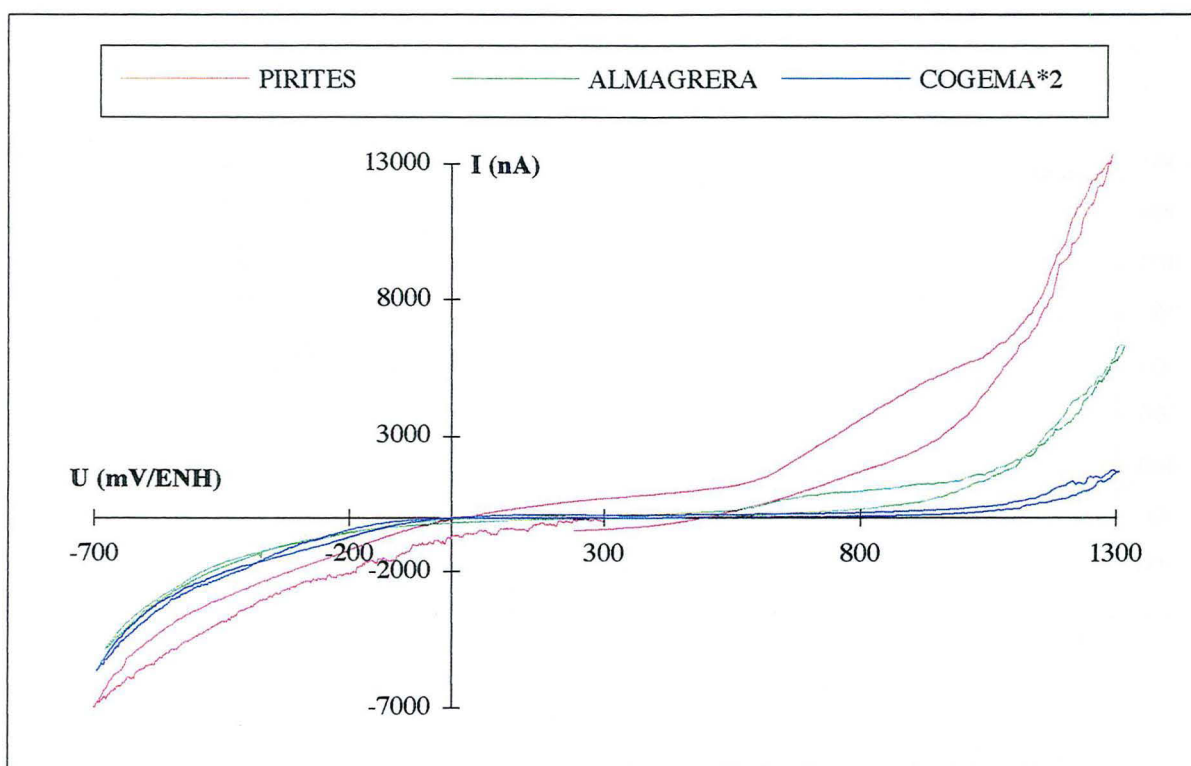


Fig.II-37 Comparaison des réponses électrochimiques des stériles

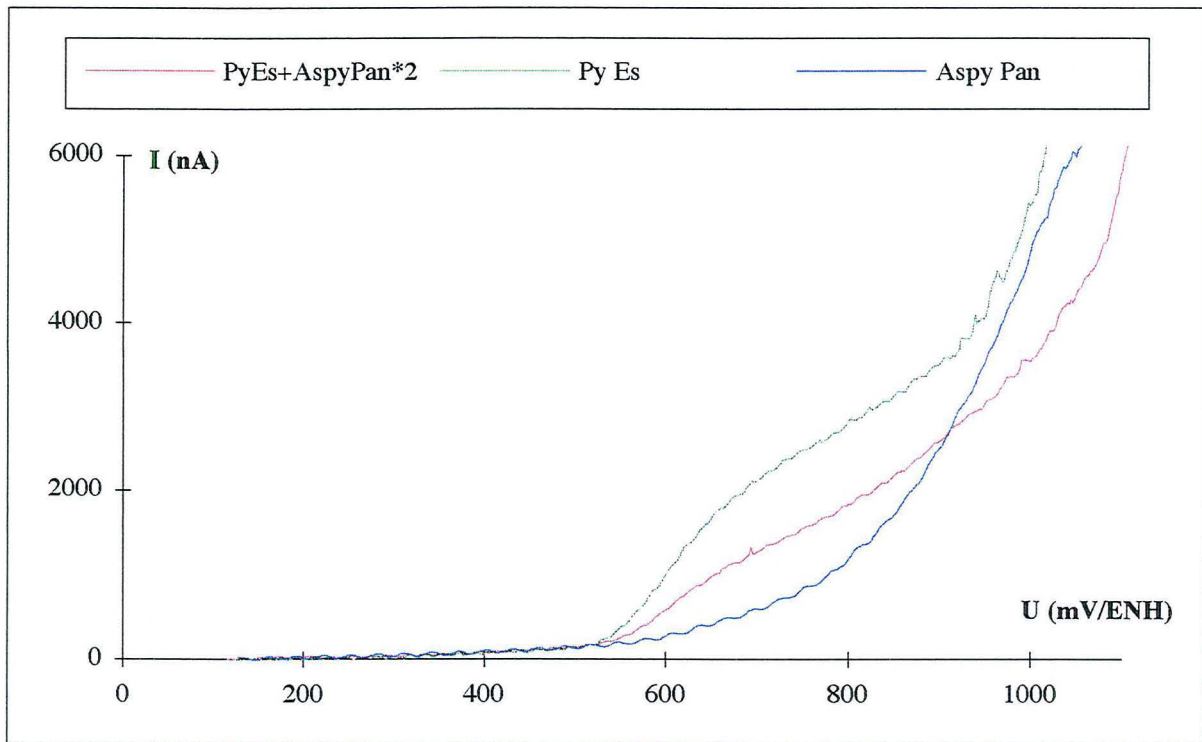


Fig.II-38 Oxydation électrochimique correspondant aux sulfures purs

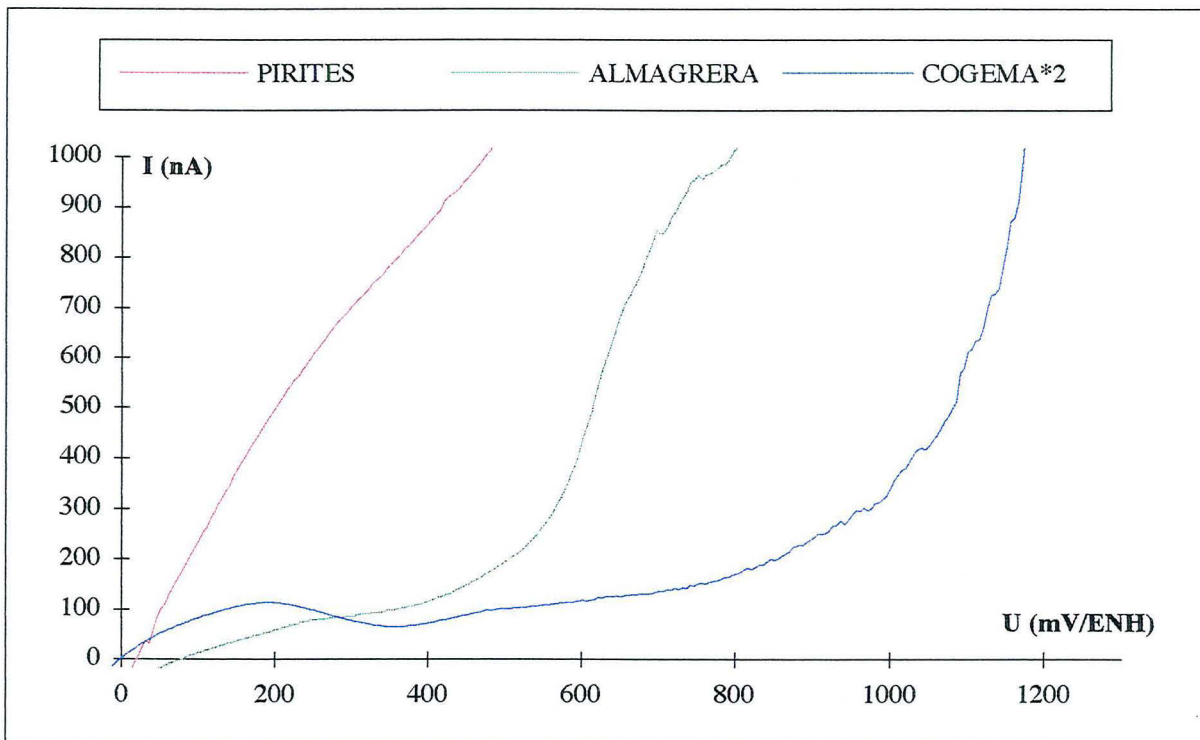


Fig.II-39 Oxydation électrochimique correspondant aux stériles

II-C-10 ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ

Il est clair que l'oxydabilité d'un matériau quelconque est en relation avec sa conductibilité. Ce lien de cause à effet n'a jamais été clairement expliqué par les théories existantes, et les modèles restent très difficiles à établir dans de tels systèmes. Lorsque le matériau se présente sous une forme divisée, l'approche se complique d'avantage, les joints de grains ainsi que les éventuelles phases en surface constituent une sorte de barrière pour les transferts électrique, c'est ce qu'on nomme les pièges à charges.

Pour pouvoir tirer du moins quelques éléments de réponses à l'interprétation de ces phénomènes, plusieurs échantillons de complexité cristalochimique et de granulométrie différentes, sont soumis à des tests de mesure de conduction. Cette étude a été réalisée en collaboration avec LOUBENS et MARION (1995).

La conductivité est un phénomène physique largement étudié dans le cas des composés simples. À l'inverse des métaux, les semi-conducteurs sont des corps dont la résistivité est généralement comprise entre 10^{-5} et $10^5 \Omega\text{m}$ à la température ambiante avec la quelle elle est inversement proportionnelle (augmentation des charges n sous l'effet thermique). Il existe aussi une conductivité par trous p due au déplacement de proche en proche d'électrons liés, et la conductivité dans les semi-conducteurs dépend du nombre total des porteurs n ou p . On parlera de semi-conducteur de type n si les porteurs de charges majoritaires sont négatifs (électrons) et de semi-conducteur de type p si les porteurs de charge positives (trous) sont majoritaires. Il existe des semi-conducteurs n'ayant pas de type de charge majoritaires, ils sont qualifiés comme appartenant à un type n - p . La présence d'impuretés dans les minéraux joue un rôle déterminant dans le caractère semi-conducteur.

Les semi-conducteurs, à cause de leur importance dans les technologies modernes, ont été soumis à de nombreuses investigations. La pyrite ainsi que d'autres sulfures ont fait l'objet d'études variées : HULLIGER et MOOSER (1965), SHUEY (1975), VAUGHAN et CRAIG (1978), MISHRA et OSSEO-ASARE (1988), PALENCIA et al. (1991)...etc. Les propriétés semi-conductrices influencent beaucoup les cinétiques des réactions pour les systèmes proches des conditions d'équilibre telle que l'altération météorique LOWSON (1982).

L'arsénopyrite possède une résistivité de l'ordre de $5.10^3 \Omega\text{m}$ WINTENBERGER (1962). Elle possède un gap de semi-conduction étroit avec peu de porteurs mobiles et beaucoup de porteurs de concentration. L'arsénopyrite à composition stoechiométrique est un semiconducteur intrinsèque à la température ambiante; un déficit en As et/ou la présence d'impuretés tels que le Co rend l'arsénopyrite de type n . Par ailleurs, dans des environnements à excès de As, le minéral devient de type p .

Les pyrites sont des bons conducteurs, le gap est de 0,9 eV. La résistance électrique dépend, pour un cristal donné, de la direction et du plan cristallin. Cette complexité est due à l'existence de deux types de semi-conducteur n et p. Les mesures de résistivité reportées sont autour de $1.10^{-3} \Omega\text{m}$ pour le type n et $3.10^{-2} \Omega\text{m}$ en ce qui concerne le type p. Ces propriétés semi-conductrices sont attribuées à la présence d'impuretés (Pb, Co, Ni, As ...) dans le sulfure et le rapport stoechiométrique entre cation métalliques et anions au sein du cristal (CRUNDWELL 1988). En général, un excès de cations métalliques crée des porteurs de type n et, à l'inverse, un excès d'anions sulfures crée des porteurs de type p.

a/ Échantillons :

Afin de simplifier les premières mesures et d'obtenir des références, les études ont d'abord porté sur des minéraux "purs" bien cristallisés et de grande taille.

- **Minéraux références** : 2 types de pyrites (K et Es) et une arsénopyrite (Pan)
- échantillons massifs bien cristallisés non maclés, sur des carottes de 3 mm de diamètre et 20mm de longueur faites sur ces monocristaux, et enfin sur des plaques parallèles au plan (100), collées sur une lame de verre,
- en poudre : après porphyrisation, on en fait des pastilles comprimées sous haute pression (10 tonnes/cm²), de dimension 13 mm de diamètre et 1,5 à 3 mm d'épaisseur.
- **Stériles** : 3 types de stériles (PIRITES, ALMAGRERA et SOMINCOR)

On procède comme ci dessus par la fabrication de pastilles comprimées de mêmes dimensions.

b/ Détermination du caractère semi-conducteur

Conduction thermoélectrique :

La densité de charges libres η (de type "n" : électrons libres ou de type "p" : trous) dans un matériau, s'écrit de la forme suivante :

$$\eta = A \exp^{-E/2kT}$$

A : constante caractéristique du semiconducteur

k : constante de Boltzman = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$

E : Énergie

T : Température

La résistivité d'un matériau dépend aussi de la température :

$$\rho = \rho_0(1+\alpha T)$$

La détermination du type de semi-conduction est faite en utilisant un effet thermoélectrique appelé effet Seebeck, il consiste à relever le sens de mobilité des charges sous l'effet d'un gradient de température (pointe chauffante). On mesure la tension entre le

point M et le point N, si celle ci est positive le semiconducteur est de type n, inversement si la tension est négative le semi-conducteur est de type p.

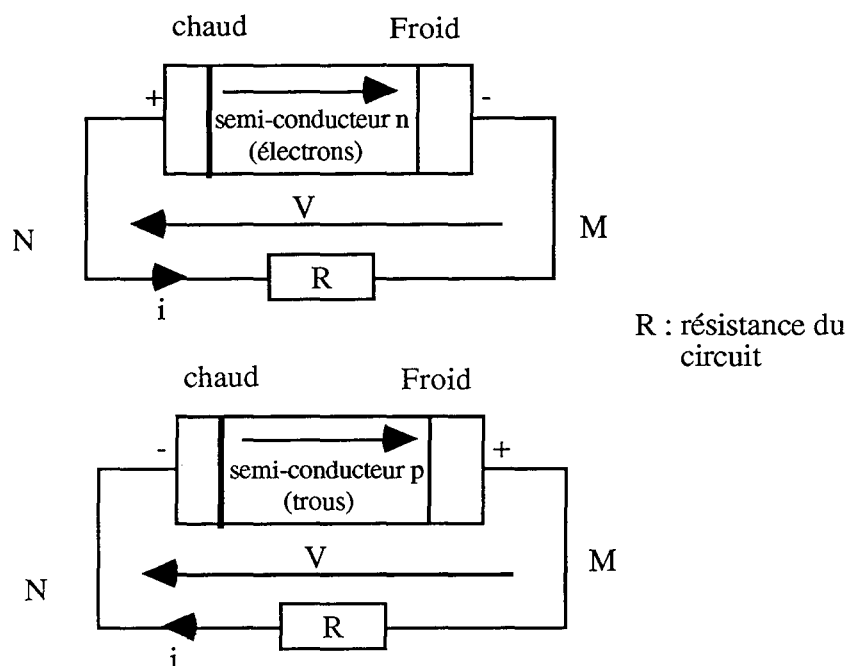


Fig. II-40 Schéma définissant les deux types de semi-conducteurs p et n

Différents montages de mesure ont été réalisés en fonction de la forme de l'échantillon, tout en respectant les meilleurs contacts électriques possibles, une même procédure de chauffage et une prise en compte de la distance séparant les points de contacts. L'appareil de mesure utilisé est un multimètre "Keithley 165 Autoranging". Les mesures sont interprétées qualitativement surtout, en raison des difficultés d'ordre technique (mesure de la température, contacts imparfaits... etc.

	Avant chauffage (mV)	Après chauffage (mV)	Type
Cristaux Py Es	+0,1	+6	n
Cristaux Py K	+0,35	+6	n
Carottes Py Es	+0,05	+16	n
Carottes Py K	+0,05	+16	n
Carottes Aspy Pan	+0,05	-15	p
Lame EsPy	+0,05	+10	n
Lame KPy	+0,05	+10	n

Les cristaux de pyrite mesurés montrent globalement un type n, alors que l'arsénopyrite Pan est de type p. En fait une étude statistique sur des petits cristaux de pyrite Es montre 2/3 de cristaux avec un caractère n et 1/3 avec un caractère type p

Le broyage quant à lui semble induire une semi-conduction de type p, en effet toutes les pastilles possèdent un caractère de type p. L'explication de ce phénomène est très

complexe, on peut mettre en cause l'effet des joints entre les grains jouant un rôle de piège à charges (électron n), et dans ce cas, seule la conduction par trous est possible.

c/ Mesure de la conductivité

L'expérience consiste à envoyer, grâce à un générateur de courant, une intensité **I** connue et constante dans l'échantillon, et de mesurer une différence de potentiel **U**. La distance **d** entre les deux points de contact permettant la mesure est d'une grande importance, en effet la mesure est perturbée par des résistances parasites, les lignes équipotentielles se trouvent endommagées en dessous d'une certaine distance des points source du courant (0,6 mm). C'est ce qu'on nomme la méthode des quatre points, ce montage permet l'estimation de la résistivité électrique par l'équation

$$\rho = \frac{S}{d} \cdot \frac{U}{I} (\Omega m) \quad S : \text{surface de la lame}$$

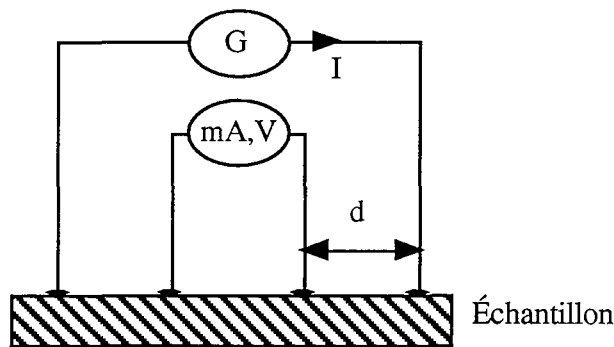


Fig. II-41 Méthode des quatre points

Des lames peu épaisses ont été confectionnées à partir des pyrites Es et K, elles sont percées de deux trous jouant le rôle de bornes pour le courant comme l'illustre le schéma ci dessous :

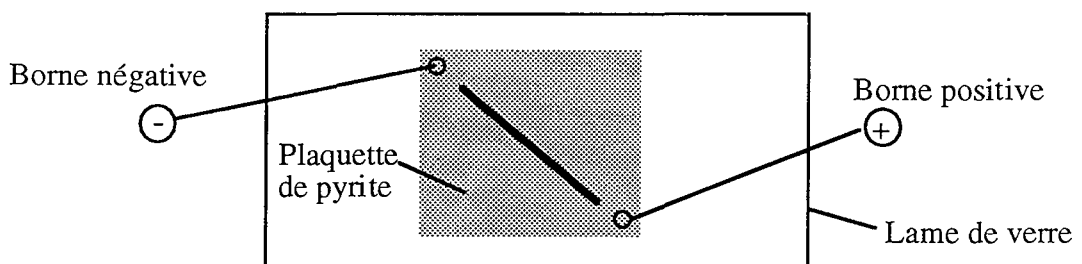


Fig. II-42 Montage de mesure de la conductivité sur sulfure massif

Lame Es : surface = 28*3 mm²

I = 10 mA	U = 0,35 mV	$\rho = 9,8 \cdot 10^{-4} \Omega m$
I = 20 mA	U = 0,45 mV	$\rho = 6,3 \cdot 10^{-4} \Omega m$

Lame Es : surface = 26*3 mm²

I = 10 mA	U = 2 mV	$\rho = 1,56 \cdot 10^{-3} \Omega m$
I = 20 mA	U = 3,8 mV	$\rho = 1,48 \cdot 10^{-3} \Omega m$
I = 30 mA	U = 5,45 mV	$\rho = 1,42 \cdot 10^{-3} \Omega m$

Ces résultats montrent que la pyrite Es possède une résistivité plus basse que celle de la pyrite K2. Comme cela a été mentionné en introduction à ce paragraphe, cette grandeur dépend de beaucoup de facteurs dont la cristallographie elle-même très liée aux propriétés semi-conductrices du minéral.

Les conductivités obtenues pour les deux pyrites Es et K sont globalement situées dans la gamme signalée en introduction pour les pyrites de type n. La valeur de conductivité plus élevée de la pyrite Es, ainsi que la présence dans son gisement d'origine, d'une proportion importante de cristaux à caractère "p" (peut être due à la présence d'arsenic déjà constaté dans ce gisement MONROY (1993)), la distingue de la pyrite K. Leur origine géologique est aussi différente : hydrothermale pour la pyrite K, métallogénèse sédimentaire pour la pyrite Es.

Des études complémentaires sont bien sûr nécessaires, mais une constatation s'impose : les deux pyrites n'ont pas la même réactivité (état de surface à l'air différent, vitesse d'altération par biodégradation différente -Es étant plus rapidement oxydée- DEDONATO et al. (1991), MONROY (1993)).

L'objet initial de notre investigation était de pouvoir étendre ce type de mesure aux stériles sulfurés divisés. Comme on l'a vu plus haut, la mesure des propriétés semi-conductrices ne peut pas être effectuée (par l'effet thermoélectrique au moins). Les mesures de conductivité n'ont pas été réalisées sur les poudres quelles qu'elles soient pour des questions de mise en œuvre de la mesure.

II-C-11/ ÉTUDE MICROBIOLOGIQUE

Une étude microbiologique est réalisée afin de mettre en évidence la contribution d'un éventuel processus biologique dans l'oxydabilité des stériles de flottation. Le stérile de COGEMA a fait l'objet de cette investigation. Ce produit subit après sa concentration par flottation, une cyanuration alcaline (pH d'environ 10 maintenu par ajout de chaux) suivie par un passage dans le procédé "charbon en pulpe". À la fin du procédé, les cyanures libres ainsi que les cyanures métalliques (ferrocyanures essentiellement) sont précipités par un ajout de sulfate ferreux VIDEAU et al. 1995. Trois niveaux particuliers dans le schéma de traitement vont être étudiés :

- A Concentré de flottation avant la cyanuration
- B Concentré cyanuré
- C Concentré épuisé en or et filtré, les cyanures y sont stabilisés (par ajout de FeSO_4).

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

L'étude a consisté principalement en des cultures bactériennes en milieu M₂ (Cf. chap. Matériel et méthodes VII) et des observations en microscopie optique. Le pH et le Eh (mesuré par rapport à l'électrode argentale) sont relevés le long de l'expérience. Une quantité de 10 g de chaque concentré est mélangée dans 40 ml de milieu M₂. Un dénombrement initial des bactéries acidophiles oxydant le fer ferreux donne un résultat négatif pour tous les échantillons.

Concentrés A et B

Les deux concentrés sont incubés pendant 3 semaines à 30°C (température optimale de la croissance des bactéries du genre *Thiobacillus* et *Leptospirillum*). Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- concentré A : Le pH devient acide (de 4,8 à 2,14) et le Eh est élevé (741 mV/ENH). L'examen microscopique révèle l'existence de nombreuses bactéries sporulées (à spore terminale) et des bacilles non sporulés en nombre moins important. La présence de spores indique que les conditions de culture sont défavorables. Une culture en milieu liquide (M₂ et FeII) met en évidence une oxydation du fer (virage de la couleur de la solution à l'orange au bout de 9 jours), puis une culture sur milieu solide a permis d'isoler des colonies de bactéries oxydant le fer ferreux.

- concentré B : Le pH baisse sensiblement (7,12 à 6,18) et le Eh est de 472 mV/ENH. Une absence de culture bactérienne est notée au bout de 21 jours, laissant penser au rôle inhibiteur et toxique des cyanures, abondants dans cet échantillon, vis à vis de toute vie microbienne.

Concentré C: C'est le stérile proprement dit, les cyanures y sont insolubles. L'investigation microbiologique a consisté en une incubation en milieu M₂ à 30°C pendant une durée de 3 semaines. Une vie bactérienne est représentée par des bacilles fins (0,5x15µm) de morphologie voisine à celle des thiobacilles ainsi que des gros bacilles trapus. Une culture en milieu liquide (M₂ et FeII) donne un résultat négatif en ce qui concerne l'oxydation du fer ferreux.

Les conditions de pH et Eh et la mise en solution de plusieurs espèces (voir tableau ci dessous) témoignent d'une oxydation du stérile dont l'origine (chimique ou biologique) est difficile à déterminer : un témoin de stériles autoclavé où la contribution des processus biologiques serait écartée, aurait pu permettre l'éclaircissement de ce point.

	Eh mV/ENH	pH	Zn	Pb	Cu	Fe	SO ₄ ²⁻
État initial	172	5,8	0,222mg/l	0,166mg/l	0,152mg/l	27,47mg/l	3495,5mg/l
après 3 jours	519	3,38	2,394mg/l	0,543mg/l	0,321mg/l	41,09mg/l	3110,2mg/l
après 10 jours	522	3,24	8,752mg/l	2,305mg/l	1,288mg/l	217,6mg/l	4304,5mg/l
% dans stérile	-	-	0,10%	0,18%	745ppm	25%	1,70%
% dissout	-	-	3,5%	0,51%	0,069%	0,35%	-

Le fer passe de 27,47 mg/l à 217 mg/l à 10 jours. Il est principalement sous forme FeII ce qui laisse penser qu'il n'y a pas l'intervention de thiobacilles oxydant le fer (Th. ferrooxidans). D'autres éléments sont solubilisés tels que le zinc, le plomb, le cuivre et le sulfate, cette mise en solution est vraisemblablement le résultat d'une dissolution d'espèces déjà oxydées ou d'une légère oxydation comme en témoigne l'augmentation du sulfate en solution entre 3 et 10 jours.

En conclusion à ce paragraphe, on retiendra que le stérile de COGEMA représente en soit un milieu où les bactéries acidophiles sont inhibées voir éliminée lors du traitement par la cyanuration. Les deux autres stériles (PIRITES et COGEMA) renferment normalement ce type de micro-organismes et qui peuvent contribuer largement à leur oxydation. Cependant, l'inertage de ces rejets par inclusion dans des liants hydrauliques, imposant des pH très basiques (>12), constitue un deuxième facteur inhibiteur de la croissances des bactéries oxydant les sulfures en général.

II-C-12/ CONCLUSION

De cette caractérisation ressortent les premiers éléments de réponses en matière d'oxydabilité de ces trois stériles. Le stérile PIRITES est vraisemblablement le plus oxydable à cause de sa finesse, sa richesse en sulfures notamment des mixtes et en fin sa grande surface spécifique. Le stériles ALMAGRERA, malgré sa grande finesse, a l'avantage de posséder un faible surface spécifique et de renfermer une gangue carbonatée capables d'imposer une certaine alcalinité. Le stérile COGEMA, le moins riche en sulfure contient le plus d'arsenic. Le tableau ci dessous récapitule succinctement les principales caractéristiques de ces trois stériles.

Stérile	Minéralogie globale			Granulométrie				Surface spécifique		Etat de surface As 3d	Électrochimie milieu ciment	Bactérie oxudant FeII
	% Sulfures	% gangue	Mixité sulfures	Brut		<20µm (%)		globale	sulfures*			
				d50	mode	proportion	minéralogie					
COGEMA	36% py à 1,2% As 27% aspy	37% chlorite - micas quartz	Gangue- sulfure py-aspy rares	14µm	10µm	48,20 dont 12 <5µ	28,6 py 29,3 Aspy 42,1 gangue	4,74 m2/g	1,71m2/g	peu d'aspy arséniates et arsénites	Oxydabilité +	-
PIRITES	90% py à 0,2%As	10% quartz	py-chalcopy py-Sphalérite	13µm	14µm	53	86,7 py 2,5 Aspy 10,8 gangue	2,17m2/g	2,38m2/g	arséniates peu d'arsénites	Oxydabilité +++	+
ALMAGRERA	79% py à 0,2%As	21% : Quartz micas - chlorites sidérite - dolomite	rare	5µm	5µm	87	75,5 py 1,1% Aspy 23,4 gangue	1,2m2/g	1,04m2/g	arséniates et arsénites	Oxydabilité ++	+

* stérile attaqué par l'acide fluorhydrique pour l'élimination de la gangue phyllosilicatée.

	Facteurs stabilisateurs
	Facteurs à risque

II-D/ CARACTÉRISATION DE MORTIERS À SULFURES

Ce chapitre possède comme principal but la caractérisation de l'altérabilité de mortiers à stériles dans différentes conditions. En effet, après avoir subit des tests de lixiviation PICQUET (1995), et pour compléter les informations apportées par les analyses des lixiviats, les composites solides altérés sont caractérisés à différentes échelles.

Le choix des liants ne s'est pas focalisé sur un seul type de liant, mais sur plusieurs de composition, de capacité de résistance aux attaques sulfatiques et de coûts différents. Par ailleurs le stérile étudié sera celui de COGEMA en raison de sa diversité minéralogique, mais aussi par manque de temps. Ce travail se réalise en collaboration avec SEPA de COGEMA PICQUET (1995).

Les ciments testés regroupent le ciment ordinaire CPA 45, le ciment au laitier CLK 45 et le ciment alumineux (fondu Lafarge) CA. Certains mélanges ont fait l'objet d'un ajout de chaux afin d'améliorer certaines propriétés chimique (pouvoir neutralisant de l'acidité et stabilisation de l'arsenic sous forme d'arséniate de calcium). Différentes proportions ont été testées, des mélanges à 5 % offrent des monolithes sans tenue mécanique après avoir subit l'extraction Soxhlet, seuls les mélange à plus de 10% sont retenus pour l'étude en question.

Deux types de malaxages ont été expérimentés à savoir le type Pétrin et le type bras en Z, le premier est retenu en raison de son influence sur la porosité totale (34,7% contre 36,7 dans le cas du deuxième). les mélanges se font sans ajout d'eau, l'humidité du stérile (25% environ) étant suffisante. Le pâte obtenue est coulée dans un moule en carton puis stockés sous vapeur saturante. Les pourcentages de ciment qui vont être données dans ce qui suit sont calculés par rapport au poids sec des stériles.

Deux études complémentaires s'imposent :

- L'étude des lixiviats par analyse chimique des éléments essentiels Ca, Fe, S et As réalisée par PICQUET I. 1995 et dont les résultats principaux; sont résumés dans le tableau récapitulatif donné en conclusion à ce chapitre,

- L'étude du solide sera détaillé dans ce qui suit.

II-D-1/ ASPECT TEXTURAL DES MÉLANGES

Dans ce chapitre, on va étudier l'aspect textural des différents mélanges et ceci à différentes échelles :

- échelle globale du mortier : présence de macroporosité (bulles d'air), présence de fissures, dispersion des grains sulfurés au sein de la pâte durcie...etc.

- échelle des particules : l'interface grains-liant, adhésion au liant, leur possible altération...etc.

II-D-1-1/ Observations microscopiques

Des fragments de mortiers ou de pâtes pures, lixiviés ou non lixiviés, en cassure fraîche, sont prélevés dans la masse de l'échantillon, ils ont fait l'objet d'une étude directe au moyen microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires (contraste de relief) et en électrons rétrodiffusés (contraste chimique).

Dispersion des grains au sein de la matrice ciment : Voir Planche photos

Le malaxage adopté engendre une bonne dispersion des grains de sulfures au sein de la matrice cimentaire, ce facteur est d'une grande importance dans les propriétés qui régissent la résistance chimique et mécanique des échantillons.

Interface grain-liant : Voir Planche photos

Les observations menées au niveau des contacts grains-liant montre que l'adhésion est en général bonne dans les mélanges à 20% de ciment, cependant ceux à 10% montrent une moins bonne cohérence, cette jonction peut constituer un drain préférentiel pour la circulation des fluides aqueux, les sulfures deviennent exposé aux agents oxydants qui déclencheront l'oxydation.

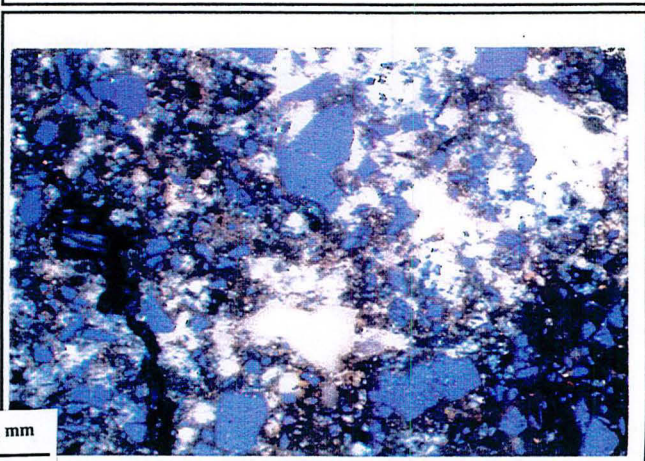
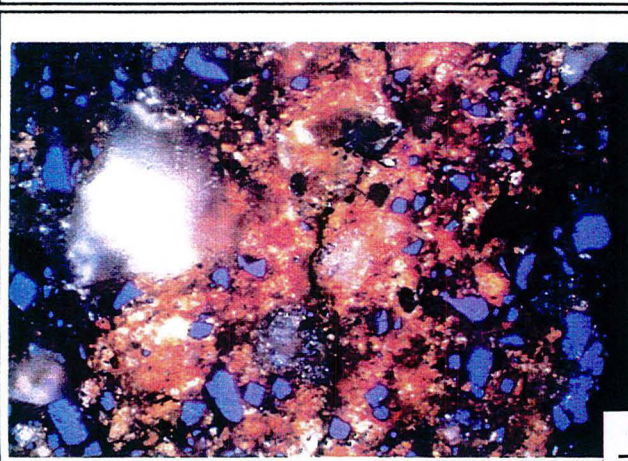
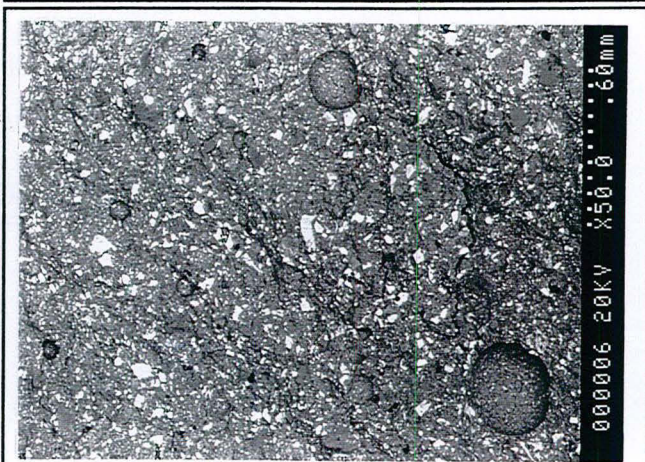
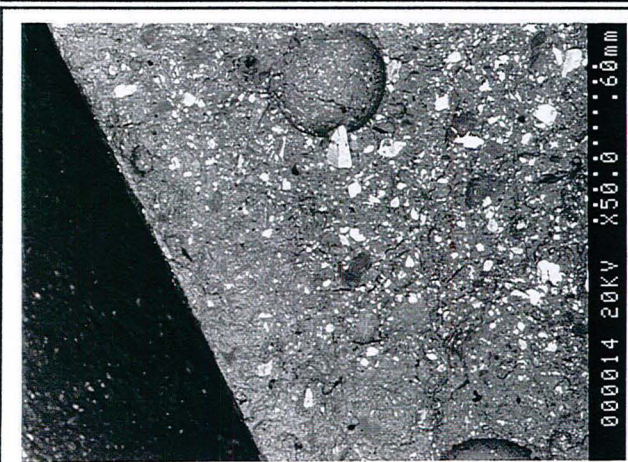
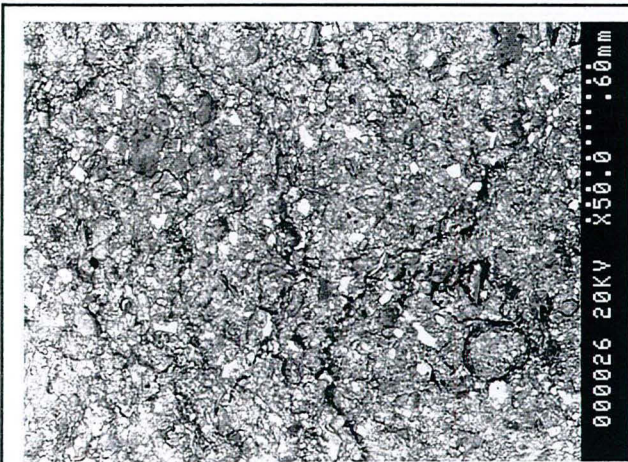
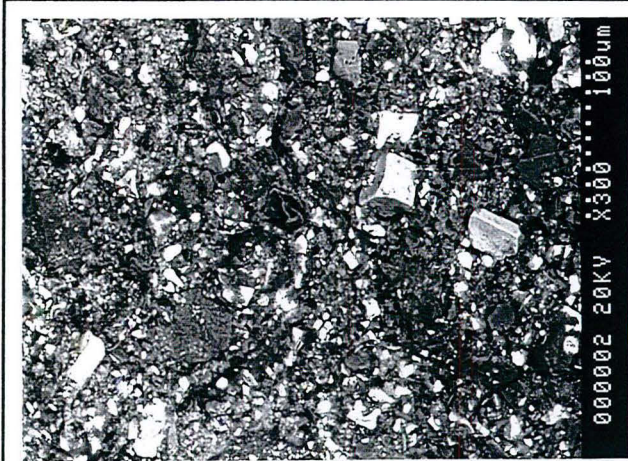
Macroporosité : Voir Planche photos

Des bulles d'air de grande taille (plusieurs dizaines de mm) sont présentes dans presque tous les mélanges, elles sont plus abondantes dans les mortiers à sulfures et presque absentes dans les pâtes pures. L'utilisation d'hydrofuges ainsi qu'une vibration mécanique peut contribuer à leur élimination, cependant cela représente des procédés coûteux et difficiles à mettre en œuvre pour des remblais. Ces poches ne paraissent pas être le lieu de réactions chimiques particulières, il est bien reconnu que lors d'attaques sulfatiques (phénomène très suspecté dans de tels mortiers à plus de 50% de sulfure et dont l'eau de gâchage renferme beaucoup de sulfates), la néoformation de produits gonflant nuisibles (essentiellement ettringite et gypse) tapisse dans un premier temps la cavité, mais finit, si le phénomène se prolonge, par la bourrer en provoquant un départ de fractures du à la pression de cristallisation de ces produits expansifs Cf. II-2-3.

