



HAL
open science

Biolixiviation-cyanuration de minerais sulfurés aurifères dans des dispositifs de percolation : comportement des populations de Thiobacillus ferrooxidans et influence de la minéralogie et des conditions opératoires

Marcos Gustavo Monroy Fernandez

► To cite this version:

Marcos Gustavo Monroy Fernandez. Biolixiviation-cyanuration de minerais sulfurés aurifères dans des dispositifs de percolation : comportement des populations de Thiobacillus ferrooxidans et influence de la minéralogie et des conditions opératoires. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993. Français. NNT : 1993INPL054N . tel-01751253

HAL Id: tel-01751253

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751253v1>

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>

156028 + JJ +

93 INPL 054 N

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

Centre de Pédologie Biologique
U.P. n° 6831 du C. N. R. S.
associée à l'Université de Nancy I

[M] 1993 MONROY FERNANDEZ, M.G

THESE
présentée à
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
pour l'obtention du grade de
DOCTEUR I.N.P.L.
en Géosciences et Matières Premières

par

Marcos Gustavo MONROY FERNANDEZ



*Biolixiviation - cyanuration de minerais sulfurés aurifères
réfractaires en dispositifs de percolation :
Comportement des populations de Thiobacillus ferrooxidans et
influence de la minéralogie et des conditions opératoires*

Soutenue publiquement le 22 juin 1993

Membres du Jury

MM. J.M. Cases, Directeur de Recherche, C.N.R.S. Nancy
F. Colin, Chargé de Recherche, O.R.S.T.O.M. Marseille
A. Herbillon, Professeur à l'Université de Nancy I
J. Libaude, Chef du Service Lixiviation, B.R.G.M. Orléans
P. Michel, Dir. Technique et de Recherche et Dévelop., S.I.M.O. Velizy
F.E. Wagner, Professeur, Technische Universität München, R.F.A.
J. Berthelin, Directeur de Recherche, C.N.R.S. Nancy
P. Marion, Maître de Conférences, E.N.S.G. Nancy

Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur Invité
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse

*à Paty et à nos fils
Marcos et Pedro
avec Amour*

*à mes parents
à mes beaux-parents*
avec Respect, Reconnaissance et
Gratitude

AVANT PROPOS

Il y a maintenant cinq ans que j'ai décidé d'abandonner ma place paisible derrière un microscope où je me réjouissais de voir les minéraux, rien que les minéraux. Il y a maintenant cinq ans que j'ai décidé de venir en France pour me former comme chercheur. Il y a maintenant cinq ans que j'ai décidé de quitter mon pays, ma famille, mes amis, pour entreprendre quelque chose de nouveau pour moi mais aussi et surtout pour eux. Maintenant, après quatre ans de séjour en France, j'ai appris que mon courage n'était pas suffisant pour surmonter des obstacles qui étaient parfois difficiles ou pénibles. En réalité, je suis arrivé seulement à les surmonter grâce à l'aide et aux encouragements de toutes les personnes qui m'ont entouré de près ou de loin pendant ces quatre ans. Je voudrais exprimer ici la gratitude et la reconnaissance que je leur dois.

Un travail comme celui que je viens de réaliser, exige un directeur qui guide le plan scientifique de la recherche. Celui-ci devient aussi parfois un guide sur le plan humain. On s'en réjouit et on en est reconnaissant ! Mais quel est-il de mon cas ? Moi, j'ai une double raison de me réjouir et d'être reconnaissant. Philippe MARION, Maître de Conférences à l'École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, et Jacques BERTHELIN, Directeur de Recherche au C.N.R.S. (Centre de Pédologie Biologique) ont été, malgré leurs multiples responsabilités, à chaque instant des guides sur le plan scientifique et des exemples sur le plan humain. Ils m'ont toujours apporté de conseils utiles, de l'aide et le plus précieux pour moi, leur amitié. Je tiens à leur témoigner ici ma plus profonde gratitude, et toute mon admiration et reconnaissance.

J. M. CASES, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et Directeur du Laboratoire "Environnement et Minéralurgie", et A. HERBILLON, Professeur à l'Université de Nancy I, et Directeur du Centre de Pédologie Biologique, m'ont accueilli dans leur laboratoire et m'ont honoré de leur présence dans le Jury. Leurs encouragements et conseils resteront toujours un point de repère pour ma vie de chercheur. Je tiens à les en remercier et à leur témoigner ma profonde gratitude.

F. E. WAGNER, Professeur à la Faculté de Physique, Technische Universität München, a porté à plusieurs reprises un grand intérêt à mon travail. Il a rendu possible la réalisation des analyses par spectroscopie Mössbauer et il m'a honoré de sa présence dans le Jury en qualité d'examinateur invité. Je le remercie chaleureusement.

F. COLIN, Chargé de Recherche à l'O.R.S.T.O.M., P. MICHEL, Directeur Technique et de Recherche et Développement de S.I.M.O., et J. LIBAUDE, Chef du Service Lixiviation du B.R.G.M., ont accepté de faire partie du Jury. Je les remercie vivement de leur présence.

C. MUSTIN, M. A. DZIURLA, P. de DONATO, et M. C. ROUILLIER ont collaboré directement à ce travail. Ils m'ont toujours offert leur temps et leurs compétences. Ils m'ont aussi soutenu en tout moment avec leur amitié. Je leur exprime ma plus profonde gratitude et je les remercie vivement. Il me sera très difficile de trouver d'autres collaborateurs si précieux.

G. VIDEAU, Ingénieur de Recherche au S.E.P.A., COGEMA, a suivi pendant les trois dernières années ces travaux. Je suis honoré de l'intérêt qu'il a porté à plusieurs reprises à mon travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour sa confiance et pour ses nombreux conseils.

B. T. LAM, G. BELGY, S. PICQUOT, G. VILLEMIN, F. ZARTARIAN, P. JEANSON et M. BLOIN du Centre de Pédologie Biologique, ainsi que F. THOMAS, O. BARRES, M. FRANCOIS, J. P. FERNEZ, T. MOREL, M. JOLY et C. GALMICHE du Laboratoire "Environnement et Minéralurgie", ont toujours fait preuve à mon égard d'un grand sens de collaboration scientifique et technique. Je leur en suis très reconnaissant.

Mes remerciements vont aussi à A. KOHLER et J. M. CLAUDE du Service Commun de Microanalyses de la Faculté de Sciences, Université de Nancy I, à M. C. BOIRON et F. LABBE du C.R.E.G.U., à M. CHAMPENOIS du C.R.P.G., à J. FRIEDL de la Faculté de Physique, Technische Universität München, et à B. RODRIGUEZ du S.E.P.A., COGEMA et en son nom, à l'ensemble du personnel du Service de Analyses du S.E.P.A. pour leur aide précieuse.

Je suis très reconnaissant à J. GOMEZ, A. RIOS, M. HERRERA, J. MENDEZ, A. MARQUEZ et M. GRAJALES de m'avoir toujours aidé et encouragé. Je suis aussi très reconnaissant à tous mes amis étudiants, chercheurs, secrétaires et techniciens du L.E.M. et du C.P.B., à la communauté mexicaine de Nancy, ainsi qu'aux familles JACQ, DUCROS, RHEE et VIGE.

Enfin, ce travail n'aurait pu être réalisé sans la gracieuse aide financière du Ministère de la Recherche et de la Technologie et de la COGEMA, ainsi que du Gouvernement et du peuple du Mexique qui ont financé ma bourse d'études par l'intermédiaire du C.O.N.A.C.Y.T. Je leur adresse ici mes plus vifs remerciements.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ces quinze dernières années, les gisements contenant de l'or métallique directement récupérable par traitements physiques (concentration par gravité) ou chimiques (cyanuration) traditionnels sont devenus de plus en plus rares (Gasparrini, 1983, Cathelineau *et al.*, 1989). C'est ainsi que les minerais aurifères dits réfractaires, dont l'or n'est pas ou peu extractible par ces traitements, sont devenus une source supplémentaire d'or. Dans un de ces types de minerais aurifères réfractaires, l'or est finement disséminé dans les sulfures (pyrite et/ou arsénopyrite) et la cyanuration directe, même après un broyage très poussé, ne permet d'extraire qu'une faible fraction de l'or inclus dans les sulfures (Wagner *et al.*, 1986, Marion, 1988, Cook et Chryssoulis, 1990, Cabri, 1992). Un prétraitement pour libérer l'or inclus dans les sulfures est donc nécessaire pour rendre le minerai exploitable par cyanuration. Les solutions techniques retenues à ce jour sont fondées sur l'oxydation des sulfures porteurs de l'or. Trois procédés d'oxydation sont principalement retenus à l'heure actuelle : le grillage oxydant, l'oxydation sous pression et l'oxydation bactérienne des sulfures, les deux premiers étant à ce jour très privilégiés pour les traitements industriels (Jha, 1987, Haque, 1987, Fleming, 1992).

Cependant, le grillage oxydant présente, malgré sa technologie largement éprouvée, des inconvénients, tels d'une part les risques importants de pollution dus à l'émanation de gaz toxiques dans l'atmosphère (SO_2 , As_2O_3 et autres), et d'autre part les faibles récupérations d'or. Par ailleurs, bien que l'utilisation de l'oxydation sous pression permette des rendements d'extraction de l'or convenables sans risques écologiques majeurs, les coûts élevés de sa mise en place mais encore plus du traitement lui même conduisent à la recherche d'une autre technique oxydante économiquement envisageable (Lawrence, 1990, McNulty et Thompson, 1990).

Si l'oxydation bactérienne des sulfures en cuves agitées par *Thiobacillus ferrooxidans* est une voie retenue pour le traitement de concentrés sulfurés aurifères et fait l'objet de nombreuses recherches (Morin *et al.*, 1987, Harris et Brierley, 1989, Hackl, 1990, van Aswegen *et al.*, 1991), les procédés mis au point sont coûteux et ne peuvent s'envisager économiquement que pour des concentrés de flottation à teneur élevée en or (McNulty et Thompson, 1990). Le traitement des gisements aurifères sulfurés réfractaires à faible tonnage et/ou à faible teneur n'est donc pas envisageable actuellement par l'un de ces procédés. Par contre, pour ce dernier type de gisements, la biolixiviation en tas du minerai, en préalable à la dissolution de l'or par cyanuration en tas, est une option qui, peu envisagée jusqu'à présent, se devait d'être discutée.

Les recherches concernant l'utilisation de la biolixiviation pour le traitement statique de minerais aurifères réfractaires sont en effet peu nombreuses. Elles ne comportent que quelques essais en colonnes de laboratoire et à l'échelle pilote, mais l'étude de l'influence des différents paramètres qui contrôlent une oxydation bactérienne des sulfures n'a pas été traitée en détail (Belin *et al.*, 1991, Rossi et Castro, 1991). Les résultats ainsi obtenus se limitent donc aux seuls minerais étudiés. Les premières prévisions, non encourageantes surtout en raison de problèmes techniques, ont diminué l'intérêt des entreprises pour une mise en œuvre industrielle de ce procédé alors qu'il semble pouvoir présenter un

intérêt qu'il y a lieu de préciser (Holmes, 1988, Bryunsteyn, 1989, Lawrence, 1990, Lindström *et al.*, 1992).

C'est donc pour étudier le comportement de la bactérie *Thiobacillus ferrooxidans* dans des dispositifs de lixiviation en colonne de sulfures (plus particulièrement de l'arsénopyrite et de la pyrite) qu'a été entrepris ce travail, avec le souci fondamental de préciser le comportement de ces bactéries dans les systèmes "poreux non saturés" que sont les dispositifs de lixiviation en colonne et de définir l'influence des paramètres qui contrôlent l'activité de ces bactéries (débit et composition du milieu, influence de l'inoculum bactérien, de la nature du minerai, etc....).

En complément à cette étude de lixiviation, des travaux ont porté sur l'évolution des minéraux et l'extraction de l'or dans ces dispositifs à la suite de la lixiviation bactérienne.

La mémoire présentera successivement l'état des connaissances actuelles sur le traitement des minerais sulfurés aurifères (chapitre I) puis les méthodes expérimentales et analytiques mises en œuvre (chapitre II). Ensuite, la présentation des résultats portera sur une étude du comportement des bactéries et de l'évolution du minéral au cours de l'oxydation bactérienne de pyrite et arsénopyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* en comparant des dispositifs en cuve agitée et des dispositifs de percolation en lit statique (chapitre III).