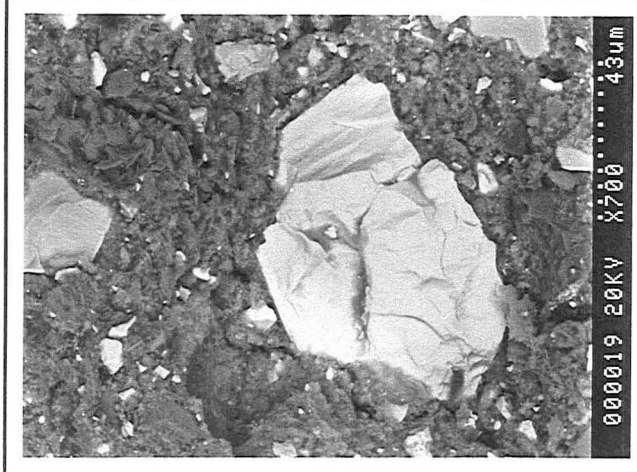
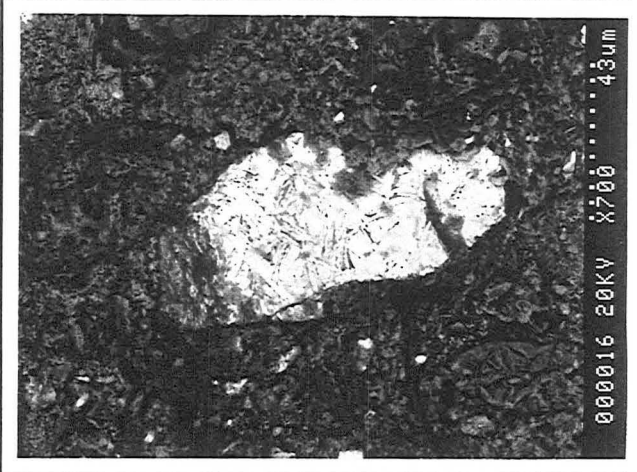
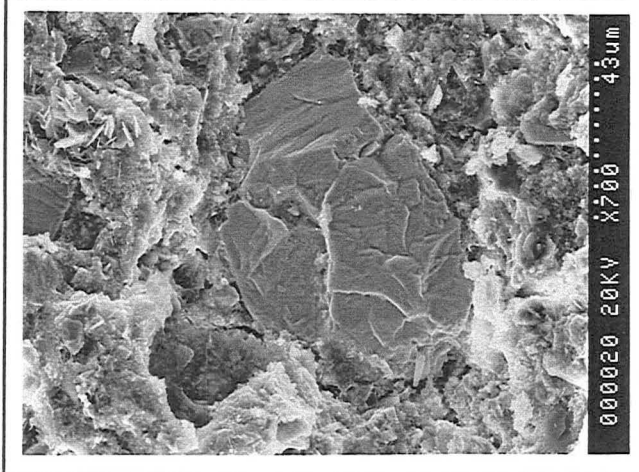
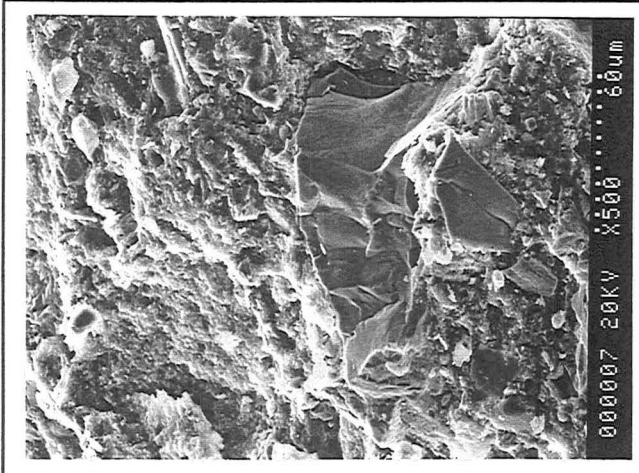
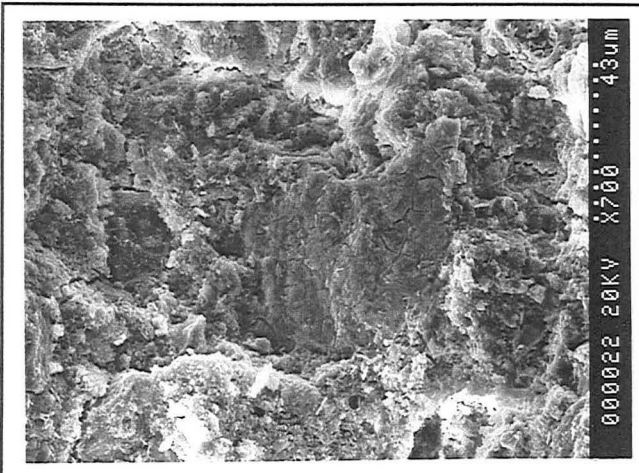
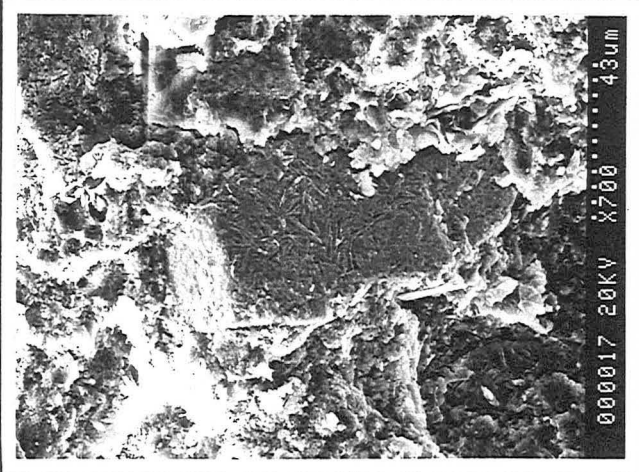
Altération des grains: Voir Planche photos

Une expérience consiste à déterminer l'effet du ciment (forte alcalinité pH 12-13) sur les grains de sulfures et ce à travers des observations MEB en électrons secondaires et aux forts grossissements. La conclusion à cette approche est que le ciment ne semble pas affecter la surface des grains de sulfures qui peuvent être en revanche, préalablement corrodés en surface.

<p>Photo 1</p> <p>Mélange à 10% de liant (CLK) noter la mauvaise adhésion des grains de sulfure</p> <p>MEB - ERD</p>	<p>Photo 2</p> <p>Détail de la photo 1</p> <p>MEB - ES</p>
<p>Photo 3</p> <p>Mélange à 10% de liant (CPJ) noter la mauvaise adhésion des grains de sulfure</p> <p>MEB - ERD</p>	<p>Photo 4</p> <p>Détail de la photo 3</p> <p>MEB - ERD</p>
<p>Photo 5</p> <p>Mélange à 20% de liant (CPJ) : Bord d'une éprouvette altérée noter la disparition des grains de sulfure au bord, la bonne dispersion des grains et la présence de bulles d'air</p> <p>MEB - ERD</p>	<p>Photo 6</p> <p>Mélange à 20% de liant (CLK) noter la bonne dispersion des grains de sulfure</p> <p>MEB - ERD</p>
<p>Photo 7</p> <p>Mélange à 20% de liant (CPJ) Bord d'une éprouvette oxydée noter la présence de fracture et l'apparition d'oxy-hydroxydes de fer</p> <p>Microscope Optique : LP</p>	<p>Photo 8</p> <p>Mélange à 20% de liant (CPJ) Bord d'une éprouvette oxydée noter la présence de fracture ouverte</p> <p>Microscope Optique : LP</p>

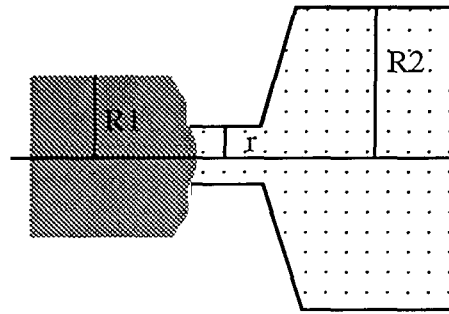


<p>Photo 9</p> <p>Grain d'arsénopyrite dans une zone non altérée du mortier</p> <p>MEB - ES</p>	<p>Photo 10</p> <p>même chose</p> <p>MEB - ERD</p>
<p>Photo 11</p> <p>Grain de pyrite dans une zone non altérée du mortier</p> <p>MEB - ES</p>	<p>Photo 12</p> <p>même chose</p> <p>MEB - ERD</p>
<p>Photo 13</p> <p>Grain d'arsénopyrite dans une zone altérée du mortier : noter l'état de surface</p> <p>MEB - ES</p>	<p>Photo 14</p> <p>même chose</p> <p>MEB - ERD</p>
<p>Photo 15</p> <p>Grain de pyrite dans une zone altérée du mortier : noter l'état de surface</p> <p>MEB - ES</p>	<p>Photo 16</p> <p>même chose</p> <p>MEB - ERD</p>



II-D-1-2/ Etude de la microporosité

Les mesures de microporosimétrie ont été réalisées grâce à un porosimètre au mercure, c'est l'une des méthodes les plus utilisées pour mesurer le volume des vides et la distribution de la porosité en terme de taille de pore dans un milieu poreux quelconque. Cette technique repose sur les équilibres de phases entre le mercure non mouillant et sa phase vapeur (fluide mouillant) dans le réseau poreux, l'injection du mercure dans un matériau poreux sera réalisable sous une pression supérieure à la pression capillaire.



**Fig.II-43 Notion de rayon d'accès
(D'après BOUSQUIE, 1979, dans REMY 1993)**

Un vide est caractérisé par son rayon d'accès et non par son rayon propre. En effet le volume poreux sera totalement envahi par le mercure si on exerce une pression supérieure à la pression capillaire imposé par le rayon r ($P_c = 2\sigma \cdot \cos\theta / r$), bien que le volume de mercure intrusif le plus important soit relatif au pore de Rayon R2. D'autre part, pour un capillaire cylindrique de rayon donné, le retrait s'effectue à une pression P' comprise entre la moitié et le tiers de la pression d'injection P .

L'injection du mercure correspond à la pénétration d'un fluide non mouillant dans un réseau poreux. La vapeur de mercure fait office de phase mouillante, il faut donc interpréter l'injection du mercure comme un drainage et son retrait comme une imbibition. Dans le cas du retrait, la phase mouillante est créée au fur et à mesure par volatilisation du mercure. Ce phénomène est fondamentalement différent de l'imbibition d'un réseau poreux par un fluide mouillant comme l'eau où la phase mouillante doit pénétrer dans l'échantillon par sa surface externe.

Les deux injections successives de mercure permettent de différencier entre deux types de porosités :

- La porosité libre : elle constitue les pores communicants qui ne piègent pas le mercure injecté durant le premier cycle après un séjour de 24 heures à pression atmosphérique.
- La porosité dite piégée : c'est l'ensemble des pores qui retiennent le mercure de la première injection, ils sont difficilement accessibles par le mercure.

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

La somme des deux porosités constitue la porosité totale du matériau mesurée au mercure.

Échantillons

Des mortiers à sulfures sont comparés entre eux et avec des pâtes de ciment pur. Les mesures ont été effectuées après 28 jours (temps minimum de cure), les échantillon ayant été conservés en ambiance saturée en vapeur d'eau.

2 pâtes pures de CPJ et de CLK

2 mélanges à 10% ciment (CPJ et CLK) - stérile de COGEMA

2 mélanges à 20% ciment (CPJ et CLK) - stérile de COGEMA

Résultats et interprétations

Les résultats se présentent sous formes de graphes, d'un part des courbes de porosité cumulée correspondant à la première et la deuxième injection de mercure pour chaque échantillon, celles ci permettent l'estimation de la porosité totale, "libre" et "piégée", et d'autre part les histogrammes de la distribution du volume incrémental des pores % qui donne une bonne représentation de la répartition de la taille des accès aux pores; la hauteur des pics donne une idée sur la fréquence de ces accès et non un pourcentage de ceux ci. Les résultats correspondant à la porosité cumulée par rapport aux rayons sont données en annexes.

La comparaison de la porosité totale mesurée au mercure conduit à des résultats intéressants :

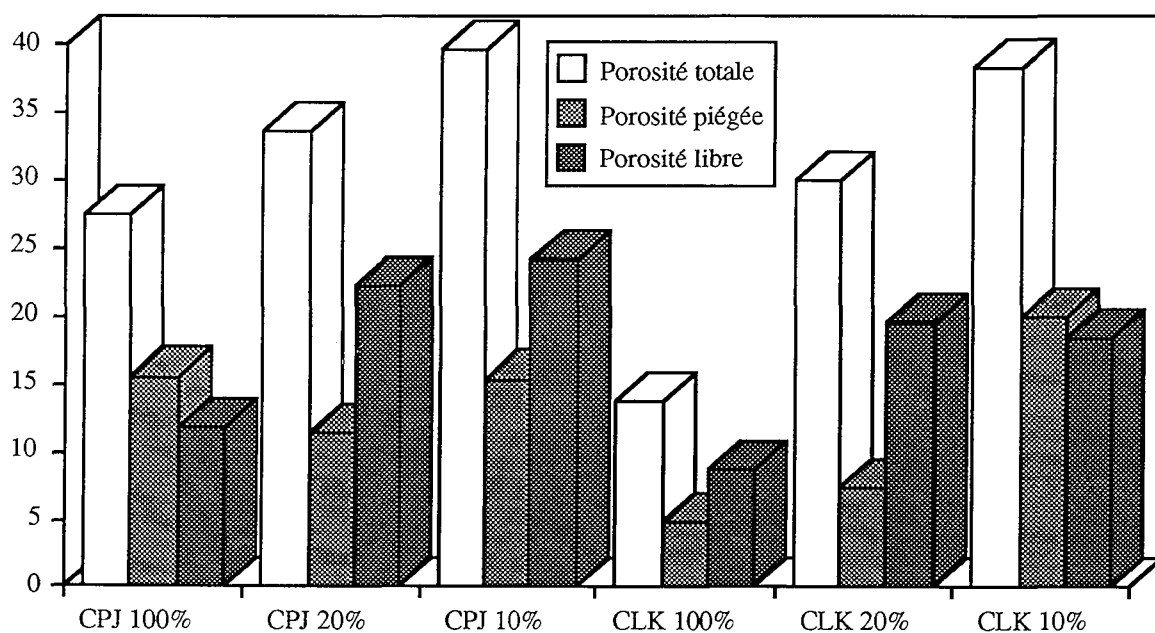


Fig.II-44 Histogramme comparatif des porosités pour différents mélanges

- Pour le même contenu en stérile, la porosité Hg totale des mortiers à base de CLK est plus faible que celle des mortiers à CPJ,

- Plus la teneur en stérile augmente dans les mortiers, plus la porosité totale augmente, et moins la différence de porosité totale entre les mélanges CLK et CPJ, est nette.

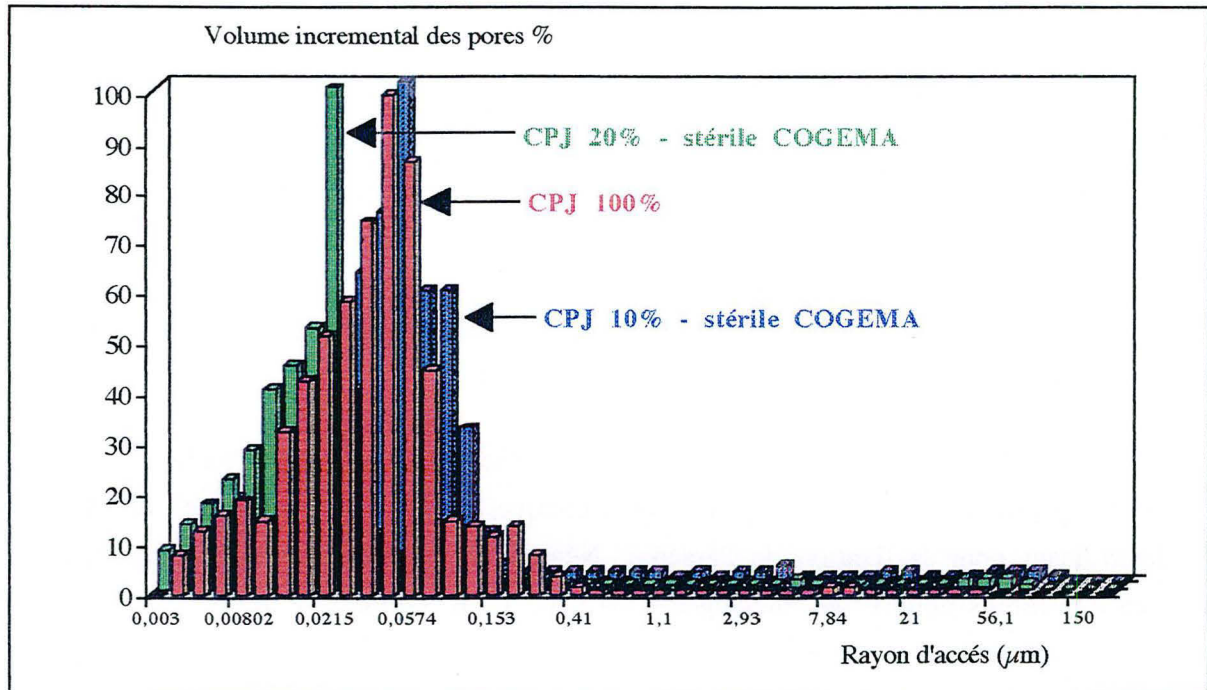


Fig.II-45 Distribution de la porosité dans des mélanges à base de CLK

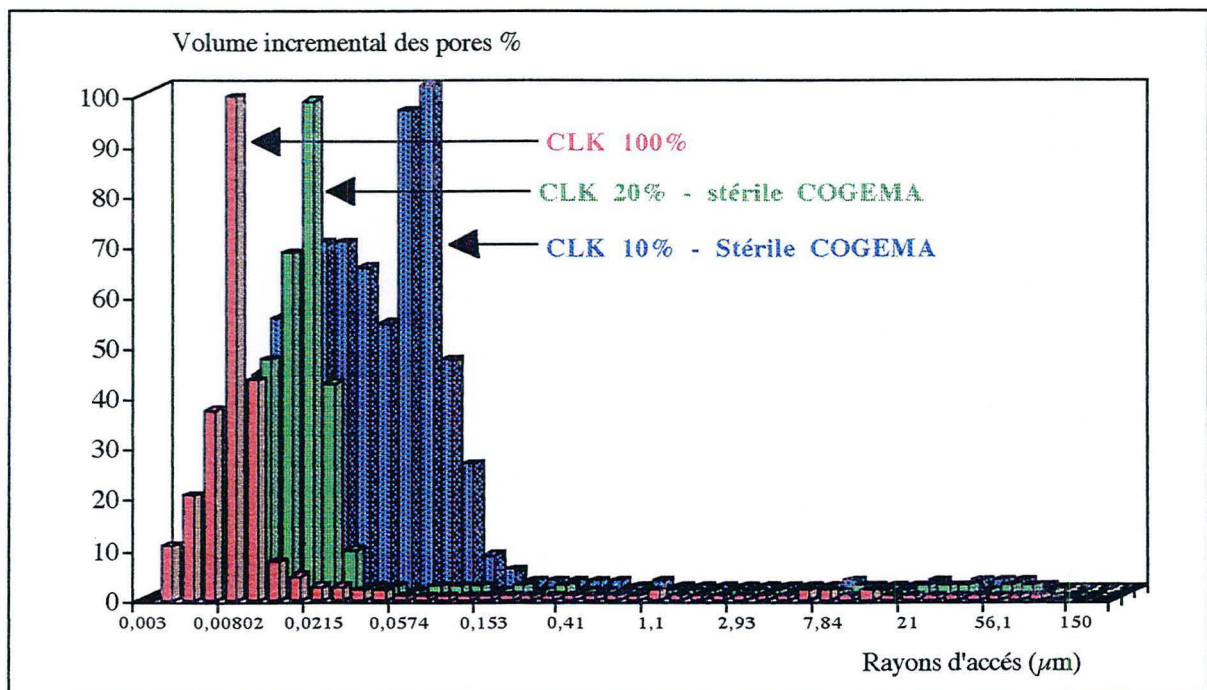


Fig.II-46 Distribution de la porosité dans des mélanges à base de CLK

Les courbes de distribution des accès aux pores sont assez distinctes l'une de l'autre, les histogrammes donnés ci dessus permettent de visualiser cette différence. En effet l'augmentation du contenu en stérile de 80 à 90 % dans les mélanges (CLK ou CPJ) conduit à une augmentation des diamètres des accès aux pores dominants typiquement de 0,02 à 0,06 μm .

Conclusions

Les diamètres des accès aux pores mesurés par la microporosimétrie au mercure sont tous compatibles avec l'accès par l'eau de drainage qui conditionne la lixivabilité des mortiers à sulfures. Par ailleurs, les mélanges à base de ciment au laitier apparaissent comme possédant de meilleures caractéristiques par rapport au ciment Portland composé. Cette information vient à l'appui du choix possible d'un CLK pour l'enrobage des grains du stérile : ce liant offrirait donc à la fois la garantie d'une porosité faible des mortiers et d'une résistance chimique à l'attaque sulfatique.

Les études de lixivabilité de mélanges stérile - liant (\pm chaux) réalisés par PICQUET (1995) prouvent qu'en fait le paramètre chimique "teneur en portlandite" du mortier est déterminant pour la fixation de l'arsenic. Néanmoins, il est raisonnable de penser que le caractère moins poreux des mélanges à base de CLK puisse être un facteur favorable au comportement à long terme. Les premiers essais de lixiviation statique de longue durée effectués et qui sont en cours montrent effectivement des résultats qui peuvent être liés non seulement aux propriétés chimiques de rétention de As, mais aussi aux propriétés physiques du mortier.

Solution initiale : eau déminéralisée (250 - 300 ml)

II-D-2-2/ Étude minéralogique des éprouvettes altérées

L'analyse minéralogique fait appel à un ensemble de techniques d'investigation : analyse chimique, diffraction des rayons X, méthodes thermiques, microscopie optique et électronique, dont les résultats sont confrontés pour en assurer la cohérence. DELOY (1978) propose un calcul minéralogique permettant de passer de l'analyse chimique globale à l'analyse minéralogique quantitative, et ce grâce à un programme informatique, l'examen des bilans permet ainsi de déceler toutes modification : carbonatation, agression par des agents externes ...etc. Ce type d'approche a prouvé son efficacité dans l'étude d'ouvrages anciens en mettant en évidence une activité sulfatique importante consistant à la formation de produits gonflants : gypse, ettringite et thaumasite DELOY et al. (1989). Cependant, il est difficile de l'appliquer pour des mortiers à sulfures lixiviés en extracteur de Soxhlet où il faut étudier des fronts d'altération à une échelle millimétrique. Il nous a fallu mettre au point une nouvelle technique d'approche dont les résultats devront être comparés avec ceux des cinétiques d'extractions en Soxhlet de ces même mélanges.

Les échantillons après lixiviation ont un aspect plus ou moins rouillé en surface selon le type de mélange. Par ailleurs une perte de résistance mécanique est nettement ressentie en ce qui concerne les échantillons les moins riches en ciment. En cassure fraîche un front d'altération en bordures parallèles aux surfaces des échantillons est aisément observé. Le tableau ci dessous résume les principales observations macroscopiques de ces mortiers.

stérile	liant	aspect externe	aspect interne	propriétés mécaniques
COGEMA	CPA 10%	rouille	front rouille	faible
COGEMA	CLK 10%	rouille	front rouille	faible
COGEMA	CA 10%	très rouille	rouille uniformément	très faible
COGEMA	CPA 20%	rouille	front rouille	modérée
COGEMA	CLK 20%	rouille	front rouille	modérée
COGEMA	CPA 20% - chaux 20%	pas de rouille	front blanc laiteux	modérée
COGEMA porphyrisé	CPA 17% - chaux 17%	pas de rouille	front blanc laiteux	modérée
COGEMA	CLK 10% - chaux 5%	pas de rouille	front blanc laiteux	modérée

La première tentative consistait à la réalisation d'**analyses en diffraction X** au bord et au centre de l'échantillon : la technique fut aussitôt abandonnée pour plusieurs raisons :

- La sensibilité de l'analyse n'est pas assez suffisante,
- La présence de sulfures et de quartz masque la détection d'éventuelles phases d'altération,
- Il est impossible de réussir des quantifications précises.

Cependant, la méthode reste utile pour la mise en évidence de certains composés néoformés quand ils sont relativement abondants et cristallisés.

La deuxième tentative était basée sur les observations MEB les analyses EDS, le contraste chimique entre le bord oxydé et le coeur de l'échantillon n'est pas assez prononcé pour être visible sur les images en électrons rétrodiffusés. Les analyses EDS sur des grandes plages ne sont pas fiables en cassure fraîche à cause de l'effet du relief, la fabrication de section polies s'avère une étape nécessaire, le mode de préparation est donné dans le chapitre Matériel et méthodes.

L'analyse EDS est retenue pour l'étude des profils d'oxydation des mortiers à stériles lixiviés, plusieurs problèmes d'ordre technique ou intrinsèque à l'échantillon se posent. La principale limitation lors de l'analyse EDS par le MEB HITACHI était la non possibilité de régler la dimension de la fenêtre d'analyse dont la forme carrée était imposée par l'instrumentation. Une analyse à des faibles grossissement ne permettait pas la mise en évidence des variations millimétriques dues à l'altération de l'échantillon, et à l'inverse, une analyse à des grossissements plus importants souffrait de l'effet de pépite du aux gros grains que renferme le stérile. Avec la microsonde électronique CAMECA SX50 et l'utilisation d'un balayage du faisceau d'électrons aussi large que possible, le problème est du même ordre.

La réalisation d'images X pendant des temps d'acquisition assez longs, permet de constater des variations de composition chimique lorsque celle ci est importante : c'est le cas des enrichissements et des appauvrissements en Ca, mais pas de ceux correspondant au fer, à l'arsenic et au soufre. Par ailleurs la quantification à partir d'images X n'est pas réalisable par le système KEVEX. La microanalyse permet aussi la réalisation de profils linéaires (déplacement du spot d'analyse le long d'une droite présélectionnée), cette technique souffre de l'effet de pépite du aux grains de sulfures.

Seul le MEB PHILIPS permet un réglage libre des dimensions de la fenêtre d'analyse, ainsi des profils d'analyse permettent d'approcher les variations de composition chimique avec succès. L'interprétation des profils d'analyse obtenus sur les différentes sections polies, est complétée par des informations relevées de l'examen par microscopie optique.

a/ Procédure de l'analyse EDS (Fig.II-48)

Les analyses sont faites à des faibles grossissements, mais avec une limite due au champ couvert par le faisceau électronique ainsi que son centrage. Les conditions d'analyse sont :

- une tension de 20 keV nécessaire pour le bon dosage d'éléments lourds tels que As,
- des courants de 1 nA,
- une distance de travail de 10 mm.

Un dosage systématique de huit éléments O, Si, Al, K, S, Ca, Fe et As avec des temps d'acquisition normés à un comptage de 100 000 coups (ou environ 60 secondes selon les expériences). La quantification est réalisée sans standards. Pour tous les éléments, la raie $K\alpha$ a été utilisée, la raie $L\alpha$ de As (généralement prise pour le dosage de cet élément) interfère avec la raie $MgK\alpha$.

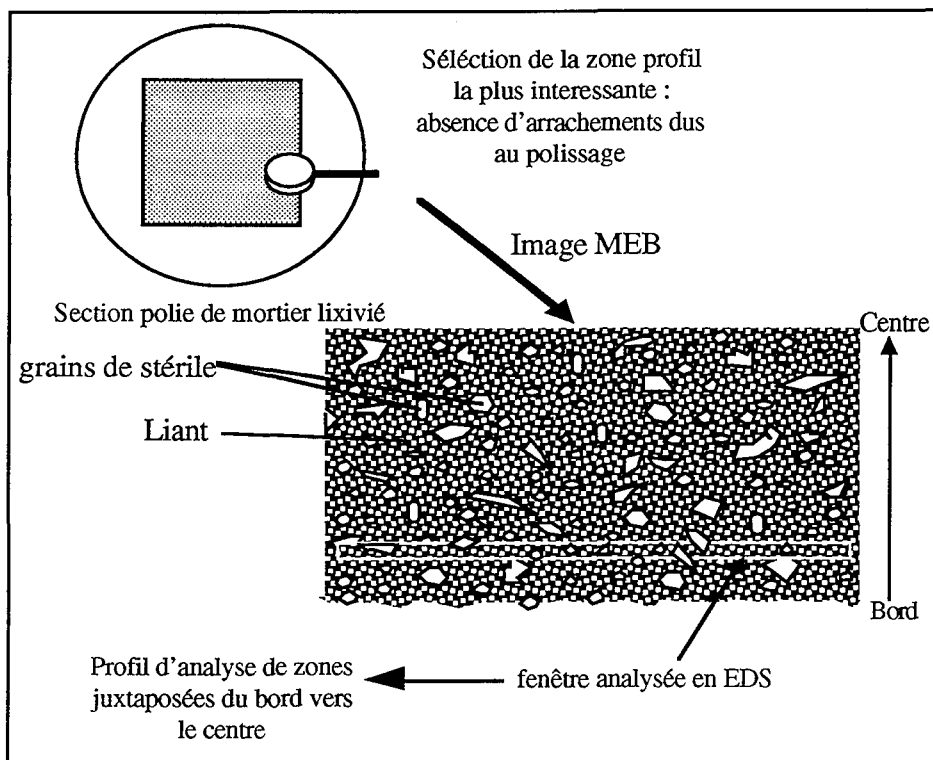


Fig.II-48 Schéma synthétique de la procédure d'étude de l'altérabilité des mortiers à sulfures par EDS

Comme les dimensions de la fenêtre d'analyse varient légèrement d'un échantillon à l'autre, la longueur et la largeur sont déterminées pour chaque échantillon pour se calibrer en échelle des distances. Ces variations sont dues aux faibles grossissements utilisés et au réglage de la taille du spot électronique.

mélange	Dim. fenêtre (Lxl)	profondeur du profil
CPA 10% - stérile COGEMA	3mm x 93,3 μ m	25f -----> 2,3 mm
CLK 10% - stérile COGEMA	2,81mm x 83,3 μ m	26f -----> 2,2 mm
CA 10% - stérile COGEMA	2,93mm x 90,3 μ m	20f -----> 1,9 mm
CPA 20% - stérile COGEMA	2,58mm x 82,4 μ m	21 -----> 1,7 mm
CLK 20% - stérile COGEMA	2,58mm x 82,4 μ m	21 -----> 1,7 mm
CPA 17% - chaux 17% - stérile COGEMA	2,93mm x 90,3 μ m	19f -----> 1,8 mm
CPA 17% - chaux 17% - stérile COGEMA porphyrisé	2,93mm x 83,9 μ m	30f -----> 2,8 mm
CLK 10% - chaux 5% - stérile COGEMA	3mm x 92,1 μ m	28f -----> 2,4 mm

b/ Incertitudes dans les mesures EDS

L'incertitude sur les mesures sera estimée par des analyses répétées au centre d'un échantillon. D'une part l'analyse d'une plage large (F) au coeur sain de l'échantillon où l'effet de pépite du à la présence de gros grains n'influence pas la mesure, qui est ainsi représentative de la composition du mélange, et d'autre part, cinq petites fenêtres (f) incluses dans la première, sélectionnées au hasard pour déterminer les bornes supérieure et inférieure de la fourchette d'incertitude. Ainsi, on a $(f_1+f_2+f_3+f_4+f_5) / 5 = f_m$ avec $f_m \approx F$
La borne supérieure est $\text{Sup}(f_1, f_2, f_3, f_4, f_5)$, et la borne inférieure est $\text{Inf}(f_1, f_2, f_3, f_4, f_5)$

Cette procédure a été réalisée sur le mélange CPA-chaux-stérile COGEMA porphyrisé (SMBP) et le mélange CLK-chaux-stérile de COGEMA (M6-3), les résultats sont les suivants :

élément	CPA17%-chaux17%-stérile porphyrisé de COGEMA					CLK17%-chaux5%-stérile de COGEMA				
	sup.f1-5	inf.f1-5	$\Delta f1-5$	Moyf1-5	Anal. F	sup.f1-5	inf.f1-5	$\Delta f1-5$	Moyf1-5	Anal. F
O wt%	27,89	23,93	3,96	25,7	25,71	26,4	23,41	2,99	24,58	25,08
Si wt%	13,67	9,92	3,75	11,34	10,9	15,89	12,88	3,01	14,1	14,43
Al wt%	3,14	2,39	0,75	2,8	2,92	4,91	3,89	1,02	4,37	4,34
K wt%	1,25	0,99	0,26	1,12	1,06	1,79	1,25	0,54	1,56	1,61
S wt%	13,18	10,32	2,86	11,81	11,88	19,09	15,9	3,19	17,13	16,3
Ca wt%	26,17	23,78	2,99	25,22	26,27	11,84	9,49	1,35	10,83	11,15
Fe wt%	16,86	13	3,86	14,76	14,41	20,81	18,43	2,38	19,55	19,36
As wt%	7,8	6,83	0,97	7,25	6,85	9	6,97	2,03	7,89	7,74

À la lumière de ces données, il est possible de déduire les informations suivantes :

- Les fourchettes ne sont pas très différentes d'un échantillon à l'autre
 - La moyenne des 5 fenêtres est très proche de l'analyse d'une grande plage
 - Les écarts par rapport à la moyenne ne sont pas très importants (effet des extrêmes)
- Ceci nous amène à attribuer les erreurs sur les mesures EDS pour chacun des éléments comme suit : O%±2, Si%±1,9, Al%±0,5, K%±0,27, S%±1,6, Ca%±1,5, Fe%±2 et As%±1.

Par ailleurs les erreurs analytiques peuvent avoir des origines diverses :

- les erreurs statistiques pendant le comptage par la diodes Si(Li)
- les erreurs dues à l'hétérogénéité de l'échantillon (effet de pépite, porosité...)
- les erreurs dues à la mauvaise adéquation des modèles de quantification sans standard, dont en particulier les erreurs dues à la présence simultanée d'éléments légers et plus lourds : en effet, dans ce cas, la tension d'accélération est élevée et les taus de comptage (sur l'oxygène par exemple) sont insuffisants.
- les erreurs dues à des contaminations éventuelles de la fenêtre du détecteur.

La quantification avec standards n'a pas été possible dans ces analyses pour les raisons suivantes :

- difficulté à normer les analyses par rapport au courant sonde (absence de cage de Faraday, obligation de moduler le courant en fonction de la zone analysée -très poreuse ou peu poreuse-)

- problèmes importants liés à la texture particulière des mortiers frais ou altérés; en effet leur porosité est source de phénomènes parasites venant rendre impossible les nécessaires corrections de l'intensité du rayonnement X émergent. Les deux schémas ci dessous tentent de cerner les problèmes les plus importants :

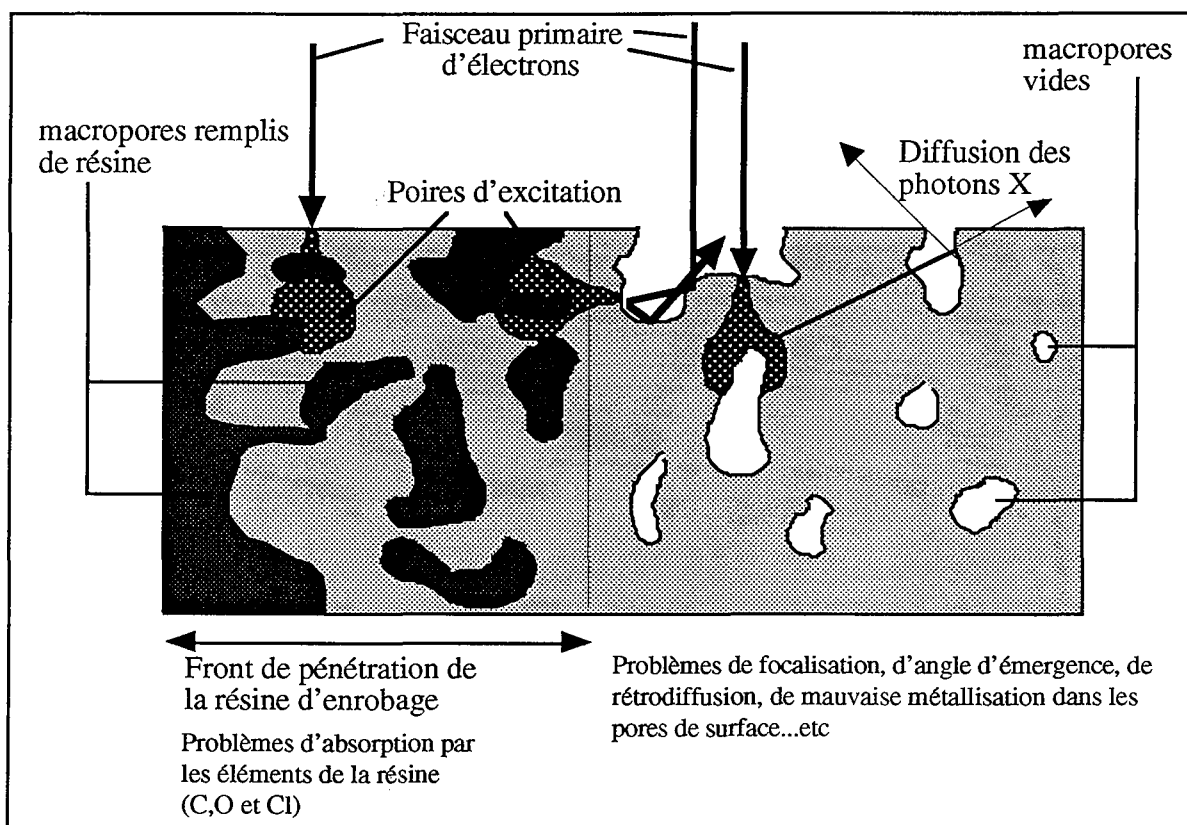


Fig. II-49 Schéma synthétique des difficultés d'analyse des mortiers par EDS

c/ Tests de fiabilité des analyses EDS

Les quantifications sans standards ont été effectuées d'une part en dosant l'oxygène à partir de son pic d'émission sur le spectre et d'autre part en calculant la teneur de l'oxygène par stoechiométrie. Dans ce dernier cas, les éléments utilisés pour le calcul sont Al (Al_2O_3), Ca (CaO), K (K_2O) et Si (SiO_2). Les éléments Fe, S et As ne sont pas considérés comme contribuant à la composition en oxydes des mortiers puis qu'ils sont majoritairement liés aux sulfures du stérile. Il est clair que ce choix implique des erreurs puisque fer et soufre sont aussi des composants mineurs du ciment : ces erreurs ont été évaluées; elles sont faibles compte tenu du très haut pourcentage de stérile inclus dans les mortiers.

Afin de choisir entre les deux techniques de dosage (oxygène dosé et oxygène calculé), un minéral étalon a été analysé par EDS sans standards. Le tableau ci dessous présente les résultats EDS obtenus sur l'andradite $Ca_3(Mg,Fe)_2Si_3O_{12}$ en comparaison avec l'analyse chimique de ce minéral.

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

	O%	Mg%	Si%	Ca%	Fe%
Andradite EDS O dosé	31,02	1,05	18,01	25,84	24,07
Andradite EDS O stœch	37,76	0,94	16,22	23,32	21,77
Andradite analyse chimique	-	0,18	16,36	23,84	21,89

Il est clair que les résultats plaident en faveur de l'utilisation de la méthode sans standard avec calcul de l'oxygène par stoechiométrie. Une fois ce choix fait, trois minéraux de référence ont été analysés. Il s'agit de silicates (albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et wollastonite CaSiO_3) et d'un sulfure l'arsénopyrite FeAsS . La bonne qualité de l'analyse sans standard est démontrée à travers les résultats du tableau suivant :

	O%	Na%	Al%	Si%	S%	K%	Ca%	Fe%	As%
Wollastonite EDS O stœch	40,99	0	0	23,36	-	-	32,35	1,87	-
Wollastonite analyse chimique	41,21	0	0	24,03	-	-	33,97	-	-
Albite EDS O stœch.	48,13	9,38	10,99	30,64	-	0,86	-	-	-
Albite analyse chimique	48,86	8,49	10,36	32,07	-	0,15	-	-	-
Arsénopyrite EDS O stœch	-	-	-	-	18,07	-	-	33,25	48,68
Arsénopyrite WDS (MSE)	-	-	-	-	18,03	-	-	33,03	48,97

Ensuite une section polie de pâte pure hydratée de CLK a été réalisée. La comparaison entre l'analyse chimique de ce produit hydraté, l'analyse chimique de la poudre de ciment anhydre de départ et l'analyse EDS sans standard sur deux plages st présentée ci dessus

	analyse chimique		CLK1 (EDS)	CLK2 (EDS)	moy EDS CLK
	CLK anhydre	CLK hydraté			
Al_2O_3	10,01	8,41			
CaO	45,61	41,57			
Fe_2O_3	1,72	1,57			
K_2O	-	1,01			
SO_4	6,57	5,67			
SiO_2	27,17	25,22			
Total des oxydes	91,08	83,45			
Al_2O_3 normé à 100	10,99	10,08			
CaO normé à 100	50,08	49,81			
Fe_2O_3 normé à 100	1,89	1,88			
K_2O normé à 100	-	1,21			
SO_4 normé à 100	7,21	6,79			
SiO_2 normé à 100	29,83	30,22			
Al%	5,82	5,34	5,08	5,24	5,16
Ca%	35,77	35,58	37,09	37,14	37,12
Fe%	1,32	1,32	1,67	1,44	1,56
K%	-	1,00	2,00	2,05	2,03
S%	2,40	2,26	2,90	2,34	2,62
Si%	13,92	14,10	14,73	14,61	14,67
O%	-	-	36,52	36,55	36,54

L'accord sur l'analyse des éléments majeurs Ca et Si ainsi que sur les mineurs S, Al et Fe est tout à fait satisfaisant. Des écarts n'apparaissent que lorsqu'on compare l'analyse du

potassium : la surestimation de la valeur obtenu en EDS à cause d'une contribution du pic majeur du calcium est une hypothèse plausible pour expliquer cet effet.

Les résultats de l'analyse EDS réalisée sur les différents mélanges étudiés, sont donnés sous forme de profils d'analyse pour chaque éléments. Les variations observées sont directement superposées aux observations faites par microscopie optique en lumière polarisée en respectant l'échelle des distances.

Les profils des teneurs en EDS qui sont réalisés sur les différents mélanges sont reportés à la même échelle que les photographies du microscope optique. Les courbes ont été lissées afin de pallier aux variations accidentelles dues aux effets de pépite (présence de gros grain de stérile dans la fenêtre analysée), cela permet de mieux visualiser les changements dues à l'altération.