Les résultats présentés dans les chapitres IV à VII concerneront plus particulièrement divers aspects de la lixiviation statique de minerais sulfurés en colonnes de percolation. En ce qui concerne la mise en œuvre de la biolixiviation statique des minerais sulfurés, trois volets de recherche ont été développés. En premier lieu, la recherche a porté sur l'étude des paramètres impliqués dans la biolixiviation statique de minerais sulfurés à pyrite et arsénopyrite afin de définir des conditions opératoires nécessaires pour obtenir une oxydation optimale des sulfures (chapitre IV). Après avoir étudié les propriétés chimiques et minéralogiques des minerais et concentrés sulfurés aurifères (chapitre V), la réalisation d'expériences de biolixiviation de ces minerais et concentrés en colonnes de laboratoire a permis d'établir des bilans d'avancement de l'oxydation bactérienne des sulfures porteurs d'or, de comparer ces bilans au rendement de solubilisation de l'or par cyanuration et d'étudier la distribution de l'or dans les lits statiques après l'attaque bactérienne (chapitre VI). Enfin, le chapitre VII concerne l'étude des interactions entre les éléments solubilisés et précipités lors de la biooxydation et le réactif de complexation de l'or (cyanure).

**ETAT DES CONNAISSANCES SUR
LE TRAITEMENT DES MINERAIS
SULFURES AURIFERES REFRACTAIRES**

I. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LE TRAITEMENT DES MINERAIS SULFURES AURIFERES REFRACTAIRES

Au travers les siècles de l'histoire de l'humanité, grâce à son caractère inaltérable, à sa malléabilité, à son éclat qui plaît à l'œil et surtout à sa rareté, l'or a toujours stimulé le désir de possession propre à la nature humaine.

Dans les anciennes civilisations, nous trouvons des témoignages de l'utilisation de l'or dans la cité d'Ur du royaume de Mésopotamie datés à environ 2700 av. J.C. L'or était déjà utilisé pour fabriquer des ornements, des bijoux ou des objets courants destinés au service des monarques et des membres de la cour, marquant ainsi le début de l'inégalable valeur que l'homme a attribué à ce métal précieux (St. John, 1984). Grâce à l'or se sont édifiés de nombreux empires, tant au "vieux" qu'au "nouveau" monde, mais il a causé aussi inévitablement leur chute. A partir de la frappe des premières véritables pièces de monnaie et jusqu'à nos jours, l'or a été universellement accepté comme moyen d'échange entre les peuples et les nations et de contrôle de la majeure partie de l'économie mondiale.

Mais pour pouvoir se servir de l'or, il a fallu, dès les premières civilisations, l'extraire de la roche qui l'emprisonnait. Grâce à la forte densité naturelle de l'or métallique ($d = 16$ à $19,3$), les Égyptiens de la Haute Antiquité (3000 à 400 av. J.C.) employaient déjà des techniques de séparation basées sur la gravité pour récupérer l'or des placers, des dépôts alluvionnaires et des minerais broyés. Quelques siècles plus tard, les Romains ont fait un grand progrès dans l'extraction de l'or par l'emploi d'un procédé chimique nommé **amalgamation**. Le minerai broyé était mélangé au mercure constituant ainsi avec l'or un amalgame qu'on chauffait pour vaporiser le mercure. L'or pouvait ensuite être aisément recueilli.

Ces deux techniques sont restées pendant des siècles les seuls moyens pour extraire l'or des minerais broyés. Quand la fièvre de l'or s'est emparée d'une partie du monde, surtout dans l'Ouest des États Unis vers 1848, le développement de nouveaux outils de lavage et de séparation par gravité (le berceau, le longtom, le sluice,...) a contribué à l'épuisement des dépôts en placers et des dépôts alluvionnaires et encouragé l'exploitation des filons aurifères. Les petits prospecteurs et mineurs ont dû céder la place à des hommes compétents et à des entreprises avec les moyens financiers et technologiques nécessaires pour le traitement des minerais aurifères.

En 1887, alors que les coûts de production ne cessaient d'augmenter et que le succès ou l'échec dépendait du pourcentage de perte obtenu par l'amalgamation des minerais broyés, le chimiste écossais John MacArthur et deux frères physiciens, William et Robert Forrest, ont appliqué une nouvelle méthode pour l'extraction de l'or, la **cyanuration**. Ce procédé chimique est fondé sur le fait que l'or métallique est soluble dans des solutions alcalines diluées et aérées de cyanure de sodium ou de potassium (voir § I.3). Le liquide ainsi obtenu était alors traité par précipitation de l'or au moyen de la poudre de zinc, procédé connu sous le nom de **procédé Merrill-Crowe** (Nagy *et al.*, 1966).

C'est ainsi que pendant les cent dernières années, la cyanuration est devenue la méthode dominante pour extraire l'or métallique des minerais qui le contiennent, ceci grâce à la simplicité, l'efficacité et le faible coût de revient du procédé.

Cependant, dans beaucoup de minerais aurifères, l'or n'était pas complètement extrait par cyanuration. Ce dernier type de minerai a été nommé **minerai aurifère réfractaire** en opposition aux minerais à or métallique majoritaire dont l'or est facilement récupéré par simple cyanuration (McQuinston et Shoemaker, 1980, Jha, 1987). Jusqu'aux années 1970, la plupart des entreprises minières ne traitaient que les minerais à or métallique facilement récupérable par cyanuration. Quand un minerai réfractaire était découvert, les entreprises préféraient l'abandonner, ou bien, si le minerai réfractaire était accompagné d'or métallique, la fraction réfractaire était éliminée avec les rejets de mine ou d'usine. Néanmoins, les ressources en or métallique récupérable par cyanuration ont dramatiquement diminué, même pour les gisements à faible teneur (entre 1 et 2 g.tonne⁻¹). C'est ainsi que pendant les quinze dernières années les nouveaux projets miniers se sont orientés dans le monde entier vers l'utilisation des minerais réfractaires, source prometteuse d'or impliquant le développement de nouvelles technologies de traitement.

I. 1. MINERAIS AURIFÈRES RÉFRACTAIRES

Par définition, un minerai aurifère est considéré comme réfractaire si l'extraction de l'or obtenue par cyanuration conventionnelle après broyage du minerai (et éventuellement après concentration) est inférieure à 80% (Haque, 1987). Les causes du caractère réfractaire des minerais ou des concentrés sont associées à la nature de l'or lui-même ou bien à la présence de composés qui inhibent la réaction. En fait, six caractéristiques du minerai peuvent être la cause de son caractère réfractaire (Nagy *et al.*, 1966, Gasparrini, 1983, Dry et Coetzee, 1986, Chryssoulis et Cabri, 1990) :

① Nature du minéral porteur de l'or

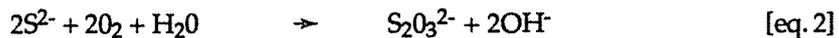
En raison de sa faible ou de l'absence de réactivité (potentiel d'ionisation élevé, potentiel standard redox élevé,...), l'or se trouve dans la nature dans un nombre limité de minéraux. Ces minéraux existent sous trois classes différentes en fonction de leur teneur en or. La principale classe correspond aux minéraux aurifères dont l'or est un constituant majeur, tels que l'or métallique (dont l'espèce minérale est nommée *or natif*) et ses alliages, tellurures, sulfures et arséniures, entre autres (voir tableau des minéraux aurifères dans l'annexe I § A.I.1). Seuls l'or métallique et son alliage avec l'argent (l'électrum) sont solubilisés rapidement par une solution diluée de cyanure. Les tellurures aurifères (par exemple, calaverite AuTe₂, krennerite (Au,Ag)Te₂, sylvanite AgAuTe₄, petzite Ag₃AuTe₂,...), ainsi que l'aurostibite AuSb₂ et la maldonite AuBi₂ sont, par contre, insolubles ou faiblement solubles dans des conditions normales de cyanuration. La présence de ces derniers minéraux aurifères peut donc rendre un minerai réfractaire.

② Nature des minéraux accompagnateurs

En fait, l'or n'est qu'un constituant mineur (concentration de quelques g.tonne⁻¹) des minerais en comparaison d'autres éléments ou minéraux de valeur ou de la gangue. Ces minéraux peuvent jouer un rôle déterminant dans le traitement par cyanuration. Deux types de réactions peuvent avoir lieu entre les solutions alcalines de cyanure et les minéraux et composés accompagnateurs :

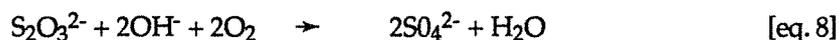
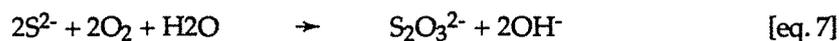
- La décomposition de minéraux, qui libère des composés ayant une grande affinité pour le cyanure, diminue la concentration du cyanure libre en solution par formation de cyano-complexes. Ces composés sont dits **consommateurs de cyanure ou cyanicides**. Tous les ions métalliques de Cu, Ni, Co, Zn, Fe,... réagissent avec le cyanure en constituant des complexes cyano-métalliques, dont la solubilité dépend de la concentration et du pH (Osseo-Assaré *et al.*, 1984a, Wang et Fossberg, 1990, Marion *et al.*, 1990, Haque, 1992) [eq. 1]. La présence de minéraux sulfurés (tels que la pyrrhotite Fe_{1-x}S, la marcassite FeS₂, la chalcocite Cu₂S, le réalgar AsS et l'orpiment As₂S₃), de certains sulfosels (tels que l'énergite Cu₃AsS₄ et la bornite Cu₅FeS₄), ainsi que de quelques minéraux oxydés (la malachite CuCO₃.Cu(OH)₂, la zincite ZnO et la cuprite Cu₂O) va augmenter la consommation de cyanure, en diminuant l'efficacité de celui-ci pour lixivier l'or. De plus, la réactivité de la plupart des sulfures va libérer des ions S²⁻ et du soufre élémentaire capables de consommer le cyanure par formation de thiocyanate CNS⁻ [eq. 4].
- L'oxydation ou la décomposition en solution alcaline de cyanure de minéraux dont les produits de décomposition constituent des **phases consommatrices d'oxygène**. En fait, dans la plupart des systèmes de lixiviation contenant des sulfures, les réactions des produits de décomposition seront à la fois consommatrices d'oxygène et consommatrices de cyanure. D'autre part, l'oxydation de la plupart des sulfures s'accompagne d'une baisse de pH qui doit être en permanence compensée par apport de base. Prenons le cas de la chalcocite et de l'orpiment :

chalcocite :



orpiment :





En présence de ces composés, l'option la plus simple est d'augmenter la concentration de cyanure, d'oxygène et de base jusqu'à ce que de tels composés soient complètement éliminés. Ceci peut devenir cependant très coûteux pour le traitement. Un prétraitement pour les éliminer par solubilisation peut être aussi envisagé.

③ Présence de matière carbonée

D'après Osseo-Assare *et al.* (1984b) et Jha (1987), la présence de matière carbonée dans les minerais aurifères entraîne deux problèmes spécifiques :

- D'abord, la présence probable d'une fraction de l'or sous forme de particules submicroscopiques (<1µm) disséminées dans la matière carbonée. Plusieurs auteurs ont en effet démontré la présence de ce type de minéralisation dans des minerais réfractaires du type "Carlin" (Radtke et Scheiner, 1970, Chen *et al.*, 1987), ce qui rend l'or non accessible aux solutions de cyanure.
- Ensuite, l'apparition du phénomène de ré-adsorption active par la matière carbonée de l'or éventuellement complexé par le cyanure. Ce phénomène est connu sous le nom de *preg-robbing* (Hausen, 1981). La matière carbonée présente dans les minerais aurifères est constituée généralement par : (a) du charbon minéral avec un comportement similaire au charbon actif, c'est à dire qu'il adsorbe activement l'or solubilisé; (b) des acides organiques (alkines à humiques) capables de constituer des complexes chélatants avec l'or, et (c) des hydrocarbures lourds qui ne montrent aucune réaction avec l'or solubilisé.

④ Formation de films sur la surface des particules d'or

La formation de phases superficielles précipitées sur les particules libres d'or métallique, au cours de la dégradation supergène des minéraux ou bien lors du traitement en usine du minerai, peut empêcher sa mise en solution par le cyanure. Les films protecteurs peuvent comporter des sulfures d'argent (Gasparrini, 1983), des oxydes de fer (Feather et Koen, 1973), des sulfates de plomb (Haque, 1992) ou des oxydes d'antimoine (Harris, 1990).

⑤ Or physiquement emprisonné dans une gangue siliceuse

Un autre type de minerai aurifère réfractaire correspond aux minerais dont l'or (or métallique généralement) est finement disséminé dans une matrice micro- ou crypto-cristalline de quartz. Les solutions de cyanure n'accèdent pas aux particules d'or en raison de la faible porosité de la roche, même après une diminution granulométrique très poussée. C'est le cas de certaines minéralisations liées aux minerais de fer "itabiritiques".