Remarque : le lissage n'est pas réalisable au niveau du premier point

La variation en Ca est confirmée pour certains mélanges où l'enrichissement et/ou l'appauvrissement en cet élément sont prononcés, par la réalisation d'image X du calcium. En ce qui concerne les autres éléments, notamment le fer, le soufre et l'arsenic, l'imagerie X n'est pas appropriée. Par ailleurs, pour chaque mélange altérés, sont aussi reportées les relargages d'éléments suite à la lixiviation Soxhlet PICQUET (1995).

d/ Résultats de l'étude pluridisciplinaire de l'altération des mélanges

L'étude de l'altérabilité des mortiers à sulfures a été réalisée grâce à une approche pluridisciplinaire faite d'une part sur des fragments d'échantillons ainsi que des prélèvements, et d'autre part sur des section polies de ces mêmes échantillons. La démarche générale suivie est résumée de la manière suivante :

SECTIONS POLIES

1/ Photographie en microscopie optique en réflexion, lumière polarisée
Modifications d'aspect

2/ Photographies en microscopie électronique à balayage (MEB), générales et détails
Visualisation de la texture, la structure et la présence des phases (primaires et néoformées)

3/ Photographie en microscopie optique en transmission, lumière naturelle
Modifications au sein du liant

4/ Profils EDS au MEB dans les mortiers lixiviés
Redistribution élémentaire

5/ Analyse ponctuelles en EDS
Mise ne évidence des phases néoformées

CASSURES FRAÎCHES

1/ Observations macroscopiques

Présence de rouille, de peau en surface, de fracturations
Tenue mécanique : degré de consolidation

2/ MEB

État de surface des grains de sulfures
Analyse EDS ponctuelle des grains altérés
Présence de minéraux néoformés

PRÉLÈVEMENTS

1/ Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)

statut du fer du soufre et de l'arsenic

2/ Diffraction des rayons X (DRX)

Identification des phases cristallines (néoformées)

3/ Dissolutions sélective

Récupération des sulfures après dissolution du liant

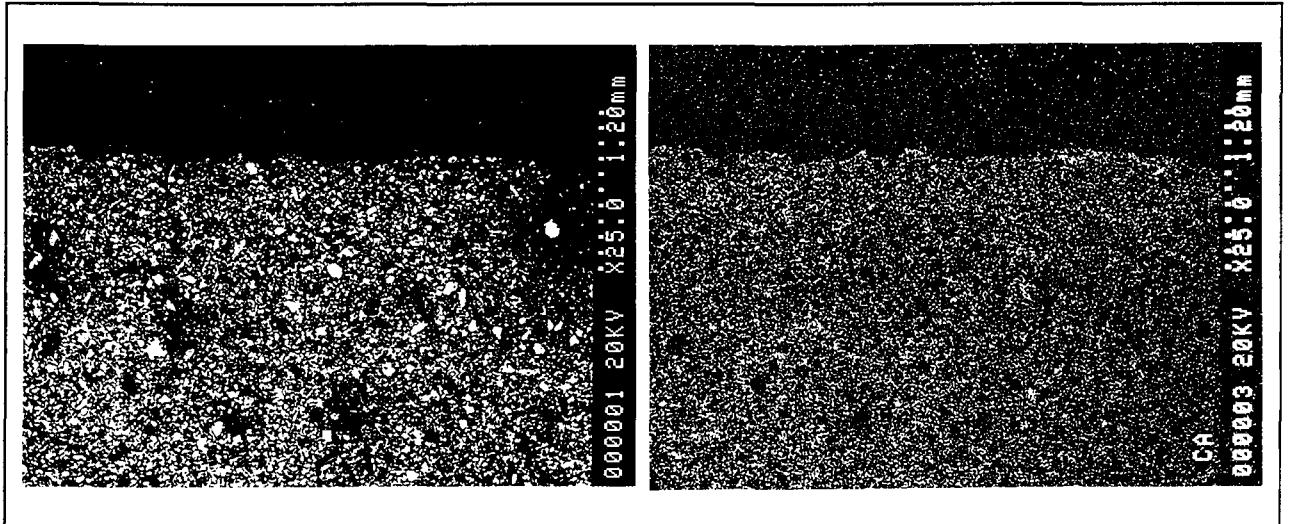
4/ MEB

Corrosion des sulfures : sur concentrés et sur sulfures purs

d-1/ Mortiers à base de ciment CPA

d-1-1/ CPA 10% - stérile de COGEMA

Ci dessous sont présentées, d'un part l'image en électrons secondaires de la zone analysée (Bord d'une éprouvette montée en section polie), et d'autre part l'image X du calcium correspondant à la même zone. Un appauvrissement en Ca est observé à 1mm de la surface.



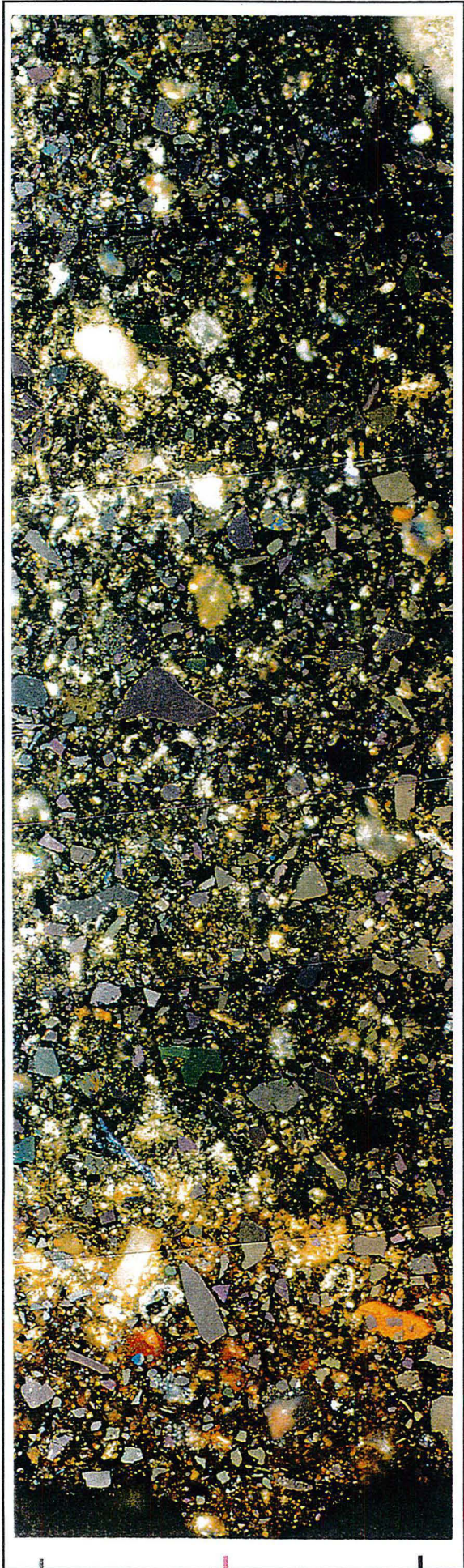
La planche de la page suivante (image en microscopie optique superposée au profil EDS) permet de confirmer cette première observation, mais elle permet aussi de mettre en évidence une mobilité du fer (enrichi au bord avec un changement de son état d'oxydation : présence de rouille, et à une profondeur de 1mm) et du soufre qui suivent une évolution presque semblable. Quant à l'arsenic, il est presque constant ainsi que Si/Al (éléments les moins mobiles du liant).

Des images MEB-ES prises au niveau du front d'altération montre un changement de l'aspect du liant qui devient plus poreux avec l'apparition de cristaux aciculaires (ettringite)

d-1-2/ CPA 10% - stérile de COGEMA vieilli pendant 1an

Ce même mélange est lixivié après 1 an de vieillissement dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau. L'altération est plus prononcée comme le fait remarquer l'unique observation macroscopique. En effet, l'échantillon est très rouille en surface avec une peau superficielle assez épaisse (3mm environ) très fracturée et qui a tendance à se détacher de la masse. Le monolithe semble avoir perdu ses propriétés mécaniques. La peau a été caractérisée au moyen de la DRX et du MEB (Observations directes et analyses EDS des phases d'altération).

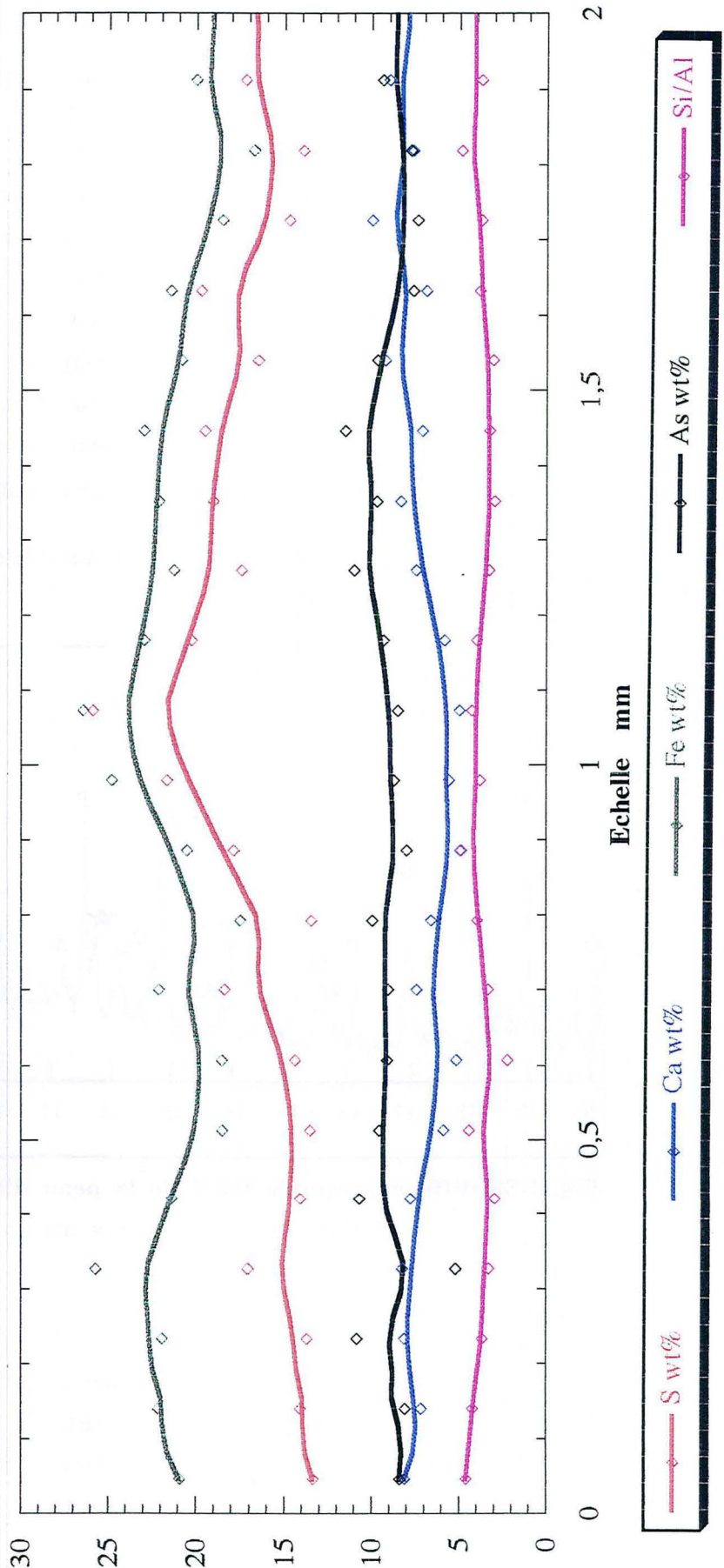
CPA 10% - stérile de COGEMA



Fe = 555mg/Kg

SO₄=23,8g/Kg

As=187mg/Kg



Echelle mm



Diffraction des rayons X

La peau très oxydée a fait l'objet d'une analyse DRX (Fig.II-50), il est aisément constaté que les pics correspondant à l'arsénopyrite sont très atténués par rapport à la pyrite, laissant penser que le sulfure d'arsenic s'est dissout dans cette partie de l'échantillon. Par ailleurs, il y a apparition de pics difficilement identifiables qui correspondraient à des arséniates de calcium de type $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$ et $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (fichier ASTM). Si on se reporte au diagramme de MIRZA (1988), le premier composé s'il est hydraté correspond à la phase B ($\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$), et le deuxième correspond à la phase A ($\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2$) du diagramme de MIRZA. Cf. II-B-6

Le composé A peut être une weilite (anhydre), une haidingérite (1 molécule H_2O) ou une pharmacolite (2 molécules H_2O). La phase B peut être représentée par la guérinite (9 molécules H_2O). Toutes ces phases renferment As sous sa forme la plus oxydée (AsV) et indiquent des pH de 6 où la plupart des hydrates du ciment ne sont pas stables. Cf. II-B-4

Il faut noter que les arséniates peuvent aussi être amorphes, dans ce cas ils ne sont pas analysables par cette technique.

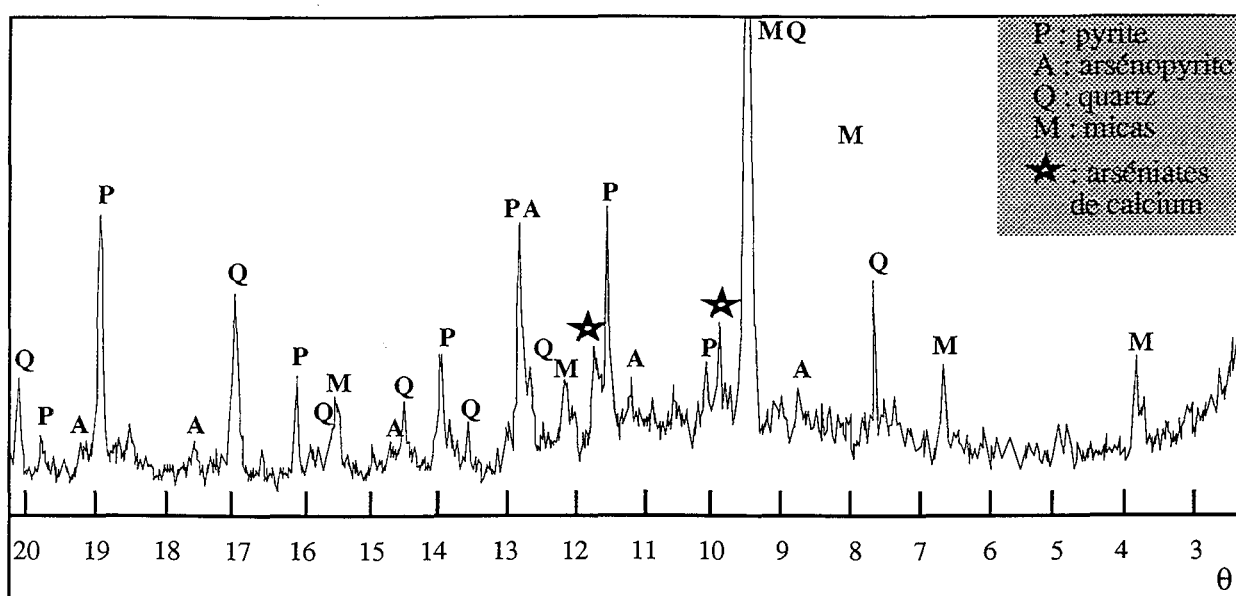
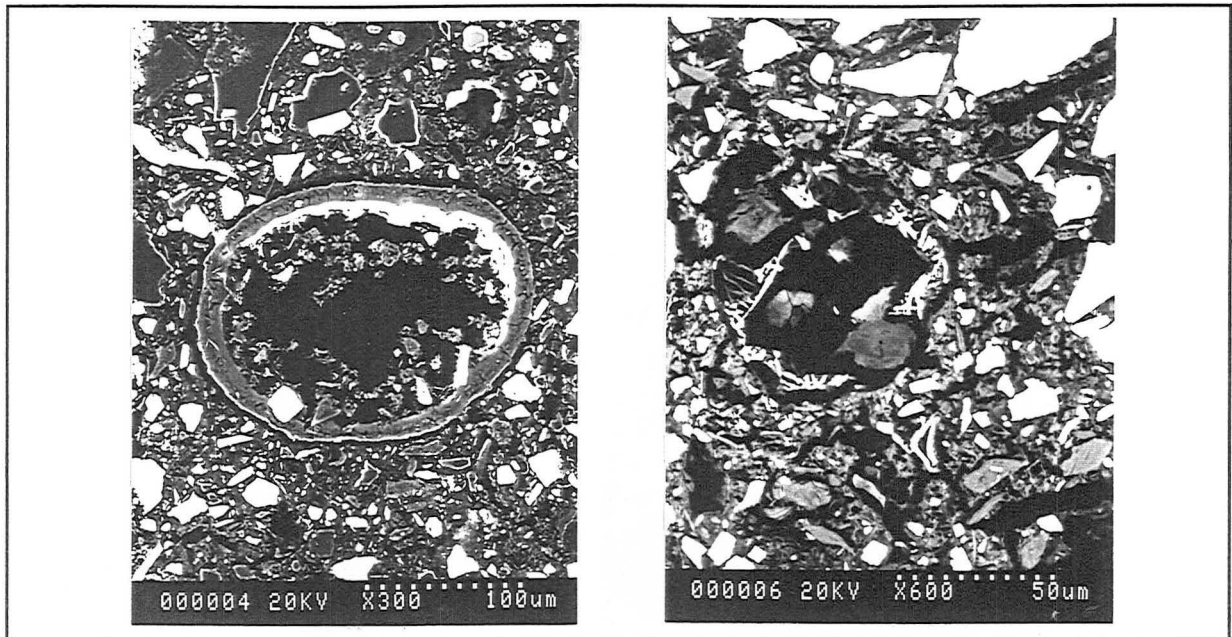


Fig.II-50 diffractogramme DRX de la peau d'un mortier CPA 10% à stérile de COGEMA lixivié après un an de vieillissement.

Étude MEB

L'étude par microscopie électronique à balayage a été réalisée d'une part sur l'échantillon en cassure fraîche et d'autre part, sur sections polies. Les résultats de cette caractérisation peuvent être synthétisés de la manière suivante :

Tous les macropores (bulles d'air, fractures, fantômes de sulfures disparus...) sont plus ou moins remplis par des composés secondaires aussi bien cristallisés et amorphes en apparence.



Ces composés sont formés essentiellement de calcium et de fer en proportions variables et d'arsenic qui peut atteindre 20 wt% (Voir spectre de la Fig.II-51). Ces produits qui sont vraisemblablement des arséniate, forment des mélanges intimes avec les constituants du ciment hydraté, le C-S-H principalement ainsi que le gypse et l'ettringite, la portlandite ayant normalement disparu dans ces conditions d'altération.

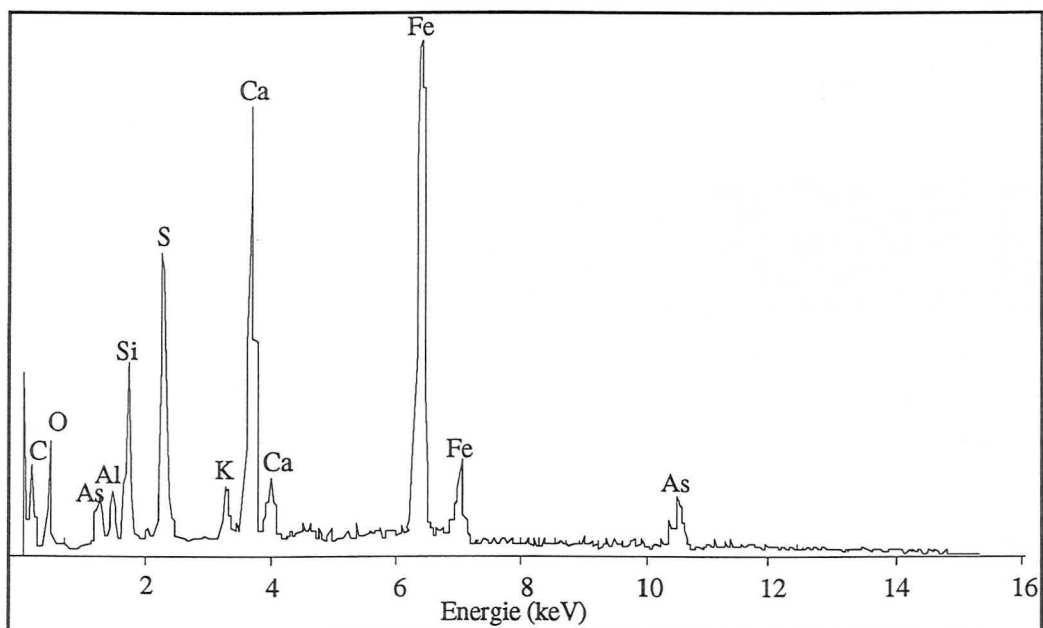
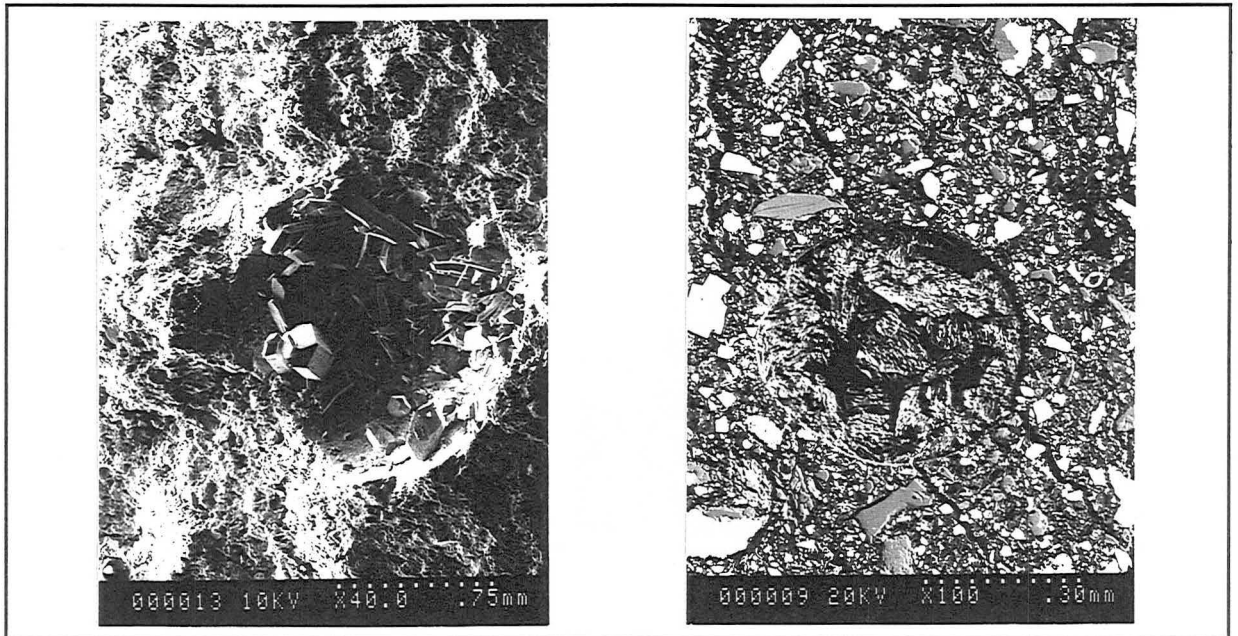


Fig.II-51 Spectre EDS correspondant au précipité : arséniate de Fe,Ca

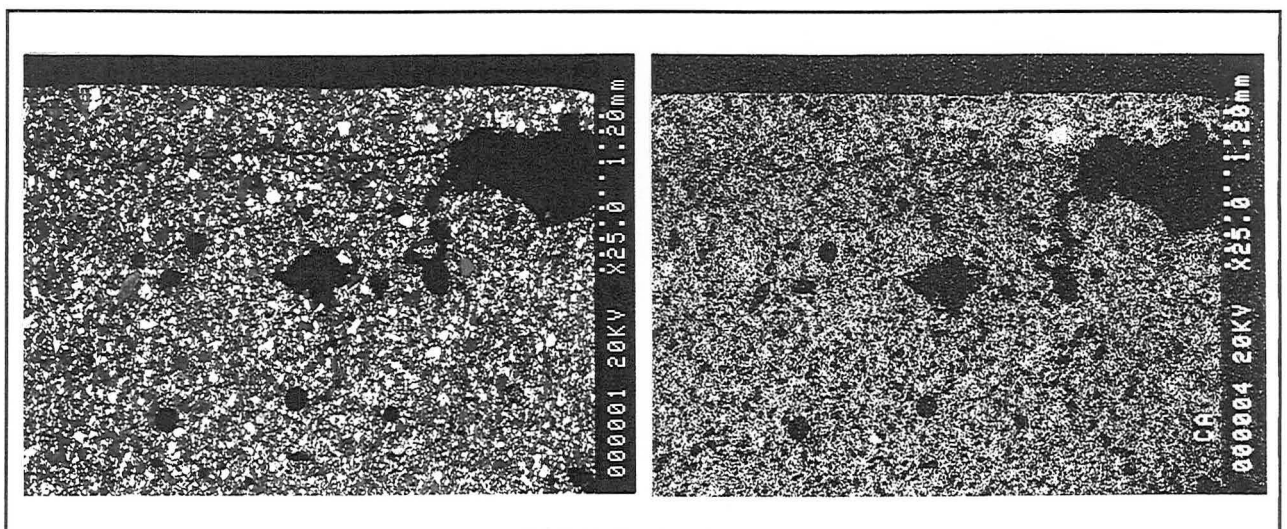
Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

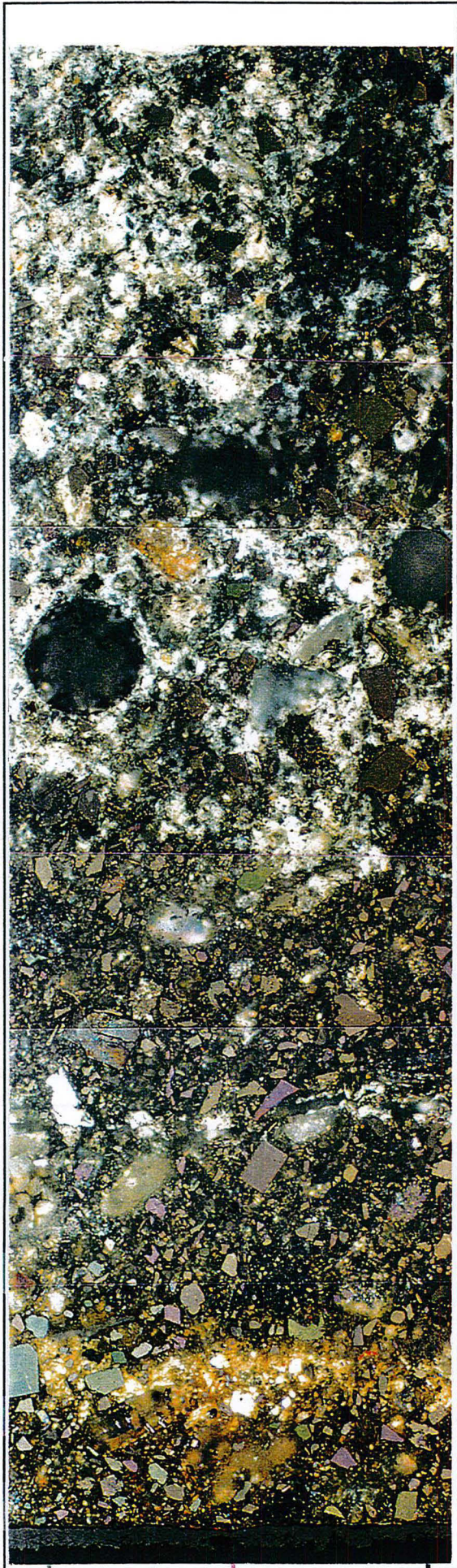
Le gypse est plus abondant, il bourre des macropores et des fissures dont il est sans doute la cause : expansion interne due à sa cristallisation comme le montre les photos ci dessous. Il relaye l'ettringite qui ne peut plus se former malgré la disponibilité en sulfates (oxydation des sulfures) : ce fait peut être expliqué par l'épuisement des aluminates C_3A non hydratés du clinker.



d-1-3/ CPA 20% - stérile de COGEMA

C'est un mélange plus riche en ciment (20%). la première photo représente l'image en électrons rétrodiffusés de la zone analysée, on y voit une macroporosité abondante et une fracture parallèle au bord. La deuxième photo est une image X du calcium qui montre un enrichissement calcique en surface de l'échantillon.

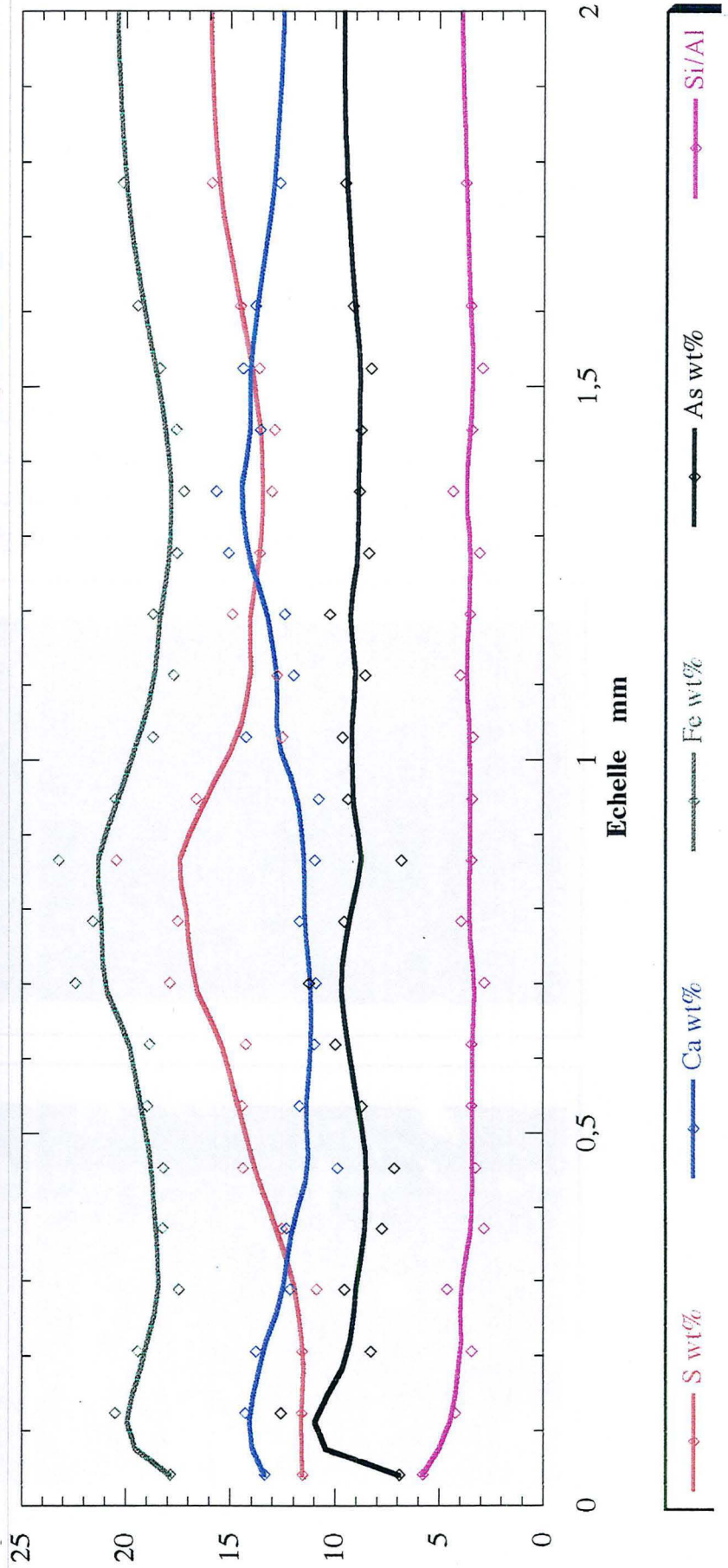




Fe = 83mg/Kg

SO₄=8,3g/Kg

As=40,8mg/Kg

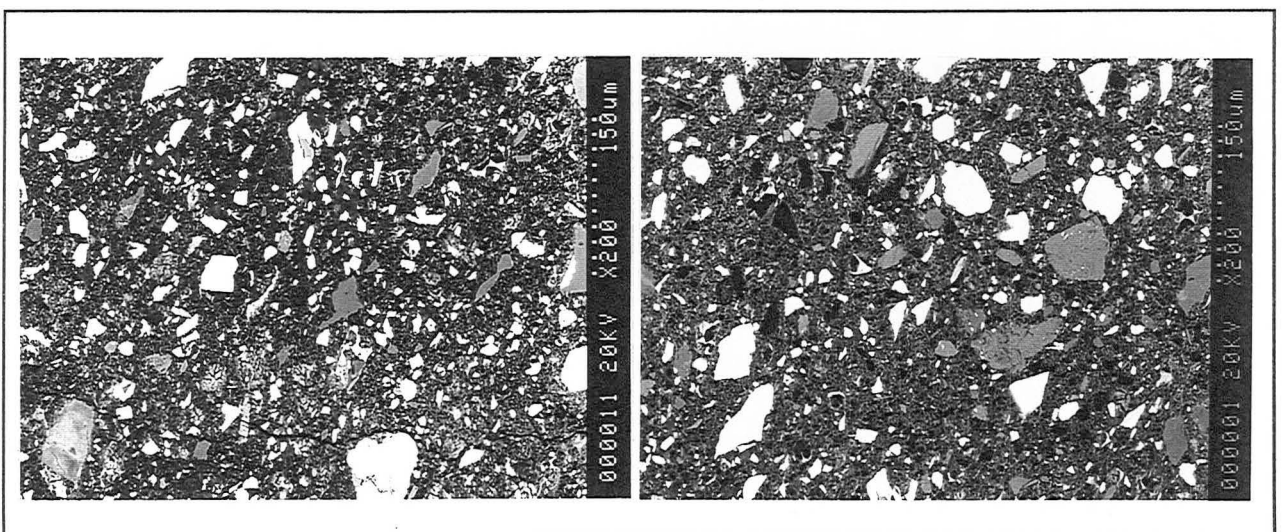
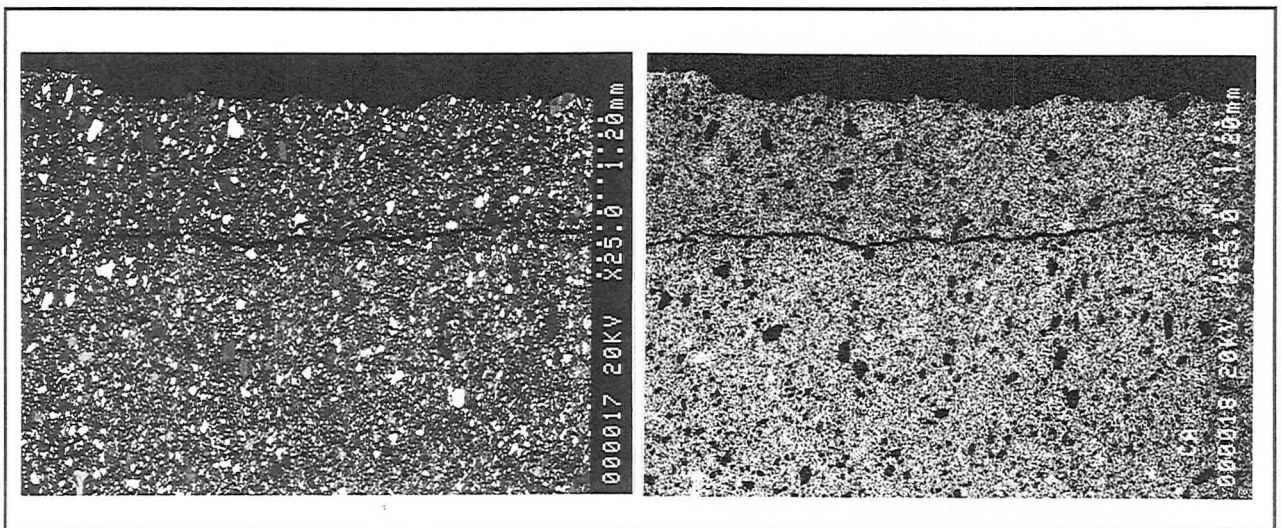


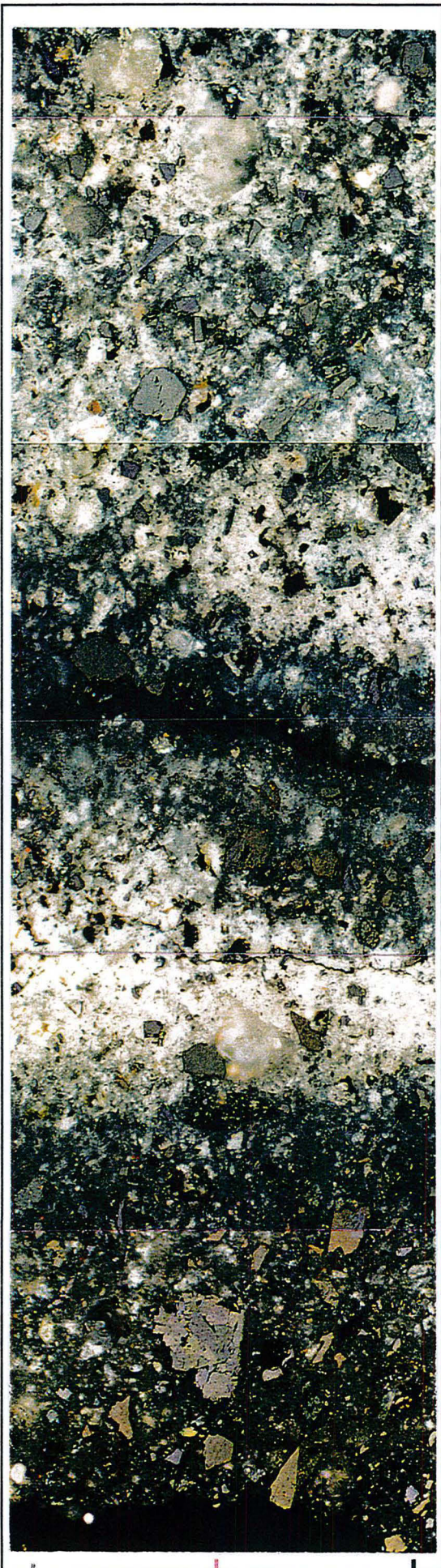
Les observations réalisées au microscope optique peuvent être argumentées par les profils d'analyse EDS (planche de la page suivante). Les principales déductions sont :

- un front rouille (250 μm) avec une concentration de produits blanchâtres, il se manifeste par une augmentation du fer et du calcium
- une zone intermédiaire grisâtre dépourvue de poches blanches, qui se traduit par un appauvrissement en Ca et un enrichissement en Fe et S
- As et le rapport Si/Al varient très peu.

d-1-4/ CPA 20% - chaux 20% - stérile COGEMA

Comme le montre l'image MEB-ES, on retrouve une fracture toujours parallèle au bord, cette dernière délimite une zone appauvrie en calcium comme en témoigne l'image X de cet élément. Des images de détail en ERD prises dans cette zone montrent qu'il y a une porosité importante qui se manifeste par l'apparition de trous, par ailleurs, l'existence d'une fracture secondaire peut laisser penser à des phénomènes de gonflement importants.