⑥ Or "invisible" associé aux minerais sulfurés (minerais sulfurés aurifères réfractaires)

Ce type de minerai correspond probablement au groupe le plus important des minerais réfractaires. Il s'agit de l'or contenu dans des sulfures minéraux, soit sous forme métallique en inclusions inférieures à 0,1µm ou bien combiné chimiquement à la structure cristalline des sulfures (Wagner *et al.*, 1986, Marion, 1988, Cook et Chryssoulis, 1990, Harris, 1990). Dans les deux cas, l'or est nommé "or invisible" puisqu'il n'est pas décelé ni au microscope optique ni au microscope électronique à balayage. Bien que l'or "invisible" soit préférentiellement associé majoritairement à deux espèces minérales (pyrite FeS₂ et arsénopyrite FeAsS), il peut aussi être présent en faibles concentrations dans d'autres sulfures ou sulfosels, tels que la pyrrhotite Fe_{1-x}S, la chalcopyrite FeCuS₂, la bornite Cu₅FeS₄, la galène PbS, la löllingite FeAs₂, la stibine Sb₂S₃ ou la tétraèdrite Cu₁₂Sb₄S₁₃ (Boyle, 1979, Cook et Chryssoulis, 1990). Ces derniers minéraux ne représentent toutefois jamais seuls d'accumulation métal à caractère économique.

I. 1. 1. Minerais sulfurés aurifères réfractaires

Des nombreuses recherches récentes ont démontré que la nature et la proportion de l'or "invisible" associé aux sulfures varie considérablement d'un gisement à l'autre et même d'un minerai à l'autre dans le même gisement (Cathelineau *et al.*, 1989, Marion *et al.*, 1990, Cook et Chryssoulis, 1990). Les paramètres physico-chimiques prédominants lors de la formation du minerai, la chimie de la solution minéralisante "mère" ainsi que la chimie et la texture de la roche encaissante sont les facteurs principaux qui contrôlent la nature et les teneurs en or réfractaire.

A l'heure actuelle, six types différents de minéralisations aurifères ont été reconnues ayant une concentration importante d'or "invisible" associé aux sulfures et non récupérable par cyanuration (tableau I.1). Même si leur âge, leur distribution géographique et leur environnement géologique sont différents dans la plupart des cas, les six types de minéralisations présentent une caractéristique en commun : l'association de l'or à une des deux espèces sulfurés majeures, la pyrite et l'arsénopyrite.

Bien que le caractère réfractaire soit principalement dû, dans la plupart des minerais, à l'association de l'or avec la pyrite et/ou avec l'arsénopyrite, les autres cinq causes qui déterminent le caractère réfractaire citées au paragraphe précédent peuvent aussi se manifester dans un même minerai. C'est le cas par exemple, des minerais de type "Carlin" où la présence d'or métallique finement disséminé dans du quartz microcristallin, la présence de minéraux cyanicides tels que le

réalgar ou l'orpiment, ou la présence de matière carbonée peuvent toutes contribuer simultanément au caractère réfractaire du minéral.

I. 1. 1. 1. Arsénopyrites et pyrites aurifères

En fait, l'or "invisible" est préférentiellement concentré dans l'arsénopyrite, le plus souvent sous forme d'or chimiquement combiné dans le réseau cristallin du sulfure et dans une faible proportion, sous forme de particules microcristallines d'or métallique incluses dans les cristaux du sulfure. Les résultats obtenus par Cathelineau *et al.* (1989) et Marion *et al.* (1991a) prouvent l'existence de deux types de mécanismes d'insertion de l'or au sein des cristaux d'arsénopyrite : (i) pendant la croissance cristalline et (ii) postérieurement à celle-ci, par diffusion s'accompagnant corrélativement d'enrichissement en arsenic. Cependant, la nature exacte de l'or chimiquement combiné dans le réseau cristallin de l'arsénopyrite aurifère n'est pas connue.

La principale caractéristique des cristaux d'arsénopyrite provenant des minerais sulfurés aurifères est la variation extrêmement importante de composition chimique au sein des grains, qui suit des secteurs homogènes à hétérogènes (Cathelineau et al., 1989). Ces variations sont observées nettement sur les images par électrons rétrodiffusés au M.E.B., mettant en évidence des contrastes de numéro atomique moyen au sein des cristaux. Les images montrent ainsi des alternances de zones claires et sombres correspondant à des zones respectivement enrichies ou non en As (\pm Au) et S (\pm Sb). Ces alternances correspondent généralement à des bandes de croissance du minéral ou à des reprises de cristallisation après bréchification (figures in Cathelineau et al., 1989). Le couplage des observations au M.E.B. avec l'imagerie à la microsonde ionique et les profils d'analyse à la microsonde électronique ont permis à Cathelineau et al. (1989) de montrer la nette corrélation entre l'or et l'arsenic dans certains profils de l'arsénopyrite et l'existence d'enrichissement en or dans les zones les plus claires des images obtenues par électrons rétrodiffusés.

Cependant, les concentrations de l'or dans les arsénopyrites aurifères varient beaucoup d'un gisement à l'autre, d'un faciès à l'autre dans un même gisement et d'un crystal à l'autre dans un même faciès. Des analyses réalisées à la microsonde électronique sur les zones claires ont révélé des teneurs maximales qui varient d'environ $49 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les cristaux d'Olympias (Grèce) et de $1630 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les grains de Congress Mine (Cabri, 1992), à 1% Au [poids] dans les cristaux du Chatêlet, France (Benzaazoua, 1992) et 1,6% Au [poids] dans les cristaux de Villeranges, France (Cathelineau *et al.*, 1989). Les zones les plus riches en or au sein des cristaux sont aussi les plus riches en arsenic pour un gisement donné. Les gisements dans lesquels les arsénopyrites sont les plus riches en arsenic ($\text{As/S} > 1$) paraissent les plus susceptibles de contenir les plus forts teneurs en or.

Une des principales particularités des pyrites associées aux minéralisations aurifères correspond à la présence d'arsenic dans le réseau cristallin du sulfure, et ceci avec une distribution complexe et hétérogène au sein des cristaux (Marion et al., 1991a, Marion et al., 1991b). Cette distribution est révélée par la présence de différents types de zonations, le plus souvent sous forme de bandes de surcroissance constituées par des enrichissements complexes en arsenic (figure 2, planche III), ou bien sous forme de grains constitués par un "noyau" de pyrite pauvre en arsenic, entouré par une deuxième phase plus riche en arsenic, parfois de texture collomorphe (Marion et al., 1991c, Fleet et al., 1989) (figure 5, planche III). Quel que soit le type de zonation, il existe souvent une corrélation positive

entre les concentrations en arsenic et en or dans la pyrite (Marion *et al.*, 1991a, Cook et Chryssoulis, 1990).

A la différence de l'arsénopyrite aurifère, l'or est associé à la pyrite sous trois formes différentes (Marion *et al.*, 1991a, Marion *et al.*, 1991b) : (i) des micro- à nano-inclusions particulières d'or métallique finement disséminées dans les zones hétérogènes des cristaux de pyrite (figure 1, planche III); (ii) des micro-inclusions d'arsénopyrite aurifère localisées surtout au long de fractures et à l'intérieur de zones enrichies en arsenic (figure 5 in Marion *et al.*, 1991a); et (iii) de l'or combiné chimiquement à la structure cristalline de la pyrite. Bien que Bakken *et al.* (1989) aient révélé par microscopie électronique à transmission en haute résolution la présence de particules submicroscopiques d'or métallique (d'environ 200Å de diamètre) dans des grains de pyrite d'un minerai non-oxydé du type "Carlin", et bien que des analyses réalisées à la microsonde électronique sur les zones aurifères riches en arsenic aient révélé que le prolongement de la droite de corrélation As [%atomique] - Au [%poids] coïncide bien avec celle des arsénopyrites aurifères à or invisible (Benzaazoua, 1992), ce qui pourrait faire penser à la seule présence de particules submicroscopiques d'arsénopyrite aurifère au sein des grains de pyrite, les spectres obtenus par spectroscopie Mössbauer de ¹⁹⁷Au ont démontré une nature de l'or "invisible" dans la pyrite différente de celle de l'or métallique ou bien celle de l'or "invisible" dans l'arsénopyrite (figure V.2). Ces spectres Mössbauer confirment donc l'existence de l'or combiné chimiquement à la pyrite, mais la nature exacte du type de liaison n'est pas encore déterminée (Marion *et al.*, 1991a).

Quel que soit le statut de l'or "invisible" associé à la pyrite et à l'arsénopyrite, cet or est en général, difficilement extrait par cyanuration conventionnelle. Une diminution granulométrique très poussée du minerai ne favorise généralement pas l'augmentation du pourcentage de récupération du métal précieux, même en présence de particules submicroscopiques d'or métallique disséminées dans les grains de sulfure. Pour rendre l'or accessible aux solutions de cyanure, il faut donc le libérer de la matrice sulfuré et ceci par destruction des sulfures porteurs. A l'heure actuelle, différentes techniques de traitement physique, chimique et biologique sont utilisées à l'échelle industrielle pour oxyder les sulfures porteurs et libérer l'or.

Pour pouvoir récupérer l'or "invisible" associé aux minéraux sulfurés, deux étapes seront donc nécessaires :

1ère Etape : L'oxydation des sulfures porteurs, qui entraîne la libération de l'or invisible, et

2ème Etape : L'extraction de l'or par lixiviation des résidus dégradés.

Type de Minéralisation	Caractéristiques principales de la minéralisation	Mines, Projets miniers et/ou gisements "type"
I. Veines de quartz associées aux "shear-zones" (1)	veines, filons et amas lenticulaires de quartz associées aux zones de cisaillement dans des terrains de contexte volcano-sédimentaire avec un métamorphisme de transition schistes verts-amphibolite	Barbeton Mountainland, R.S.A. (New Consort Mine, Sheba Mine, Fairview Mine, Agnes Mine) Elmtree, New Brunswick, Can. Le Chatélet et Villeranges, France
II. Zone Sulfurée de Gisements épithermaux d'or disséminé dans des roches sédimentaires - type "Carlin" (2)	Or métallique et or invisible associé à la pyrite et/ou à l'arsénopyrite microcristallines, le tout finement disséminé dans des calcaires et siltites carbonatés, riches en matière carbonée, à stratification fine	Nevada Gold Belts, E.U.A. (Carlin Gold Mine, Jerritt Canyon Mine, Mercur Mine, Getchell Mine, Cortez Gold Mine, Barrick Goldstrike Mine,...)
III. Amas sulfurés de type "itabiritique" (3)	Minéralisation stratiforme associée à des amas sulfurés massifs ou disséminés dans des formations volcano-sédimentaires appartenant à la famille B.I.F. (Banded Iron Formation)	Homestake Gold Mine, Sud Dakota, E.U.A. Mobrunk Mine et Golden Pond Mine, Québec, Canada Morro Velho et São Bento, Brésil
IV. Gisements épithermaux associés aux porphyres de cuivre - type "Porgera" (4)	Minéralisation disséminée du type porphyrique, associée à des intrusions mafiques (gabbros et basaltes alcalins sodiques) de faible profondeur, et disséminée dans des roches sédimentaires	Porgera Gold Mine, Papua, Nouvelle Guinée
V. Gisements épithermaux type "hot-spring" (5)	Veines en stockwork et disséminations dans des zones riches en silice au-dessous d'une zone de sinter interstratifiée avec une brèche hydrothermale. Minéralisation associée à une activité volcanique de composition andésitique	McLaughlin Mine, California, E.U.A. Hasbrouck Mountain, Nevada, E.U.A.
VI. Amas sulfurés à Pb-Zn (6)	Minéralisation polymétallique (Pb, Zn, Cu, Au, Ag) associée à une intrusion aplitique dans une séquence volcano-sédimentaire	Olympias Mine, Macédoine, Grèce

Tableau I. 1. Types de minéralisations auxquelles sont associées les minerais sulfurés aurifères réfractaires, ainsi que les principaux dépôts types.

(1) Bache, 1982, Cathelineau *et al.*, 1989, Vearncombe *et al.*, 1989; (2) Radtke, 1985, Berger, 1986a, Mosier *et al.*, 1992; (3) Bache, 1982, Ladeira, 1991; (4) Richards *et al.*, 1991; (5) Berger, 1986b; (6) Nicolau et Kokonis, 1980.