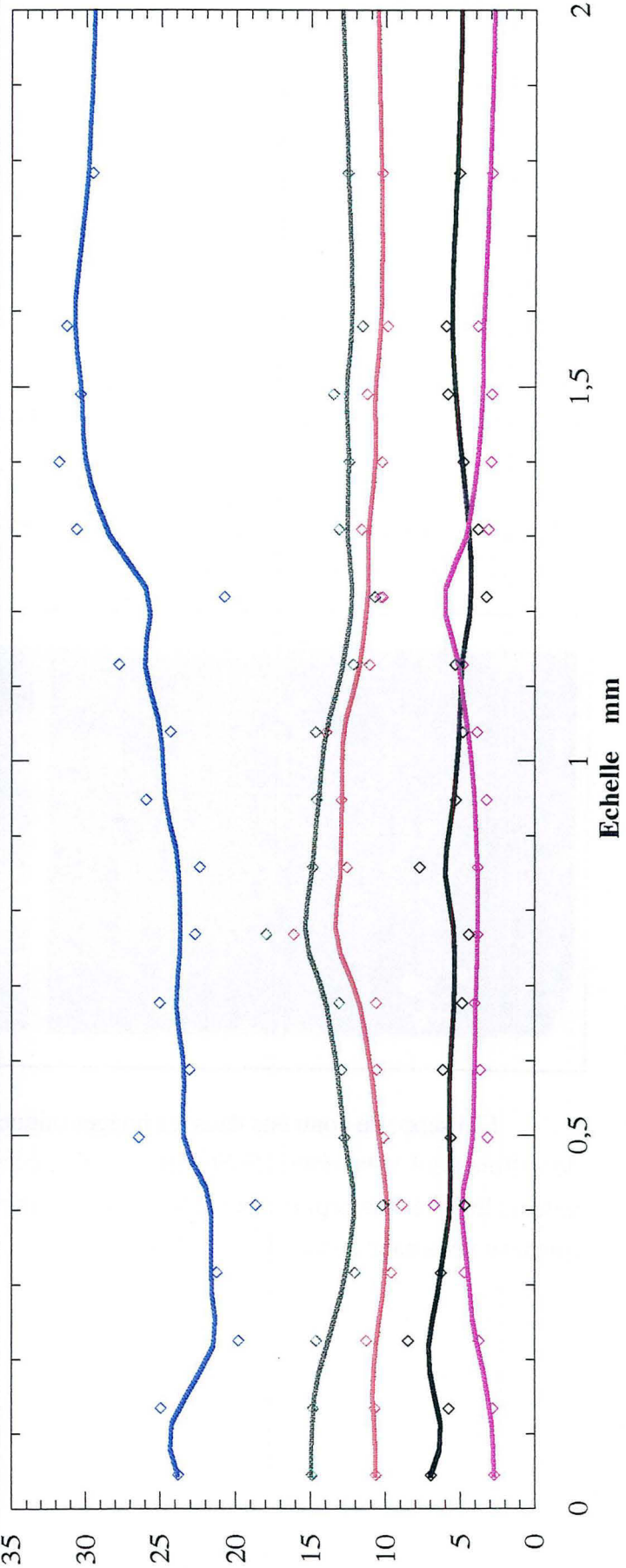




Fe = 15,7mg/Kg

SO4=12,2g/Kg

As=5,7mg/Kg

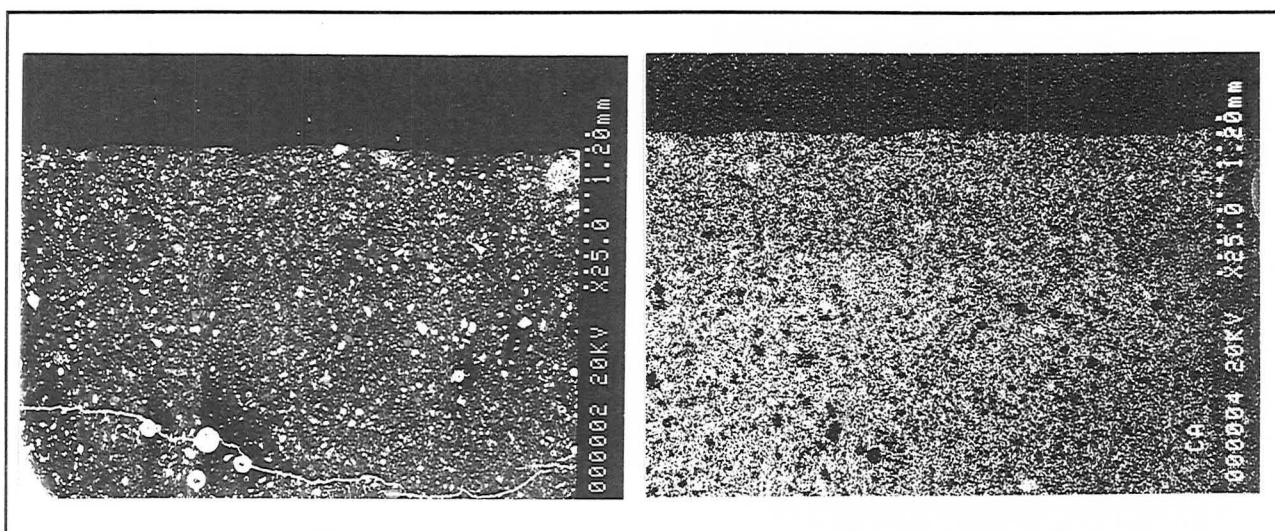


L'étude EDS couplée aux observations réalisées en microscopie optique (planche de la page suivante), donne plusieurs informations :

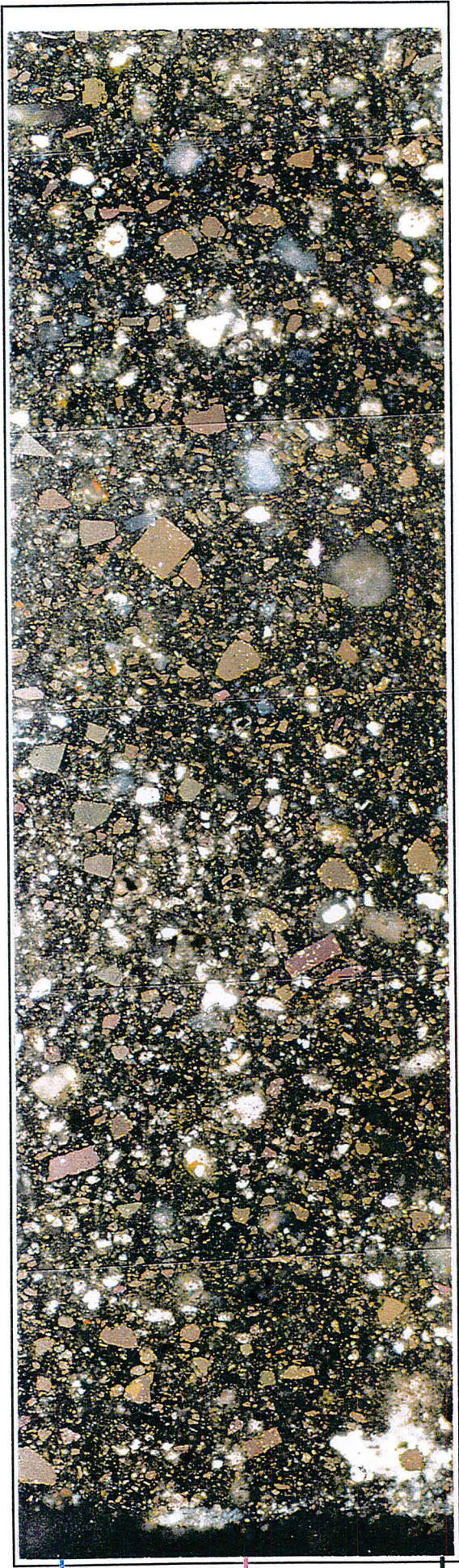
- Absence de produits rouilles, et les variations consistent en l'alternance de zone blanchâtres et de zone grises
- Ca chute progressivement à partir de la grosse fracture ouverte
- le rapport Si/Al grimpe de part et d'autre de la fracture où le CSH semble être prépondérant
- le soufre et le fer semblent être appauvris dans les zones grises
- As ne varie pas beaucoup

d-1-5/ CPA 17% - chaux 17% - stérile COGEMA porphyrisé

Ce mélange est très proche du précédent, seuls les pourcentages en ciment-chaux sont réduits. Son étude met en évidence certains phénomènes similaires comme l'appauvrissement en chaux en bordure.



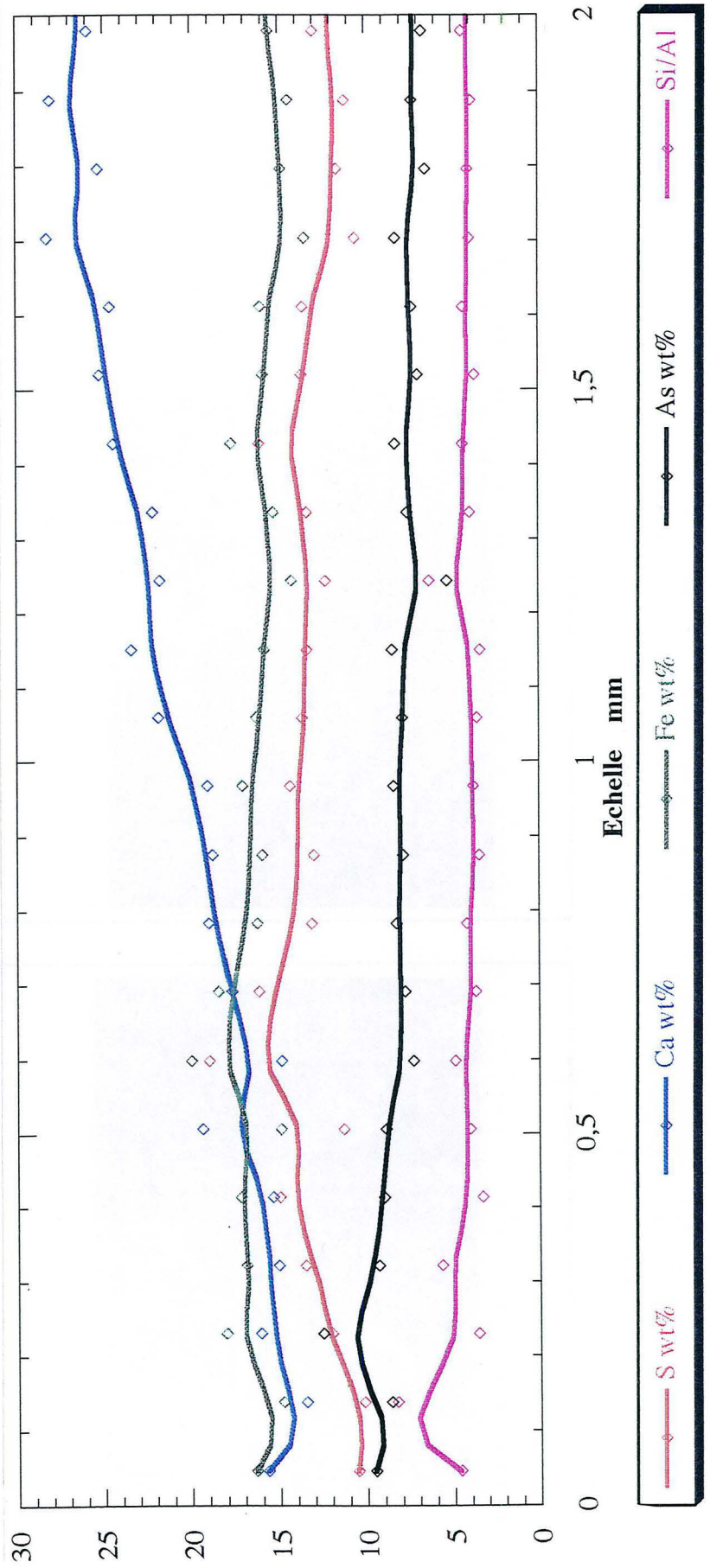
L'absence de contraste dans les images optiques peut être expliquée par la taille des grains de sulfures qui a été considérablement réduite, cela influence les teintes de polarisation. Par ailleurs les effets de pépité sont très peu ressentis dans cet échantillon au niveau des profils EDS (planche de la page suivante).



Ca = 48,8mg/Kg

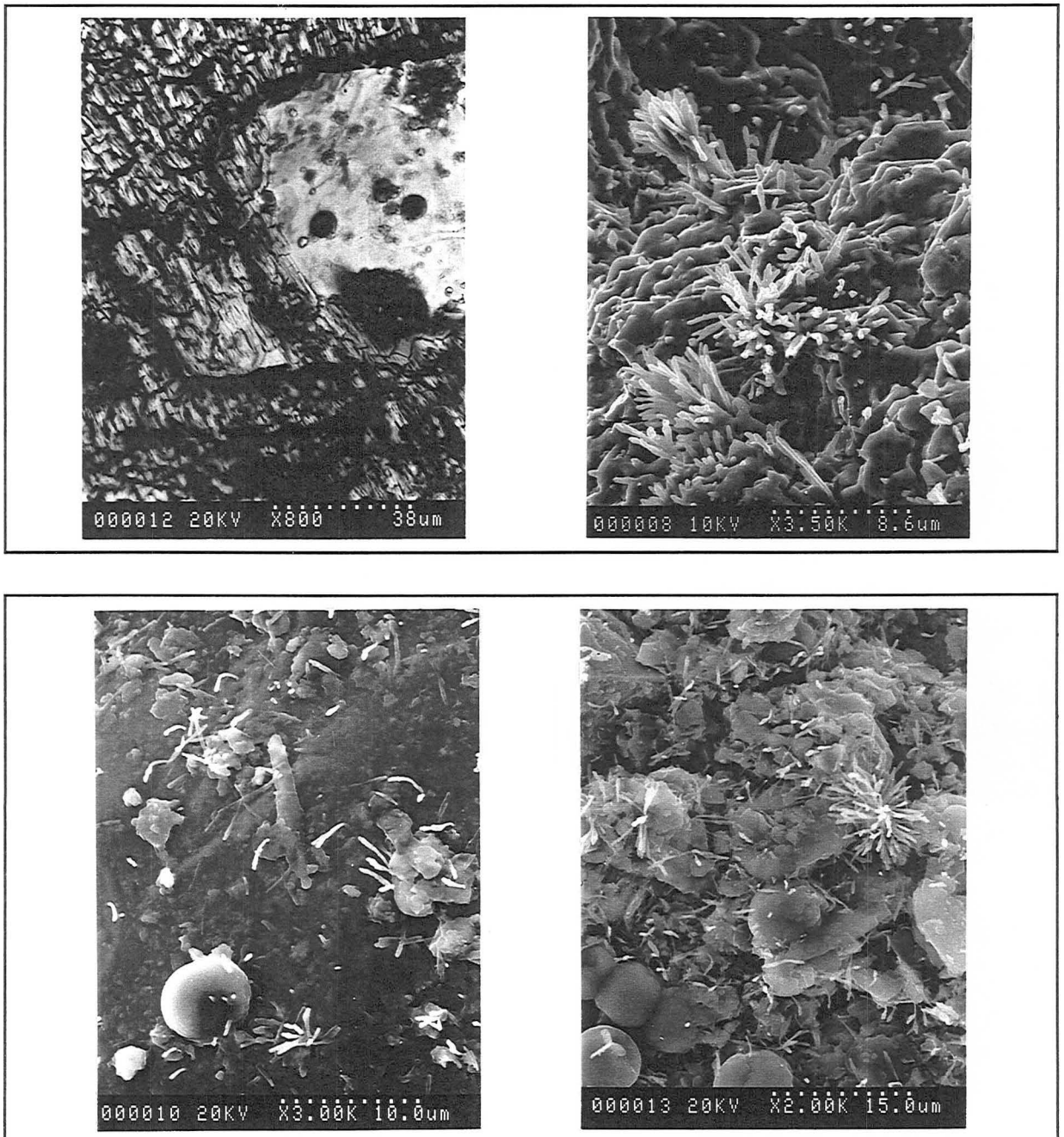
SO4=42,4g/Kg

As=10,5mg/Kg



d-1-6/ CPA 20% - chaux 20% - stérile COGEMA vieilli au fond de la mine en ambiance oxydante saturée en humidité

Cet échantillon a été altéré dans des conditions différentes de celles des deux précédents (lixiviation Soxhlet), en effet, il a subi un vieillissement au fond de la mine qui a modifié ses propriétés mécaniques. L'examen de cet échantillon par le biais du MEB montre que ce composite a atteint un stade très avancé de l'altération. La disparition de l'arsénopyrite et la précipitation d'arséniates mixtes de fer et de calcium, ayant différentes morphologies (amorphes, dendritique, en aiguille..), tous sont des phénomènes qui témoignent de cette ampleur.



Par ailleurs une présence abondante de calcite en forme de boule prouve que le milieu à subit une carbonatation. Ce phénomène est en compétition avec la précipitation des arsénates

d-1-7/ Étude XPS des mortiers altérés

L'étude de mortiers oxydés (CPA10% et CPA20%-chaux20%) par la spectrométrie des photoélectrons permet de décrire les états de liaisons des éléments majeurs. Les résultats sont les suivants :

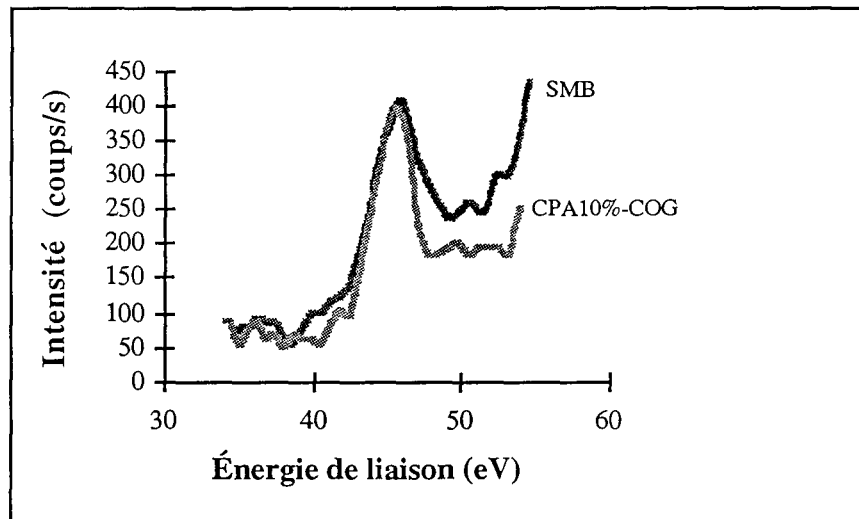


Fig.II-52 Spectres XPS As 3d relatifs à des mortiers altérés

Arsenic : Le spectre de As 3d offre un seul pic pour les deux mortiers étudiés, il est centré sur une énergie de 45,4 eV qui correspond aux arsénates (AsV), le signal des arsénites (AsIII) pourrait exister mais comme nous l'avons vu dans le chapitre (II-C-8-1), il est très difficile de séparer ces les deux états oxydés de As. Le pic de l'arsénopyrite est invisible à 41,7 eV.

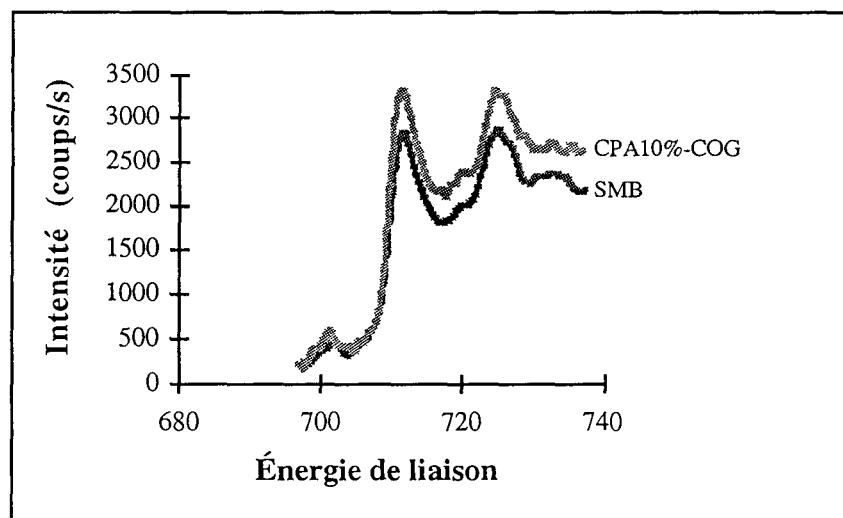


Fig.II-53 Spectres XPS Fe 2p relatifs à des mortiers altérés

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

Fer : Le Fe 2p est représenté ici par les deux pics 1/2 (726 eV) et 3/2 (712 eV), c'est ce dernier qui est généralement pris, il correspond dans ce cas aux oxy-hydroxydes de fer et le sulfate ferreux. Le fer sulfure (706,5 eV) n'est pas présent.

L'étude XPS réalisée sur ces deux mortiers oxydés, en comparaison avec celle faite sur les stériles (avant inclusion dans le ciment) montre que l'oxydation est plus avancée. En effet, les pics correspondant aux sulfures ne sont plus visibles, le fer et l'arsenic sont exclusivement sous leur état le plus oxydé (FeIII et AsV).

Remarque : Le spectre du soufre 2p est très peu intense pour pouvoir renseigner sur l'état de liaison de cet élément.

d-1-8/ Étude de surface au MEB

L'étude XPS est complétée par une étude au moyen du microscope électronique à balayage. Les zones oxydées des mortiers (bord) sont étudiées en cassure fraîche : l'analyse EDS (en mode ponctuel impliquant un champ de pénétration assez important) prouve que les grains de sulfures sont oxydés en surface. En effet, l'analyse de pyrites et des arsénopyrites montre qu'il y a un déficit en soufre et arsenic (cas de l'arsénopyrite) et un enrichissement relatif en fer qui précipiterait en surface sous forme d'oxy-hydroxydes. Un exemple de ces analyses est donné dans le tableau ci dessous. Au coeur de l'échantillon, la stoechiométrie normale des minéraux en question est respectée.

Minéral	S at%	Fe at%	As at%
Arsénopyrite	28,37	43,08	28,55
Pyrite	33,3	66,7	-

Remarque : La présence d'oxygène n'est pas prise en compte dans la quantification.

d-1-9/ Sulfures purs dans un CPA

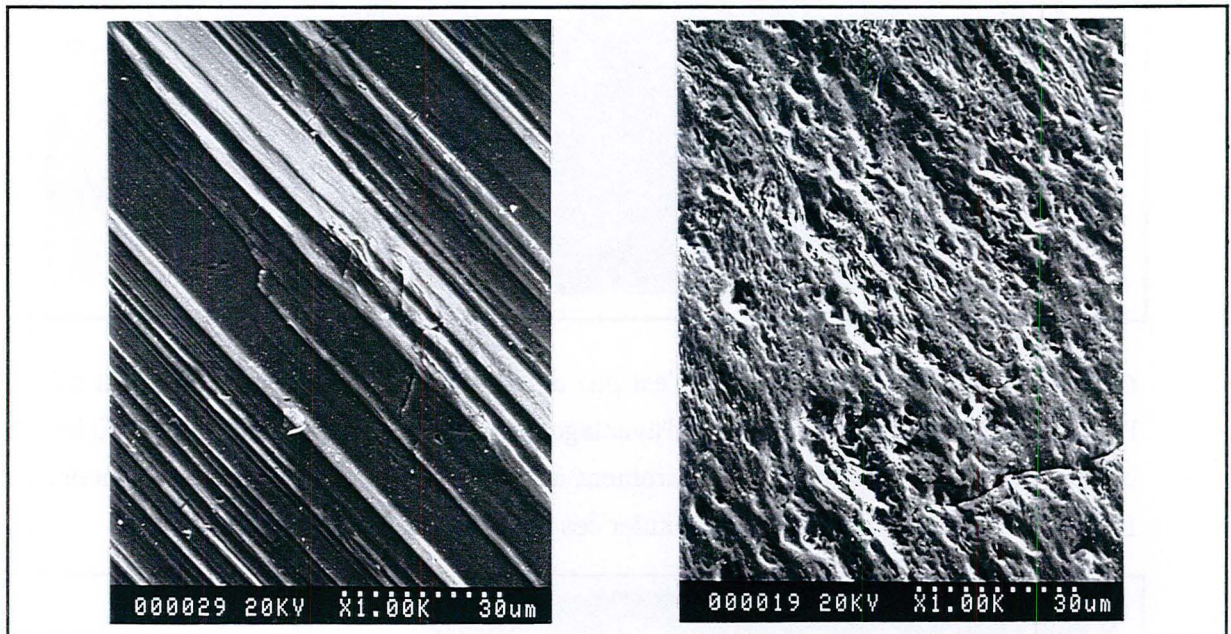
Cette étude a pour principal objectif d'une part, la mise en évidence de l'interaction de la phase liante (ciment CPA hydraté) avec les produits d'oxydation et d'autre part le suivi de l'état de surface des grains d'arsénopyrite. Le choix s'est porté sur des arsénopyrites automorphes de taille millimétrique et qui sont issus du gisement du Bourneix. Le mortier confectionné est versé dans des petits moules pour en faire deux petites pastilles (13 mm diamètre et 2 mm de hauteur) : l'une d'entre elles servira comme témoin et l'autre sera lixiviée en extracteur de Soxhlet (conditions standards).

Étude de la surface des arsénopyrites

Afin de déterminer si le ciment est impliqué dans le phénomène de corrosion en surface des arsénopyrites, différentes observations ont été réalisées au moyen du MEB sur des grains

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

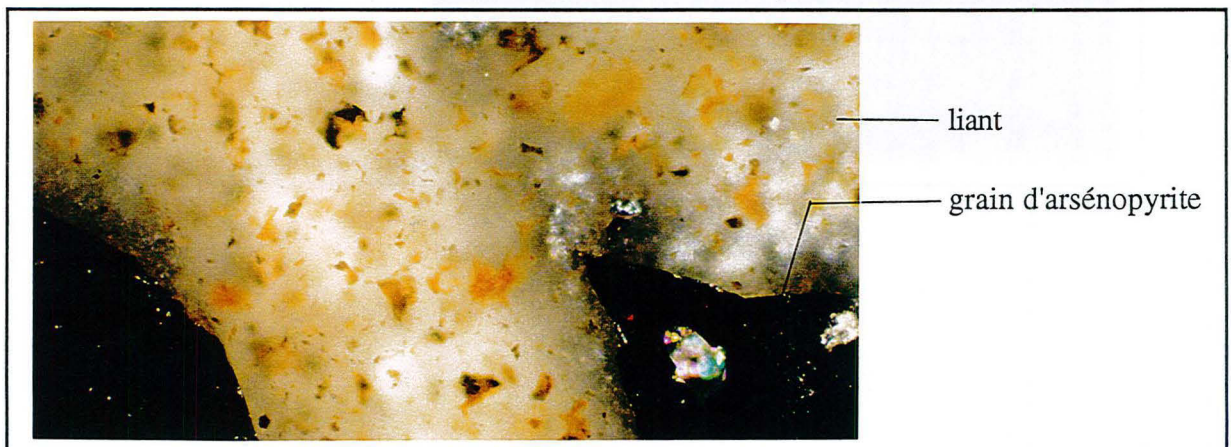
grossiers frais, des grains oxydés, des grains récupérés dans un ciment frais et enfin des grains récupérés dans un ciment lixivié. Cette récupération est faite par une attaque acide (HF). La conclusion à cette investigation est qu'aucun effet notable n'est constaté, en effet les grains peuvent être corrodés avant leur inclusion dans le ciment comme nous l'avons constaté dans le cas du stérile COGEMA (Cf. II-C-8-1), les structures de corrosion observées doivent leur existence vraisemblablement à l'histoire de genèse de ces minéraux ou leur altération naturelle. Les images (MEB-ES) données ci dessous représentent des détails de surfac de grains avant leur inclusion dans le ciment, d'une part une surface oxydée (teinte rouille) mais non corrodées et d'autre part une surface non oxydée (éclat métallique) mais corrodée.



Étude de l'interaction chimique entre l'arsénopyrite du Bourneix et le ciment CPA

À la sortie de l'extracteur, les grains sont "rouillés" en surface. La pastille est incluse dans la résine epoxy; puis polie pour une étude détaillée.

Observations au microscope optique : Au contact des grains de sulfures dans la zone lixiviée, la présence de précipités rouilles est plus nette

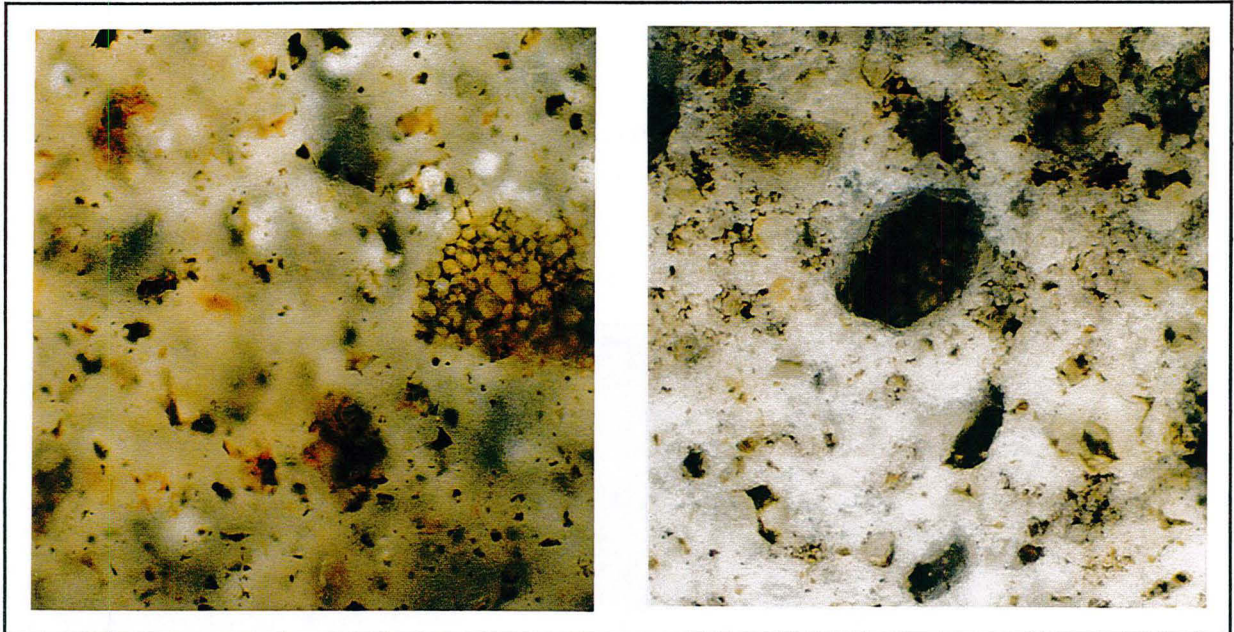


Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

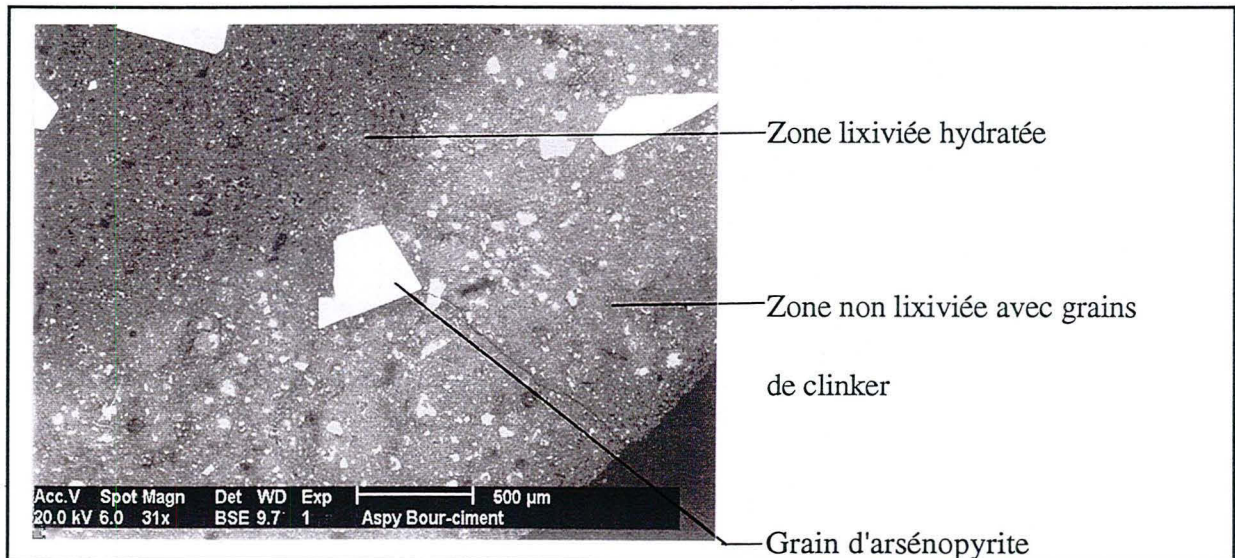
le liant possède un aspect rouille, mais cela pourrait correspondre au changement de l'état d'oxydation du fer constitutif du ciment (C_4AF).

Zone lixiviée

Zone non lixiviée



Observations MEB : La pastille n'est pas uniformément oxydée, en effet cela est visible à l'aspect de la pâte de ciment qui est d'avantage hydratée dans les zones oxydées où les grains de clinker ont presque disparu, contrairement à la zone saine où le clinker est encore observé. L'image MEB-ERD permet de récapituler ces observations.



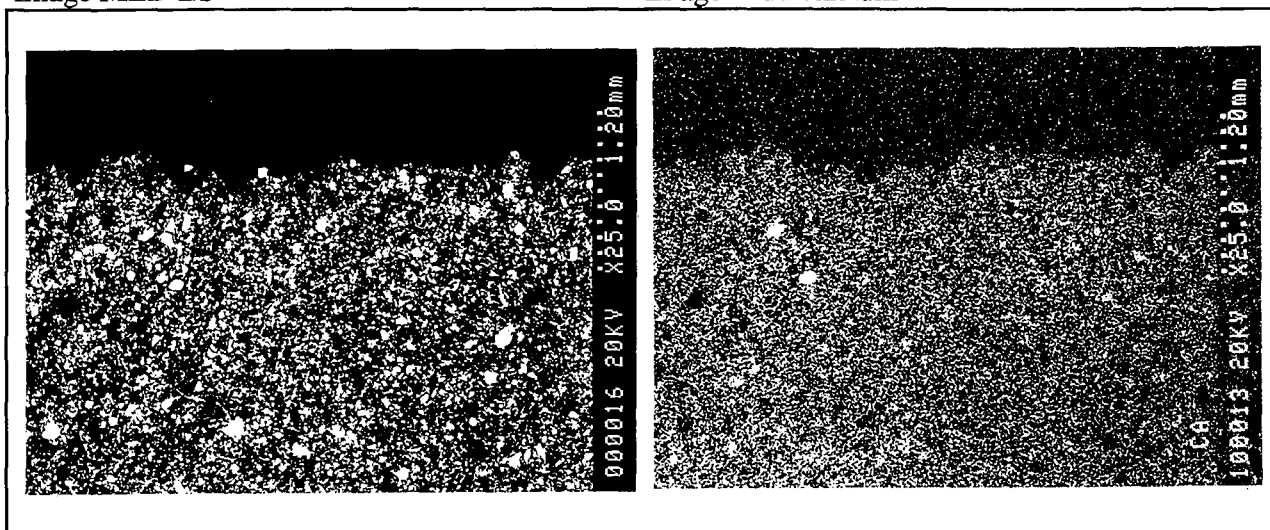
d-2// Mortiers à base de ciment CLK

Les ciments au laitiers bien réputés comme étant des liants hydrauliques résistants aux agressions de type sulfatique, ont été testés afin de voir leur comportement vis à vis de l'arsenic. Est ce que comme les mélanges à base de CPA, le CLK lixivié en extracteur de Soxhlet, donne de bons résultats en matière de rétention de As ?

d-2-1/ CLK 10% - stérile de COGEMA

Image MEB-ES

Image X du calcium



Le calcium semble être uniforme au bord de cet échantillon, deux poches brillantes représenteraient des grains de gangue calcique (carbonates).

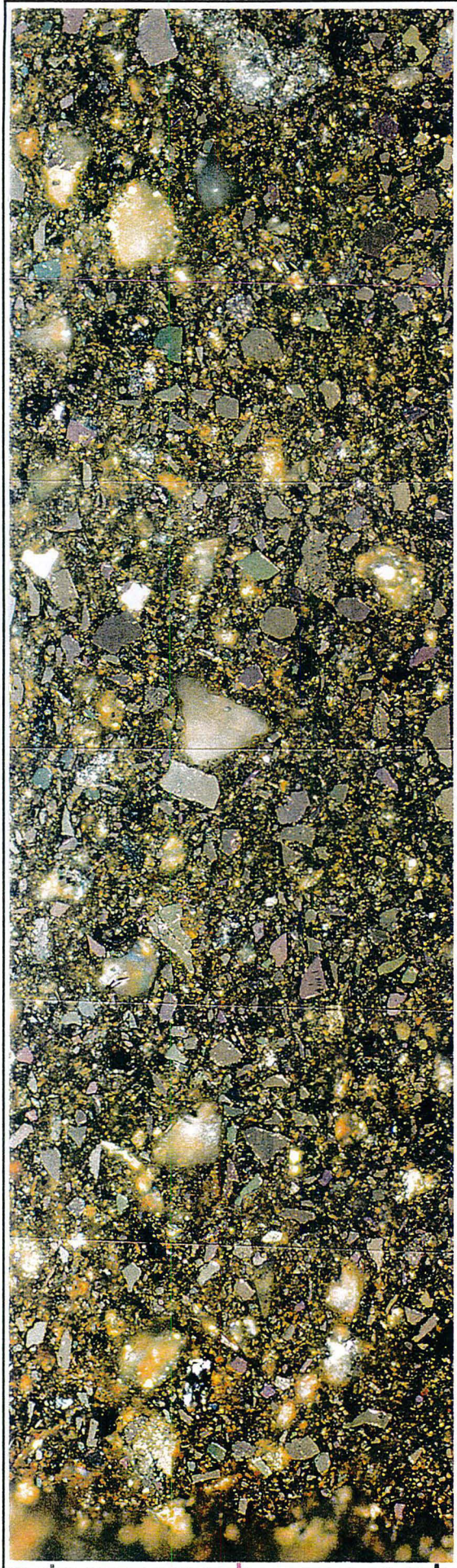
Les profils EDS confirment la stabilité du Ca, contrairement au fer qui diminue du bord (où on observe un front rouille) vers le coeur de l'éprouvette. A une profondeur de 0,7mm environ, la courbe de l'arsenic présente une légère dépression alors que celle du soufre monte. Le repère Si/Al est constant. voir planche de la page suivante .

d-2-2/ CLK 10% - chaux 5% - stérile COGEMA

Le même type de mélange est enrichis en chaux (+5%), dès lors l'image X du calcium montre un enrichissement en surface (sur 400µm environ).

La planche de la page suivante présente d'une part l'image optique du profil, on y voit un front rouille d'environ 0,5mm renfermant des composés blanchâtres, et d'autre part les profils EDS des différents élément étudiés :

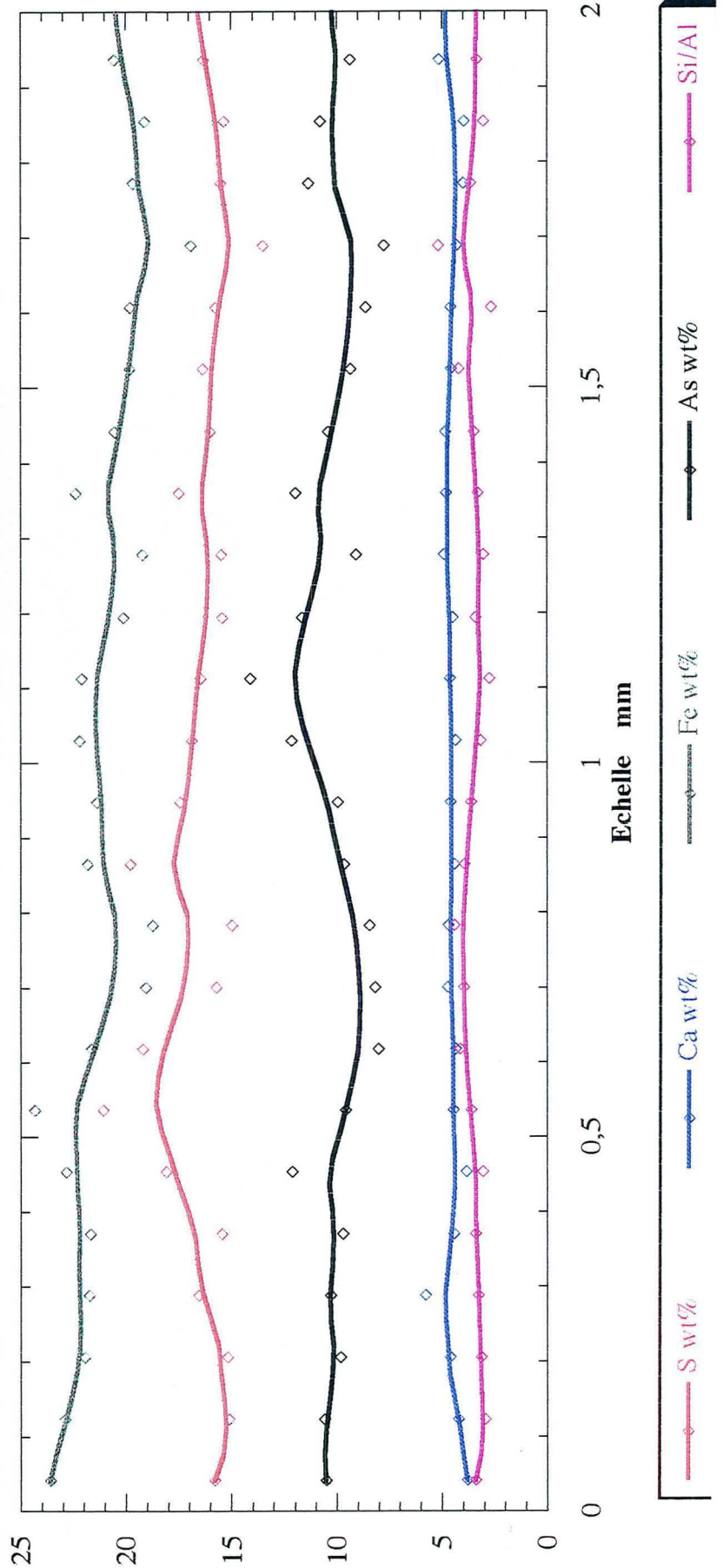
- Fe diminue considérablement à une profondeur de 0,6mm
- cette baisse est constatée de la même manière en ce qui concerne Ca et As
- S est appauvri sur une profondeur de 1 mm environ qui désigne le front lixivié



Fe = 858 mg/Kg

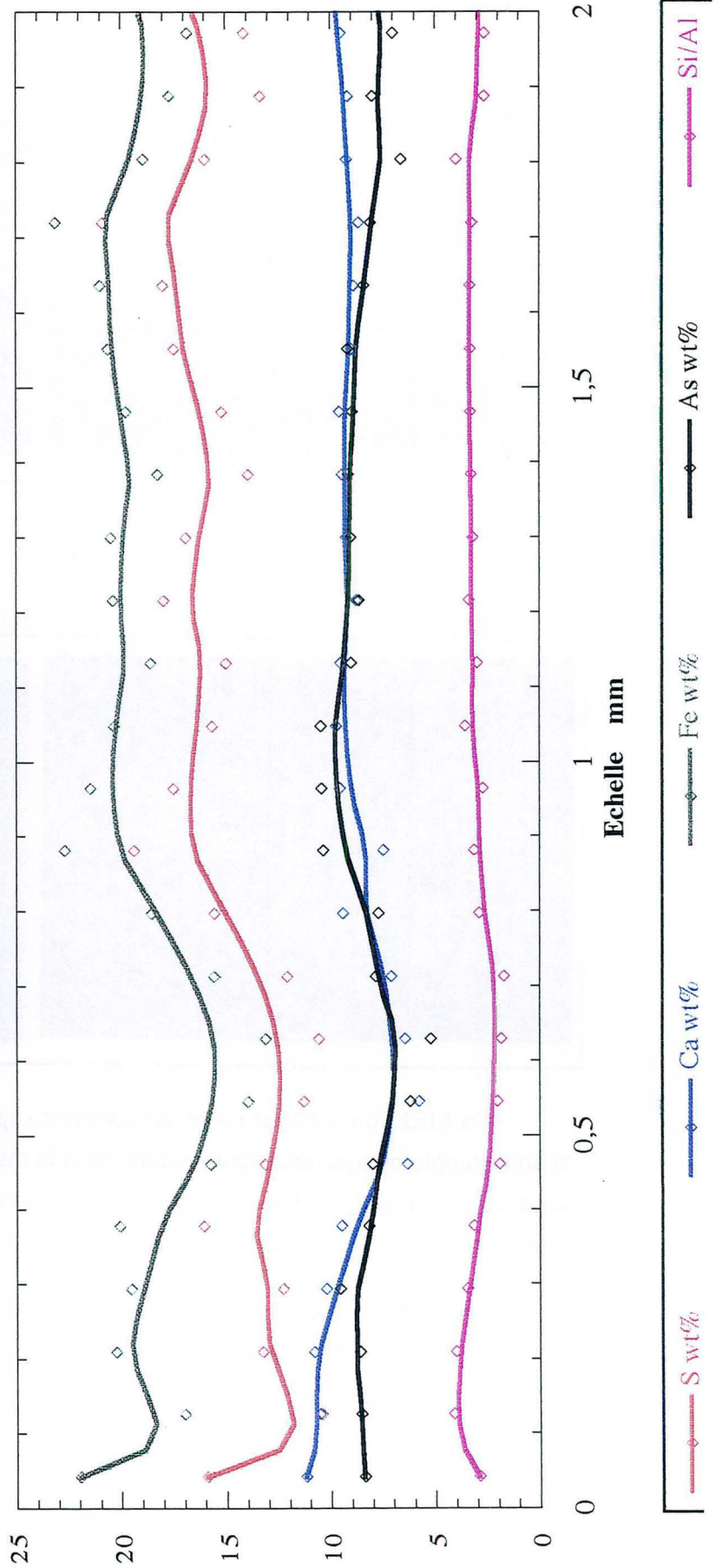
SO₄ = 25.5 g/Kg

As = 103.5 mg/Kg





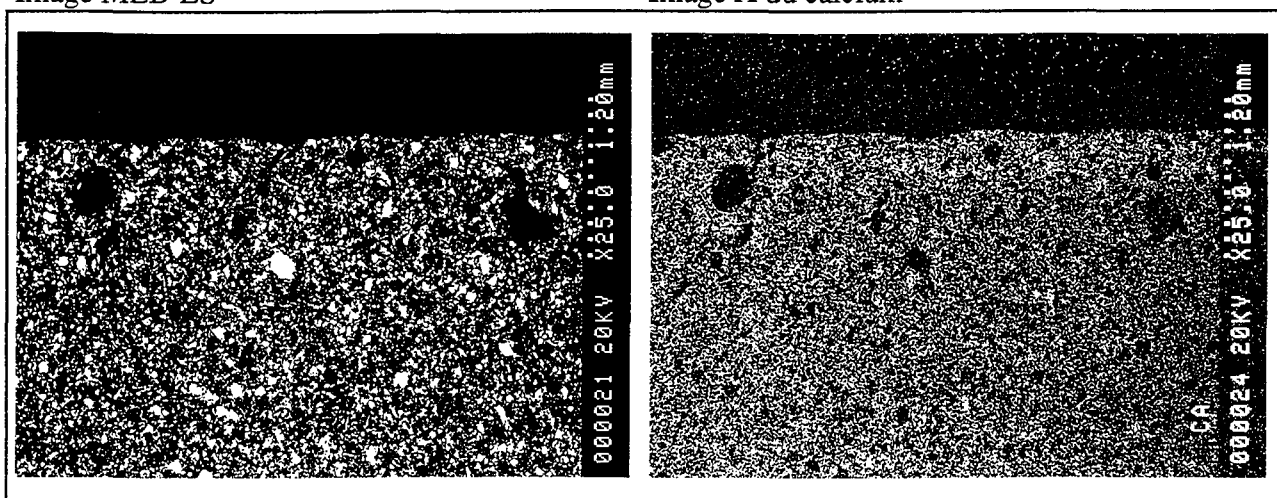
Fe = 241mg/Kg SO4 = 24,6g/Kg As = 186,1mg/Kg



- le rapport Si/Al varie très peu.