I. 2. PRÉTRAITEMENTS POUR L'OXYDATION DES SULFURES PORTEURS DE L'OR

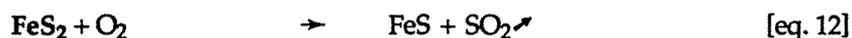
Les méthodes de traitement les plus couramment utilisées pour la destruction des sulfures porteurs de l'or sont fondées sur l'oxydation des sulfures. Quatre techniques d'oxydation des sulfures sont utilisées dans l'industrie : le grillage oxydant, l'oxydation sous-pression, la chloruration et l'oxydation bactérienne (tableau I.2).

D'autres méthodes d'oxydation chimique ont été déjà testées au laboratoire, mais les recherches n'ont pas abouti à une mise en place industrielle puisque ces traitements ne sont pas économiquement envisageables. Dans ce dernier cas nous pouvons citer le procédé NITROX (oxydation des sulfures à pression atmosphérique et en présence d' HNO_3 , Demopoulos et Papangelakis, 1989), le procédé ARSENO (oxydation de minerais riches en arsenic sous pression d'oxygène et en présence d' HNO_3), et l'oxydation des minerais avec l'acide peroxymonosulfurique ou acide de Caro (H_2SO_5), entre autres.

I. 2. 1. Grillage oxydant

Il s'agit de la méthode de prétraitement la plus couramment utilisée depuis les années 1920 et jusqu'aux années 1980 pour l'oxydation de minerais et de concentrés sulfurés. Au cours du grillage oxydant, le sulfure est transformé en SO_2 qui est volatilisé avec l'arsenic, tandis que le fer précipite sous forme d'hématite Fe_2O_3 . L'or reste (ou il est réduit à l'état métallique s'il était chimiquement combiné dans le réseau cristallin du sulfure) sous forme métallique dans la calcine. La température du grillage varie entre 450 et 750°C, mais en présence de sulfures de plomb, antimoine, cuivre, cobalt, nickel ou zinc, les particules d'or libérées peuvent être à nouveau encapsulées par des composés ferritiques formés dans la calcine à des températures supérieures de 650°C (Jha, 1987). Par contre, à des températures inférieures de 600°C, la matière organique n'est pas dégradée, tandis que les sulfures ne sont pas complètement oxydés. Bien que le grillage soit la seule technique qui permet une élimination totale de la matière carbonée, des conditions de température et de pression en oxygène non contrôlées peuvent entraîner la formation de charbon dans la calcine, encore plus actif que la matière carbonée d'origine (Fleming, 1992).

Sous des conditions idéales de grillage, les sulfures sont oxydés suivant des réactions bien définies (Haque, 1987) :



Mine et/ou Projet Minier	Type de réfractorité	Tonnage et Teneur	Traitement utilisé
Barrick Goldstrike Mine (Nevada, E.U.A.) (1)	or métallique associé au quartz et or combiné associé à la pyrite riche en As	79,06.10 ⁶ tonnes 4,76 g.tonne ⁻¹ (20% Au récupéré par Cyanuration)	Oxydation sous pression acide + C.I.L. (1580 tonnes.j ⁻¹)
Carlin Gold Mine (Nevada, E.U.A.) (2)	or associé à la pyrite microcristalline + or métallique + matière carbonneuse	32,85.10 ⁶ tonnes 4,11 g.tonne ⁻¹	Chloruration + C.I.L. (600 tonnes.j ⁻¹)
Mercur Gold Mine (Nevada, E.U.A.) (3)		29,70.10 ⁶ tonnes 2,07 g.tonne ⁻¹ (20% Au récupéré par Cyanuration)	Oxydation sous pression alcaline + C.I.L. (800 tonnes.j ⁻¹)
Jerritt Canyon Gold Mine (Nevada, E.U.A.) (4)	or métallique associé au jaspe + or combiné associé à pyrite riche en As (=100ppm Au)	25,0.10 ⁶ tonnes 4,11 g.tonne ⁻¹	Chloruration + C.I.L.
McLaughlin (Californie, E.U.A.) (5)		18,1.10 ⁶ tonnes 5,48 g.tonne ⁻¹	Oxydation sous pression acide + C.I.P. (3000 tonnes.j ⁻¹)
Getchell Gold Mine (Nevada, E.U.A.) (6)	or associé à l'arsénopyrite	13,97.10 ⁶ tonnes 6,65 g.tonne ⁻¹	Oxydation sous pression acide + C.I.L. (3000 tonnes.j ⁻¹)
Porgera Deposit (Papua, Nouvelle Guinée) (7)	or associé à la pyrite	teneur Au du concentré 6 à 30 g.tonne ⁻¹ (40 à 60% Au récupéré par Cyanuration)	Oxydation sous pression acide + C.I.P. (1200 tonnes.j ⁻¹)
Olympias (Macedoine, Grèce) (8)	48,1% de l'or associé à l'arsénopyrite + 34,6% de l'or associé à la pyrite	teneur Au du rejet de flottation 31,5 g.tonnes ⁻¹ (9% Au récupéré par Cyanuration) 10.10 ⁶ tonnes de minerai à 7g Au.tonne ⁻¹	Oxydation sous pression acide + C.I.L. (315 tonnes de rejet de flottation.j ⁻¹)
São Bento (Brésil) (9)	or associé à l'arsénopyrite, pyrite et pyrrhotite	teneur Au du concentré 32 à 50 g.tonne ⁻¹ (20 à 30% Au récupéré par Cyanuration)	Oxydation sous pression acide + C.I.L. (240 tonnes concentré de flottation.j ⁻¹)
Campbell Red Lake Mine (Belmertown, Canada) (10)	or associé à l'arsénopyrite et à la pyrrhotite	teneur Au du concentré 200 à 300 g.tonne ⁻¹ teneur Au du minerai 24 g.tonne ⁻¹ 6,5.10 ⁶ tonnes	Oxydation sous pression acide + C.I.L. (70 tonnes concentré de flottation.j ⁻¹)
Cortez Gold Mine (Elko, Nevada, E.U.A.) (11)	or métallique + or associé à l'arsénopyrite + présence de matière carbonnée	3,18.10 ⁶ tonnes 9,80 g.tonne ⁻¹ (65% Au récupéré par Cyanuration)	Grillage en lit fluidisé (2 étapes) + C.I.L. (2000 tonnes minerai.j ⁻¹)
Sheba Mine (Barbeton Mountainland Afrique du Sud) (12)	30% or métallique + 70% or associé à l'arsénopyrite + présence de matière carbonnée		Grillage en lit fluidisé (2 étapes) + C.I.P. (34 000 tonnes concentré.j ⁻¹)
Fairview Mine (Barbeton Mountainland Afrique du Sud) (13)	30% or métallique + 50% or associé à la pyrite + 20% or associé à l'arsénopyrite	teneur Au du minerai 7,0 g.tonne ⁻¹ teneur Au du concentré 120 g.tonne ⁻¹ (35% Au récupéré par Cyanuration)	Biolixiviation d'environ 50% du concentré de flottation sortie d'usine (17 tonnes.j ⁻¹) Grillage d'environ 50% du concentré
Congress Gold Mine (British Columbia, Canada). (14)	75,4% or associé à l'arsénopyrite fine + 1,8% or associé à l'arsénopyrite grossière + 0,6% or associé à pyrite	teneur Au du minerai 12,1 g.tonne ⁻¹ (23,6% Au récupéré par Cyanuration)	Biolixiviation en réacteurs (75 tonnes concentré.j ⁻¹)

Tableau I. 2. Principales opérations minières pour le traitement des minerais aurifères sulfurés

Mozier *et al.*, 1992 (1), (2), (3), (4) et (6), Berger et Singer, 1992 (5), Nicolau et Kokonis, 1980 (8), Cabri, 1992 (8), (9), (12) et (14), Fleming, 1992 (1), (3), (5), (6), (9) et (10), Berezowski *et al.*, 1991 (5), (6), (7), (9) et (10), Ferreira *et al.*, 1989 (12) et (13), Thomas, 1991 (1) et (3), Anonyme, 1989 (1), Harris et Krol, 1989 (2), Hausen, 1981 (2) et (4), King et Knight, 1992 (7), Mc Farland et Kirshenbaum, 1991 (11), Wells et Mullens, 1983 (11), vanAswegen *et al.*, 1991 (13), et Hackl, 1990 (14).

En général, un grillage en une seule étape est suffisant pour l'oxydation de matériaux pyriteux, tandis qu'un grillage en deux étapes est nécessaire pour des substrats riches en arsénopyrite. La première étape est mise en place à basse température (450-450°C) et en limitation d'oxygène afin de remobiliser l'arsenic sous forme de As_2O_3 volatil qui est ensuite condensé et collecté. La deuxième étape opère à une température plus élevée (650-750°C) et en excès d'oxygène afin de remobiliser le soufre sous forme de SO_2 , de transformer le fer en Fe_2O_3 poreux et d'oxyder toute la matière carbonée.

A l'heure actuelle, des fours à lit-fluidisé sont utilisés préférentiellement à la place des vieux fours à une ou à deux chambres ou des fours rotatifs utilisés initialement. Les fours à lit-fluidisé offrent plusieurs avantages : l'homogénéité des réactions, un meilleur contrôle de la température et des émissions de gaz, des faibles temps de séjour et la possibilité de traiter des minerais à la place des concentrés.

Malgré ces avantages, le grillage oxydant montre aussi plusieurs inconvénients :

- Le minerai ou le concentré à traiter doit avoir une concentration suffisante en sulfures ou en matière carbonée pour éviter des fortes consommations en énergie.
- Les règlements mis en place par les gouvernements pour protéger l'environnement des émissions des gaz d'arsenic, de soufre et/ou de mercure, conduisent les entreprises à de fortes dépenses pour l'installation de moyens de protection qui peuvent pénaliser la faisabilité du procédé.
- Les résidus solides d'arsenic (As_2O_3) doivent être purifiés pour être commercialisés (sur un marché où il n'y a pas de pénurie), et en cas de stockage, ils demeurent un produit hautement toxique.

I. 2. 2. Fusion pour matte

Utilisée jusqu'à une période récente à la mine de Salsigne (France), ce procédé utilise la teneur propre en cuivre du minerai (auquel est ajouté du cuivre métallique de récupération en d'autres composés riches en cuivre) pour provoquer une fusion qui va donner une matte (FeS troïlite + CuS + métal précieux sous forme combinée, Wagner *et al.*, 1986) et une scorie surnageante, avec production de SO_2 et As_2O_3 .

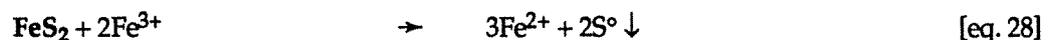
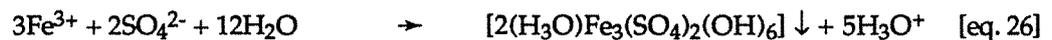
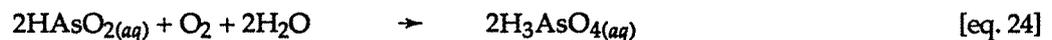
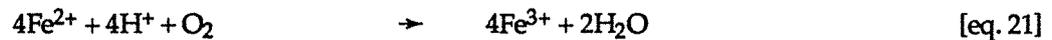
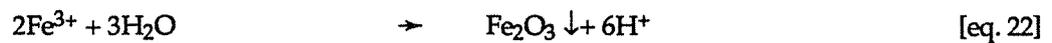
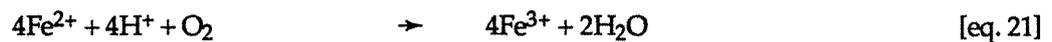
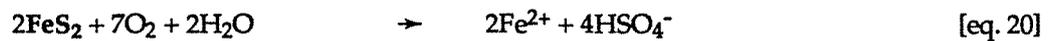
La matte peut ensuite être traitée dans la filière métallurgique du cuivre, l'or étant récupéré en fin de traitement (boues d'électrolyse en général).

I. 2. 3. Oxydation sous pression

Le procédé d'oxydation sous-pression en autoclaves (procédé Sherritt Gordon) est utilisé à l'échelle industrielle depuis les années 1950 pour le traitement de minerais et de concentrés polymétalliques contenant nickel, cuivre, cobalt et/ou zinc. A partir des années 1980 il est devenu un procédé attractif pour le traitement des minerais sulfurés aurifères. Les principales raisons qui ont fait que cette technique a été privilégiée ces dernières années à la place du grillage oxydant sont l'absence d'émissions de SO_2 et d' As_2O_3 dans l'atmosphère, et l'obtention de meilleures récupérations d'or. Sans

doute, l'oxydation sous-pression est aujourd'hui, la technique préférée pour le traitement de presque tous les types de minerais sulfurés aurifères (tableau I.2).

Dans la plupart des cas, l'oxydation sous-pression est effectuée en milieu acide, mais l'oxydation peut aussi s'effectuer en milieu alcalin. Au cours de l'oxydation sous-pression acide, l'oxydation de la pyrite et de l'arsénopyrite comporte une série de réactions complexes qui peuvent avoir lieu simultanément. Le soufre du sulfure est oxydé en sulfate, dont la plupart reste en phase aqueuse sous forme d'acide sulfurique, tandis que le fer et l'arsenic passent d'abord en solution pour être ensuite précipités (Haque, 1987) :



Dans les conditions d'opération utilisées, 60 à 95% du fer précipite sous forme de sulfate de Fe^{III} $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ ou de jarosite $\text{MFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (où $\text{M} = \text{H}^+, \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, 1/2 \text{Pb}^{2+}, \dots$), tandis que 80 à 98% de l'arsenic précipite sous forme d'arséniate ferrique $\text{Fe}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$ et plus précisément, sous forme de scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En fonction des conditions opératoires, le soufre élémentaire peut être aussi un produit intermédiaire ou final de la réaction. En fait, des températures inférieures à 160°C , des faibles pressions en oxygène et une forte augmentation de l'acidité du milieu favorisent la formation du soufre élémentaire (Jha, 1987, Papangelakis et Demopoulos, 1990). En présence d'arsénopyrite, la formation de soufre élémentaire est favorisée non seulement en raison de la réaction oxydante elle-même, mais aussi en raison de l'augmentation de l'acidité associée à la précipitation de l'arséniate ferrique.

Les principaux paramètres opératoires qui contrôlent la réaction d'oxydation sont la température, la pression partielle en oxygène, le potentiel d'oxydoréduction, le temps de séjour, la concentration en acide sulfurique et la teneur en sulfures. L'oxydation sous-pression est effectuée à des températures comprises entre 170 et 225°C , avec des pressions totales qui varient entre 1100 kPa à 3200

kPa et une pression partielle en oxygène de 350 à 700 kPa (Berezowsky *et al.*, 1991). Le temps de séjour nécessaire pour oxyder complètement les sulfures porteurs et pour libérer l'or varie entre 1 et 2 heures. La teneur en sulfures du minerai contrôle l'autosuffisance thermique de la réaction. Puisque l'oxydation du sulfure avec l'oxygène dans l'autoclave est une réaction exothermique, une quantité suffisante de sulfures dans le minerai peut diminuer fortement les dépenses énergétiques. Pour une opération à 220°C et à une densité de pulpe de 40%, une teneur en sulfures de 5,6% est nécessaire pour rendre auto thermique l'oxydation d'un minerai riche en arsénopyrite, tandis qu'une teneur de 12,9% en sulfures est nécessaire pour un minerai pyriteux (Mason, 1990).

Malgré les nombreuses avantages de l'oxydation sous-pression, quelques inconvénients sont aussi à signaler : (i) les coûts très élevés d'installation, ceci surtout en fonction de la taille de l'autoclave, (ii) les fortes dépenses pour la neutralisation du résidu lixivié acide avant cyanuration, (iii) les grandes dépenses d'opération et de maintenance, et (iv) la possible diminution du rendement d'extraction de l'or en raison du recouvrement des particules libérées par l'arséniate ferrique, le sulfate ferrique et le soufre élémentaire précipités (Haque, 1987).

L'oxydation sous-pression alcaline est une méthode alternative pour les minerais pauvres en sulfures et riches en carbonates, ces derniers étant forts consommateurs d'acide. Dans des conditions de faible alcalinité (pH = 7 à 9), des temps de séjour et de températures plus élevées seront nécessaires pour augmenter les rendements d'oxydation du sulfure porteur et de libération de l'or (Fleming, 1992), tandis qu'une alcalinité plus importante (pH = 12,5 - 13,5) favorise la cinétique oxydante des sulfures à des températures inférieures à celles atteintes dans l'oxydation acide (Koslides et Ciminelli, 1992, Demopoulos et Papangelakis, 1989). Les valeurs élevées de pH pourraient faciliter cependant la formation d'une importante pellicule d'oxydes de fer sur la surface des grains. La lixiviation alcaline dispense de la neutralisation avant cyanuration, ce qu'est un avantage par rapport à la lixiviation sous-pression acide.

I. 2. 4. Chloruration

Ce procédé a été développé et appliqué dans les années 1970 pour le traitement des minerais réfractaires du type "Carlin", riches en matière carbonée et carbonates minéraux. Le principe du procédé consiste à transformer la matière carbonée en CO et CO₂ à l'aide de l'ion hypochlorite, formé préalablement par la réaction de chlore gazeux avec les carbonates présents dans le minerai. A partir de 1975 et en vue de réduire la consommation en chlore, une méthode à double oxydation a été mise en place. Dans une première étape, l'oxydation de la pyrite aurifère (très fine - "framboïdale" - et demandant donc assez peu d'énergie pour être oxydée) est atteinte par une aération vive de la pulpe en présence de carbonate de sodium, à des températures qui varient entre 80 et 86°C. Dans la deuxième étape, la plupart de la matière carbonée est oxydée par l'action du chlore gazeux, à environ 50°C et pendant une trentaine d'heures (Guay, 1980). Encore plus récemment, des recherches sont entreprises pour la substitution de l'étape d'aération par une chloruration rapide en réacteurs qui permet une meilleure diffusion du gaz et l'utilisation complète du chlore (Harris et Krol, 1989, Demopoulos et Papangelakis, 1989). Néanmoins, ce type de procédé est presque exclusivement réservé aux minerais type "Carlin" puisque l'or "invisible" y est associée à des grains de pyrite framboïdale à grande

porosité et à grande surface spécifique et à de la matière organique (Haque, 1987). Une telle méthode n'est pas envisageable pour le traitement de la plupart des minerais aurifères réfractaires.

I. 2. 5. Oxydation bactérienne

Jusqu'à la fin des années 1970, les minerais et concentrés sulfurés aurifères étaient traités par grillage oxydant. Cependant ce traitement posait à cette époque deux inconvénients majeurs : (i) les énormes décharges toxiques dans l'atmosphère (SO_2 , As_2O_3 et mercure), et (ii) parfois, des faibles récupérations d'or obtenues en raison de l'encapsulation des particules libres et libérés d'or métallique dans des oxydes de fer à faible porosité. Une des alternatives proposées à partir des années 1980 comportait le développement d'un procédé d'oxydation des sulfures porteurs de l'or par voie biologique, cette technique étant basée sur la capacité qu'ont certaines bactéries d'oxyder les sulfures minéraux. Les premières études de laboratoire et les applications industrielles de la lixiviation assistée par voie bactérienne de minerais de cuivre et d'uranium (voir § I.4.4) ont encouragé les recherches sur cette voie pour le traitement des minerais aurifères. Cependant, une différence importante était à souligner pour le traitement biologique des minerais aurifères par rapport aux minerais de cuivre et d'uranium, car le métal à valoriser - l'or - n'est pas solubilisé lors de la biolixiviation du minerai. Il est seulement rendu libre pour pouvoir ensuite être récupéré par cyanuration ou un autre procédé de lixiviation de l'or.

Puise l'oxydation des minerais et concentrés aurifères assistée par l'action bactérienne a lieu en milieu acide (valeurs du pH comprises entre 1,5 et 2,5), en raison de l'utilisation de bactéries dites **acidophiles**, les réactions d'oxydation de la pyrite et de l'arsénopyrite seront très similaires à celles observées lors de l'oxydation sous-pression acide : le soufre du sulfure est transformé en sulfate et acide sulfurique, tandis que le fer et l'arsenic passent en solution, ou souvent constituent des précipités du type jarosite $\text{MFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ou scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Une description plus détaillée des bactéries utilisées, des mécanismes réactionnels et du processus de biolixiviation est proposée au § I.4.

Au cours de ces dix dernières années de nombreuses recherches ont été entreprises en laboratoire et à l'échelle pilote, aboutissant à la mise en place de quelques opérations industrielles et semi-industrielles à petite échelle commerciale (quelques dizaines de tonnes.j⁻¹) en Afrique du Sud, aux États Unis et au Canada (voir § I.4.3). Néanmoins, une autre alternative hydrométallurgique était aussi développée parallèlement : l'oxydation sous pression (§ I.2.3), tandis que les procédés de grillage oxydant recevaient aussi de nombreuses améliorations en réduisant à la fois les décharges toxiques dans l'atmosphère et les pertes en métal précieux.

A l'heure actuelle, les trois procédés oxydants (grillage, oxydation sous pression et oxydation bactérienne) offrent une alternative au traitement des minerais et concentrés sulfurés aurifères. Le choix du procédé à utiliser dépend de plusieurs facteurs à caractère technique, économique et écologique. Il est fait seulement après de nombreux essais de laboratoire et pilote (voir le cas d'Olympias, Grèce, Adam et al., 1989). Les principaux facteurs considérés sont la minéralogie du minerai, la récupération de l'or, la valeur commerciale du produit final et des sous-produits, les décharges toxiques dans l'environnement (liquides, solides et/ou gazeuses), les risques technologiques et les coûts d'installation, d'opération et de maintenance (Lawrence, 1990).

Des estimations économiques réalisées récemment et comparant les coûts d'installation et d'opération pour le traitement de concentrés aurifères par les trois techniques ont démontré que les coûts d'investissement pour l'installation d'une usine de biolixiviation sont nettement inférieurs à ceux calculés pour les autres deux alternatives, le coût d'installation d'une usine de grillage étant le plus élevé (McNulty et Thompson, 1990). Cependant, les coûts d'opération sont pratiquement équivalents pour les trois options, et l'oxydation bactérienne atteint même des coûts d'opération plus importants que l'oxydation sous pression (Gilbert *et al.*, 1988, Adam *et al.*, 1989, McNulty et Thompson, 1990).

Malgré cette dernière dizaine d'années de progrès technologique, la biohydrométallurgie de l'or reste encore une technologie non conventionnelle pour la plupart des entreprises minières. La technologie largement prouvée du grillage et les excellentes récupérations de l'or obtenues par l'oxydation sous pression avec des faibles temps de séjour font encore de ces deux techniques les procédés privilégiés par les industriels pour le traitement des minerais sulfurés aurifères à forte teneur (tableau I.2). Néanmoins, le traitement bactérien reste le seul procédé envisageable pour oxyder les minerais réfractaires à faible teneur.

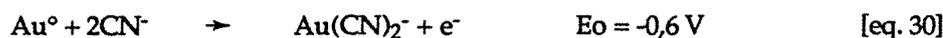
Quelle que soit la méthode utilisée pour l'oxydation des sulfures porteurs de l'or, il est ensuite nécessaire de mettre en place une deuxième étape dans le procédé, celle de la solubilisation de l'or pour récupérer le métal précieux des résidus dérivés de l'oxydation.

I. 3. DISSOLUTION COMPLEXANTE DE L'OR

Le traitement par cyanuration des minerais aurifères est la méthode d'extraction de l'or la plus couramment utilisée depuis un siècle. Elle est basée sur le fait que l'or métallique (et aussi l'électrum) est soluble dans des solutions alcalines diluées et aérées de cyanure, de sodium ou de potassium (entre 0,05 et 5 g.l⁻¹ CN⁻). La solubilisation de l'or avec le cyanure est essentiellement un processus électrochimique qui est décrit globalement par la réaction :



Cette réaction comporte à la fois, une réaction cathodique et une réaction anodique. La réaction anodique entraîne l'oxydation d'Au⁰ à Au^I avec complexation :



tandis que la réaction cathodique correspond à la réduction de l'oxygène à la surface de la particule d'or:



Pour que la dissolution de l'or par le cyanure ait lieu, deux conditions majeures sont requises : (i) la nécessité de la présence d'oxygène dans le milieu, et (ii) la nécessité de réaliser la réaction en milieu alcalin (pH = 10,5 à 11,0).