Image MEB-ES

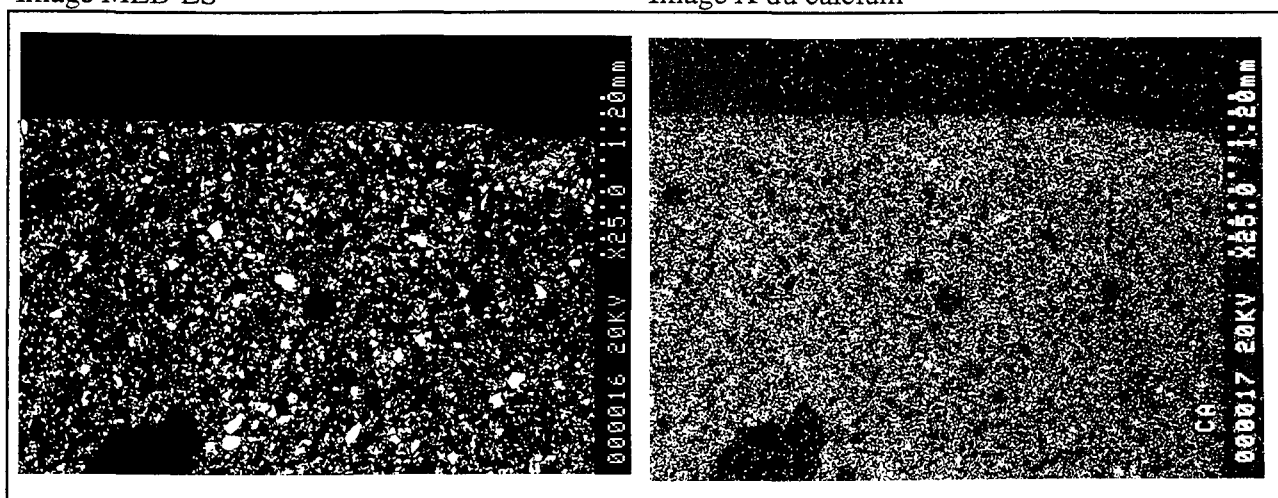
Image X du calcium



d-2-3/ CLK 20% - stérile de COGEMA

Image MEB-ES

Image X du calcium

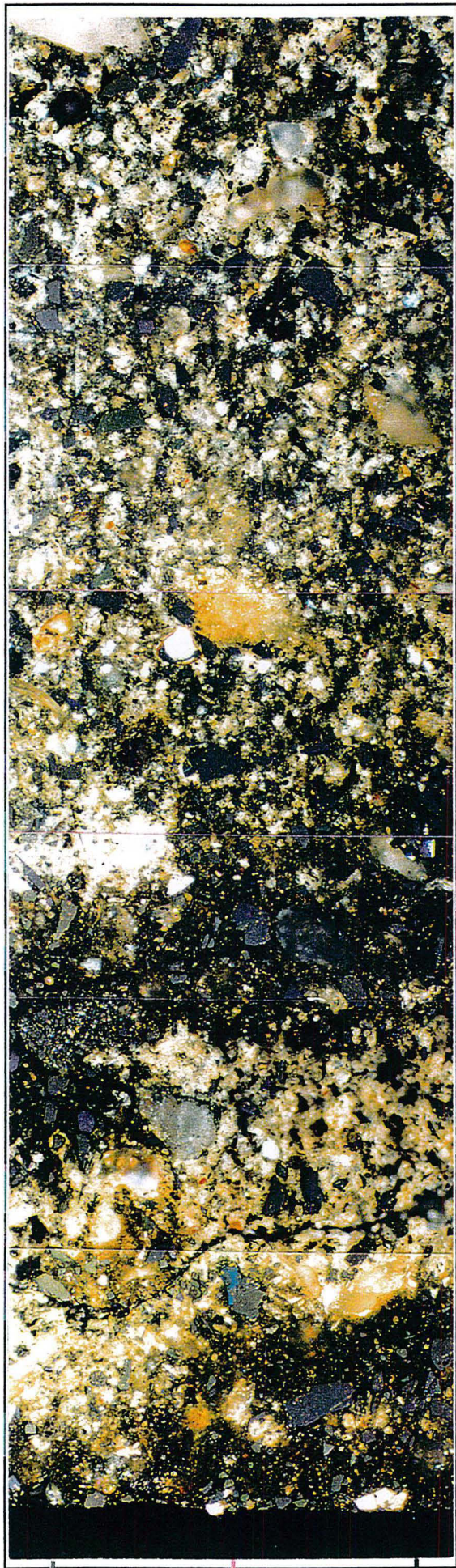


En MEB, on constate un enrichissement superficiel en Ca. Les observations réalisées à la microscopie optique montrent, comme dans la majorité des mélanges à plus de 20% de liant, une fracture parallèle au bord de l'éprouvette. A cette fracturation, semble être liée une zonation : zones grises et zones plus ou moins rouilles avec une abondance de produits blanchâtres.

Les profils EDS montrent par rapport au mélange à 10% une faible variation de Ca, As, S et Si/Al, quant au fer, il grimpe à partir d'une profondeur de 0,7mm vers le bord. La fracture délimite parfaitement cette zone.

D'un point de vue relargage de As (lixiviation Soxhlet), le CLK est moins efficace que les liants à base de CPA. Ceux enrichis en chaux donnent les meilleurs résultats.

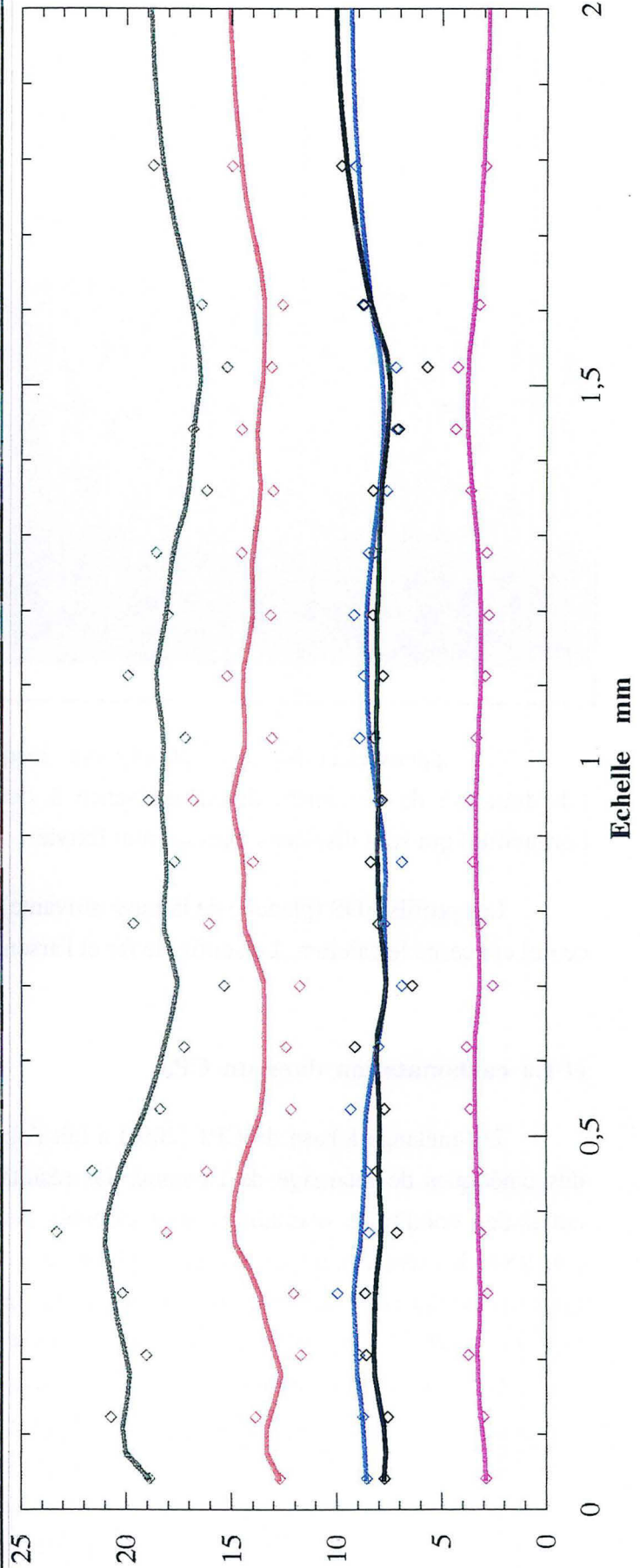
CLK 20% - stérile de COGEMA



Fe =67mg/Kg

SO4=9,7g/Kg

As=104,6mg/Kg

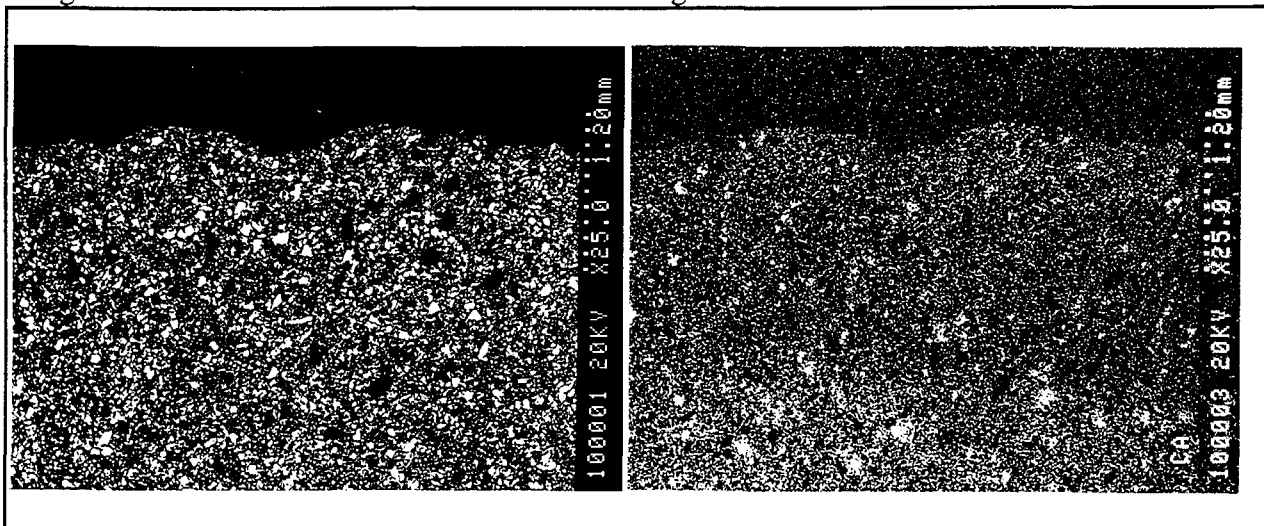


d-3/ Mortiers à base de ciment CA

De la même façon, le ciment alumineux a été testé à travers un mélange à 10% de liant. Le relargage en arsenic correspondant est le plus élevé parmi les trois ciments explorés. Les principaux résultats sont les suivants :

Image MEB-ERD

Image X du calcium



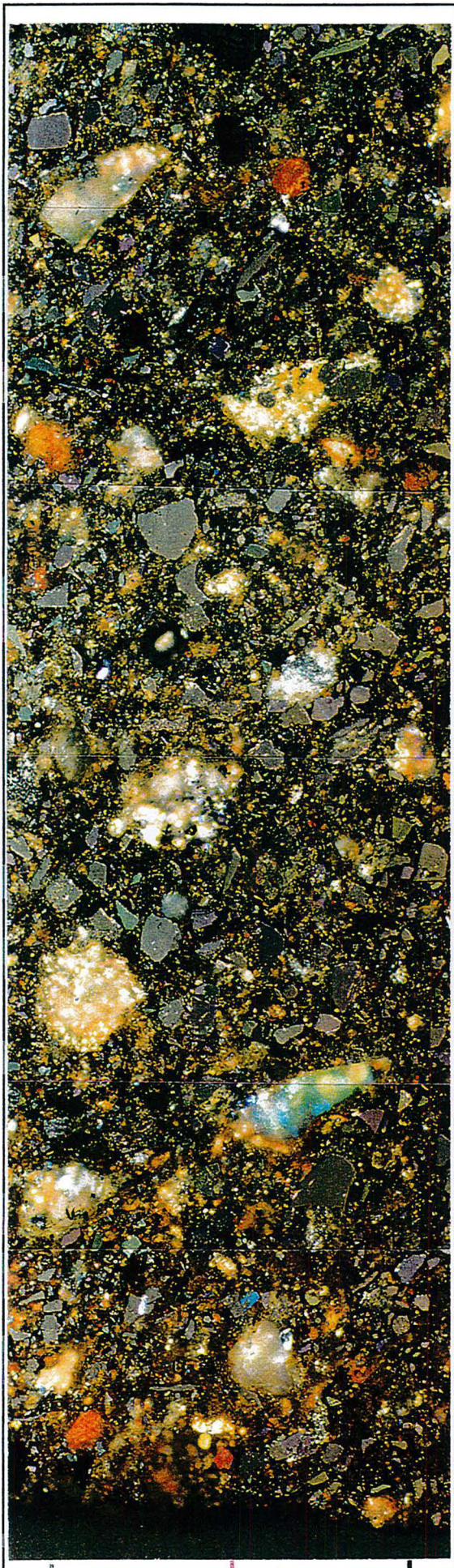
Un appauvrissement net est observé jusqu'à une profondeur de 2mm environ. L'hydratation de ce ciment donne naissance à des poches calciques (probablement de la portlandite) qui sont dissoutes dans le front lixivié.

Les profils EDS (planche de la page suivante) confirment cette première constatation en ce qui concerne le calcium. Le soufre, le fer et l'arsenic varient de la même façon.

e/ La carbonatation dans un CPJ

Un mélange à base de CPJ (20%) a fait l'objet d'une lixiviation statique pour le suivi des cinétiques de relargage de l'arsenic, les résultats chimiques de l'expérience ainsi que le détail des conditions opératoires sont discutés par PICQUET (1995). Par ailleurs, et pour confirmer les résultats du test statique, le solide a fait l'objet d'une investigation à l'aide du microscope électronique à balayage. Il faut noter que cet échantillon a donc été lixivié dans un type d'expérience différente des tests Soxhlet : présence de CO₂, température ambiante, pas de renouvellement de la solution à l'interface en raison de l'absence d'agitation.

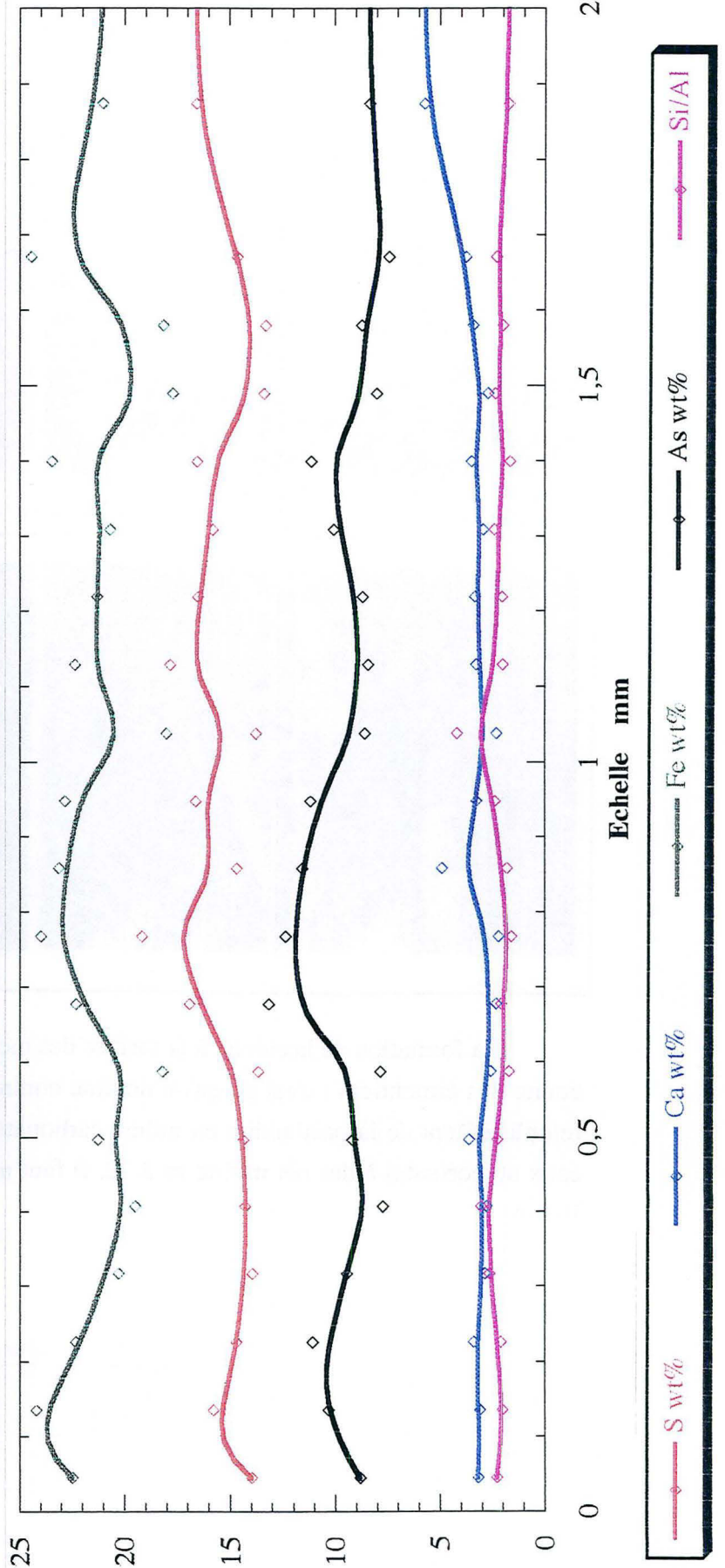
La principale constatation est la présence d'une croûte de calcite à la surface de l'échantillon (contact permanent avec la solution), témoignant de la présence de gaz carbonique dissout. Le détail de cette écorce montre qu'elle est formée de deux couches superposées: la plus externe est formée de gros cristaux de calcite CaCO₃ allongés (30µm environ), et celle de



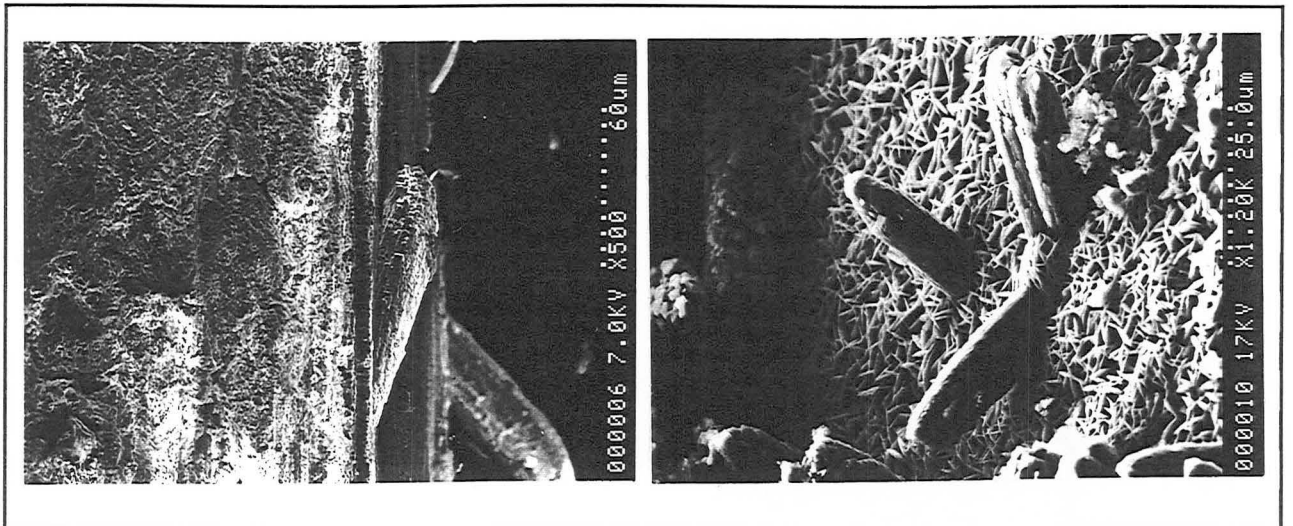
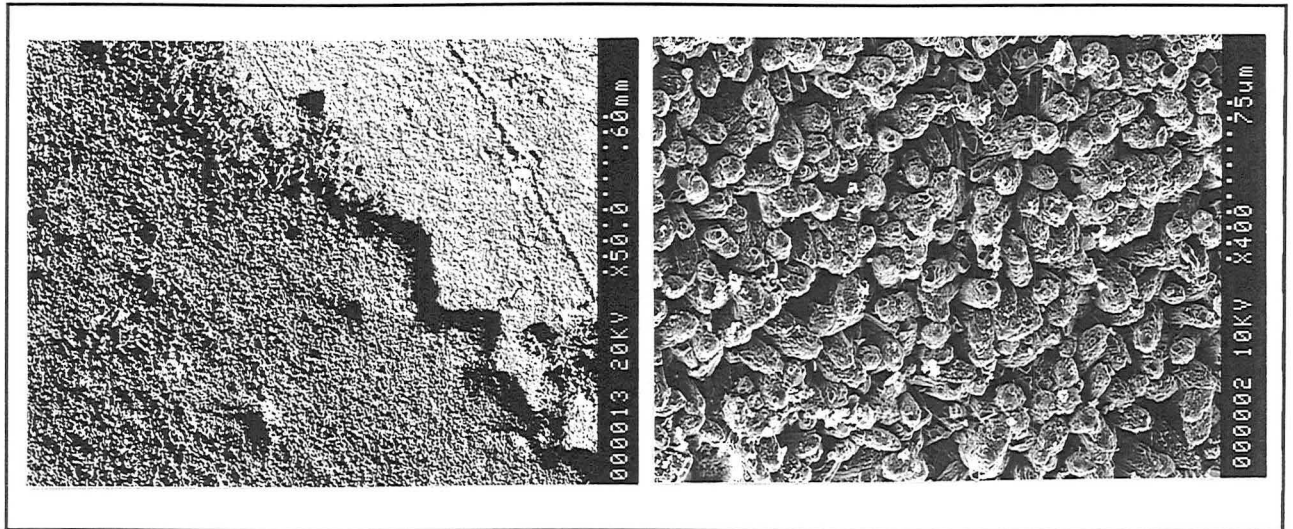
Fe = 407mg/Kg

SO₄ = 20,6g/Kg

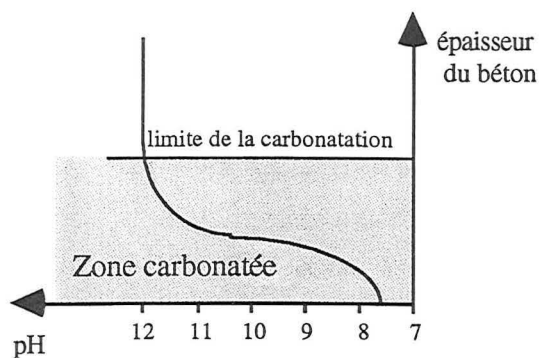
As = 243,7mg/Kg



dessous est constituée d'un enchevêtrement de cristaux de calcite de taille plus petite en forme de plaquettes.



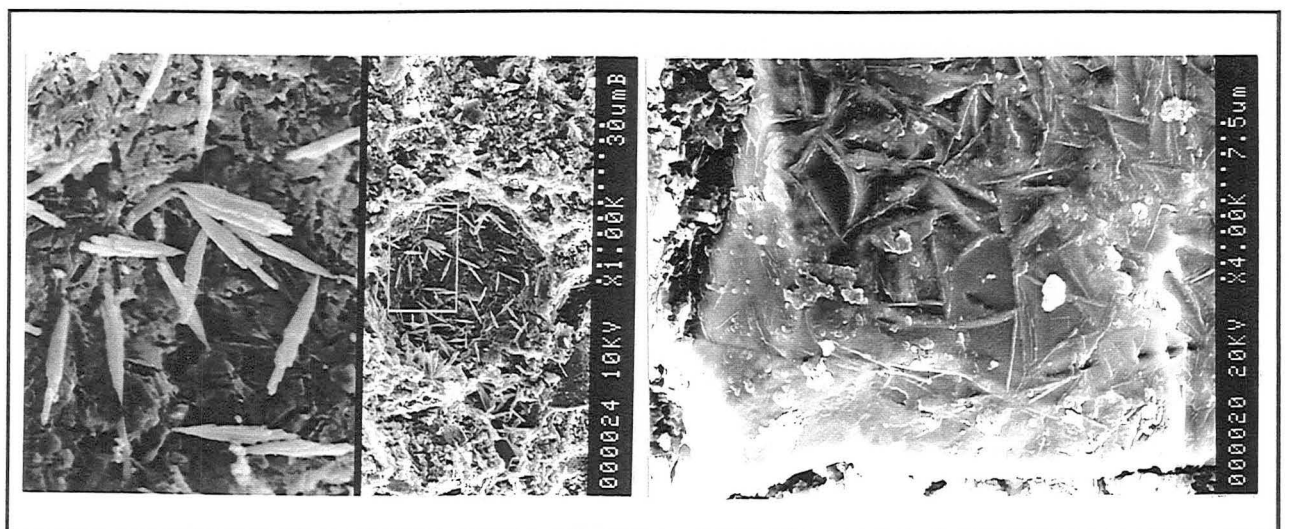
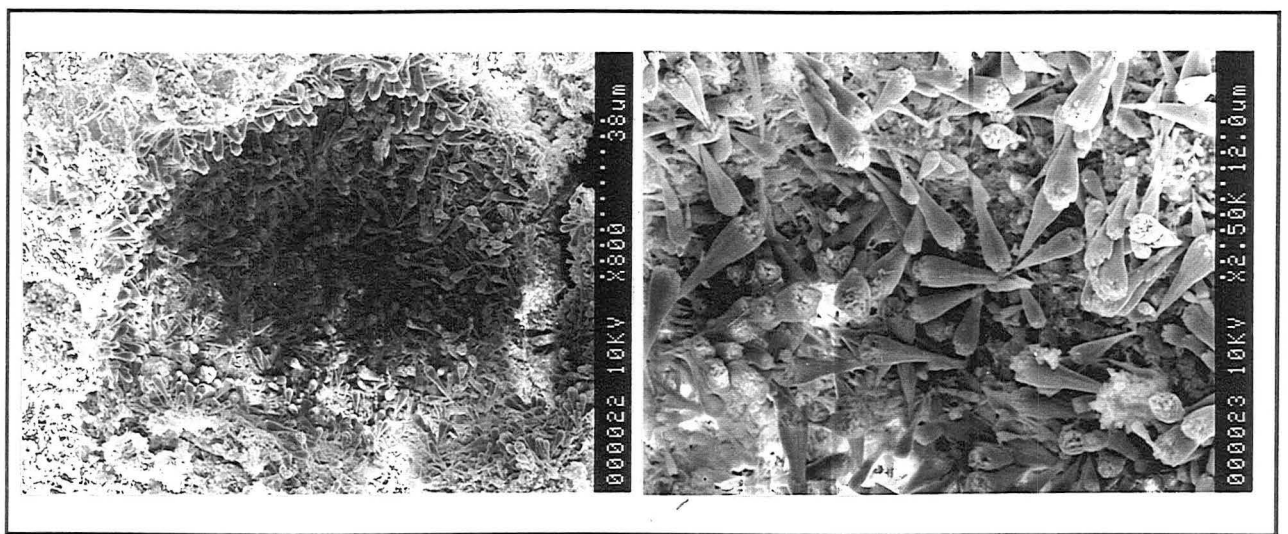
La formation de la calcite à la surface des mortiers et des bétons est un phénomène bien connu des cimentiers : c'est ce qu'on nomme communément "peau des bétons"; elle naît par remplacement de la portlandite en milieu carbonaté (CO_2 atmosphérique ou dissout dans les eaux de porosité) à des pH inférieurs à 12. Il faut noter que c'est un phénomène très lent. Cf. II-B-6



Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

Ce phénomène, qui pourrait jouer un rôle protecteur contre les agressions chimiques du milieu extérieur, peut avoir un effet néfaste s'il se produit au dépens des arsénites de calcium : en effet le domaine de stabilité des arsénites de calcium est largement réduit en présence de CO_2 MIRZA (1988).

La carbonatation touche aussi l'intérieur de la masse de l'échantillon, ainsi il est très facile d'observer le carbonate de calcium dont les formes sont très diverses et bien visibles dans les macropores. Certaines faciès en forme de massues conduisent à penser que la calcite n'est vraisemblablement pas le seule carbonate à se former, en effet certaines formes évoquent l'aragonite (dont les conditions de formation controversées selon les auteurs) ou un mélange calcite-aragonite ou même de la sidérite.



f/ Expériences Soxhlet complémentaires

Différents types de mélanges ont été réalisés afin de mettre en évidence l'influence de divers paramètres :

- influence de la composition de l'eau de gâchage. En effet les mortiers sont fabriqués à partir de stériles humides et contenant l'eau suffisante à l'hydratation du ciment ajouté. Cependant cette eau d'imprégnation des stériles est riche en espèces en solution (Ca, Fe, sulfates, cyanures...etc.)
- lixivibilité de pâtes pures de différents types de ciments (CPA, CPJ, CLK et CA).
- influence de la mixité pyrite-arsénopyrite sur l'altérabilité des mortiers

Le tableau ci dessous résume les spécificité de ces différents mélanges.

Type de mélange	Type de ciment	% sulfure	% ciment	Spécificité
Pâtes pures	CPA	0	100	Eau sortie filtre Bourneix
	CPA	0	100	Eau déminéralisée
	CPJ	0	100	Eau déminéralisée
	CLK	0	100	Eau déminéralisée
	CA	0	100	Eau déminéralisée
Minéraux purs				
Pyrite	CPA	60	20	20% quartz
Pyrite+Arsénopyrite	CPA	60	20	20% quartz
Arsénopyrite	CPA	60	20	20% quartz

* Eau sortie de l'usine de traitement

Remarques :

- Les pourcentages sont donnés en poids secs
- Le gâchage est fait avec un rapport e/c = 0,4 pour les pâtes pures et 1,06 pour les autres mélanges (fixé par l'humidité du stérile Bourneix)
- Le malaxage est réalisé manuellement, la gâchée est laissée mûrir dans un moule pendant 28 jours en atmosphère humide (sachet en plastique scellé).
- L'échantillon est sous forme cylindrique (30 mm de diamètre et 12 à 15 mm de hauteur), il pèse 26 à 28 g (selon le taux d'hydratation de chaque mélange).
- Les sulfures purs ainsi que le quartz ont été pris avec une granulométrie calibrée à 32 - 63 µm (tamisage en milieu humide).

f-1/ Perte de poids et analyse des lixiviats

C'est la perte de masse due à la dissolution des mortiers suite à la lixiviation Soxhlet

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

Echantillon	Perte poids %	Ca g/kg	Fe mg/kg	As mg/kg	S mg/kg
CPA eau Bourneix	11,83	16,50	10,50	<ld	-
CPA 55	11,79	18,38	7,03	<ld	-
CPJ 45	4,74	8,93	6,90	<ld	-
CLK 45	0,00	8,53	3,17	<ld	-
CA	0,96	5,80	8,23	<ld	-
Py - Qz - CPA	6,18	11,70	11,07	<ld	-
Py-Aspy-Qz-CPA	3,68	7,38	23,25	151,93	1 954,42
Aspy-Qz-CPA	5,37	11,72	35,08	306,03	1 209,98

"-" non déterminé, "ld" : limite de détection

f-2/ Mortiers lixiviés

À la sortie du Soxhlet, les échantillons sont étuvés pour la mesure de la perte de poids, leur aspect externe est rouille, les constatations sont synthétisées par le tableau ci dessous :

Echantillon	Aspect externe
CPA eau Bourneix	Rouille +
CPA 55	Rouille 0
CPJ 45	Rouille 0
CLK 45	Rouille +
CA	Rouille ++
Py - Qz - CPA	Rouille ++, front mince
Py-Aspy-Qz-CPA	Rouille +++, front mince
Aspy-Qz-CPA	Rouille ++, front mince

f-3/ Quelques interprétations lixiviabilité de pâtes pures de différents types de ciments

Le ciment CPA libère le plus de calcium en solution par rapport au CPJ et au CLK sous les conditions de lixiviation adoptées, le ciment alumineux libère le moins de Ca mais le plus de fer. Par ailleurs, les ciments à base de clinker (CPA et CPJ) avec des pertes de poids très importantes (11 % environ) relarguent la même quantité de Fe, le ciment au laitier libère moins de fer et n'occasionne pas de perte de poids.

influence de la composition de l'eau de gâchage

Une pâte pure à base de ciment CPA est gâchée d'une part avec de l'eau déminéralisée et d'autre part avec de l'eau issue de la sortie filtre de l'usine du Bourneix. L'extraction provoque une libération en fer plus poussée dans le deuxième échantillon. En effet l'eau du Bourneix est chargée en fer (fer ferreux en excès après traitement de précipitation des cyanures avec FeSO_4), celui ci n'a pas été stabilisé dans la matrice ciment lors des réactions d'hydratation.

Caractérisation de stériles sulfo-arséniés en vue de leur inertage

influence de la mixité pyrite-arsénopyrite sur l'altérabilité des mortiers

Le stérile COGEMA représente cette mixité. Le résultat de l'extraction d'un mélange équi-proportion en pyrite et arsénopyrite purs ne semble pas indiquer une augmentation de la dissolution des sulfures par rapport à des mélanges de pyrite seule ou d'arsénopyrite seule. L'effet galvanique ne semble pas jouer dans ce cas, et cela peut être expliqué par le non contact des grains bien dispersés dans la matrice ciment.

g/ Mesure de conductivité sur des mortiers à sulfure

Le tableau ci-dessous reporte les résistivité mesurées sur différents types de mortiers à stérile, l'étude est réalisée selon la méthode exposée au paragraphe II-C-10)

Mélange	Intensité I mA	Tension U V	Surface S mm ²	Distance d mm	Résistivité ρ Ωm
COG - CA 10%	0,6	0,22	21x19	5	29,3
COG - CLK 10%	2	1,15	23x21	5	55,5
COG - CPA 10%	2	0,75	23x21,5	5	37,1
COG - CA 20%	0,09	0,015	22x20	5	14,7
COG - CLK 20%	0,4	0,55	21,5x20	5	118,25
COG - CPA 20%	0,25	0,35	22x21	5	129,36

Les mortiers à stérile de COGEMA sont caractérisé par un grande résistivité. Les mélanges à base de ciments alumineux semblent être plus conducteurs que ceux à base de CLK ou CPA, favorisant ainsi les échanges possibles d'électrons et jouant donc un rôle dans l'oxydabilité. On remarque ainsi que les mortiers à 20% sont nettement plus favorables à l'isolement électrique des sulfures. Ce rôle doit être attendu de la part d'une matrice d'inertage.

h/ Synthèse des résultats de l'étude de l'altérabilité

Les observations microscopiques :

1/ Les mélanges à 10% de ciment présentent des fronts d'altération profonds (2mm au moins) en comparaison des fronts obtenus sur les mélanges plus riches en ciment ou ciment-chaux.

2/ L'altération des éprouvettes conduit dans la plus part des cas à l'apparition d'un front en surface de couleur rouille (sauf dans le cas des deux échantillons très enrichis en chaux (CPA20%-chaux20% et CPA17%-chaux17%), traduisant un changement du statut du fer et/ou une mobilité de celui-ci.

3/ Des concentrations locales de produits blanchâtres liées à des zone voisines plus foncée en comparaison avec le coeur sain de l'éprouvette, sont visibles dans les mélanges riches en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CPA10% et 20% , CPA20%-chaux20%, et CPA17%-chaux17%, mais aussi CLK20% et CLK10%-chaux5%). Deux cas peuvent être distingués, soit l'échantillon est fracturé parallèlement à la surface (cas de CLK20%, CPA20% et CPA20%-chaux20%), soit il ne l'est pas

4/ Pas de rouille dans les profils d'échantillons riches en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CPA20%-chaux20% et CPA17%-chaux17%).

5/ Des fractures s'expriment nettement dans les échantillons riche en Ca, de part et d'autre de celle ci un lessivage qui se manifeste par la disparition des phases blanchâtres et l'abondance de la porosité. En général elle délimitent les fronts d'altération.

L'analyse des profils EDS nous amène aux conclusions suivantes :

Les variations sont très difficiles à exploiter en terme de mobilité des éléments, en effet les enrichissements et les appauvrissement plus ou moins locaux, peuvent être aussi bien relatifs que effectifs. L'effet de pépité n'est pas très gênant du moment que seuls les tendances générales sont prises en compte.

1/ La majorité des mélanges, se caractérisent par un départ de calcium et une reconcentration en surface de celui ci. Les mélanges à base de CPA enrichis en chaux ainsi que le mélange à base de CA ne montre pas cette reconcentration du Ca.

2/ La courbe de As monte au niveaux des zones altérées des mélanges enrichis en chaux, en comparaison avec le centre non oxydé de ces échantillons.

3/ Le fer et le soufre subissent des variations importantes: Fe à tendance à se bloquer en surface des éprouvettes lixiviées (apparition de composés rouilles), tandis que S est plus facilement relargué dans les jus de lixiviation.

Dans le cas des mortiers, la lixiviation est contrôlée par une diffusion de la fraction soluble à travers les pores connectés de la matrice ainsi que les drains préférentiels (fractures, joints grains-liant...). Les espèces solubilisées peuvent aussi précipiter, modifiant ainsi la porosité initiale. Les remobilisations chimiques sont expliquées essentiellement par des évolutions d'équilibres chimiques plus ou moins locaux entre la fraction soluble et la fraction globalement insoluble. En environnement acide, la vitesse de lixiviation est contrôlée par la disponibilité des acides pour dissoudre la matrice cimentaire et le processus devient comparable à la corrosion d'une surface à l'origine du développement d'un front lixivié, qui peut jouer éventuellement un rôle protecteur du reste de la masse.