L'oxygène est un composant essentiel de la réaction de l'or avec le cyanure. En général, l'ajout d'oxygène dans une étape d'aération en préalable à la cyanuration fait diminuer la consommation en cyanure et provoque généralement une augmentation du rendement d'extraction de l'or. Cependant, ceci va aussi dépendre du type de minerai, puisque en présence de sulfures, l'oxygène provoque une mise en solution du fer et par conséquent une consommation du cyanure (Jara et Bustos, 1992). Bien que l'oxygénation du milieu par aération ou par apport d'oxygène soit suffisante pour obtenir des rendements d'extraction corrects, de longs temps de séjour (24 à 100 heures) seront nécessaires. L'utilisation d'agents oxydants chimiques puissants (ozone, H_2O_2 , CaO_2 , Na_2O_2 , BaO_2 ,...) peut diminuer le temps de séjour, mais ces réactifs entraînent souvent des effets pernicieux sur le cyanure par oxydation de celui-ci en cyanate CNO^- ou en $CO_2 + NH_3$.

Les conditions d'alcalinité du milieu sont maintenues généralement par l'ajout de chaux $Ca(OH)_2$ afin d'éviter non seulement la perte de cyanure mais aussi pour empêcher la formation de gaz cyanhydrique HCN, extrêmement toxique même à des faibles concentrations.

Plusieurs autres paramètres peuvent aussi contrôler la cinétique de solubilisation de l'or par le cyanure : la concentration de cyanure libre en solution, l'accessibilité des particules d'or aux solutions de cyanure, l'homogénéité de la réaction, la température, la taille des particules d'or et la présence de composés consommateurs de cyanure, d'oxygène ou de base (Haque, 1992).

Pour les minerais et concentrés aurifères à teneur moyenne à forte, la cyanuration dynamique (en cuves agitées) est le procédé couramment utilisé. Lorsque un prétraitement oxydant a été effectué sur un minerai aurifère réfractaire, la méthode dynamique est la seule utilisée à cause de la granulométrie du résidu oxydé. Pour les minerais à faible teneur et à or métallique, la pratique de la lixiviation statique (percolation sur tas de minerai simplement concassé) est aussi maintenant très développée.

I. 3. 1. Cyanuration dynamique (en cuves agitées)

La cyanuration en systèmes dynamiques doit satisfaire deux conditions : premièrement, maintenir les particules minérales en suspension, et deuxièmement, apporter les besoins en oxygène pour la mise en place d'une réaction homogène du cyanure avec l'or. Le temps de séjour varie en fonction des caractéristiques du minerai et du dispositif utilisé. En général, le temps de séjour varie entre 12 et 48 heures. La lixiviation de l'or est généralement effectuée en plusieurs étapes dans une batterie composée de quatre à six cuves d'agitation (figure I.1). Trois différents types de cuves d'agitation sont couramment utilisés : les cuves à agitation mécanique (tanks type Denver), les cuves à agitation pneumatique (tanks type Pachuca), et les cuves à agitation mécano-pneumatique (tanks type Dorr). Les tanks type Dorr permettent une meilleure agitation des particules fines, tandis que les tanks type Pachuca apportent une meilleure aération de la pulpe et permettent une meilleure turbulence des particules grossières. Le minerai est habituellement broyé à une granulométrie inférieure à $65\mu m$. La pulpe minérale (entre 45 et 50% de solides) est vigoureusement agitée et aérée pendant la période de lixiviation jusqu'à atteindre la dissolution complète des métaux précieux. Les principaux paramètres

qui contrôlent la vitesse de la réaction sont: (1) la taille des particules d'or métallique et leur maille de libération, (2) la densité de pulpe, (3) la concentration en cyanure libre, (4) la température, et (5) la viscosité de la pulpe.

Après la dissolution complète de l'or, la solution lixivante est transportée au circuit de récupération de l'or. Dans la plupart des usines, la récupération de l'or est accomplie par le procédé nommé C. I. P. (*Carbon-In-Pulp*) qui permet d'extraire l'or directement de la pulpe cyanurée par adsorption du métal précieux sur des particules de charbon actif. Ce procédé simple est facilement adapté aux petites, moyennes et grandes opérations, à des prix de revient relativement faibles. L'adsorption de l'or sur le charbon a lieu à contre-courant dans une batterie de cuves agitées, et les particules de charbon actif chargées en or sont ensuite récupérées de la pulpe par simple criblage ou tamisage (figure I.1) Le temps de séjour nécessaire dans le circuit C. I. P. pour obtenir une extraction optimale de l'or varie entre 5 et 10 heures. Le procédé combinant cyanuration en cuves agitées et C. I. P. est devenu la méthode préférée pour l'extraction de l'or libre à partir de minerais broyés, de concentrés de flottation, de rejets de flottation, de calcines de grillage et de stériles miniers, en raison de sa simplicité, de son efficacité et des faibles coûts d'installation et d'opération (Fleming, 1992).

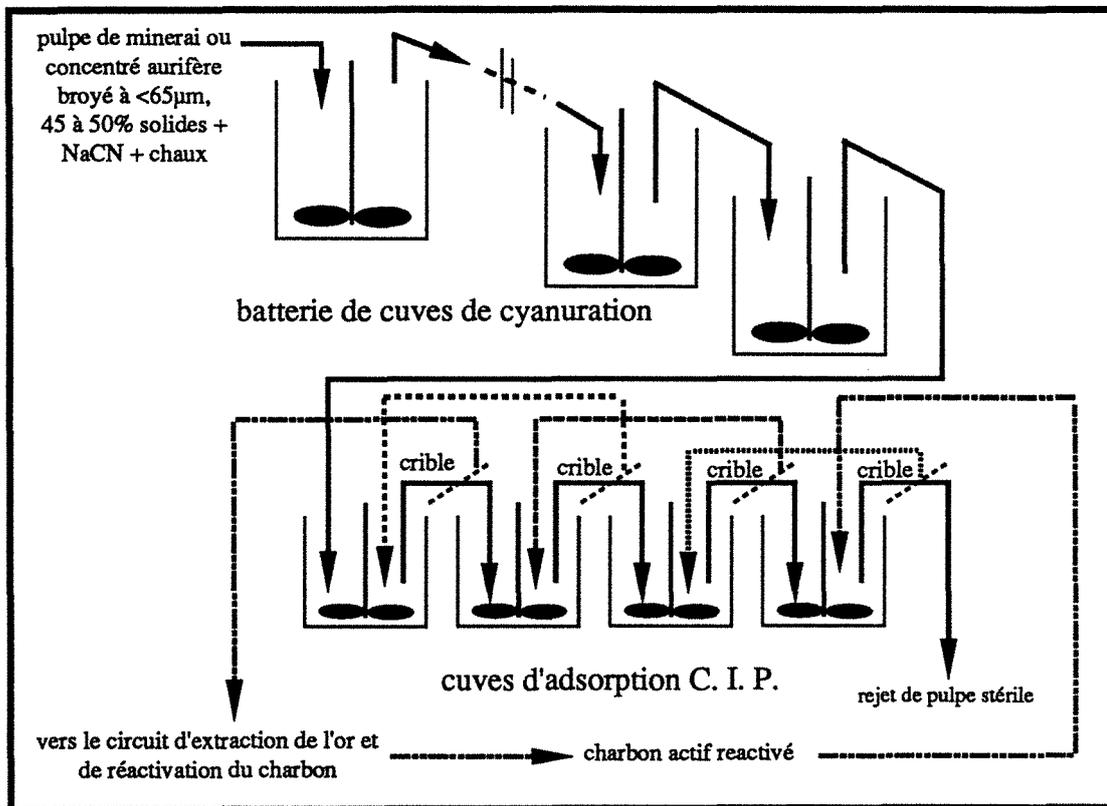


Figure I. 1. Schéma d'un circuit C. I. P. pour le traitement de minerais aurifères non réfractaires en cuves agitées.

Plus récemment un nouveau procédé nommé C. I. L. (*Carbon-In-Leach*) est utilisé pour extraire l'or libre dans des systèmes agités. Il s'agit d'ajouter la charge de charbon actif directement dans les cuves de lixiviation à la place des cuves d'adsorption en fin de circuit de lixiviation. Ce dernier procédé

permet entre autres, le traitement de minerais à or métallique en présence de matière carbonée. L'effet de *preg-robbing* (voir § I. 1. ③) peut être nettement diminué puisque le charbon ajouté est plus "actif" que la matière carbonée (Jha, 1987, Flemming, 1992). Le principal avantage du procédé C. I. L. par rapport au C. I. P. est un plus faible coût d'installation et d'opération puisque le nombre total de cuves est diminué. Le procédé C.I.P. offre cependant l'avantage d'une meilleure efficacité dans la récupération de l'or puisque tout l'or est déjà solubilisé quand il est en contact avec le charbon actif.

I. 3. 2. Cyanuration statique (en tas)

La lixiviation de l'or (et argent) en tas (*heap leaching*) est une technique qui permet le traitement des minerais auro-argentifères à faible teneur puisqu'elle présente des coûts d'investissements et d'opération plus faible que la cyanuration en cuves agitées. Dans la lixiviation en tas, le minerai concassé est disposé en tas sur une aire imperméabilisée. Une solution alcaline de cyanure est distribuée par arrosage sur le tas dans lequel elle percole par gravité. Après lixiviation de l'or, les solutions riches en métal précieux sont collectées à la base du tas et envoyées par un réseau de drainage vers un bassin de stockage puis au circuit de récupération de l'or (figure I.2). La solution stérile sortie de l'unité de récupération de l'or est à nouveau renvoyée vers le tas après réajustement de la concentration en cyanure et du pH (Libaude, 1992).

Cependant, le minerai à traiter par cette technique doit satisfaire les conditions suivantes:

- ① l'or doit se présenter sous forme d'or métallique ou d'électrum,
- ② la dimension des particules d'or doit être faible,
- ③ l'or doit pouvoir être en contact avec le cyanure, soit par la porosité originale de la roche, soit grâce au concassage,
- ④ le minerai doit être relativement libre d'éléments cyanicides, consommateurs d'oxygène ou consommateurs de base (voir § I. 1. ②),
- ⑤ le minerai ne doit pas contenir de matière carbonée qui provoquent des effets de *preg-robbing*,
- ⑥ le minerai ne doit pas contenir trop de particules fines ou d'argiles qui pourraient empêcher ou gêner la percolation de la solution.

Le concassage du minerai dépendra de la perméabilité du minerai à traiter. Si le minerai contient trop de particules fines ou d'argiles, ou bien si elles sont produites lors du concassage, l'agglomération du minerai concassé est conseillée en préalable à sa disposition en tas, ceci afin d'éviter la présence de zones imperméables non attaquées par le cyanure ou de zones avec une percolation lente. L'agglomération des particules fines sur les plus grossières est effectuée par un bouletage avec du ciment ou de la chaux et une solution de cyanure.

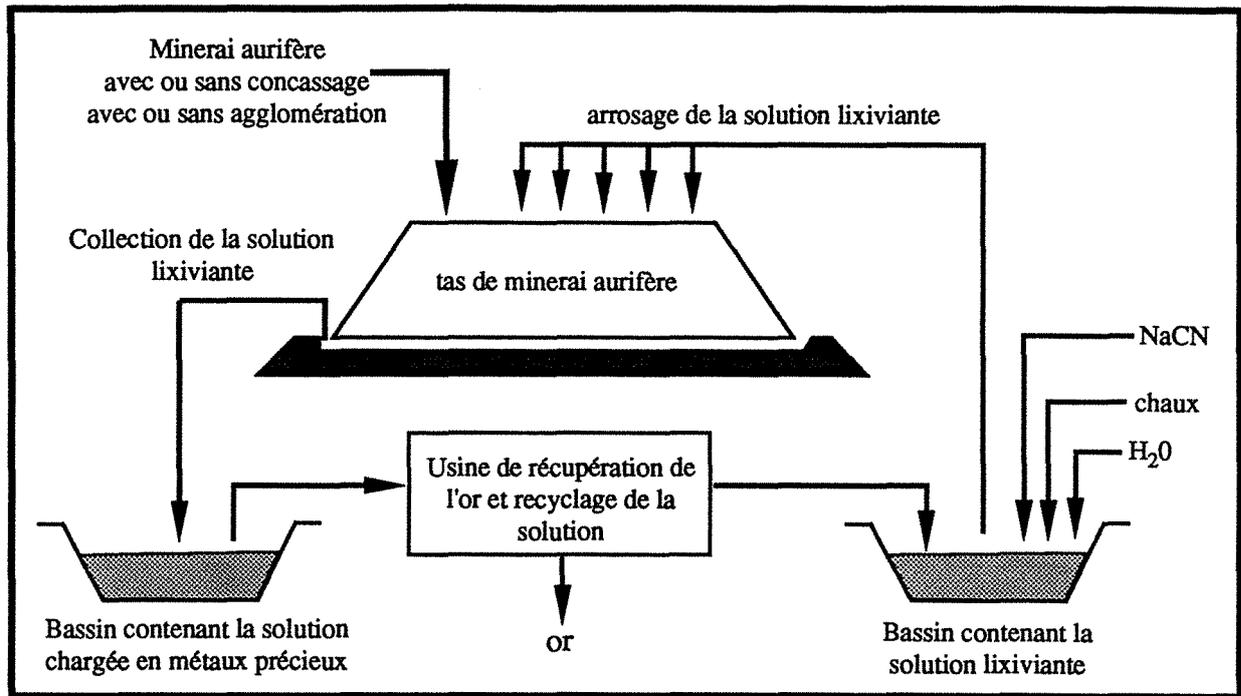


Figure I. 2. Schéma du procédé de lixiviation en tas de minerais aurifères

L'oxygène nécessaire à la cyanuration est introduit dans la solution lixiviante lors de sa distribution sur le tas, tandis que la base utilisée pour maintenir le pH alcalin est ajoutée au moment du concassage ou par distribution sur le tas avant l'arrosage de la solution de cyanure.