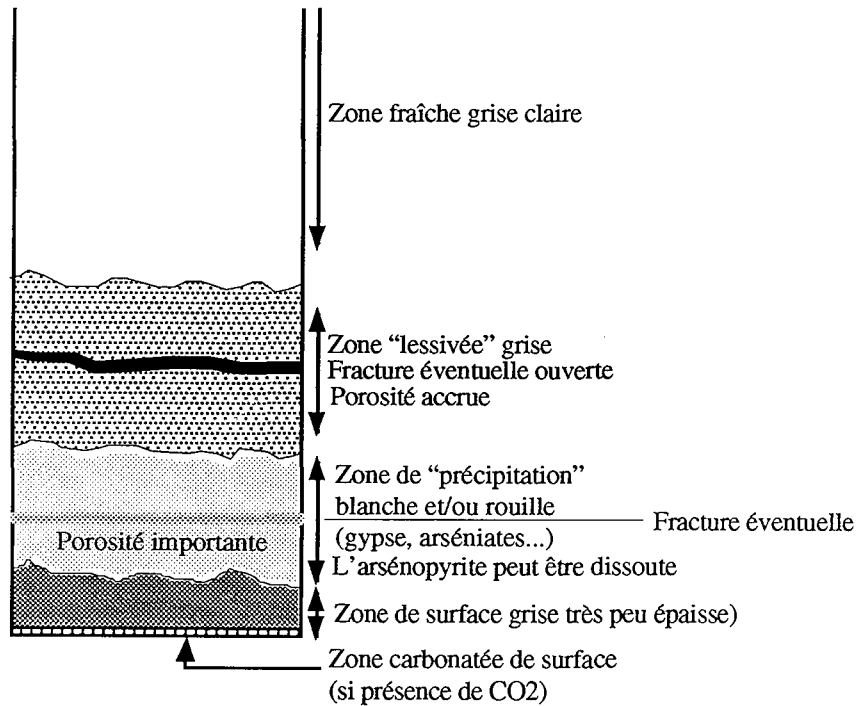


Fig.II-50 Schéma type d'un front altéré de mortiers à stérile

Liste Bibliographique : Partie III

1. Adriamanana A., Lamache M. "Etude électrochimique de la pyrite en milieu acide" *Electrochimica Acta*, Vol. 28, 1983, 177 - 1983.
2. Ahmed S. M. "Surface chemical methods of forming hardpan in pyrrhotite tailings and prevention of acid mine drainage" International Land Reclamation and mine drainage Conference and third International Conference on the abatement of acidic Drainage, Pitts
3. Ahmed S.M. "Electrochemical and surface chemical methods for the prevention of the atmospheric oxidation of sulphide tailings" Second International Conference on the abatement of acidic Drainage, Montreal, PA, September 16 - 17 and 18, 1991, 305 - 319.
4. Appleyard E.C., Blowes D.W. "Applications of mass-balance calculation to weathered sulfide mine tailings" ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation Alpers C.N. et Blowes D.W. eds, 204 National Meeting of the American Chemical Society, 1991, 105 - 112.
5. Beattie M.J.V., Poling G.W. "A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry" *International Journal of Mineral Processing*, 20, 1987, 87 - 108.
6. Berthelin J. "Des bactéries pour extraire des métaux" *La recherche*, 188, 1987, 720 - 725.
7. Bhakta P., Langhans J.W., Lei K.P.V. "Alkaline oxydative leaching of gold-bearing arsenopyrite ores" report of investigation : RI-9258, United States Department of the interior, 1989, 12
8. Bhatti T.M., Bigham J.M., Vuorinen A., Tuovinen O.H. "Alteration of mica and Feldspar Associated with the microbiological oxidation of pyrrhotite and pyrite" ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation Alpers C.N. et Blowes D.
9. Biczok I. D. Sc. "Concrete corrosion - Concrete protection" *Akadémiai Kiado*, 8° ed., 1972, 158 - 171.
10. Blowes D.W., Jambor J.L., Cherry J.A., Reardon E.J. "disposal of tailings from complex sulfide ores" Proceedings of the canmet /EEC seminar, 1990.
11. Blowes D.W., Reardon E.J., Jambor J.L., Cherry J.A. "The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.55, 1991, 965 - 978.
12. Boudreau B.P. "Modelling the sulfide-oxygen reaction and associated pH gradients in porewaters" *Geochim. et cosmochim. Acta*, Vol 55, 1991, USA, 145 - 159.
13. Boulot K. "Effet des alcalins sur la qualité des ciments..." Thèse Doct. INPL, Vandoeuvre, 1993.
14. Buckley A.N. et Walker G.W. "The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments" *Applied Surface Science*, 35, 1988-89, 227 - 240
15. Buisman C., Jspeert P.I., Janssen A., Lettinga G. "Kinetics of chemical and biological sulphide oxidation in aqueous solutions" *Wat. Res.*, Vol. 24, N° 5, 667 - 671.
16. Carles-Gibergues A., Saucier F., Grandet J., Pigeon M. "New to old concrete bonding : Influence of sulfates type of new concrete on interface microstructure" *cement and concrete research*, Vol. 23, 1993, 431-441.
17. Conner Jesse R. "Chemical fixation and solidification of hazardous wastes" Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
18. Cote P. "Contaminant leaching from cement-based waste forms under acidic conditions" Thesis PhD MacMaster Univ., 1986.

19. Cravotta C.A. "Secondary iron-sulfate as sources of sulfate and acidity" ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation Alpers C.N. et Blowes D.W. eds, 204 National Meeting of the American Chemical Society, Washington, DC, 1994,
20. Crundwell F.K., Hydrometallurgy, 1988, Vol.21, 1988, 155 - 190.
21. Davis G.B. and Ritchie A.I.M. "A model of oxidation in pyritic mine wastes: part 3, Import of particle size distribution" Appl. Math. Modelling, Vol. 11, 1987, Great Britain, 417 - 422.
22. Davis G.B., Doherty G., Ritchie A.I.M. "A model of oxidation in pyritic mine wastes : Part 2, Comparison of numerical solution and approximate solution" Appl. Math. Modelling, Vol. 10, 1986, Great Britain, 323 - 329.
23. Davis G.B., Ritchie A.I.M. "A model of oxidation in pyritic mine wastes: Part 1, equations and approximate solution" Appl. Math. Modelling, Vol. 10, 1986, Great Britain, 314 - 322.
24. DeDonato P. "La pyrite : complexité des phases superficielles présentes" Séminaires du LEM, ENSG, Vandoœuvre, 1991
25. DeDonato P., Mustin C., Berthelin J., Marion P. "Spectroscopie infrarouge des phases pelliculaires observées au microscope électronique à balayage sur une pyrite, au cours de son oxydation bactérienne" C.R. Acad. des sc. Paris, t.312, série II, 241-248.
26. Deloye F.X. "Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions Liant-granulats au sein du béton" Bull. liaison labo. P. et Ch., Paris, 161, 1989, Réf. 3393, 41 - 49.
27. Deloye F.X. "Analyse minéralogique, Application aux bétons durcis en liaison avec la pérennité des ouvrages" Paris labo Central des Ponts et Chaussées, Rapport de recherche n°83, 1978.
28. Deloye F.X. "Approche analytique de la dédolomitisation des granulats dans le béton durci" Bull. liaison labo. des P. et Ch., Paris, 1982, 117, Réf. 2557, 82 - 84.
29. Deloye F.X., Louarn N., Loos G. "Exemple d'analyses sur des maçonneries - Cas du tunnel de Puberg" Bull. liaison labo. P. et Ch., Paris, 163, 1989, Réf. 3427, 17 - 24.
30. Dreux G. "Nouveau guide du béton" Ed. Eyrolles, 6°ed, 1990, Paris.
31. Dron R., Brivot F. "Le gonflement ettringitique" Bull. liaison labo. P. et Ch., Paris, 161, 1989, Réf. 3400, 25 - 32.
32. Ducic V., Miletic S. "Sulphate corrosion resistance of blended cement mortars" Durability of building materials, 4, 1987, 343 - 353.
33. Dunn J.R. "Portland Cements Raw Materials" Concise Encyclopedia of Mineral Resources, Ed. Donald D Dcarr et Norman Hertz, 1989, Pergamon Press.
34. Eggleston C.M. and Hochela M.F. "Scanning tunneling microscopy of sulfide surfaces" Geochim. et cosmochim. Acta, Vol 54, 1990, USA, 1511 - 1517.
35. Evangelou V.P. ""Pyritic Coal Spoils: Their chemistry and water interactions" Leaching and diffusion in rocks and their weathering products" ed. S.S. Augustithis, Athens, 1983, 175 - 227.
36. Evangelou V.P. "Potential microencapsulation of pyrite by artificial inducement of FePO4" International Land Reclamation and mine drainage Conference and third International Conference on the abatement of acidic Drainage, Pittsburgh, PA, April 24-29, 1994
37. Frohnsdorff G.J. "Portland Cements, Blended cements and mortars" Concise Encyclopedia of Mineral Resources, Ed. Donald D Dcarr et Norman Hertz, 1989, Pergamon Press.
38. Ftikos Ch., Marinos J., Matami C. "Durability of hydrated cements containing various greeg pozzolans in aggressive media" Ciments, bétons, plâtres, chaux, N°799, 6/92, 397 - 400.

39. Galop R.S., Taylor H.F.W. "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary Portland cement paste" *cement and concrete research*, Vol. 22, 1992, 1027-1038.
40. Germain M.D., Tassé N., Bergeron M., "Limit of self neutralization in acid mine tailings" ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation Alpers C.N. et Blowes D.W. eds., 204 National Meeting of de American Chemical Society, Wash
41. Grossin C. "Etude de la morphologie et de la stabilité des arseniates de fer synthétiques" Thèse Doct. Univ. d'Orléans, 1994.
42. Hermann. K. "Dégâts du béton dus à l'agression des ions de sulfates" *Bulletin du ciment*, 60e année, n° 4, Avril 1992.
43. Hiskey B.J., Sanchez V. "An electrochemical study of the surface oxidation of arsenopyrite in alkaline media" *As. Metall., Fund and Appl.*, 1988, 59 -75.
44. Huang X. et Evangelou V.P. "Suppression of pyrite oxidation rate by phosphate addition" ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation Alpers C.N. et Blowes D.W. eds, 204 National Meeting of de American Chemical Society, Washint
45. Hulliger F., Mooser E. "Semiconducting in pyrite, marcassite, and arsenopyrite phases" *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, 1965, 429 - 433.
46. Knöfel D. "Phénomène de gonflement des matériaux de construction d'origine minérale en tant que causes de dommages dans le bâtiment (2 parties)" *Betonwerk - Fertigteil-Technik*, n°11, 1976, p 555-558 et n°12, 1976, 623 - 626.
47. Kuznetsov S.I., Ivanov M.V., Lyalikova N.N. "Introduction to geological microbiology" McGraw-Hill Book Company, Inc, 1963, New York, San Francisco, Toronto, London.
48. Lamos A.W., Clark I.H. "The influence of material composition and sample geometry on the strength of cemented backfill" *Innovation in Mining Backfill Technology*, Hassani et al. eds, Balkema Rotterdam, 1989, 89 - 94.
49. Lawrence C.D. "The influence of binder type on sulfate resistance" *cement and concrete research*, Vol. 22, 1992, 1047-1058.
50. Lawrence R.W. "Biotreatment of gold ore", In:Ehrlich H.L. Brierley C.L. eds, *Microbial mineral recovery*, McGraw-Hill, New York, 1990, 127 - 148.
51. Lazzaro I., Martinez-Medina N., Rodriguez I., Arce E., Gonzalez I. "The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals : Chalcopyrite" *Hydrometallurgy* , 38, 1995, 263 - 276.
52. Li J., Zhu X., Wadsworth M.E. "Raman Spectroscopy of natural and oxidized metal sulfides" *EPD Congress 1993*, Ed. J.P. Hager, The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, 229 - 243
53. Lindström B.E., Gunneriusson E., Tuovinen O.H. "Bacterial oxidation of refractory sulfide ores for gold recovery" *Crit. Rev. Biotechnol.*, 12 (1/2), 1992, 133 - 155.
54. Lobens E. et Marion P. "Mise au point d'une procédure de mesure du caractère semi-conducteur et de la conductivité des sulfures et des mortiers à sulfures" *Rapport de Stage 2me année ENSG, Nancy*, 1995.
55. Lowson R.T. "Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen" *Chem. Rev.*, 82, 462 - 493.
56. Majima H. et Peters E. *Proc.-IUPAC Conf.*, Sydney, Australia, 1969, (cité par Lowson R.T. (1982)).
57. Malat K., Ralph D. "Fundamental aspects of arsenopyrite leaching" *Conference Proceedings Biomine '94*, Western Australia, 1994, VII, 7.1 - 7.9.
58. Mangat P.S., EL-Khatib J.M. "Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete" *cement and concrete research*, Vol. 22, 1992, 1089-1100.

59. Marion P. "Caractérisation de minerais sulfurés aurifères : Mise en oeuvre de méthodes classiques et nouvelles" Thèse Doctorat d'Etat, INPL - ENSG Nancy (France), 1988.
60. Meeussen J.C.L., Keiser M.G., De Haan F.A.M. "Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions" *Environ. sci. technol.*, 1992, n°3, 26, 511 - 516.
61. Meeussen J.C.L., Keiser M.G., Van Riemsdijk W.H., De Haan F.A.M. "Dissolution behavior of iron cyanide (prussian Blue) in contaminated soils" *Environ. sci. technol.*, 1992, n°9, 26, 1832 - 1838.
62. Midgley H.G. "The staining of concrete by pyrite" *Mag. Concrete Research*, 1958, Vol.10, N°29, 75 - 78.
63. Mielenz Richard C. "Reaction of aggregates involving solubility, oxidation, sulfates or sulfides" *Properties of concrete, Highway research, Report n°43, Highway research Board*, 1963, 8 -18.
64. Millet J., Bernard A., Hommey R., Poindefert A. "Sur le dosage de l'ettringite dans les pâtes de ciment et les mortiers" *Bull. liaison labo. P. et Ch.*, Paris, 109, 1980, Réf. 2480, 91 - 95.
65. Mirza A.H., Tahija D., Chen K. Haung, *Arsenic Metallurgy Fundamentals and applications*, Phoenix, Arisona, The metallurgical Society, Inc, 1988, 40 - 47.
66. Mishra K.K., Osseo-Asare K. "Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite" *J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Sciences and Technology*, 1988, 2502 - 2509.
67. Mishra K.K., Osseo-Asare K. "Electrodeposition of H+ on Oxide layers at pyrite FeS₂" *J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Sciences and Technology*, 1988, 1898 - 1901.
68. Mitchell R.J. "Stability of cemented tailings mine backfills" *Innovation in Mining Backfill Technology*, Hassani et al. eds, Balkema Rotterdam, 1989, 501 - 508..
69. Monroy M.G.F. "Biolixiviation - cyanuration de minerais sulfurés aurifères réfractaires en dispositif de percolation : Comportement des populations de Thiobacillus ferrooxidans et influence de la minéralogie et des conditions opératoires" Thèse de Doct.
70. Moore A.E. et Taylor H.F.W. "Crystal structures of ettringite" *Acta. Cryst.*, 1970, B26, 386-393.
71. Moun J., Rosenqvist I.Th. "Sulfate attack on concrete in the Oslo region" *Journal of the American Concrete Institute*, Title N° 56-18, 1956, 257 - 264.
72. Murdock (1953) d'après Kusnetsov S.I., Ivanov M.V., Lyalikova N.N. "Introduction to geological microbiology" McGraw-Hill Book Company, InC., 1963.
73. Mustin C. "Approche physico-chimique et modélisation de l'oxydation bactérienne de la pyrite par Thiobacillus ferrooxidans : Rôle déterminant de la phase minérale" Thèse Doct Univ. Nancy I, 1992.
74. Osseo-Asare K., Xue T., Ciminelli V.S.T. "Solution chemistry of cyanide leaching systems" *Precious Metals - Mining Extraction and Processing*, Kudryk V. Corrigan D.A. and Liang W.W. eds., Warrendale, PA, TMS-AIME, 1984, 173 - 197.
75. Paillère A.M., Raverdy M. "Possibilités d'utilisation du soufre en association avec des liants hydrauliques" *Bull. liaison labo. P. et Ch.*, Paris, 129, 1984, Réf. 2879, 71 - 79.
76. Panin V.V. Karavaiko G.I., Polkin S.I. "Mechanisms and kinetics of bacterial oxidation of sulfide minerals" *Proceeding of the International Seminar on Biotechnology of Metals*, 1985, 197 - 215.
77. Pantelis G., Ritchie A.I.M. "Macroscopic transport mechanisms as a rate-limiting factor in dump leaching of pyritic ores" *Appl. Math. Modelling*, Vol.15, 1991, 136 - 143.
78. Palencia I., Wan R.Y., Miller J.D. "The electrochemical behaviour of a semiconducting natural pyrite in the presence of bacteria" *Metallurgical Transactions B*, Vol.22B, 1991, 765 - 774.

79. Papassiopi N., Stefanakis M., Kontopoulos A. "Removal of arsenic from solutions by precipitation as ferric arsenates" *Arsenic Metallurgy Fundamentals and applications*, Phoenix, Arisona, The metallurgical Society, Inc, 1988, 321 - 334.
80. Piasta W.G., Schneider U. "Deformations and elastic modulus of concrete under sustained compression and sulphate attack" *cement and concrete research*, Vol. 22, 1992, 149-158.
81. Pichtel J.R., Dick W.A. "Influence of Biological Inhibitors on the oxidation of pyritic mine spoil" *Soil Biol. Biochem.*, Vol. 23, N° 2, 1991, 109 - 116.
82. Pichtel J.R., Dick W.A. "Sulfur, Iron and solide phase transformations during the biological oxidation of pyritic mine spoil" *Soil Biol. Biochem.*, Vol. 23, N° 2, 1990, 109 - 116.
83. Picot P., Johan Z. "Atlas of ore minerals" B.R.G.M., ed. Elsevier, 1982
84. Picquet I. "Techniques de stabilisation physicochimique à base de liants hydrauliques appliquées aux résidus miniers sulfurés et arséniés" Thèse doct. de l'INPL, Vandoeuvre, 1995.
85. Ping X., Beaudoin J.J. "Mechanism of sulphate expansion, II. Validation of hydrodynamic theory" *cement and concrete research*, Vol. 22, 1992, 845-854.
86. Pratt P.L. "Physical Methodes for the identification of microstructures" *Materials and structures / Matériaux et construction*, 1988, 21, 106 - 117.
87. Ptacek C.J., Blowes D.W. "Influence of siderite on pore-water chemistry of inactive mine-tailings impoundments" *ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation* Alpers C.N. et Blowes D.W. eds, 204 National Meeting of de American
88. Quigley R.M., Vogan R.W. "Black shale heaving at Ottawa, Canada" *Canadian Geotechnical Journal*, 7, 1970, 106 - 115.
89. Regourd M. "Corrosion chimique des matériaux de construction minéraux" *Chantier Suisse*, Vol 15, Fev 1984, 115 - 120.
90. Regourd M., Hornain H. "Application de la microscopie électronique à balayage (MEB)" *Revue des matériaux de construction*, Mars - Avril 1975, n°693, 73 - 95.
91. Regourd M., Hornain H., Levy P., Mortureux B. "Résistance du béton aux attaques physico-chimiques" *C.E.R.I.L.H.*, France, V II, 1980?, 104 - 109.
92. Remy J.M. "Influence de la structure du milieu poreux carbonaté sur les transferts d'eau et les changements de phases eau-glace - Application à la durabilité au gel des roches calcaire de Lorraine" Thèse Doct. INPL, Vandoeuvre, 1993.
93. Renton J.J., Rymer T.E., Stiller A.H. "A laboratory procedure to evaluate the acid producing potential of coal assotiated rocks" *Mining Science and Technology*, 7, 1988, 227-235.
94. Ribas Silva M. "Etude de la microstructure du béton sous l'influence de variations hygrométriques importantes" Thèse de Doctorat de l'ENPC de Paris, 1990.
95. Rimstidt J.D, Chermak J.A., Gagen P.M. " Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with FeIII in acidic solutions" *ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation* Alpers C.N. et Blowes D.W. eds, 204 N
96. Ritcey G.M. "Tailings Management : Problems and solutions in the mining industry" Ed. Elsevier, 1989.
97. Ritchie A.I.M. "Rates of mechanisms that govern pollutant generation from pyritic wastes" *ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation* Alpers C.N. et Blowes D.W. eds, 204 National Meeting of de American Chemical Society, Wash

98. Robins R.G. "Arsenic hydrometallurgy" *Arsenic Metallurgy Fundamentals and applications*, Phoenix, Arizona, The metallurgical Society, Inc, 1988, 215 - 247.
99. Robins R.G. "The stability of arsenic in gold mine processing wastes" *Int. Sympos. Precious Met. : Mining Extraction and Processes*, Cokrigan D.A. et Liang W.W. eds, AIMAE Meeting, Los Angeles, 1984, 241 - 249.
100. Ross-Watt D.A.J. "Backfilling on the base metal mines of the gold fields group" *Innovations in Mining Backfill Technology*.,
101. Sand W., Bock E. "Biodeterioration of Mineral Materiels by microorganisms - Biogenic Sulfuric and nitric Acid Corrosion of concrete and Natural Stone" *Geomicrobiology Journal*, Vol. 9, 1991, 129 - 138.
102. Scharer J.M., Nicholson R.V., Halbert B., Snodgrass W.J. "A computer program to assess acid generation in pyritic tailings" *ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation* Alpers C.N. et Blowes D.W. eds, 204 National Meeting of
103. Shayan A. "Deterioration of a concrete surface due to the oxidation of pyrite contains in pyritic aggregates" *Cement and concrete research*, 1988.
104. Shuey T.T. "Semiconducting ore minerals" *Developments in Economic Geology*, 4, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975.
105. Singer P.C., Stumm W. "Acidic mine drainage : the rate-determining step" *Science*, 167, 1121 - 1123.
106. Stefanakis M., Kontopoulos A. "Production of environmentally acceptable arsenites-arsenates from solid arsenic trioxide" *Arsenic Metallurgy Fundamentals and applications*, Phoenix, Arizona, The metallurgical Society, Inc, 1988, 287 - 304.
107. Sullivan T.A., Mc Bee W.C. "Development and testing of superior sulfur concrete" *Bureau of Mines report of investigation*, 1976.
108. Suri S.B., Joshi A.B. "Pyritiferous rocks as concrete aggregates" *Cement soil Mater. Res. Stn., New Delhi (India)*, International Association of Engineerin Geology, 4th Cong., Vol. 6, 1982, 139 - 150.
109. Taylor H.F.W. "Cement chemistru" *Academic Press ed.*, 1990.
110. Tazaki K Mori T. Nonaka T. " Microbial jarosite and gypsum from corrosion of portland cement concrete" *Can. Mineral.*, Vol.30, 1992, 431 - 444.
111. Vasquez E., Toral T. "Influence des sulfures de fer des granulats de Maresme (Barcelone) sur les bétons" *Bull. of the International Association of Eng. Geol.*, Paris, N° 30, 1984, 297 - 300.
112. Vaughan D.L., Craig J.R. "Mineral chemistry of metal sulfide" *Ed. Cambridge University Press*, 1978.
113. Videau G., Tiers P., Le Cair P. "Traitement des mineraies aurifères à la société des mines du Bourneix" *Mines et Carrieres, Les techniques*, 1.II/95, Vol.77, 38 - 40.
114. Viles R.F., Davis R.T.H. "New material technologies applied in mining with backfill" *Innovation in Mining Backfill Technology*, Hassani et al. eds, Balkema Rotterdam, 1989, 95- 101.
115. Vircikova E., Molnar L., Lech P., Reitznerova E. "Solubilities of amorphous Fe-As precipitates" *Hydrometallurgy*, 38, 1995, 111 - 123.
116. Wadsworth M.E. Zhu X., Li J. "Electrochemistry of pyrite" *Cong. Hidrometalurgia y Biohidrometalurgia*, Ed. M.G. Monroy Fernandez & A.L. Valdivieso, Mexico, mars 1994.
117. Webster J.G., Nordstrom D.K., Smith K.S. "Transport and natual attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks" *ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation* Alpers C.N. et Blowes D.W

118. White W.W., Jeffers T.H. "Chemical predictive modeling of acid mine drainage from metallic sulfide-bearing waste rock" ACS Symposium Series 550, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation Alpers C.N. et Blowes D.W. eds, 204 National Meeting of de Am
119. Wintemberger M. "Etude électrique et magnétique de composés sulfurés et arséniés d'éléments de transition", 1962, in Shuey (1975).
120. Yang S, Zhongzi X., Ping X., Mingshu T. "A New method of enhancing cement-aggregate interfaces, II. Mechanical properties and sulfate attack resistances of mortars" cement and concrete research, Vol. 22, 1992, 769-773.
121. Yang S., Older I. "On the origin of Portland cement setting" cement and concrete research, Vol. 22, 1992, 1130-1140.
122. Zelwer A., Buil M. "Extraction de la phase liquide des ciments durcis" Bull. liaison labo. P. et Ch., Paris, 163, 1989, Réf. 3414, 93 - 97.
123. Zherbyateva T.V., Lebedeva E.V., Karavaiko G.I. "Microbiological Corrosion of Concrete Structures of Hydraulic Facilities" Geomicrobiology Journal, Vol.9, 1991, 119 - 127.

***CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET
PERSPECTIVES***

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'étude réalisée dans ce mémoire peut être schématisée à travers l'organigramme de la figure ci dessous (Fig.1). Les deux problèmes dont souffre l'économie minière liée à l'exploitation de minerais sulfurés aurifères ou à métaux de base (Cu, Pb et Zn) sont plus ou moins liés, et des solutions à différents niveaux peuvent être préconisées, elles consistent :

- d'une part, en l'amélioration des procédés de traitements existants afin de permettre une meilleure valorisation du minerai : production de concentrés moins pollués (As, Sb, Hg, Tl...) et éventuellement riches en éléments traces de valeur, et de stériles épuisés en éléments de valeurs (In, Au....). La connaissance de la distribution des éléments mineurs et en traces (valorisants et bonifiants) ainsi que leur statut minéralogique, est une phase primordiale;
- et d'autre part, en une bonne gestion des stériles, dont l'impact néfaste sur l'environnement est bien connu (génération d'eaux acide, relargage d'éléments toxiques....). Leur remblayage souterrain après une solidification et une stabilisation chimique à base de liants hydrauliques est destiné à jouer de multiples rôles :
 - enrobage des sulfures afin d'éviter l'intervention d'agents agressifs (O₂, infiltrations acides, action biologique...) qui peut être amélioré par l'utilisation de réactifs passivant la surface des grains de sulfures,
 - un pouvoir de fixation d'éventuel éléments toxiques relargués suite à une solubilisation,
 - l'obtention d'un remblai solide facilitant l'exploitation des mines souterraines et même permettant d'augmenter leurs réserves exploitables (reprise de piliers dans le cas des exploitations en chambre),
 - une solution réelle pour la réhabilitation de la mine après l'arrêt de son exploitation, préservant le mieux le paysage environnant...

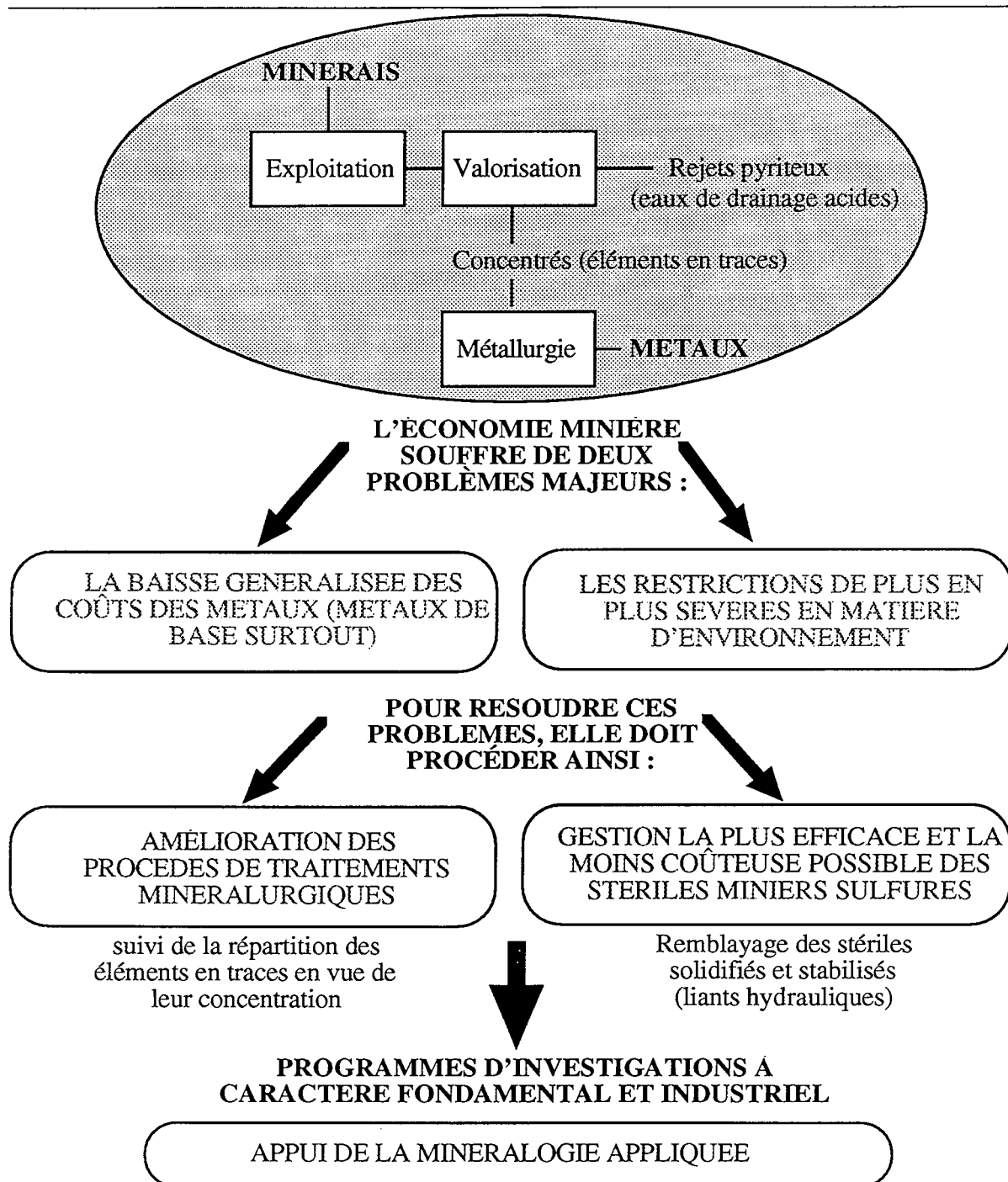


Fig.1 Situation de l'économie minière

Dans ce mémoire, il a été montré que la minéralogie appliquée, couplée à des investigations d'ordre chimique ou physique, peut fournir des indications précieuses permettant à la fois une meilleure compréhension des problèmes et des propositions pour leur résolution (Fig.2).

Ainsi, les minerais sulfurés polymétalliques de la ceinture pyriteuse Sud-Ibérique ont fait l'objet d'études analytiques à l'échelle microscopique. Les microscopes optique et

Conclusions générales et perspectives

électronique à balayage, couplés aux microsondes électronique et ionique ont permis d'étudier les teneurs et la répartition d'éléments en traces, tels en particulier l'indium, dans les phases minérales des minerais et concentrés. De même, les outils précédents ont été utilisés pour poursuivre l'étude entreprise au laboratoire en 1982 sur les minerais sulfurés à or "invisible". Des mises au point analytiques ont du être effectuées: en particulier, les interférences spectrales en MSE et de masse en MSI ont été étudiées en détail, dans des paragenèses contenant des éléments voisins de la classification périodique comme Cd, In, Sn, et Sb, ou dans les matrices arséniosulfurées aurifères. La quantification des résultats de microsonde ionique a reçu aussi une attention particulière: ainsi, il a pu être démontré que le statut cristallographique de l'or peut influencer l'émission ionique, et ceci à matrice identique. L'élément mercure n'a pas donné de résultats satisfaisants en microsonde ionique, à cause de sa faible sensibilité, malgré les essais avec différentes sources en MSI. Il avait déjà été démontré que l'apport d'une spectroscopie d'état de liaison peut être fondamental dans le cas des minerais d'or (spectroscopie Mössbauer). On a pu prouver que cette spectroscopie peut aussi être utile et importante dans le cas des paragenèses stannifères du type de Neves Corvo, où au moins deux états de l'étain sont régulièrement présents. Le microscope électronique à transmission apporte, quant à lui, pour la première fois à notre connaissance, une contribution déterminante dans l'étude de l'or "combiné" associé à FeAsS.

Les conclusions partielles de ces études minéralogiques de détail permettent, dans le cas des sulfures de la mine de Neves Corvo par exemple, de tirer des conclusions utiles aux exploitants miniers, en permettant la confection de bilans de répartition éléments en traces-minéraux porteurs.

La question du potentiel polluant des rejets sulfurés à pyrite et/ou arsénopyrite a été aussi abordée dans la perspective de dégager des informations qualitatives et quantitatives prévisionnelles. Aux techniques mentionnées plus haut sont venues se rajouter des méthodes de caractérisation des tailles, des surfaces, de la réponse électrochimique et électrique des solides, de la flore microbienne. L'altérabilité d'un stérile peut ainsi être définie en parallèle ou même en préalable aux études de lixiviation.

Enfin, le produit final des opérations de Stabilisation/Solidification de stériles arsénopyriteux par un liant hydraulique a été caractérisé, du point de vue de sa microstructure et de sa composition chimique après lixiviation accélérée au laboratoire. L'étude microscopique en lumière réfléchie, l'analyse quantitative des variations élémentaires au sein des fronts dans différentes matrices ont permis de dégager les tendances générales et particulières de l'évolution de l'altération. La rétention d'arsenic, objet principal des opérations S/S de ce type de stérile, est mis en évidence à la fois par DRX et microscopie électronique, complétant ainsi les analyses des lixiviats compilées et décrites dans la thèse de I. PICQUET (1995).

Conclusions générales et perspectives

Les études à caractère minéralogique et analytique entreprises devront, bien sûr, être poursuivies. En particulier, les efforts à accomplir dans un futur proche seront focalisés

(i) sur la quantification en microsonde ionique, et ce surtout à l'aide de la méthode C-SIMS,

(ii) sur l'étude de la dosabilité du mercure en traces,

(iii) sur les comparaisons entre MSE et MSI concernant le dosage de l'indium à basse teneur,

(iv) sur la spéciation de l'arsenic dans les produits complexes par les spectroscopies appropriées,

(v) sur l'électrochimie des sulfures en milieu basique calcique, et

(vi) sur la caractérisation plus fine des fronts d'oxydation des mortiers d'inertage (statuts du calcium -carbonatation-, du fer, de l'arsenic et du soufre).

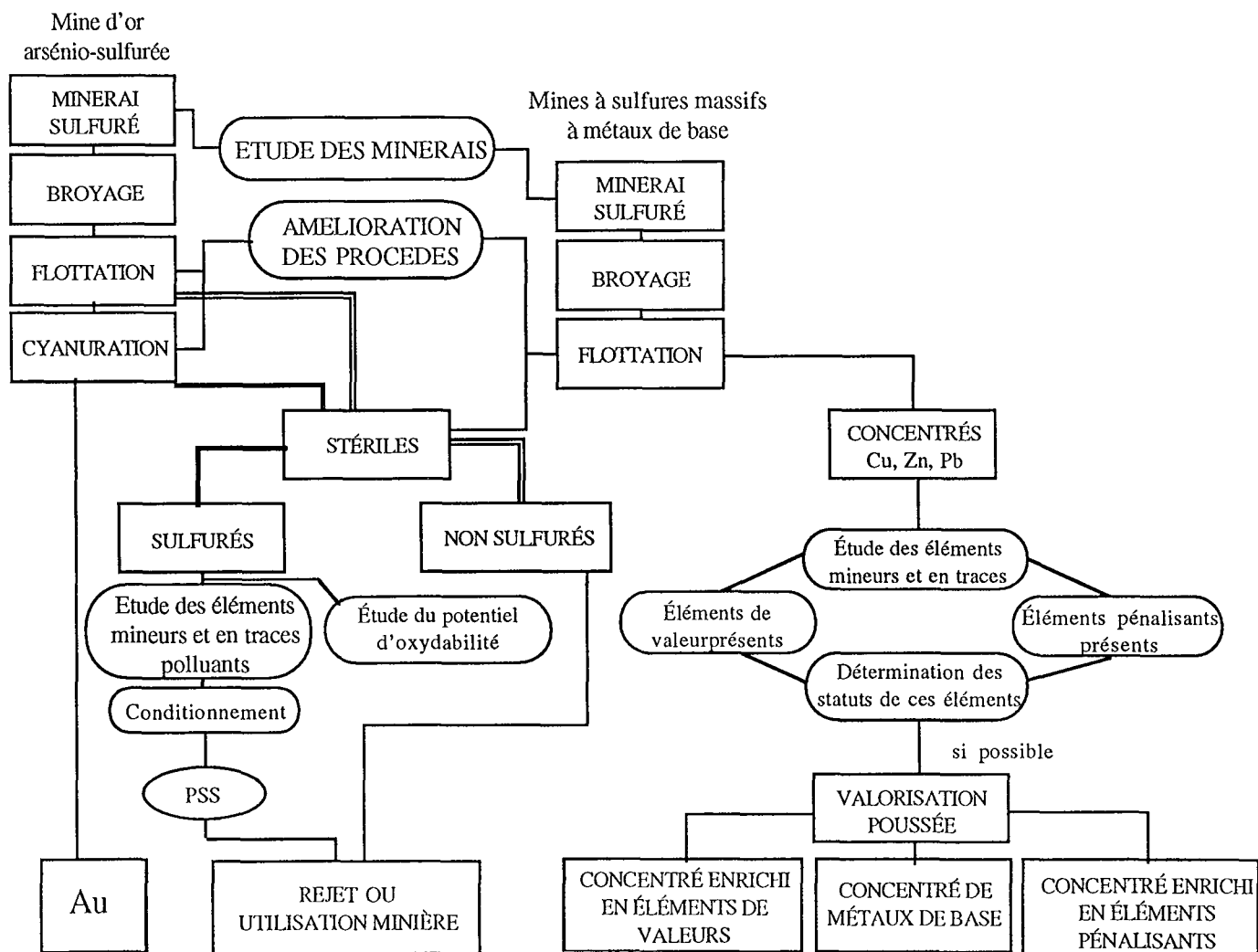
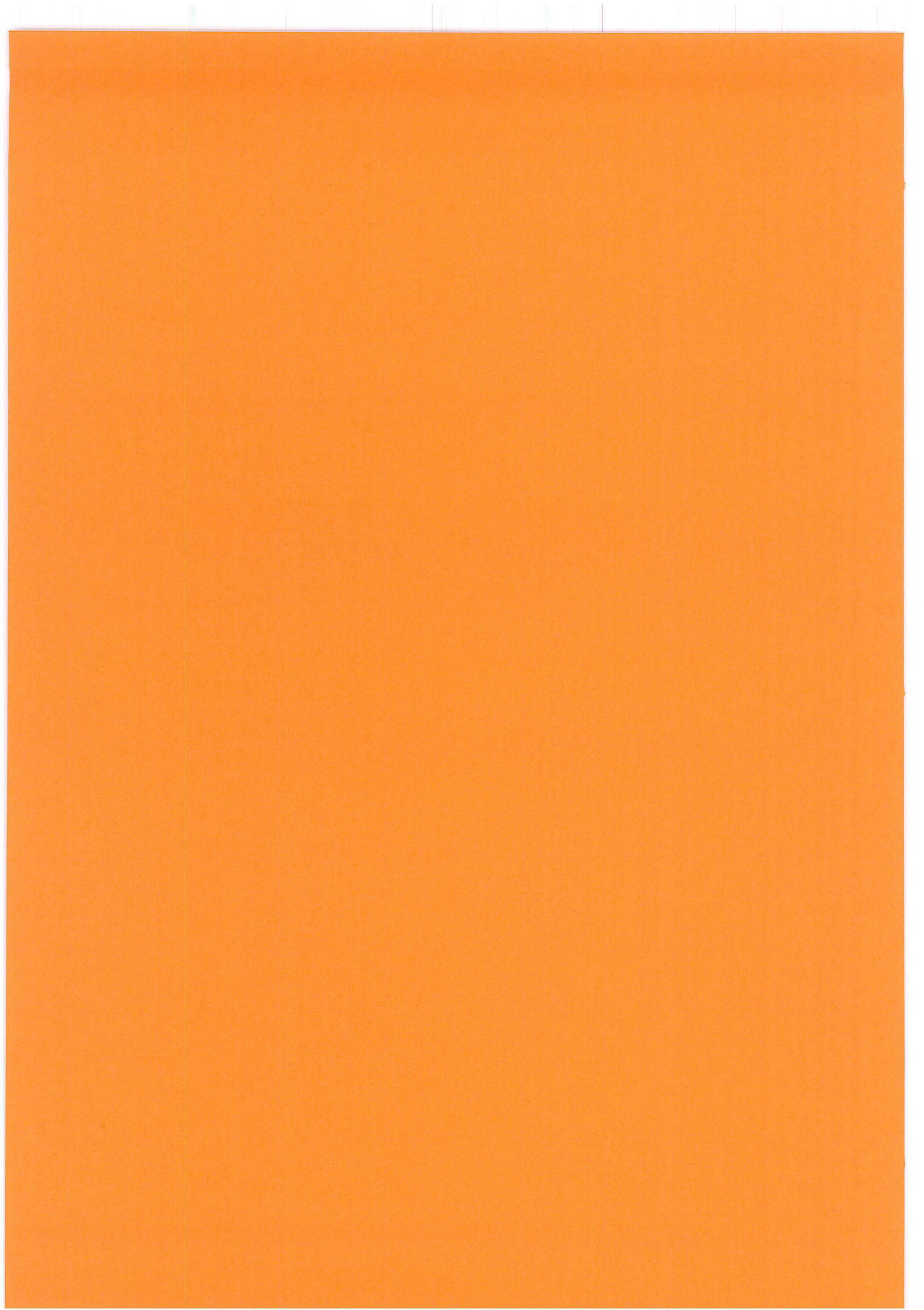