La cinétique de lixiviation est plus lente que les cinétiques dans les systèmes agités, en raison de la plus grande taille des particules du minerai, des faibles débits de percolation de la solution lixiviante (20 à 30 l.m⁻².h⁻¹), et des faibles débits de diffusion du cyanure et de l'oxygène à l'intérieur du tas. La durée de lixiviation est par conséquent plus importante : elle varie de quelques semaines à plusieurs mois.

La solution lixiviante chargée en métaux précieux (à environ 1 à 3 mg.l⁻¹ Au) est ensuite envoyée au circuit de récupération d'or. La récupération peut être réalisée par trois techniques :

- ① la précipitation Merrill-Crowe qui comporte une clarification et une désaération de la solution, l'introduction de poudre de zinc (qui provoque la cémentation ou précipitation redox de l'or et de l'argent), un sel soluble de plomb pour accélérer la précipitation et de diatomite pour faciliter la filtration après cémentation;
- ② la précipitation avec du sulfure de sodium, en général utilisé pour précipiter les solutions riches en argent sous forme de sulfure d'argent, suivie d'une filtration et précipitation de l'or;
- ③ l'adsorption de l'or en colonnes de charbon actif.

Cette dernière méthode est la plus utilisée aujourd'hui grâce à la simplicité de son opération et aux faibles coûts d'investissements. En fin du cycle de lixiviation et de récupération, l'extraction de l'or est en général très satisfaisante (entre 60 et 95%).

Sans aucun doute, la lixiviation en tas est devenue ces dernières années la méthode de traitement idéale pour les minerais aurifères pauvres, aussi bien pour les petites, moyennes ou grandes opérations minières (à partir de 5 jusqu'à 10000 tonnes.jour⁻¹), et tant en climat tempéré que désertique ou tropical. De plus, les coûts d'investissement et d'opération restent relativement faibles par rapport aux installations en cuves agitées. Les principaux types de minéralisations pour lesquelles une lixiviation en tas est envisageable sont : (1) les minerais oxydés, (2) les minerais à or métallique disseminé, (3) les minerais sulfurés où l'or n'est pas combiné aux sulfures, (3) les placers ou dépôts alluvionnaires à particules d'or de petite taille pour lesquels une concentration gravimétrique n'est pas envisageable, et (4) les anciens rejets de flottation, de concentration gravimétrique ou même de cyanuration, contenant de faibles concentrations d'or métallique.

1. 3. 3. Lixiviation de l'or par d'autres réactifs

Bien que le cyanure soit un excellent agent complexant de l'or, bon marché et relativement biodégradable, de nombreuses recherches ont été entreprises à partir des années 1970 pour essayer de trouver un autre réactif complexant de l'or plus "puissant" et moins toxique. Parmi tous les réactifs proposés, c'est la thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ qui a été la plus étudiée. La réaction de l'or avec la thiourée forme des complexes du type $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ qui sont stables seulement en milieu acide ($\text{pH} \approx 1,0$) :



La cinétique de cette réaction est plus rapide que celle de la complexation de l'or avec le cyanure, mais la présence d'un agent oxydant plus efficace que l'oxygène de l'air est nécessaire pour la mise en place de la réaction. Le fer ferrique a été reconnu comme l'oxydant le plus efficace. Cependant, des pertes importantes de réactif sont possibles par complexation de la thiourée avec le Fe^{III} (formation de complexes type $\text{FeSO}_4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) ou bien par dégradation de la thiourée (formation du disulfure de formamidine $\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSSC}(\text{NH})\text{NH}_2$).

Les conditions dans lesquelles a lieu la dissolution de l'or par la thiourée (pH acide et présence de Fe^{III}) pourraient favoriser l'utilisation de ce complexant pour extraire le métal précieux préalablement libéré par oxydation bactérienne. En effet, la production de fer ferrique et d'acide sulfurique lors de la biooxydation de pyrites et d'arsénopyrites réunit les conditions de milieu nécessaires pour la lixiviation directe de l'or par la thiourée. L'utilisation de la thiourée pour extraire l'or des résidus de biolixiviation évite à la fois l'utilisation du cyanure et la neutralisation du résidu biolixivié nécessaire pour la mise en place de la cyanuration. Murthy (1990) a déjà démontré l'importance d'un procédé combiné de biolixiviation de sulfures et lixiviation de l'or à la thiourée pour l'extraction de l'or de minerais sulfurés à faible teneur. Cependant, plusieurs contraintes techniques doivent encore être étudiées : tolérance des bactéries à la thiourée (pas nécessaire si biolixiviation puis lixiviation de l'or par la thiourée), temps de séjour nécessaire, quantité de réactifs consommée,...

Néanmoins, tous les agents de lixiviation d'or proposés en alternative au cyanure (halogénures, thiourée, thiosulfate, thiocyanate, polysulfures,...) forment avec l'or des complexes moins stables que l'aurocyanure $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (tableau I.3). La concentration requise pour rendre ces composés stables et pour augmenter le rendement d'extraction de l'or sera par conséquent plus élevée que celle proposée pour le cyanure. En raison du prix de revient plus important pour ces réactifs, la mise en œuvre d'un système de recyclage deviendrait nécessaire. De plus, l'utilisation d'un agent oxydant de l'or plus puissant que l'oxygène de l'air (ozone, H_2O_2 , Cl_2 , Fe^{III} ,...) s'est avéré nécessaire. Ces derniers facteurs font que le cyanure reste le réactif préféré pour la dissolution de l'or métallique. Seule la thiourée connaît des applications industrielles (C.E.I. et Hillgrove Mine (NSW, Australie) pour des concentrés à stibine dominante).

Complexes d' Au^{I}	β_2	Complexes d' Au^{III}	β_4
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	2×10^{38}	$\text{Au}(\text{CN})_4^-$	$\approx 10^{56}$
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	5×10^{28}	AuI_4^-	5×10^{47}
$\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$	2×10^{23}	$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	1×10^{42}
AuI_2^-	4×10^{19}	AuBr_4^-	1×10^{32}
$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	$1,3 \times 10^{17}$	AuCl_4^-	1×10^{26}
AuBr_2^-	1×10^{12}		
AuCl_2^-	1×10^9		

Tableau I. 3. Constants de stabilité des complexes d' Au^{I} et d' Au^{III} (D'après Fleming, 1992).

I. 4. BIOLIXIVIATION DE MINERAIS SULFURES

I. 4. 1. Bactéries

Dans la nature existent différents types de bactéries et parmi celles-ci, ce sont les bactéries dites **chimiolithotrophes** qui vont attirer le plus l'attention de l'industrie minière. Ces bactéries utilisent, en l'absence de lumière, l'oxydation de substances minérales comme source d'énergie pour les synthèses cellulaires et la croissance. Cependant, les bactéries chimiolithotrophes sont très diverses suivant le type de substrat métabolisé, leur mode d'utilisation du carbone et leur habitat. Un certain nombre de bactéries chimiolithotrophes (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*,...) ont été reconnues comme responsables de l'oxydation de sulfures minéraux dans différents habitats dont l'acidité (parfois extrême) est la principale caractéristique, ce qui conduit à considérer ces bactéries comme **acidophiles**. Celles-ci ont été identifiées en abondance dans des sources sulfureuses géothermiques acides, dans des opérations minières, dans des anciens terrils miniers, dans des tas de minerai, dans des eaux acides de mines ou de traitements miniers ou bien dans des sols ou boues acides (tableau I.4). Elles sont divisées en bactéries mésophiles, thermophiles modérées et thermophiles extrêmes en fonction de leur température optimale de croissance. Parmi celles-ci, seules les bactéries avec un potentiel important d'application dans l'industrie minière, par leur capacité à oxyder le fer et le soufre, seront décrites brièvement :

Bactérie	Température °C (optimum)	pH (optimum)	Croissance par oxydation de :	Source de carbone	Acepteur final d'électrons	Taille	Aérobicité
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	2 - 40 (30 - 32)	1,0 - 5,0 (1,8)	Fe ²⁺ , MeS S ⁰ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	CO ₂	Oxygène (Fe ^(III) en anaerobiose)	0,5µm Ø 1,5µm long	+ (anaerobe facultatif)
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	2 - 40 (30 - 32)	0,5 - 5,0 (1,8)	S ⁰ , S ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻	CO ₂	Oxygène	0,5µm Ø 1,5µm long	++
<i>Thiobacillus thioparvus</i>	23 - 35	4,5 - 7,8 (7,0)	S ⁰ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , thiocyanate	CO ₂	Oxygène NO ₃ ⁻ en anaerobiose	0,5µm Ø 3,0µm long	+ - (anaerobe facultatif)
<i>Thiobacillus acidophilus</i>	20 - 37 (25 - 30)	1,5 - 6,0 (6,0)	S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻	CO ₂ C _{organique}	Oxygène	0,5µm Ø 1,5µm long	+
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	23 - 37	4,5 - 7,8 (7,0)	S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻	CO ₂	Oxygène	0,5µm Ø 1,5µm long	+
<i>Thiobacillus novellus</i>	20 - 40	5 - 9,5 (7,0)	S ₂ O ₃ ²⁻ , composés organiques	CO ₂	Oxygène	0,8µm Ø 2,0µm long	++
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	2 - 40 (30 - 35)	1,5 - 5,0 (2,5)	Fe ²⁺ , FeS ₂	CO ₂	Oxygène	0,2 - 0,8µm Ø 0,9 - 1,1µm long polymorphisme, souvent en spirale	++
<i>Sulfobacillus thermo-sulfidooxidans</i>	30 - 58 (45 - 49)	1,7 - 4,5 (2,1 - 2,5)	Fe ²⁺ , S ⁰ , MeS	CO ₂ C _{organique}	Oxygène	0,6 - 0,8µm Ø 1,0 - 3,0µm long polymorphisme	+
Souche TH1/BC1	? - 60 (50)	1,1 - 3,5 (2,6)	Fe ²⁺ , S ⁰ , MeS	CO ₂ C _{organique}	Oxygène	0,8µm Ø 1,6 à 6,0µm long en fonction du substrat	+
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	20 - 40	6,0 - 8,0	S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻ , dithionite, tetrathionate	CO ₂	Oxygène (NO ₃ ⁻ en anaerobiose)	0,5µm Ø 2,0µm long	+ - (anaerobe facultatif)
<i>Metallogenium</i>	20 - 40	3,5 - 6,8	Fe ²⁺ , Mn	CO ₂	Oxygène	?	?
<i>Thermoplasma acidiphilia</i>	37 - 65	0,5 - 4,3	S ⁰ , composés organiques	C _{organique} (CO ₂)	Oxygène	?	+
<i>Thiobacillus thermo-sulfidooxidans</i>	37 - 55	1,5 - 5,0	Fe ²⁺ , S ⁰ , MeS, composés organiques	CO ₂	Oxygène	0,5µm Ø 2,0µm long	+
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	55 - 85 (70 - 75)	0,9 - 5,9 (2,0 - 3,0)	Fe ²⁺ , MeS, S ⁰ , S ²⁻	CO ₂ C _{organique}	Oxygène (Fe ^(III) en anaerobiose)	0,7 à 1,5µm sphériques	+ (anaerobe facultatif)
<i>Sulfolobus brierleyi</i>	45 - 75 (70)	1,5 - 7,0 (1,5 - 2,0)	Fe ²⁺ , MeS, S ⁰ , S ²⁻	CO ₂ C _{organique}	Oxygène (Mo en anaerobiose)	0,7 à 1,5µm sphériques	+ (anaerobe facultatif)
<i>Sulfolobus sulfataricus</i>	50 - 89 (70 - 75)	1,0 - 5,5 (3,5 - 5,0)	S ⁰ S ²⁻	CO ₂ C _{organique}	Oxygène	0,7 à 1,5µm sphériques	+ (anaerobe facultatif)

Tableau 1. 4. Caractéristiques des principales bactéries acidophiles oxydatrices du fer et du soufre (sources : Norris, 1990, Ritcey, 1989, Pivovarova et Golovacheva, 1985).