Fig.2 Proposition d'amélioration des procédés de traitement existants

ANNEXES



Pyrites aurifères de différentes provenances
Analyses Microsonde électronique

Les points : 1 à 64 correspondent aux pyrites de VILLERANGES

Les points : 65 à 73 correspondent aux pyrites du CHATELET

Les points : 74 à 157 correspondent aux pyrites 1 de COLOMBIE

Les points : 161 à 215 correspondent aux pyrites 2 de COLOMBIE

	As wt%	Fe wt%	S wt%	Au wt%	Sb wt%
pt 1	4.27	44.73	50.44	0.033	0.006
pt 2	3.73	45.05	50.81	0.065	0.008
pt 3	4.02	45.04	50.66	0.045	0.008
pt 4	4.35	44.88	50.28	0.036	0.003
pt 5	4.03	45.00	50.71	0.029	0.006
pt 6	3.92	44.90	50.75	0.040	0.009
pt 7	3.63	45.01	51.08	0.039	0.008
pt 8	3.82	45.04	51.00	0.049	0.002
pt 9	4.82	44.62	49.92	0.090	0.004
pt 10	4.51	44.72	50.13	0.061	0.006
pt 11	4.57	44.80	50.61	0.076	0.006
pt 12	4.69	44.69	50.33	0.050	0.005
pt 13	4.99	44.67	50.19	0.066	0.009
pt 14	4.41	44.90	50.34	0.042	0.009
pt 15	4.37	44.86	50.33	0.061	0.005
pt 16	4.38	44.78	50.10	0.067	0.006
pt 17	4.51	44.71	49.99	0.056	0.002
pt 18	3.71	45.14	50.74	0.037	0.007
pt 19	2.13	45.49	51.90	0.012	0.002
pt 20	1.54	45.58	52.17	0.006	0.003
pt 21	2.95	45.36	51.38	0.033	0.005
pt 22	4.39	44.60	49.88	0.046	0.010
pt 23	3.77	44.81	50.43	0.036	0.007
pt 24	3.84	44.72	50.29	0.042	0.008
pt 25	4.56	44.54	49.27	0.057	0.013
pt 26	4.35	44.42	49.76	0.055	0.002
pt 27	3.41	44.80	50.51	0.032	0.006
pt 28	3.86	44.72	50.16	0.047	0.009
pt 29	4.95	44.25	49.81	0.093	0.002
pt 30	2.66	44.82	51.18	0.036	0.007
pt 31	2.22	45.10	51.27	0.022	0.004
pt 32	2.67	45.04	50.98	0.046	0.004
pt 33	4.62	44.58	50.05	0.039	0.005
pt 34	2.91	45.25	50.73	0.041	0.013
pt 35	1.99	45.57	51.68	0.022	0.004
pt 36	1.41	45.57	51.99	0.011	0.003
pt 37	0.98	45.57	51.91	0.023	0.000
pt 38	2.61	45.17	50.75	0.020	0.008
pt 39	1.58	45.42	51.05	0.013	0.008
pt 40	2.76	45.09	50.80	0.029	0.008
pt 41	4.06	44.79	49.66	0.083	0.008
pt 42	3.95	44.87	49.82	0.083	0.013
pt 43	2.40	45.35	51.18	0.025	0.003
pt 44	3.68	45.17	50.21	0.042	0.011
pt 45	2.06	45.61	51.18	0.017	0.008
pt 46	2.88	45.40	50.75	0.027	0.012
pt 47	4.38	44.98	49.72	0.063	0.008
pt 48	3.58	45.25	50.35	0.057	0.003
pt 49	1.06	45.84	52.02	0.015	0.005
pt 50	1.16	45.73	51.94	0.010	0.008
pt 51	2.88	45.16	50.58	0.042	0.001
pt 52	3.70	45.01	50.11	0.050	0.010
pt 53	4.67	44.66	49.06	0.083	0.004
pt 54	4.32	44.84	50.00	0.050	0.002
pt 55	3.65	45.07	50.40	0.064	0.010
pt 56	4.23	44.96	50.30	0.031	0.006
pt 57	3.76	45.16	50.53	0.053	0.003
pt 58	3.28	45.17	50.74	0.006	0.009
pt 59	3.93	45.10	50.14	0.049	0.008
pt 60	3.66	45.03	50.19	0.036	0.008
pt 61	3.20	45.15	50.57	0.022	0.007
pt 62	4.27	44.83	49.68	0.081	0.012
pt 63	2.26	45.32	51.05	0.009	0.002
pt 64	1.23	45.46	51.78	0.008	0.010
pt 65	0.89	45.80	52.60	0.016	0.016
pt 66	1.14	45.60	52.28	0.007	0.039
pt 67	1.56	45.54	52.04	0.003	0.039
pt 68	1.13	45.66	52.62	0.004	0.075

pt 69	0.97	45.76	52.78	0.011	0.046
pt 70	0.85	45.90	52.93	0.004	0.013
pt 71	1.66	45.60	52.49	0.014	0.004
pt 72	0.65	45.96	53.27	0.012	0.016
pt 73	0.75	45.91	53.09	0.005	0.006
pt 74	1.47	45.61	51.19	0.391	0.024
pt 75	3.09	45.37	50.05	0.480	0.000
pt 76	3.77	44.68	49.61	0.390	0.000
pt 77	2.38	45.33	50.39	0.470	0.013
pt 78	0.06	46.45	52.75	0.000	0.000
pt 79	7.61	44.18	47.11	0.187	0.042
pt 80	2.49	45.66	51.01	0.048	0.009
pt 81	1.82	45.50	51.60	0.024	0.026
pt 82	0.86	45.78	52.60	0.310	0.000
pt 83	1.11	45.50	51.99	0.336	0.000
pt 84	1.25	46.24	51.83	0.349	0.004
pt 85	2.12	45.51	51.37	0.492	0.000
pt 86	2.30	45.20	51.37	0.472	0.001
pt 87	2.37	45.08	51.30	0.433	0.009
pt 88	2.55	44.96	50.43	0.452	0.001
pt 89	2.85	45.44	50.94	0.385	0.011
pt 90	3.03	44.92	50.46	0.380	0.000
pt 91	3.28	44.82	50.47	0.466	0.001
pt 92	3.46	44.79	50.50	0.418	0.025
pt 93	3.73	44.82	50.47	0.466	0.000
pt 94	3.69	44.91	50.13	0.375	0.019
pt 95	3.91	44.84	50.12	0.318	0.000
pt 96	3.90	44.81	49.96	0.322	0.000
pt 97	3.88	44.50	50.11	0.450	0.000
pt 98	3.63	44.86	50.39	0.497	0.013
pt 99	3.43	44.89	50.23	0.401	0.011
pt 100	3.00	45.07	50.58	0.426	0.000
pt 101	2.51	44.76	50.85	0.531	0.004
pt 102	2.42	45.28	50.79	0.499	0.007
pt 103	2.28	45.17	51.24	0.480	0.006
pt 104	2.07	44.88	50.84	0.474	0.000
pt 105	1.84	45.21	51.68	0.429	0.001
pt 106	1.73	45.06	51.07	0.400	0.007
pt 107	1.68	45.37	51.90	0.354	0.035
pt 108	1.65	45.12	51.43	0.349	0.012
pt 109	1.08	45.44	51.56	0.356	0.006
pt 110	1.05	45.31	51.72	0.354	0.000
pt 111	1.75	45.07	51.32	0.385	0.032
pt 112	1.95	45.67	51.40	0.200	0.000
pt 113	2.35	45.62	51.16	0.482	0.022
pt 114	2.33	45.50	50.76	0.382	0.000
pt 115	2.34	45.08	51.23	0.425	0.000
pt 116	3.50	44.49	50.61	0.431	0.012
pt 117	3.82	44.91	49.91	0.477	0.000
pt 118	3.70	44.64	49.91	0.421	0.000
pt 119	3.63	44.85	50.29	0.374	0.000
pt 120	3.47	44.16	49.83	0.394	0.006
pt 121	3.57	44.57	49.65	0.358	0.029
pt 122	3.54	45.04	50.04	0.378	0.007
pt 123	3.53	44.74	50.07	0.385	0.000
pt 124	3.71	44.29	49.90	0.362	0.000
pt 125	3.78	44.74	49.48	0.402	0.007
pt 126	0.12	45.89	53.24	0.000	0.000
pt 127	0.07	46.40	52.90	0.000	0.000
pt 128	0.14	46.19	52.63	0.019	0.000
pt 129	0.64	45.48	52.18	0.302	0.004
pt 130	3.27	44.91	50.68	0.419	0.000
pt 131	2.83	45.31	50.57	0.402	0.000
pt 132	2.72	45.88	50.77	0.491	0.009
pt 133	2.72	45.40	50.82	0.486	0.000
pt 134	2.50	44.95	50.94	0.511	0.024
pt 135	2.40	45.49	50.94	0.516	0.000
pt 136	2.47	45.28	51.16	0.484	0.007
pt 137	2.30	45.58	51.41	0.457	0.001
pt 138	0.71	46.01	52.05	0.058	0.000
pt 139	0.64	46.49	52.69	0.342	0.008
pt 140	0.70	46.07	52.61	0.222	0.001
pt 141	0.57	46.07	52.59	0.116	0.003
pt 142	0.47	45.71	52.51	0.040	0.026
pt 143	0.53	46.03	52.82	0.147	0.000
pt 144	0.79	45.99	52.71	0.408	0.000
pt 145	1.08	45.77	52.06	0.513	0.033
pt 146	1.07	45.83	52.11	0.479	0.000

pt 147	1.23	45.55	51.98	0.466	0.000
pt 148	1.47	45.84	51.87	0.520	0.000
pt 149	1.52	45.69	51.64	0.462	0.012
pt 150	1.43	45.16	51.95	0.433	0.007
pt 151	1.37	45.95	52.49	0.327	0.000
pt 152	1.12	45.67	52.35	0.337	0.000
pt 153	0.86	46.19	52.51	0.264	0.010
pt 154	0.58	45.93	52.77	0.221	0.015
pt 155	0.68	46.18	52.49	0.218	0.014
pt 156	7.60	43.08	47.30	0.108	0.000
pt 157	6.08	43.89	49.19	0.076	0.019
pt 158	4.88	44.94	49.84	0.035	0.003
pt 159	8.12	43.81	48.06	0.166	0.000
pt 160	8.19	43.58	47.64	0.215	0.016
pt 161	7.82	43.53	47.31	0.190	0.013
pt 162	7.88	43.90	47.28	0.191	0.000
pt 163	7.87	43.88	48.02	0.193	0.000
pt 164	7.89	43.70	47.87	0.184	0.000
pt 165	7.34	44.08	48.55	0.199	0.013
pt 166	6.76	44.17	49.29	0.197	0.000
pt 167	6.57	44.24	48.57	0.052	0.000
pt 168	6.81	44.01	48.10	0.096	0.041
pt 169	3.44	42.57	46.42	0.064	0.009
pt 170	3.38	45.07	49.77	0.000	0.016
pt 171	4.75	44.86	49.72	0.048	0.013
pt 172	5.65	44.74	49.24	0.114	0.034
pt 173	5.14	44.42	48.72	0.115	0.000
pt 174	4.97	44.45	49.38	0.131	0.001
pt 175	5.11	43.67	46.72	0.066	0.009
pt 176	5.15	44.67	49.48	0.114	0.001
pt 177	5.67	44.34	48.85	0.057	0.000
pt 178	2.90	45.10	50.58	0.059	0.008
pt 179	3.13	45.02	50.80	0.045	0.007
pt 180	3.68	44.80	49.57	0.001	0.000
pt 181	4.48	44.31	49.29	0.064	0.022
pt 182	5.12	44.61	49.13	0.071	0.000
pt 183	6.04	43.96	48.10	0.130	0.000
pt 184	7.14	41.30	43.63	0.076	0.008
pt 185	6.53	36.82	26.24	0.088	0.001
pt 186	6.43	43.87	48.18	0.141	0.008
pt 187	6.21	43.62	47.80	0.160	0.000
pt 188	5.94	43.52	48.59	0.155	0.000
pt 189	5.89	43.68	48.42	0.130	0.001
pt 190	5.59	43.68	48.42	0.130	0.001
pt 191	5.80	44.06	48.85	0.114	0.026
pt 192	5.30	44.21	49.20	0.099	0.007
pt 193	5.37	44.08	49.38	0.120	0.018
pt 194	4.40	44.60	49.60	0.076	0.000
pt 195	4.39	44.09	49.32	0.086	0.002
pt 196	4.53	44.51	49.91	0.113	0.001
pt 197	5.16	44.02	48.51	0.120	0.020
pt 198	5.44	43.72	48.88	0.086	0.006
pt 199	5.41	44.59	48.65	0.093	0.000
pt 200	5.37	43.65	48.53	0.094	0.000
pt 201	5.45	44.35	49.09	0.079	0.000
pt 202	5.34	44.20	49.67	0.089	0.013
pt 203	5.20	44.90	48.60	0.089	0.016
pt 204	5.36	43.90	48.71	0.090	0.000
pt 205	5.05	43.77	48.94	0.091	0.000
pt 206	2.77	45.03	52.43	0.061	0.017
pt 207	2.96	45.00	50.91	0.003	0.000
pt 208	3.20	45.10	51.04	0.040	0.000
pt 209	4.59	44.49	49.89	0.006	0.000
pt 210	4.34	44.55	49.91	0.004	0.003
pt 211	8.11	43.44	47.77	0.184	0.000
pt 212	7.55	43.47	47.82	0.185	0.000
pt 213	7.63	43.66	47.56	0.181	0.000
pt 214	6.16	44.21	49.16	0.123	0.000
pt 215	5.54	44.41	49.17	0.093	0.014

Pyrites du minerai MC Neves Corvo
Analyses Microsonde électronique

	S wt %	Fe wt %	As wt%		
pt 1	53.72	46.27	0.01		
pt 2	53.17	46.72	0.11		
pt 3	53.42	46.56	0.02		
pt 4	53.17	46.60	0.23		
pt 5	53.46	46.54	0.00		
pt 6	53.19	45.92	0.89		
pt 7	53.67	46.32	0.01		
pt 8	53.09	46.74	0.17		
pt 9	52.97	46.53	0.50		
pt 10	53.46	46.42	0.12		
pt 11	53.56	46.44	0.00		
pt 12	53.65	46.32	0.03		
pt 13	53.72	46.24	0.04		
pt 14	53.81	45.99	0.20		
pt 15	53.50	46.37	0.13		
pt 16	53.46	46.44	0.10		
pt 17	53.41	46.05	0.54		
pt 18	53.05	46.92	0.03		
pt 19	53.28	46.65	0.07		
pt 20	53.06	46.93	0.01		
pt 21	53.52	46.45	0.03		
pt 22	52.98	46.95	0.07		
pt 23	53.50	46.42	0.08		
pt 24	53.22	46.76	0.02		
pt 25	53.17	46.83	0.00		
pt 26	53.76	46.11	0.13		
pt 27	53.62	46.38	0.00		
pt 28	54.42	45.57	0.01		
pt 29	53.00	46.86	0.14		
pt 30	53.34	46.62	0.04		
pt 31	53.56	46.37	0.07		
pt 32	53.78	46.19	0.03		
pt 33	53.49	46.45	0.06		
pt 34	53.25	46.07	0.68		
pt 35	47.51	45.87	6.62		
pt 36	53.41	46.59	0.00		
	S wt %	Fe wt %	As wt%	Cu wt%	Znwt%
pt 37	53.11	46.89	0.00	0.00	0.00
pt 38	52.84	47.01	0.10	0.00	0.06
pt 39	54.66	44.64	0.12	0.52	0.06
pt 40	52.49	46.61	0.84	0.00	0.07
pt 41	52.92	46.91	0.09	0.00	0.08
pt 42	52.91	46.85	0.16	0.00	0.08
pt 43	53.14	46.57	0.21	0.00	0.08
pt 44	53.14	46.69	0.09	0.00	0.08
pt 45	53.45	46.04	0.43	0.00	0.08
pt 46	53.17	46.51	0.24	0.00	0.09
pt 47	53.58	46.23	0.10	0.00	0.09
pt 48	53.25	46.42	0.25	0.00	0.09
pt 49	52.66	46.46	0.78	0.00	0.10
pt 50	52.36	46.65	0.89	0.00	0.10
pt 51	54.67	44.95	0.28	0.00	0.10
pt 52	53.57	46.24	0.09	0.00	0.10
pt 53	52.12	46.33	1.41	0.03	0.11
pt 54	52.80	46.72	0.38	0.00	0.11
pt 55	53.12	46.64	0.13	0.00	0.11
pt 56	52.58	46.71	0.13	0.47	0.11
pt 57	53.46	46.17	0.22	0.05	0.11
pt 58	53.26	46.37	0.26	0.00	0.11
pt 59	53.61	46.07	0.21	0.00	0.11
pt 60	53.91	45.84	0.13	0.00	0.11
pt 61	53.29	46.46	0.14	0.00	0.11
pt 62	53.09	46.64	0.15	0.00	0.11
pt 63	53.80	45.93	0.16	0.00	0.11
pt 64	53.15	46.65	0.09	0.00	0.12
pt 65	53.26	46.25	0.21	0.16	0.12
pt 66	52.59	46.97	0.32	0.00	0.12
pt 67	56.52	43.19	0.17	0.00	0.12
pt 68	54.11	45.67	0.09	0.00	0.12

pt 69	53.79	45.78	0.31	0.00	0.12
pt 70	54.68	44.87	0.24	0.08	0.13
pt 71	53.74	46.02	0.10	0.02	0.13
pt 72	52.83	46.09	0.96	0.00	0.13
pt 73	52.93	46.78	0.16	0.00	0.13
pt 74	53.05	46.70	0.12	0.00	0.13
pt 75	53.23	46.53	0.11	0.00	0.13
pt 76	52.92	46.83	0.09	0.03	0.13
pt 77	54.33	45.37	0.16	0.00	0.13
pt 78	54.26	45.29	0.32	0.00	0.13
pt 79	52.97	46.77	0.12	0.00	0.14
pt 80	53.11	46.63	0.12	0.00	0.14
pt 81	53.15	46.57	0.11	0.03	0.14
pt 82	54.26	45.50	0.09	0.00	0.14
pt 83	54.25	45.43	0.17	0.00	0.15
pt 84	56.18	42.98	0.68	0.00	0.15
pt 85	53.51	46.10	0.23	0.00	0.15
pt 86	52.66	46.94	0.24	0.01	0.16
pt 87	52.80	46.85	0.19	0.00	0.16
pt 88	54.17	45.44	0.23	0.00	0.16
pt 89	53.19	46.46	0.19	0.00	0.17
pt 90	55.80	43.53	0.50	0.00	0.17
pt 91	52.77	46.51	0.54	0.00	0.18
pt 92	54.93	44.74	0.15	0.00	0.18
pt 93	53.28	46.23	0.30	0.00	0.18
pt 94	53.58	46.16	0.08	0.00	0.18
pt 95	54.03	45.71	0.08	0.00	0.18
pt 96	52.21	45.35	0.13	2.12	0.19
pt 97	52.99	46.72	0.11	0.00	0.19
pt 98	52.97	46.72	0.11	0.00	0.20
pt 99	54.38	45.23	0.19	0.00	0.21
pt 100	51.55	46.86	1.07	0.31	0.21
pt 101	51.70	47.87	0.21	0.00	0.21
pt 102	52.71	46.80	0.26	0.00	0.22
pt 103	53.36	46.28	0.13	0.00	0.23
pt 104	50.31	49.26	0.20	0.00	0.23
pt 105	54.34	45.25	0.18	0.00	0.24
pt 106	53.17	46.32	0.27	0.00	0.24
pt 107	53.55	45.70	0.49	0.02	0.24
pt 108	52.20	47.09	0.44	0.00	0.27
pt 109	55.60	43.86	0.26	0.00	0.27
pt 110	52.63	45.40	1.69	0.00	0.28
pt 111	55.20	43.71	0.79	0.01	0.29
pt 112	57.11	42.44	0.15	0.00	0.30
pt 113	52.85	46.50	0.35	0.00	0.30
pt 114	52.72	46.53	0.39	0.04	0.32
pt 115	53.86	45.44	0.33	0.02	0.34
pt 116	54.13	44.98	0.51	0.03	0.35
pt 117	52.36	46.86	0.38	0.02	0.39
pt 118	53.04	46.29	0.26	0.02	0.39
pt 119	51.65	47.54	0.39	0.01	0.42
pt 120	56.21	42.98	0.35	0.02	0.43
pt 121	53.48	45.44	0.63	0.00	0.45
pt 122	54.88	44.13	0.50	0.00	0.49
pt 123	54.65	44.46	0.34	0.00	0.55
pt 124	53.78	45.24	0.35	0.04	0.58
pt 125	51.64	46.39	1.39	0.00	0.58
pt 126	53.78	42.92	0.48	1.95	0.87
pt 127	54.81	43.96	0.16	0.08	1.00
pt 128	52.19	46.08	0.42	0.03	1.28
pt 129	54.19	43.79	0.26	0.01	1.75
pt 130	53.43	43.38	0.66	0.31	2.22
pt 131	51.80	44.34	0.31	0.09	3.47
moyenne	53.40	46.02	0.32	0.07	0.29
Ecart-Type	1.09	1.06	0.62	0.30	0.46

Cuivres gris du minerai MC Neves Corvo
Analyses Microsonde électronique

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	As wt%	Ag wt%	Sb wt%	Hg wt%
pt 1	25.92	6.06	38.74	2.43	6.05	0.41	21.57	0.19
pt 2	25.73	6.22	39.18	1.27	6.00	0.45	21.43	0.26
pt 3	25.30	2.39	37.82	5.61	2.44	0.20	27.09	<ld
pt 4	25.38	3.44	37.08	5.68	2.80	0.23	25.93	0.12
pt 5	25.38	2.96	37.27	5.53	2.68	0.30	27.15	<ld
pt 6	25.41	3.17	37.75	5.53	2.76	0.26	26.62	0.14
pt 7	25.36	2.80	37.80	5.70	3.04	0.22	26.63	<ld
pt 8	25.26	3.44	37.30	5.57	2.94	0.25	26.19	0.17
pt 9	25.48	3.07	36.69	7.02	2.35	0.28	26.28	0.12
pt 10	24.85	2.98	37.62	5.44	1.50	0.33	29.08	0.17
pt 11	24.83	4.40	37.76	3.61	2.86	0.51	27.27	0.31
pt 12	25.87	5.45	38.95	2.85	6.74	0.46	20.45	0.20
pt 13	25.24	4.35	37.54	3.45	3.02	0.57	27.25	0.33
pt 14	25.07	3.40	37.92	4.43	2.61	0.50	27.62	0.28
pt 15	28.71	7.24	43.33	0.38	19.86	<ld	0.71	0.10
pt 16	28.20	8.00	43.26	0.16	19.00	<ld	0.67	0.15
pt 17	28.70	7.55	43.19	0.14	19.26	<ld	0.84	0.10
pt 18	27.20	7.91	43.41	0.14	18.19	<ld	0.77	<ld
pt 19	28.73	7.59	43.07	0.13	18.75	<ld	0.77	0.10
pt 20	28.68	7.92	42.85	0.16	19.14	<ld	0.92	<ld
pt 21	28.36	7.67	43.32	0.18	19.33	<ld	0.86	<ld
pt 22	28.61	3.46	39.73	4.25	18.26	<ld	0.71	<ld
pt 23	28.26	3.66	43.60	4.87	18.98	<ld	0.64	<ld
pt 24	28.37	3.57	43.21	4.76	18.76	<ld	0.73	0.16
pt 25	28.16	4.29	42.98	3.80	18.67	<ld	1.77	<ld
pt 26	28.12	4.28	42.98	3.85	18.38	<ld	2.06	<ld
pt 27	28.64	5.41	40.07	4.37	13.01	<ld	8.57	0.14
pt 28	29.03	5.26	42.22	3.99	18.30	<ld	0.64	0.10
pt 29	26.57	6.41	38.53	2.04	5.80	0.22	21.84	0.13
pt 30	26.81	4.94	38.18	4.45	7.02	<ld	19.49	0.11
pt 31	28.40	5.44	41.75	3.75	19.42	<ld	0.15	0.09
pt 32	29.05	5.88	40.11	4.34	17.62	0.08	1.40	0.11
pt 33	26.66	5.95	38.67	2.08	5.45	0.14	22.79	0.18
pt 34	27.38	5.38	39.25	3.78	8.88	0.08	15.88	0.17
pt 35	28.62	5.62	41.80	3.74	18.01	0.10	1.65	<ld
pt 36	29.14	6.24	41.19	3.48	17.31	<ld	1.76	<ld
pt 37	25.49	2.93	36.91	5.68	1.40	0.36	29.80	0.15
pt 38	25.26	3.19	36.58	5.68	1.23	0.23	29.12	0.16
pt 39	28.72	6.02	41.21	3.87	18.86	<ld	0.37	<ld
pt 40	28.89	6.27	41.02	3.94	17.76	<ld	0.72	<ld
pt 41	28.98	4.49	42.71	4.21	17.61	<ld	1.68	<ld
pt 42	28.96	6.39	41.42	3.24	18.05	<ld	0.50	<ld
pt 43	28.80	4.79	42.57	3.79	18.48	0.09	0.55	<ld
pt 44	28.50	6.63	40.57	3.52	18.72	<ld	2.12	<ld
pt 45	28.10	5.54	41.74	3.64	18.73	<ld	2.26	<ld
pt 46	28.33	8.75	41.61	0.32	19.74	<ld	1.01	<ld
pt 47	28.51	5.55	40.97	4.07	19.14	<ld	0.73	0.09
pt 48	28.84	6.14	39.26	4.12	18.81	<ld	0.77	<ld
pt 49	28.17	6.01	41.43	3.90	17.67	<ld	2.99	<ld
pt 50	28.74	8.93	41.88	<ld	19.29	<ld	0.47	<ld
pt 51	28.15	6.35	39.04	3.18	19.39	<ld	1.24	<ld
pt 52	28.61	5.78	41.36	4.38	19.37	<ld	1.21	<ld
pt 53	27.55	5.69	41.12	4.09	19.15	<ld	0.77	<ld
pt 54	27.72	6.29	39.13	4.04	15.47	0.09	7.82	<ld
pt 55	28.87	5.81	37.43	8.28	18.65	<ld	1.17	<ld
pt 56	28.46	9.26	41.12	0.14	19.47	<ld	0.42	0.09
pt 57	28.21	5.16	41.78	3.71	19.30	<ld	0.92	<ld
pt 58	25.28	3.24	37.23	5.40	3.87	0.49	25.04	0.16
pt 59	25.55	3.07	36.70	5.29	3.88	0.38	24.83	0.16
pt 60	25.23	3.05	37.05	5.48	3.65	0.44	25.55	0.20
pt 61	25.65	3.40	37.07	5.38	4.59	0.47	23.66	0.17
pt 62	25.61	3.12	37.69	5.47	4.80	0.52	24.28	0.18
pt 63	26.74	5.09	39.34	4.08	11.15	0.38	12.89	0.09
pt 64	27.95	6.07	41.03	3.71	19.99	<ld	0.31	<ld
pt 65	27.27	6.11	40.62	3.67	18.74	<ld	2.16	<ld
pt 66	30.87	9.83	36.13	3.37	17.19	<ld	0.40	<ld
pt 67	28.04	6.00	40.86	3.86	19.91	<ld	0.36	0.09
pt 68	28.58	8.67	40.87	<ld	19.43	<ld	0.56	<ld
pt 69	28.20	8.72	41.14	0.10	19.23	<ld	0.62	0.10
pt 70	27.74	5.31	42.00	3.47	18.47	0.11	2.41	<ld
pt 71	27.58	5.11	41.86	3.56	18.22	0.09	2.41	<ld
pt 72	27.32	5.82	40.69	3.41	19.10	<ld	2.34	<ld
pt 73	28.33	6.91	41.14	3.59	19.64	<ld	0.38	<ld
pt 74	24.25	2.90	36.05	5.70	2.12	0.17	26.95	0.14

pt 75	28.24	5.38	41.26	4.31	19.63	<ld	0.21	0.11
pt 76	28.01	8.26	41.01	0.81	20.11	0.13	0.15	0.10
pt 77	28.25	5.46	40.85	4.16	18.93	<ld	1.05	0.15
pt 78	28.41	8.81	41.00	0.43	19.58	<ld	0.34	<ld
pt 79	27.61	5.78	40.56	3.94	18.40	0.12	2.36	<ld
pt 80	28.01	6.50	40.08	3.23	18.49	<ld	1.40	<ld
pt 81	27.65	5.15	40.96	3.66	18.41	<ld	2.89	<ld
pt 82	28.25	5.69	40.63	3.66	17.49	<ld	3.10	<ld
pt 83	27.77	8.28	40.97	0.37	19.37	<ld	0.90	<ld
pt 84	28.44	5.70	41.07	3.36	19.02	<ld	0.78	<ld
pt 85	28.65	8.81	41.29	<ld	19.50	<ld	0.81	<ld
pt 86	29.05	6.43	40.10	3.23	18.53	<ld	0.39	<ld
pt 87	28.03	5.35	40.44	4.00	17.66	<ld	2.94	0.09
pt 88	28.01	5.49	41.03	3.75	19.50	<ld	0.31	<ld
pt 89	28.57	5.17	40.93	4.38	18.92	<ld	0.39	<ld
pt 90	29.27	5.88	39.71	3.81	16.41	<ld	1.41	<ld
pt 91	28.21	8.81	40.84	<ld	19.47	<ld	0.52	<ld
pt 92	26.31	6.22	36.48	4.07	9.04	<ld	14.68	0.16
pt 93	26.46	4.53	39.90	4.72	12.48	<ld	11.10	<ld
pt 94	27.34	5.33	40.72	4.07	19.16	<ld	1.41	<ld
pt 95	27.59	8.53	41.25	0.45	20.16	<ld	0.21	<ld
pt 96	26.63	4.59	39.89	4.58	13.36	<ld	9.56	<ld
pt 97	27.83	6.93	40.61	2.77	18.96	<ld	1.22	0.10
pt 98	26.45	4.43	38.96	4.04	12.92	<ld	11.04	<ld
pt 99	25.26	3.96	37.71	4.94	6.81	0.24	20.78	<ld
pt 100	25.05	4.69	37.37	4.21	6.54	0.32	20.51	0.11
pt 101	27.97	6.16	40.93	3.31	19.19	<ld	0.86	<ld
pt 102	27.86	6.34	40.75	3.20	19.62	<ld	0.48	<ld
pt 103	26.21	5.28	34.89	4.52	2.67	0.15	25.53	<ld
pt 104	25.19	3.69	37.04	4.77	3.38	0.16	25.85	0.13
pt 105	27.47	7.91	40.68	1.05	15.69	0.08	5.62	0.09
pt 106	28.11	8.59	40.46	0.41	19.76	0.26	0.19	<ld
pt 107	27.92	5.11	41.14	4.10	19.41	<ld	0.78	<ld
pt 108	25.17	4.28	36.99	4.15	4.25	<ld	24.37	0.28
pt 109	26.09	5.26	37.84	3.46	8.19	0.08	18.20	0.21
pt 110	25.64	4.78	37.05	4.10	5.92	<ld	22.23	0.23
pt 111	27.92	5.75	40.78	4.04	18.11	0.09	1.91	<ld
pt 112	26.77	6.15	38.79	3.48	12.10	<ld	11.55	<ld
pt 113	28.00	8.21	41.72	0.70	19.69	<ld	0.23	0.12
pt 114	27.49	5.45	41.10	3.77	19.14	<ld	0.94	<ld
pt 115	28.13	8.37	39.85	2.91	19.55	<ld	0.78	0.09
pt 116	27.63	5.29	41.07	3.73	19.33	<ld	1.24	<ld
pt 117	27.94	8.59	42.07	0.15	19.53	<ld	0.68	0.09
pt 118	26.74	8.57	39.09	0.43	19.72	0.10	0.38	<ld
pt 119	28.08	5.59	40.71	3.61	19.08	0.08	0.41	<ld
moyenne	27.42	5.73	40.02	3.50	14.36	0.25	8.24	0.15
Ecart-Type	1.35	1.74	2.01	1.69	6.66	0.15	10.56	0.06

Cuivres gris du minerai MC Neves Corvo
Analyses Microsonde électronique

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	As wt%	Ag wt%	Sb wt%	Hg wt%
pt 1	25.92	6.06	38.74	2.43	6.05	0.41	21.57	0.19
pt 2	25.73	6.22	39.18	1.27	6.00	0.45	21.43	0.26
pt 3	25.30	2.39	37.82	5.61	2.44	0.20	27.09	< ld
pt 4	25.38	3.44	37.08	5.68	2.80	0.23	25.93	0.12
pt 5	25.38	2.96	37.27	5.53	2.68	0.30	27.15	< ld
pt 6	25.41	3.17	37.75	5.53	2.76	0.26	26.62	0.14
pt 7	25.36	2.80	37.80	5.70	3.04	0.22	26.63	< ld
pt 8	25.26	3.44	37.30	5.57	2.94	0.25	26.19	0.17
pt 9	25.48	3.07	36.69	7.02	2.35	0.28	26.28	0.12
pt 10	24.85	2.98	37.62	5.44	1.50	0.33	29.08	0.17
pt 11	24.83	4.40	37.76	3.61	2.86	0.51	27.27	0.31
pt 12	25.87	5.45	38.95	2.85	6.74	0.46	20.45	0.20
pt 13	25.24	4.35	37.54	3.45	3.02	0.57	27.25	0.33
pt 14	25.07	3.40	37.92	4.43	2.61	0.50	27.62	0.28
pt 15	28.71	7.24	43.33	0.38	19.86	<ld	0.71	0.10
pt 16	28.20	8.00	43.26	0.16	19.00	<ld	0.67	0.15
pt 17	28.70	7.55	43.19	0.14	19.26	<ld	0.84	0.10
pt 18	27.20	7.91	43.41	0.14	18.19	<ld	0.77	< ld
pt 19	28.73	7.59	43.07	0.13	18.75	<ld	0.77	0.10
pt 20	28.68	7.92	42.85	0.16	19.14	<ld	0.92	< ld
pt 21	28.36	7.67	43.32	0.18	19.33	<ld	0.86	< ld
pt 22	28.61	3.46	39.73	4.25	18.26	<ld	0.71	< ld
pt 23	28.26	3.66	43.60	4.87	18.98	<ld	0.64	< ld
pt 24	28.37	3.57	43.21	4.76	18.76	<ld	0.73	0.16
pt 25	28.16	4.29	42.98	3.80	18.67	<ld	1.77	< ld
pt 26	28.12	4.28	42.98	3.85	18.38	<ld	2.06	< ld
pt 27	28.64	5.41	40.07	4.37	13.01	<ld	8.57	0.14
pt 28	29.03	5.26	42.22	3.99	18.30	<ld	0.64	0.10
pt 29	26.57	6.41	38.53	2.04	5.80	0.22	21.84	0.13
pt 30	26.81	4.94	38.18	4.45	7.02	<ld	19.49	0.11
pt 31	28.40	5.44	41.75	3.75	19.42	<ld	0.15	0.09
pt 32	29.05	5.88	40.11	4.34	17.62	0.08	1.40	0.11
pt 33	26.66	5.95	38.67	2.08	5.45	0.14	22.79	0.18
pt 34	27.38	5.38	39.25	3.78	8.88	0.08	15.88	0.17
pt 35	28.62	5.62	41.80	3.74	18.01	0.10	1.65	< ld
pt 36	29.14	6.24	41.19	3.48	17.31	<ld	1.76	< ld
pt 37	25.49	2.93	36.91	5.68	1.40	0.36	29.80	0.15
pt 38	25.26	3.19	36.58	5.68	1.23	0.23	29.12	0.16
pt 39	28.72	6.02	41.21	3.87	18.86	<ld	0.37	< ld
pt 40	28.89	6.27	41.02	3.94	17.76	<ld	0.72	< ld
pt 41	28.98	4.49	42.71	4.21	17.61	<ld	1.68	< ld
pt 42	28.96	6.39	41.42	3.24	18.05	<ld	0.50	< ld
pt 43	28.80	4.79	42.57	3.79	18.48	0.09	0.55	< ld
pt 44	28.50	6.63	40.57	3.52	18.72	<ld	2.12	< ld
pt 45	28.10	5.54	41.74	3.64	18.73	<ld	2.26	< ld
pt 46	28.33	8.75	41.61	0.32	19.74	<ld	1.01	< ld
pt 47	28.51	5.55	40.97	4.07	19.14	<ld	0.73	0.09
pt 48	28.84	6.14	39.26	4.12	18.81	<ld	0.77	< ld
pt 49	28.17	6.01	41.43	3.90	17.67	<ld	2.99	< ld
pt 50	28.74	8.93	41.88	< ld	19.29	<ld	0.47	< ld
pt 51	28.15	6.35	39.04	3.18	19.39	<ld	1.24	< ld
pt 52	28.61	5.78	41.36	4.38	19.37	<ld	1.21	< ld
pt 53	27.55	5.69	41.12	4.09	19.15	<ld	0.77	< ld
pt 54	27.72	6.29	39.13	4.04	15.47	0.09	7.82	< ld
pt 55	28.87	5.81	37.43	8.28	18.65	<ld	1.17	< ld
pt 56	28.46	9.26	41.12	0.14	19.47	<ld	0.42	0.09
pt 57	28.21	5.16	41.78	3.71	19.30	<ld	0.92	< ld
pt 58	25.28	3.24	37.23	5.40	3.87	0.49	25.04	0.16
pt 59	25.55	3.07	36.70	5.29	3.88	0.38	24.83	0.16
pt 60	25.23	3.05	37.05	5.48	3.65	0.44	25.55	0.20
pt 61	25.65	3.40	37.07	5.38	4.59	0.47	23.66	0.17
pt 62	25.61	3.12	37.69	5.47	4.80	0.52	24.28	0.18
pt 63	26.74	5.09	39.34	4.08	11.15	0.38	12.89	0.09
pt 64	27.95	6.07	41.03	3.71	19.99	<ld	0.31	< ld
pt 65	27.27	6.11	40.62	3.67	18.74	<ld	2.16	< ld
pt 66	30.87	9.83	36.13	3.37	17.19	<ld	0.40	< ld
pt 67	28.04	6.00	40.86	3.86	19.91	<ld	0.36	0.09
pt 68	28.58	8.67	40.87	<ld	19.43	<ld	0.56	< ld
pt 69	28.20	8.72	41.14	0.10	19.23	<ld	0.62	0.10
pt 70	27.74	5.31	42.00	3.47	18.47	0.11	2.41	< ld
pt 71	27.58	5.11	41.86	3.56	18.22	0.09	2.41	< ld
pt 72	27.32	5.82	40.69	3.41	19.10	<ld	2.34	< ld
pt 73	28.33	6.91	41.14	3.59	19.64	<ld	0.38	< ld
pt 74	24.25	2.90	36.05	5.70	2.12	0.17	26.95	0.14

pt 75	28.24	5.38	41.26	4.31	19.63	<ld	0.21	0.11
pt 76	28.01	8.26	41.01	0.81	20.11	0.13	0.15	0.10
pt 77	28.25	5.46	40.85	4.16	18.93	<ld	1.05	0.15
pt 78	28.41	8.81	41.00	0.43	19.58	<ld	0.34	<ld
pt 79	27.61	5.78	40.56	3.94	18.40	0.12	2.36	<ld
pt 80	28.01	6.50	40.08	3.23	18.49	<ld	1.40	<ld
pt 81	27.65	5.15	40.96	3.66	18.41	<ld	2.89	<ld
pt 82	28.25	5.69	40.63	3.66	17.49	<ld	3.10	<ld
pt 83	27.77	8.28	40.97	0.37	19.37	<ld	0.90	<ld
pt 84	28.44	5.70	41.07	3.36	19.02	<ld	0.78	<ld
pt 85	28.65	8.81	41.29	<ld	19.50	<ld	0.81	<ld
pt 86	29.05	6.43	40.10	3.23	18.53	<ld	0.39	<ld
pt 87	28.03	5.35	40.44	4.00	17.66	<ld	2.94	0.09
pt 88	28.01	5.49	41.03	3.75	19.50	<ld	0.31	<ld
pt 89	28.57	5.17	40.93	4.38	18.92	<ld	0.39	<ld
pt 90	29.27	5.88	39.71	3.81	16.41	<ld	1.41	<ld
pt 91	28.21	8.81	40.84	<ld	19.47	<ld	0.52	<ld
pt 92	26.31	6.22	36.48	4.07	9.04	<ld	14.68	0.16
pt 93	26.46	4.53	39.90	4.72	12.48	<ld	11.10	<ld
pt 94	27.34	5.33	40.72	4.07	19.16	<ld	1.41	<ld
pt 95	27.59	8.53	41.25	0.45	20.16	<ld	0.21	<ld
pt 96	26.63	4.59	39.89	4.58	13.36	<ld	9.56	<ld
pt 97	27.83	6.93	40.61	2.77	18.96	<ld	1.22	0.10
pt 98	26.45	4.43	38.96	4.04	12.92	<ld	11.04	<ld
pt 99	25.26	3.96	37.71	4.94	6.81	0.24	20.78	<ld
pt 100	25.05	4.69	37.37	4.21	6.54	0.32	20.51	0.11
pt 101	27.97	6.16	40.93	3.31	19.19	<ld	0.86	<ld
pt 102	27.86	6.34	40.75	3.20	19.62	<ld	0.48	<ld
pt 103	26.21	5.28	34.89	4.52	2.67	0.15	25.53	<ld
pt 104	25.19	3.69	37.04	4.77	3.38	0.16	25.85	0.13
pt 105	27.47	7.91	40.68	1.05	15.69	0.08	5.62	0.09
pt 106	28.11	8.59	40.46	0.41	19.76	0.26	0.19	<ld
pt 107	27.92	5.11	41.14	4.10	19.41	<ld	0.78	<ld
pt 108	25.17	4.28	36.99	4.15	4.25	<ld	24.37	0.28
pt 109	26.09	5.26	37.84	3.46	8.19	0.08	18.20	0.21
pt 110	25.64	4.78	37.05	4.10	5.92	<ld	22.23	0.23
pt 111	27.92	5.75	40.78	4.04	18.11	0.09	1.91	<ld
pt 112	26.77	6.15	38.79	3.48	12.10	<ld	11.55	<ld
pt 113	28.00	8.21	41.72	0.70	19.69	<ld	0.23	0.12
pt 114	27.49	5.45	41.10	3.77	19.14	<ld	0.94	<ld
pt 115	28.13	8.37	39.85	2.91	19.55	<ld	0.78	0.09
pt 116	27.63	5.29	41.07	3.73	19.33	<ld	1.24	<ld
pt 117	27.94	8.59	42.07	0.15	19.53	<ld	0.68	0.09
pt 118	26.74	8.57	39.09	0.43	19.72	0.10	0.38	<ld
pt 119	28.08	5.59	40.71	3.61	19.08	0.08	0.41	<ld
moyenne	27.42	5.73	40.02	3.50	14.36	0.25	8.24	0.15
Ecart-Type	1.35	1.74	2.01	1.69	6.66	0.15	10.56	0.06

Chalcopyrites du minerai MC Neves Corvo
Analyses Microsonde électronique

	S wt %	Fe wt %	Cu wt %	Zn wt %	As wt %
pt 1	36.78	28.93	34.24	0.05	0.00
pt 2	37.88	28.65	33.42	0.05	0.00
pt 3	34.73	29.94	35.23	0.10	0.00
pt 4	34.85	30.53	34.57	0.05	0.01
pt 5	35.11	30.71	34.15	0.02	0.01
pt 6	36.12	29.19	34.60	0.07	0.01
pt 7	36.69	29.08	34.14	0.08	0.01
pt 8	35.19	30.55	34.03	0.21	0.02
pt 9	34.94	30.93	34.08	0.03	0.02
pt 10	36.52	30.25	33.15	0.06	0.02
pt 11	37.58	28.74	33.60	0.06	0.02
pt 12	35.36	29.65	34.95	0.02	0.03
pt 13	38.19	28.98	32.75	0.04	0.03
pt 14	37.61	28.80	33.53	0.02	0.03
pt 15	33.53	31.17	35.24	0.03	0.03
pt 16	37.31	28.91	33.68	0.06	0.03
pt 17	36.16	29.08	34.63	0.10	0.03
pt 18	34.89	30.46	34.55	0.06	0.04
pt 19	34.90	30.85	34.16	0.04	0.04
pt 20	36.03	29.39	34.43	0.10	0.04
pt 21	35.62	29.39	34.92	0.03	0.04
pt 22	36.82	28.82	34.24	0.07	0.04
pt 23	36.73	29.28	33.87	0.07	0.04
pt 24	36.94	28.63	34.31	0.08	0.04
pt 25	37.01	29.09	33.86	0.00	0.04
pt 26	35.30	29.48	35.12	0.06	0.04
pt 27	35.17	30.40	34.27	0.11	0.05
pt 28	35.34	30.36	34.18	0.07	0.05
pt 29	35.15	30.37	34.39	0.03	0.05
pt 30	35.06	30.39	34.49	0.01	0.05
pt 31	35.43	30.27	34.18	0.07	0.05
pt 32	34.50	30.73	34.70	0.02	0.05
pt 33	35.80	29.99	33.47	0.69	0.05
pt 34	35.50	30.76	33.66	0.03	0.05
pt 35	36.11	29.51	34.29	0.04	0.05
pt 36	37.13	28.98	33.79	0.05	0.05
pt 37	36.65	29.22	34.06	0.02	0.05
pt 38	37.17	28.69	34.03	0.05	0.05
pt 39	37.74	28.19	33.71	0.31	0.05
pt 40	37.16	29.08	33.67	0.03	0.05
pt 41	36.94	28.96	33.96	0.09	0.05
pt 42	37.48	28.77	33.66	0.03	0.05
pt 43	38.10	28.27	33.45	0.13	0.05
pt 44	37.53	28.94	33.45	0.03	0.05
pt 45	37.08	27.97	34.60	0.29	0.05
pt 46	37.28	28.86	33.75	0.05	0.05
pt 47	35.05	30.62	34.21	0.06	0.06
pt 48	35.03	30.48	34.36	0.06	0.06
pt 49	35.41	30.79	33.69	0.05	0.06
pt 50	35.06	30.98	33.86	0.03	0.06
pt 51	35.96	29.58	34.36	0.04	0.06
pt 52	36.64	29.12	34.14	0.04	0.06
pt 53	37.12	28.79	34.00	0.02	0.06
pt 54	36.56	29.26	34.06	0.05	0.06
pt 55	36.59	28.95	34.31	0.08	0.06
pt 56	37.30	28.87	33.72	0.05	0.06
pt 57	37.34	29.01	33.55	0.03	0.06
pt 58	37.42	28.85	33.62	0.04	0.06
pt 59	35.35	29.45	35.08	0.04	0.06
pt 60	38.14	28.57	33.09	0.13	0.07
pt 61	35.76	29.72	34.42	0.04	0.07
pt 62	39.55	29.00	30.66	0.72	0.07
pt 63	34.94	30.46	34.48	0.05	0.07
pt 64	35.19	30.27	34.38	0.08	0.07
pt 65	35.04	30.34	34.51	0.04	0.07
pt 66	35.15	30.31	34.39	0.08	0.07
pt 67	35.86	30.25	33.76	0.06	0.07
pt 68	35.16	30.81	33.92	0.04	0.07
pt 69	34.79	30.91	33.91	0.32	0.07
pt 70	34.75	30.92	34.19	0.07	0.07
pt 71	34.98	30.71	34.20	0.04	0.07
pt 72	35.02	30.74	34.13	0.04	0.07
pt 73	34.83	31.05	33.98	0.07	0.07

pt 74	35.90	29.09	34.78	0.16	0.07
pt 75	35.80	29.77	34.29	0.06	0.07
pt 76	36.19	29.22	34.44	0.08	0.07
pt 77	37.58	29.31	32.98	0.06	0.07
pt 78	36.49	29.02	34.37	0.05	0.07
pt 79	36.19	29.36	34.35	0.02	0.07
pt 80	39.17	28.06	32.66	0.04	0.07
pt 81	37.31	29.43	33.15	0.04	0.07
pt 82	36.44	28.98	34.48	0.02	0.07
pt 83	36.54	29.14	34.23	0.02	0.07
pt 84	38.43	28.76	32.63	0.11	0.07
pt 85	35.08	30.44	34.28	0.13	0.07
pt 86	37.09	28.99	33.81	0.03	0.07
pt 87	36.29	29.15	34.42	0.06	0.08
pt 88	35.92	29.55	34.42	0.04	0.08
pt 89	35.06	30.36	34.42	0.08	0.08
pt 90	34.96	30.52	34.44	0.00	0.08
pt 91	34.95	30.61	34.31	0.04	0.08
pt 92	35.96	30.44	33.47	0.05	0.08
pt 93	34.39	31.19	34.29	0.04	0.08
pt 94	36.68	29.33	33.86	0.05	0.08
pt 95	36.04	29.43	34.43	0.02	0.08
pt 96	36.06	29.31	34.49	0.05	0.08
pt 97	32.99	31.37	35.49	0.06	0.08
pt 98	36.46	29.18	34.23	0.05	0.08
pt 99	36.81	29.10	33.93	0.07	0.08
pt 100	37.13	29.10	33.66	0.03	0.09
pt 101	37.12	28.73	34.02	0.05	0.09
pt 102	36.51	28.94	34.28	0.18	0.09
pt 103	34.94	30.32	34.60	0.05	0.09
pt 104	34.89	30.60	34.36	0.06	0.09
pt 105	35.10	30.49	34.26	0.05	0.09
pt 106	35.16	30.30	34.29	0.17	0.09
pt 107	34.61	30.90	34.28	0.12	0.09
pt 108	33.89	31.18	34.74	0.10	0.09
pt 109	34.60	30.86	34.39	0.05	0.09
pt 110	38.60	28.41	32.84	0.06	0.09
pt 111	36.31	28.97	34.48	0.15	0.10
pt 112	37.05	28.84	33.96	0.05	0.10
pt 113	39.41	27.83	32.53	0.14	0.10
pt 114	33.92	31.15	34.80	0.03	0.10
pt 115	34.94	30.53	34.34	0.10	0.10
pt 116	36.63	29.39	33.77	0.11	0.10
pt 117	30.08	32.99	36.74	0.10	0.10
pt 118	34.97	30.33	34.18	0.42	0.10
pt 119	36.57	29.69	33.56	0.08	0.10
pt 120	34.48	30.91	34.47	0.03	0.10
pt 121	34.92	30.54	34.40	0.04	0.10
pt 122	34.13	31.23	34.49	0.05	0.10
pt 123	36.69	29.27	33.92	0.02	0.11
pt 124	37.04	28.81	34.00	0.04	0.11
pt 125	37.02	29.19	33.57	0.11	0.11
pt 126	35.96	30.26	33.64	0.03	0.11
pt 127	36.07	30.32	33.43	0.07	0.11
pt 128	35.20	29.53	35.10	0.05	0.12
pt 129	33.34	31.49	34.97	0.07	0.12
pt 130	38.26	29.68	31.91	0.03	0.12
pt 131	37.24	28.62	33.99	0.03	0.12
pt 132	36.16	31.24	32.40	0.07	0.12
pt 133	36.74	28.70	34.38	0.05	0.13
pt 134	33.98	31.06	34.74	0.09	0.13
pt 135	36.41	29.24	34.18	0.04	0.13
pt 136	36.87	28.92	34.06	0.02	0.13
pt 137	35.23	30.35	34.26	0.03	0.13
pt 138	35.28	30.26	34.30	0.04	0.13
pt 139	36.70	28.65	34.41	0.10	0.14
pt 140	37.77	28.68	33.37	0.04	0.14
pt 141	36.41	29.01	34.38	0.05	0.14
pt 142	35.14	30.38	34.19	0.14	0.15
pt 143	36.78	28.79	34.19	0.04	0.19
pt 144	36.73	28.63	31.62	0.09	2.92
moyenne	36.05	29.72	34.06	0.08	0.09
Ecart-type	1.33	0.92	0.70	0.09	0.24

Stannites du minerai MC Neves Corvo
Analyses Microsonde électronique

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	In wt%	Sn wt%	Hg wt%
pt 1	29.221	12.772	29.179	0.286	0.195	28.477	0.271
pt 2	28.207	12.387	29.151	1.877	0.189	26.627	0.268
pt 3	28.845	11.79	29.169	2.12	0.478	27.256	0.144
pt 4	28.882	11.787	29.225	2.243	0.093	27.945	0.219
pt 5	28.114	14.395	29.2	1.705	0.231	26.6	0.262
pt 6	30.035	3.79	28.107	11.914	0.118	28.281	< ld
pt 7	28.722	5.627	28.828	9.697	0.057	28.007	0.135
pt 8	28.677	8.856	28.843	5.887	0.093	27.688	0.261
pt 9	28.9	12.806	29.1	2.479	0.14	26.5	0.149
pt 10	28.554	12.658	28.692	1.117	0.141	27.761	0.395
pt 11	28.203	12.191	28.677	1.366	0.102	27.94	0.447
pt 12	30.047	11.685	28.265	3.182	0.185	27.471	0.119
pt 13	29.051	13.01	32.104	0.914	0.137	24.564	0.242
pt 14	28.815	12.536	30.73	1.103	0.17	26.039	0.271
pt 15	28.888	11.732	29.037	2.491	0.12	27.71	0.16
pt 16	28.122	7.866	28.225	6.829	0.085	27.815	0.097
pt 17	28.793	4.117	28.169	11.821	0.187	27.384	< ld
pt 18	30.27	14.719	29.946	0.391	0.148	25.901	0.213
pt 19	28.913	13.779	29.348	0.632	0.21	26.308	0.395
pt 20	28.357	3.846	28.356	11.457	0.215	27.517	0.09
pt 21	28.526	3.713	28.418	11.866	0.229	27.527	< ld
pt 22	30.055	17.521	30.624	0.54	0.094	19.997	0.234
pt 23	30.01	17.802	30.571	0.524	0.071	19.506	0.235
pt 24	28.392	5.108	28.62	10.667	0.085	27.232	< ld
pt 25	28.103	5.332	28.579	10.562	0.087	27.136	< ld
pt 26	28.519	8.343	28.089	6.106	0.111	26.853	0.304
pt 27	27.95	5.066	28.547	10.259	0.123	27.028	< ld
pt 28	29.019	11.074	28.24	3.528	0.243	27.284	0.201
pt 29	28.738	9.079	28.92	5.363	0.08	27.901	0.338
pt 30	28.793	10.287	28.412	5.723	0.089	26.489	0.241
pt 31	29.278	4.853	27.857	10.547	0.12	27.438	0
pt 32	29.257	12.137	29.011	1.466	0.211	28.067	0.145
pt 33	28.92	11.88	29.21	3.02	0.049	27.13	0.33
pt 34	28.54	11.18	28.99	3.42	0.029	27.07	0.22
pt 35	29.21	11.36	29.19	3.19	< ld	27.49	0.29
pt 36	29.76	11.45	28.05	5.04	0.199	26.24	0.11
pt 37	29.3	11.44	27.95	5.02	0.209	27.03	< ld
pt 38	29.75	10.04	29.2	4.16	0.049	28.18	0.2
pt 39	29.2	12.42	29.65	0.44	0.229	28.28	0.18
pt 40	29.21	12.18	29.37	0.48	0.209	28.25	0.18
pt 41	29.21	12.17	29.51	0.49	0.209	28.18	0.18
pt 42	29.28	11.82	29.38	0.78	0.079	27.9	0.41
pt 43	29.42	10.64	28.93	5.45	0.059	26.6	0.33
Moyenne	28.98	10.45	29.02	4.38	0.15	26.94	0.23
Ecart type	0.58	3.53	0.82	3.84	0.08	1.77	0.10

Stannites du minerai MC Neves Corvo
Analyses Microsonde électronique

	S wt%	Fe wt%	Cu wt%	Zn wt%	In wt%	Sn wt%	Hg wt%
pt 1	29.221	12.772	29.179	0.286	0.195	28.477	0.271
pt 2	28.207	12.387	29.151	1.877	0.189	26.627	0.268
pt 3	28.845	11.79	29.169	2.12	0.478	27.256	0.144
pt 4	28.882	11.787	29.225	2.243	0.093	27.945	0.219
pt 5	28.114	14.395	29.2	1.705	0.231	26.6	0.262
pt 6	30.035	3.79	28.107	11.914	0.118	28.281	<ld
pt 7	28.722	5.627	28.828	9.697	0.057	28.007	0.135
pt 8	28.677	8.856	28.843	5.887	0.093	27.688	0.261
pt 9	28.9	12.806	29.1	2.479	0.14	26.5	0.149
pt 10	28.554	12.658	28.692	1.117	0.141	27.761	0.395
pt 11	28.203	12.191	28.677	1.366	0.102	27.94	0.447
pt 12	30.047	11.685	28.265	3.182	0.185	27.471	0.119
pt 13	29.051	13.01	32.104	0.914	0.137	24.564	0.242
pt 14	28.815	12.536	30.73	1.103	0.17	26.039	0.271
pt 15	28.888	11.732	29.037	2.491	0.12	27.71	0.16
pt 16	28.122	7.866	28.225	6.829	0.085	27.815	0.097
pt 17	28.793	4.117	28.169	11.821	0.187	27.384	<ld
pt 18	30.27	14.719	29.946	0.391	0.148	25.901	0.213
pt 19	28.913	13.779	29.348	0.632	0.21	26.308	0.395
pt 20	28.357	3.846	28.356	11.457	0.215	27.517	0.09
pt 21	28.526	3.713	28.418	11.866	0.229	27.527	<ld
pt 22	30.055	17.521	30.624	0.54	0.094	19.997	0.234
pt 23	30.01	17.802	30.571	0.524	0.071	19.506	0.235
pt 24	28.392	5.108	28.62	10.667	0.085	27.232	<ld
pt 25	28.103	5.332	28.579	10.562	0.087	27.136	<ld
pt 26	28.519	8.343	28.089	6.106	0.111	26.853	0.304
pt 27	27.95	5.066	28.547	10.259	0.123	27.028	<ld
pt 28	29.019	11.074	28.24	3.528	0.243	27.284	0.201
pt 29	28.738	9.079	28.92	5.363	0.08	27.901	0.338
pt 30	28.793	10.287	28.412	5.723	0.089	26.489	0.241
pt 31	29.278	4.853	27.857	10.547	0.12	27.438	0
pt 32	29.257	12.137	29.011	1.466	0.211	28.067	0.145
pt 33	28.92	11.88	29.21	3.02	0.049	27.13	0.33
pt 34	28.54	11.18	28.99	3.42	0.029	27.07	0.22
pt 35	29.21	11.36	29.19	3.19	<ld	27.49	0.29
pt 36	29.76	11.45	28.05	5.04	0.199	26.24	0.11
pt 37	29.3	11.44	27.95	5.02	0.209	27.03	<ld
pt 38	29.75	10.04	29.2	4.16	0.049	28.18	0.2
pt 39	29.2	12.42	29.65	0.44	0.229	28.28	0.18
pt 40	29.21	12.18	29.37	0.48	0.209	28.25	0.18
pt 41	29.21	12.17	29.51	0.49	0.209	28.18	0.18
pt 42	29.28	11.82	29.38	0.78	0.079	27.9	0.41
pt 43	29.42	10.64	28.93	5.45	0.059	26.6	0.33
Moyenne	28.98	10.45	29.02	4.38	0.15	26.94	0.23
Ecart type	0.58	3.53	0.82	3.84	0.08	1.77	0.10

CALCUL MINÉRALOGIQUE : STÉRILES MINIERS SULFURÉS

COGEMA

Reconstitution minéralogique

	% poids	Pyrite	Arsénopyrite	Aspy/Py	Total
Stérile brut	100	35,91%	27,07%	0,75	62,98%
<5µm	11,09	0,18	0,18	0,99	36,19%
5-20µm	37,11	29,99%	27,98%	0,93	57,97%
20-32µm	11,34	38,08%	35,94%	0,94	74,02%
32-63µm	22,16	42,20%	31,93%	0,76	74,13%
>63µm	18,30	34,31%	17,74%	0,52	52,05%
Reconstitué	100,00	31,08%	24,78%	0,80	55,86%

Répartition minéralogique

	% poids	Pyrite	Arsénopyrite
<5µm	11,09	6,48%	8,07%
5-20µm	37,11	35,81%	41,90%
20-32µm	11,34	13,90%	16,44%
32-63µm	22,16	30,09%	28,55%
>63µm	18,30	20,20%	13,10%
Reconstitué	100,00	100,00%	100,00%

PIRITES

Reconstitution minéralogique

	% poids	Pyrite	Arsénopyrite	Total
Stérile brut	100	89,71%	2,40%	92,11%
<20µm	53,03	86,52%	2,46%	88,98%
20-32µm	15,26	88,77%	1,97%	90,73%
>32µm	31,70	88,22%	1,73%	89,95%
Reconstitué	99,99	87,39%	2,15%	89,54%

Répartition minéralogique

	% poids	Pyrite	Arsénopyrite
<20µm	53,03	52,50%	60,55%
20-32µm	15,26	15,50%	13,95%
>32µm	31,70	32,00%	25,50%
Reconstitué	99,99	100,00%	100,00%

ALMAGRERA

Reconstitution minéralogique

	% poids	Pyrite	Arsénopyrite	Total
Stérile brut	100	78,56%	1,09%	79,65%
<20µm	87,37	75,59%	1,13%	76,71%
20-32µm	4,08	80,27%	1,13%	81,39%
>32µm	8,54	79,00%	0,96%	79,96%
Reconstitué	99,99	76,06%	1,11%	77,17%

Répartition minéralogique

	% poids	Pyrite	Arsénopyrite
<20µm	87,37	86,82%	88,49%
20-32µm	4,08	4,31%	4,14%
>32µm	8,54	8,87%	7,37%
Reconstitué	99,99	100,00%	100,00%

La méthode B.E.T.

La méthode B.E.T est une méthode volumétrique basée sur la mesure de l'aire développée par un gramme de solide. Dans la figure ci dessous qui représente les isothermes d'adsorption de l'azote dressés à partir de mesures brutes effectuées sur les échantillons correspondants aux trois stériles étudiés, le point correspondant à l'établissement d'une monocouche complète de gaz est déterminé analytiquement. Selon les hypothèses B.E.T., l'équation de l'isotherme peut s'écrire :

$$\frac{X}{V_a(1-X)} = \frac{(C-1)}{V_m C} X + \frac{1}{V_m C}$$

avec X égal à P/P_0 , rapport de la pression d'équilibre P à la pression de vapeur saturante du gaz P_0 à la température de l'isotherme,

V_a : Volume adsorbé sous la pression P ,

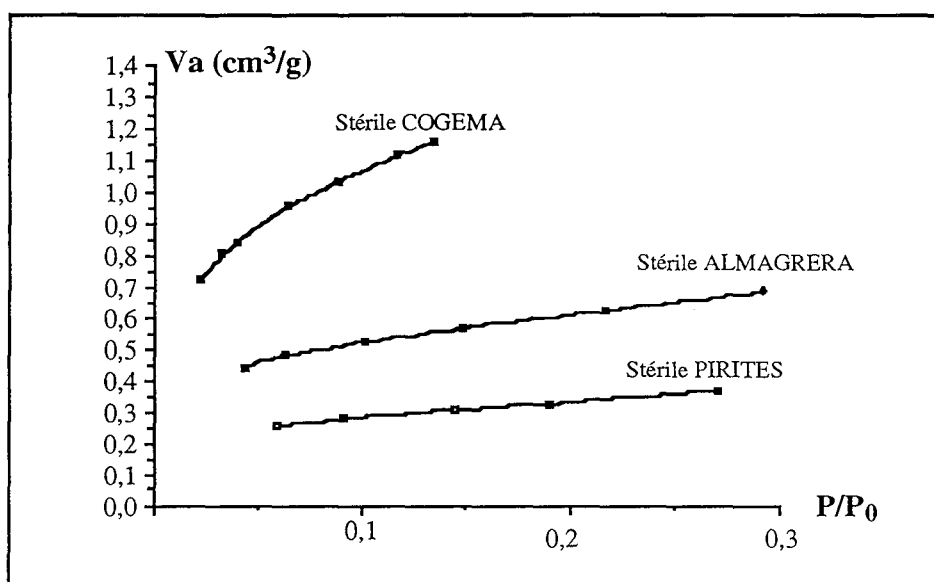
V_m : Volume nécessaire pour recouvrir le volume d'une monocouche,

C : Constante énergétique

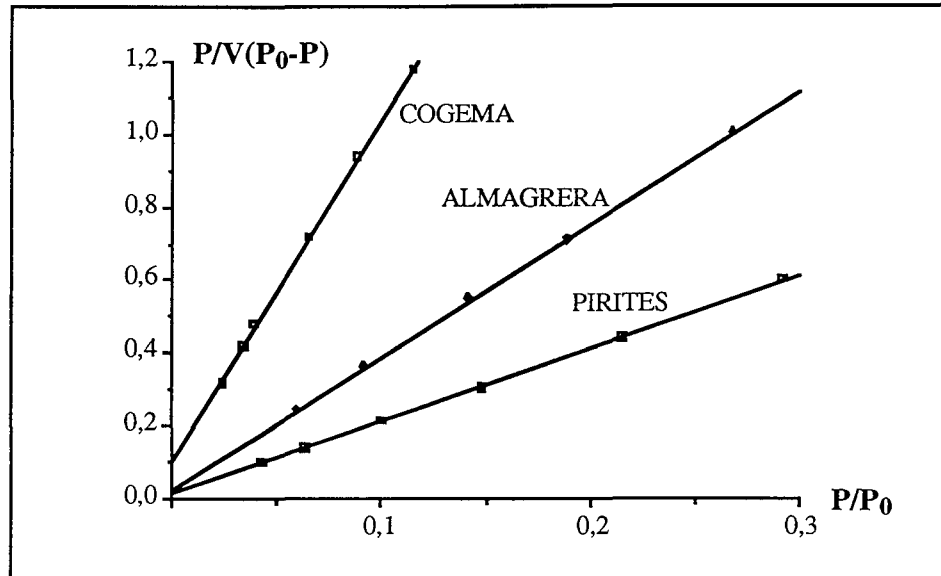
L'équation de l'isotherme peut s'écrire sous forme linéaire dans l'intervalle $P/P_0 = 0$ à $0,3$. La représentation graphique (droites B.E.T.) de $P/V(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 , permet de déterminer V_m et C .

La relation qui lie V_m à la surface spécifique S est établie comme suit :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = V_m \cdot 4,37$$



Isothermes d'adsorption de l'azote par les stériles



Droites B.E.T. des stériles étudiés

NB les ordonnées de la droite correspondant au stérile de COGEMA sont multipliés par un facteur de 0,1

La méthode t

Les résultats obtenus par la méthode des coordonnées "t" sont le suivants :

- Le tracé "t" d DE BOER (1965) pour des valeurs de C (constante énergétique) inférieures à 100, ne convient pas aux rejets de PIRITES et ALMAGRERA, par contre il est satisfaisant pour le stérile de COGEMA, mais aucune droite ne peut être tracée coupant l'axe des ordonnées.

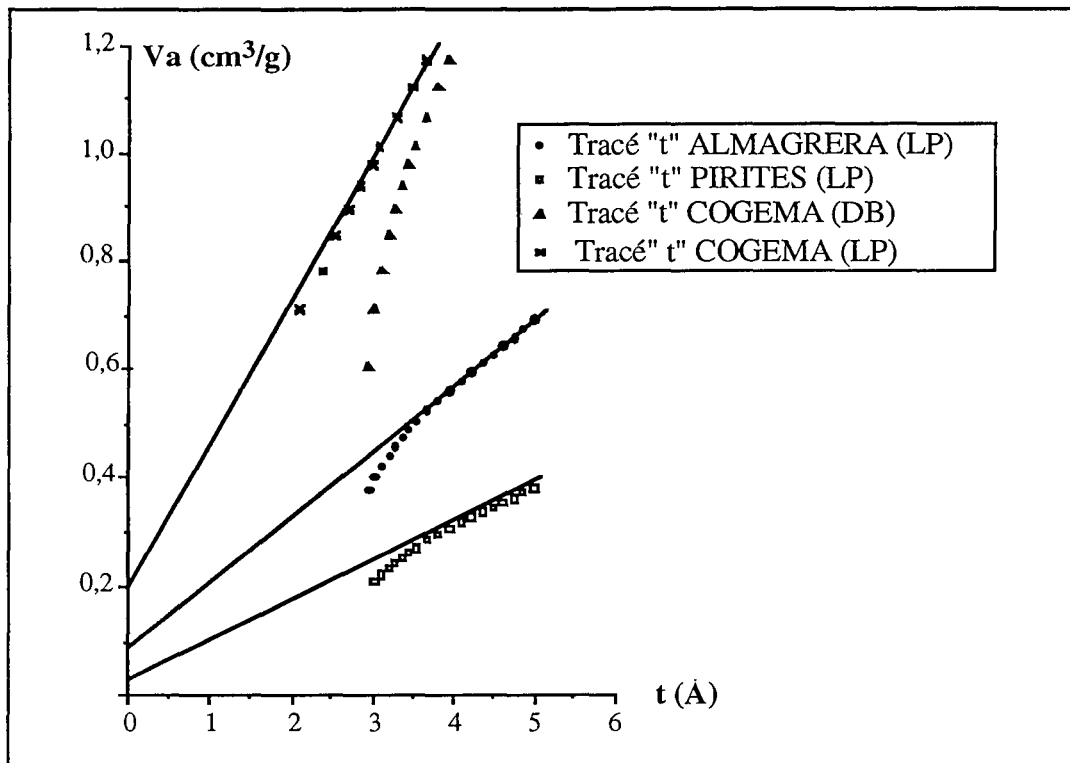
- Le tracé "t" de LECLOUX ET PIRARD (1979) : a été pris pour des valeurs n₃ multipliées par un facteur de 3,54. Trois courbes sont tracées :

*pour COGEMA, une certaine variation de la courbe par rapport au standard (droite passant par l'origine) et on peut tracer une droite qui donne un volume microporeux de 0,2 cm³/g et une surface spécifique hors micropores de 4,12 m²/g.

* pour ALMAGRERA, même chose, mais avec un volume microporeux de 0,085 cm³/g et une surface hors micropores de 1,87m²/g.

* pour PIRITES, aucune microporosité n'est ressentie.

les courbes représentatives de Va = f(t) pour les trois stériles étudiés sont les suivantes:



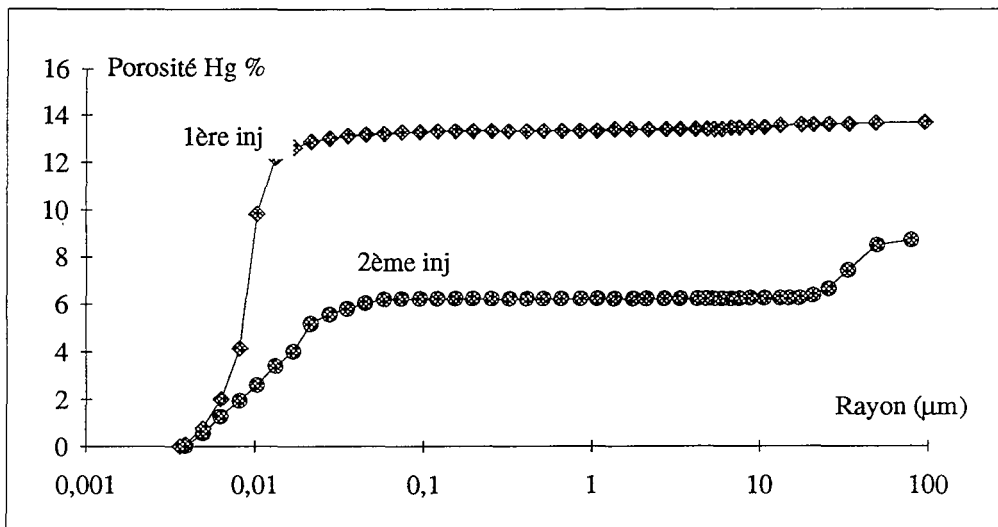
Tracés "t " correspondant aux trois stériles sulfurés

LP : selon Lecloux et Pirart
 DB : selon De Boer

La surface spécifique calculée selon cette méthode est obtenue par l'équation :

$$S = Va/t * 4,37 * 3,54$$

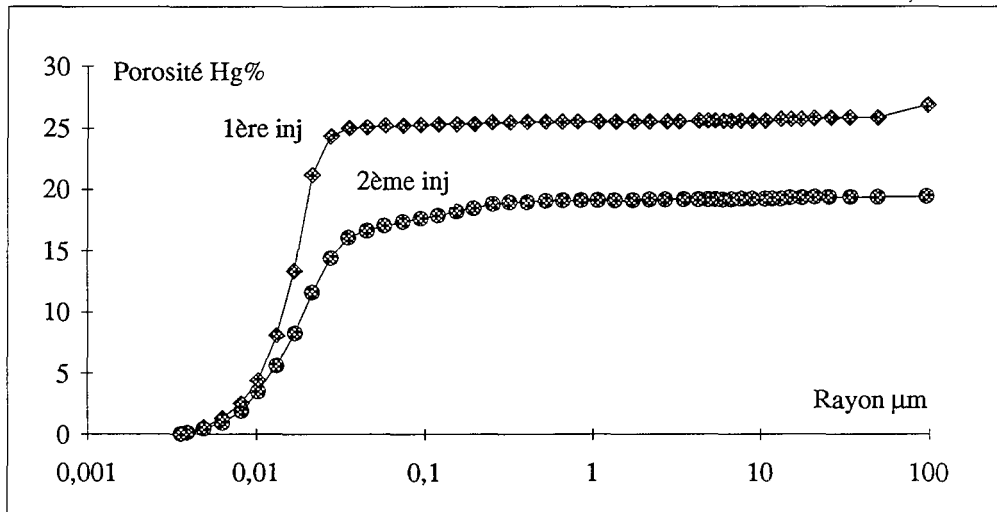
Liant CLK : courbes de porosité cumulée des deux injections



CLK 10%

Porosité totale = 13,7%

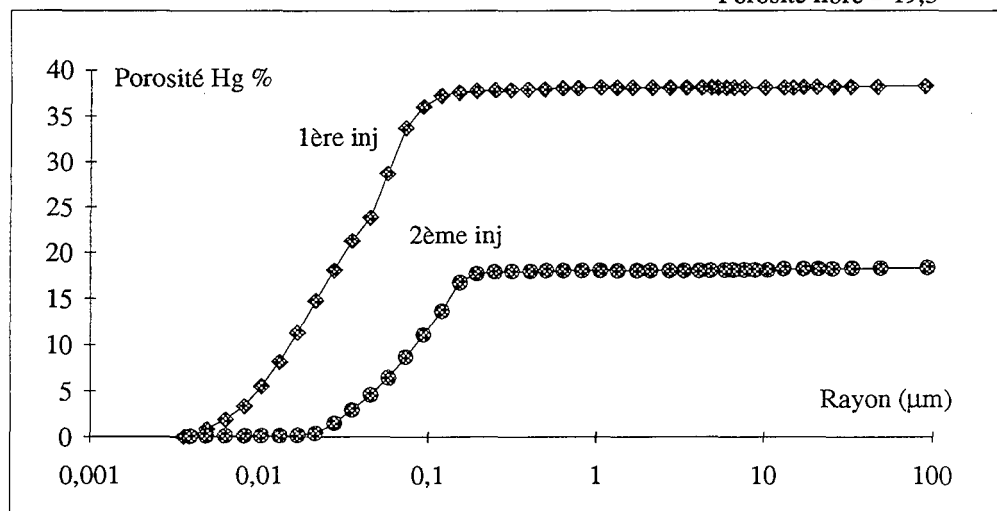
Porosité piégée = 4,9%
Porosité libre = 8,8%



CLK20%-COGEMA

Porosité totale = 26,9

Porosité piégée = 7,4
Porosité libre = 19,5



CLK10%-COGEMA

Porosité totale = 38,3%

Porosité piégée = 19,9%
Porosité libre = 18,4%

RESUME

Des minerais sulfurés de la ceinture pyriteuse Sud-Ibérique et à or "refractaire" ont été analysés à l'échelle microscopique. Les microscopes optique et électronique à balayage, couplés aux microsondes électronique et ionique ont permis d'étudier les teneurs et la répartition d'éléments en traces, tels l'indium et l'or. Des mises au point analytiques ont dû être effectuées: les interférences spectrales en MSE et de masse en MSI ont été étudiées en détail et il a aussi pu être démontré que le statut cristallographique de l'or dans une matrice donnée peut influencer l'émission ionique, avec pour conséquence des erreurs possibles de quantification. La spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn s'avère aussi utile dans le cas des paragenèses stannifères où au moins deux états de l'étain sont présents. Le microscope électronique à transmission apporte, quant à lui, une contribution déterminante dans l'étude de l'or "combiné" associé à FeAsS. Les conclusions partielles de ces études minéralogiques de détail permettent, dans le cas des sulfures de la mine de Neves Corvo par exemple, de tirer des conclusions utiles aux exploitants miniers, en permettant la confection de bilans de répartition éléments en traces-minéraux porteurs. La question du potentiel polluant des rejets sulfurés à pyrite et/ou arsénopyrite a été aussi abordée dans la perspective de dégager des informations qualitatives et quantitatives prévisionnelles. Aux techniques mentionnées plus haut sont venues se rajouter des méthodes de caractérisation des tailles, des surfaces, de la réponse électrochimique et électrique des solides, de la flore microbienne. L'altérabilité d'un stérile peut ainsi être définie en parallèle ou même en préalable aux études de lixiviation.

Enfin, les mortiers de Stabilisation/Solidification par un liant hydraulique de stériles arséno-pyriteux ont été caractérisés, du point de vue de leur microstructure et de leur composition chimique après lixiviation accélérée au laboratoire. L'étude microscopique en lumière réfléchie, l'analyse quantitative des variations élémentaires au sein des fronts dans différentes matrices ont permis de dégager les tendances générales et particulières de l'évolution de l'altération. La rétention d'arsenic est mise en évidence à la fois par DRX et microscopie électronique.

Mots clés

Sulfures, minerais, éléments en traces, IPB, or "invisible", SIMS, Mossbauer de Au et de Sn, Indium, mercure, pyrite, arsénopyrite, oxydation, stériles, inertage, ciments hydrauliques, profiles EDS

SUMMARY

Polymetallic sulfides from the Iberian Pyritic Belt and refractory gold ores were analyzed at the microscopic scale. Optical and electron microscopy coupled with ion and electron microprobes were used to study in detail the location and content of trace elements such as indium and gold within the mineral phases of the ores and flotation concentrates. Preliminary analytical refinements were first carried out; in particular spectral interferences encountered in both probes were studied in detail. It was thus demonstrated that, for a given matrix the crystallochemical status of gold can influence ion emission resulting in calibration errors. ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy was proven useful for ores where at least two different tin states are regularly encountered. TEM contributes to improved knowledge of the status of gold combined to arsenopyrite. Such fundamental mineralogical studies are useful for the mining operator as they allow to determine the full trace balance of bearing minerals. The polluting potential of pyrite and arsenopyrite tailings was also examined in order to predict the long term qualitative and quantitative behavior. Such a study required supplementary analytical techniques such as the characterization of sizes, surfaces, electrochemical and electrical properties as well as a study of the microbial flora. Tailings alterability can thus be defined in parallel or even prior to interpretation of leaching data.

The leachability of the tailings can be reduced through a stabilization/solidification process using a hydraulic binder. The performance of such a process was examined by studying the evolution of the microstructure and chemical composition of the mortars upon enhanced leaching. General and specific tendencies of alterability were obtained from reflected light microscopic results coupled with a quantitative analysis of elemental variations within the weathering fronts in various matrixes. XRD and SEM studies revealed efficient arsenic retention.

Key words

Sulfides, ores, trace elements, IPB, "invisible" gold, SIMS, Au and Sn Mössbauer, Indium, mercury, pyrite, arsenopyrite, oxidation, Tailings, inertage, hydraulic binders, EDS profiles

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur DUSAUSOY Yves, Professeur, Université Henri Poincaré
Vandoeuvre,
Monsieur GASPAR Orlando, Ministerio da Industria e Energia ,
Manmede de Infesta (Portugal).**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BENZAAZOUA Mostafa

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits
miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur
valorisation".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

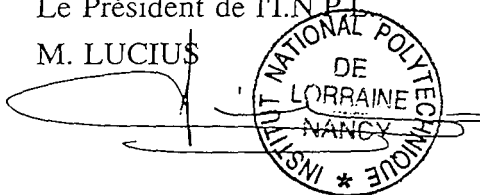
Spécialité : **"GEOSCIENCES"**

**Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois**

Fait à Vandoeuvre le, 3 Janvier 1996

Le Président de l'I.N.P.I.

M. LUCIUS



RESUME

Des minerais sulfurés de la ceinture pyriteuse Sud-Ibérique et à or "refractaire" ont été analysés à l'échelle microscopique. Les microscopes optique et électronique à balayage, couplés aux microsondes électronique et ionique ont permis d'étudier les teneurs et la répartition d'éléments en traces, tels l'indium et l'or. Des mises au point analytiques ont dû être effectuées: les interférences spectrales en MSE et de masse en MSI ont été étudiées en détail et il a aussi pu être démontré que le statut cristallographique de l'or dans une matrice donnée peut influencer l'émission ionique, avec pour conséquence des erreurs possibles de quantification. La spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn s'avère aussi utile dans le cas des paragenèses stannifères où au moins deux états de l'étain sont présents. Le microscope électronique à transmission apporte, quant à lui, une contribution déterminante dans l'étude de l'or "combiné" associé à FeAsS. Les conclusions partielles de ces études minéralogiques de détail permettent, dans le cas des sulfures de la mine de Neves Corvo par exemple, de tirer des conclusions utiles aux exploitants miniers, en permettant la confection de bilans de répartition éléments en traces-minéraux porteurs. La question du potentiel polluant des rejets sulfurés à pyrite et/ou arsénopyrite a été aussi abordée dans la perspective de dégager des informations qualitatives et quantitatives prévisionnelles. Aux techniques mentionnées plus haut sont venues se rajouter des méthodes de caractérisation des tailles, des surfaces, de la réponse électrochimique et électrique des solides, de la flore microbienne. L'altérabilité d'un stérile peut ainsi être définie en parallèle ou même en préalable aux études de lixiviation.

Enfin, les mortiers de Stabilisation/Solidification par un liant hydraulique de stériles arséno-pyriteux ont été caractérisés, du point de vue de leur microstructure et de leur composition chimique après lixiviation accélérée au laboratoire. L'étude microscopique en lumière réfléchie, l'analyse quantitative des variations élémentaires au sein des fronts dans différentes matrices ont permis de dégager les tendances générales et particulières de l'évolution de l'altération. La rétention d'arsenic est mise en évidence à la fois par DRX et microscopie électronique.

Mots clés

Sulfures, minerais, éléments en traces, IPB, or "invisible", SIMS, Mossbauer de Au et de Sn, Indium, mercure, pyrite, arsénopyrite, oxydation, stériles, inertage, ciments hydrauliques, profiles EDS