I. 4. 1. 1. Bactéries mésophiles

Cette catégorie de bactéries est caractérisée par une température optimale de croissance comprises entre 30 et 35°C. Parmi ces bactéries, celles constituant le genre *Thiobacillus* sont les plus abondantes. Elles tirent leur énergie de l'oxydation de plusieurs composés réduits du soufre : soufre élémentaire, thiosulfate, sulfures, polythionates et sulfite. Mais il existe aussi d'autre bactérie mésophile différente et sans doute importante, comme *Leptospirillum ferrooxidans*, qui oxyde le fer et des sulfures et se retrouve régulièrement dans les habitats acides.

Thiobacillus ferrooxidans

Sans aucun doute, cette espèce correspond au principal micro-organisme associé à la biooxydation des sulfures. Il s'agit d'une bactérie en forme de bâtonnets de 0,5µm de diamètre et de 1 à 1,5µm de long, possédant un flagelle polaire qui assure leur mobilité. Ces bactéries appartiennent au groupe des bactéries gram-négatif. Elles sont autotrophes strictes puisqu'elles n'utilisent que le carbone d'origine minéral (CO₂) - via le cycle de Calvin - pour la synthèse de leurs constituants cellulaires et chimolithotrophes puisqu'elles obtiennent l'énergie nécessaire à leur croissance par l'oxydation de composés minéraux réduits de fer et de soufre. Elles ne forment pas de spores et elles sont aussi considérées comme acidophiles strictes. Le pH optimum de croissance mesuré pour différents souches de cette espèce varie entre 1,8 et 2,8. Au delà de ces valeurs, leur croissance est largement inhibée.

La température optimale de croissance pour la plupart des souches de *Thiobacillus ferrooxidans* varie entre 30 et 35°C, mais les limites inférieure et supérieure peuvent varier en fonction de la souche et des conditions de la croissance. La température minimale tolérée par ces bactéries varie entre 2 et 4°C (Ferroni *et al.*, 1986, Ahonen et Tuovinen, 1989).

Plusieurs travaux ont aussi démontré que des importantes variations taxonomiques sont trouvées dans les différentes souches de *T. ferrooxidans*. Harrison (1982) a déjà classifié par exemple, 23 souches différentes en sept groupes en fonction de leur homologie DNA : DNA. De plus, chaque souche peut présenter des différences de physiologie (Silver, 1978), de morphologie (DiSpirito *et al.*, 1982) ou bien de croissance en fonction de la cinétique d'oxydation du Fe^{II} (Braddock *et al.*, 1984).

Cette bactérie obtient l'énergie nécessaire pour sa croissance par l'oxydation de Fe^{II}, de composés réduits de soufre et de minéraux sulfurés. Le mécanisme d'oxydation du fer chez *T. ferrooxidans* semblerait comporter la mise en œuvre d'une chaîne de transporteurs d'électrons dont l'accepteur initial d'électrons est la rusticyanine (petite protéine contenant un atome de cuivre) et l'accepteur final est l'oxygène (Ingledeew, 1982). Entre la rusticyanine et l'oxygène, un cytochrome C périplasmique semble être aussi impliqué (Ingledeew, 1986), ainsi qu'un cytochrome a₁ membranaire. Les réactions d'oxydoréduction conduisent ainsi à la synthèse de l'ATP. En ce qui concerne l'oxydation du soufre, l'oxydation des composés soufrés fournit plus d'électrons aux Thiobacilles et par conséquent plus d'énergie (Lundgren *et al.*, 1978).

De nombreux travaux ont déjà démontré la capacité de cette bactérie à oxyder un grand nombre de minéraux sulfurés, tels que la pyrite FeS₂, l'arsénopyrite FeAsS, la pyrrhotite Fe_{1-x}S, la

chalcopryrite FeCuS_2 , la chalcocite Cu_2S , la cobaltite CoAsS , la covellite CuS , l'énargite $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$, la millerite NiS , la tétraèdrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, l'orpiment As_2S_3 , la violarite $(\text{Ni,Fe})_3\text{S}_4$, le sulfure de gallium Ga_2S_3 , la stibine Sb_2S_3 , la stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ et la molybèneite MoS_2 (Ritcey, 1989, Torma, 1989a).

Un grand avantage de ces bactéries est dû à leur résistance à des relativement fortes concentrations de métaux en solution. Elles ressemblent uniquement sensibles à de plus faibles concentrations que pour le mercure, le sélénium, le tellure et l'argent (tableau I.5). Leur activité oxydante peut aussi être inhibée par la présence d'un grand nombre de composés organiques, particulièrement des acides organiques et des aminoacides (Ritcey, 1989). Les niveaux absolus de tolérance supportés par *T. ferrooxidans* pour certains métaux dépend cependant de la souche, de son état physiologique et de son adaptabilité aux différentes conditions de milieu. Quoi qu'il en soit, *T. ferrooxidans* a une étonnante capacité à s'adapter et à survivre sous des conditions extrêmes de température, de pH, d'aérobicité, de concentration en éléments toxiques (Hutchins *et al.*, 1986, Torma, 1989a, Norris, 1990).

Son adaptabilité aux différentes conditions de milieu et aux hautes concentrations de métaux en solution, ainsi que sa capacité à oxyder la plupart des sulfures d'intérêt économique, font de cette bactérie l'organisme préféré par les "bio-hydrométallurgistes" pour des applications de biolixiviation industrielle.

Mercure	1 mg.l ⁻¹
Sélénium	50 à 100 mg.l ⁻¹
Tellure	50 à 100 mg.l ⁻¹
Argent	200 mg.l ⁻¹
Uranyl	0,5 à 1 g.l ⁻¹
Thorium	0,5 à 1 g.l ⁻¹
Molybdène	2 g.l ⁻¹
Chrome	5 g.l ⁻¹
Arsenic	10 à 20 g.l ⁻¹
Aluminium	10 à 30 g.l ⁻¹
Cobalte	10 à 30 g.l ⁻¹
Cuivre	10 à 30 g.l ⁻¹
Manganèse	10 à 30 g.l ⁻¹
Nickel	10 à 30 g.l ⁻¹
Zinc	70 à 120 g.l ⁻¹

Tableau I. 5. Tolérance de *Thiobacillus ferrooxidans* aux métaux (d'après Ritcey, 1989).

Thiobacillus thiooxidans

Cette espèce ressemble à *T. ferrooxidans* par sa morphologie et sa taille. A la différence de *T. ferrooxidans*, les cellules appartenant à cette espèce ne catalysent pas l'oxydation du Fe^{II} , mais elle oxyde le soufre élémentaire et le thiosulfate à des valeurs de pH comprises entre 0,5 et 3,0. Elle n'oxyde pas la pyrite ni la chalcopryrite, mais elle est capable de solubiliser d'autres sulfures tels que la

sphalérite, le sulfure de Cadmium (Ewart et Hughes, 1991), l'arsénopyrite (Collinet Latil, 1989), et les sulfures de cobalt et de nickel (Bruynesteyn, 1989).

Leptospirillum ferrooxidans

Cette bactérie gram-négative, acidophile, chimiolithotrophe, et très mobile est facilement différenciée des autres bactéries acidophiles et mésophiles qui oxydent le fer en raison de sa grande mobilité et de son polymorphisme. Elle ne catalyse pas l'oxydation des composés du soufre, mais elle peut utiliser le Fe^{II} et la pyrite comme substrat de croissance. Due à son incapacité à oxyder le soufre, elle ne peut se développer en présence d'autres sulfures qu'en cultures mixtes avec une bactérie qui oxyde le soufre. Elle est fréquemment trouvée dans les systèmes de lixiviation en tas et terrils miniers probablement grâce à sa résistance à des températures qui vont jusqu'à 45°C, en présence de pyrite. *L. ferrooxidans* a démontré être moins sensible que *T. ferrooxidans* à l'uranium, à l'argent, au molybdène et au fer ferrique, mais, par contre, elle est plus sensible au cuivre et à l'arsenic (Norris, 1988).

Cultures mixtes

Un certain nombre de travaux ont montré que des meilleurs rendements d'oxydation sont fréquemment atteints avec des cultures mixtes provenant de sites naturels par rapport à des souches individuelles correspondant aux mêmes espèces. La présence de *Leptospirillum ferrooxidans* dans une culture mixte avec *T. ferrooxidans* peut par exemple, améliorer le rendement d'oxydation d'une pyrite en comparaison à une culture pure à *T. ferrooxidans*. Ceci s'expliquerait par une meilleure tolérance de *L. ferrooxidans* à l'augmentation de l'acidité et aux fortes concentrations de fer ferrique en solution (Norris, 1988). Il a été déjà noté que la phase exponentielle de croissance de *L. ferrooxidans* ne commence qu'à partir du moment où la croissance de *T. ferrooxidans* atteint le plateau stationnaire, ce que lui permet de poursuivre l'oxydation de la pyrite en prenant la "relève". Il est aussi possible que l'affinité d'une espèce à catalyser l'oxydation de certains composés soit le complément nécessaire pour obtenir l'oxydation complète d'une phase minérale, tel qu'il l'a été observé pour la lixiviation de la chalcopryrite par une culture mixte *L. ferrooxidans* et *T. thiooxidans* (Norris, 1988) ou d'arsénopyrite par une culture mixte de *T. ferrooxidans* et *T. thiooxidans* (Collinet-Latil, 1989). Néanmoins, une certaine compétition entre les différents types de bactéries constituant une culture mixte peut aussi constituer un sérieux handicap au traitement biologique. Groudev (1981) a observé par exemple que l'addition de *T. thiooxidans* à une culture de *T. ferrooxidans* sur arsénopyrite inhibe fortement l'oxydation du minéral. De plus, *T. thiooxidans*, ajoutée après le huitième jour de la mise en culture avec *T. ferrooxidans*, n'oxyde qu'une très faible quantité de soufre élémentaire précipité, malgré sa capacité à l'oxyder en présence de fortes concentrations en arsenic. Ceci est probablement dû à l'occupation des surfaces minérales par *T. ferrooxidans*.

Des bactéries hétérotrophes pourraient aussi améliorer indirectement l'oxydation bactérienne chimiolithotrophe d'un minerai par la consommation et l'utilisation des acides organiques inhibiteurs de la croissance des bactéries autotrophes qui oxydent le fer. Dans un "terril" de charbon, il a été déjà observé que le développement de la population bactérienne commence avec la croissance des bactéries hétérotrophes, suivie de la croissance des bactéries oxydant le soufre (probablement *T. thiooxidans*) et ensuite, la croissance de *T. ferrooxidans* (Harrison, 1978).

I. 4. 1. 2. Bactéries thermophiles modérées

Ce groupe comporte les bactéries dont la température optimale de croissance varie entre 45 et 50°C, mais elles peuvent être actives sur une grande gamme de température (entre 30 et 60°C). Bien que ces bactéries aient été initialement isolées de zones géothermiques acides (*hot spring*), la plupart d'entre elles ont été déjà identifiées dans des tas miniers, dans des minerais sulfurés ou dans des tas de charbon où elles peuvent constituer une population assez nombreuse. Elles catalysent l'oxydation de Fe^{II} , des espèces réduites du soufre et des sulfures pour leur croissance. Ces caractéristiques font de ces bactéries une source prometteuse pour une possible application industrielle.

Deux bactéries différentes dominent ce groupe : *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (Karavaiko *et al.*, 1988) et la souche TH1/BC1 (Norris et Barr, 1985). La souche TH1 est mobile et présente une grande variation en taille, allant de 1,0µm jusqu'à 6,0µm avec une moyenne d'environ 2,5µm. Sa taille varie en fonction du substrat de croissance, par exemple, elle est plus petite quand elle se développe sur Fe^{II} en absence d'extrait de levure (Norris, 1990, Ewart et Hughes, 1991). Par contre, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* est non-mobile, forme des spores et montre un polymorphisme. Ce dernier type de bactérie a besoin d'un composé réduit du soufre pour sa croissance, même en présence de Fe^{II} . D'autres études ont aussi rapporté la nécessité d'extrait de levure (0,02%) pour la croissance de *S. thermosulfidooxidans* (Hutchins *et al.*, 1986, Bruynsteyn, 1989). D'autres souches isolées (souches ALV, TH2, TH3 et LM2) ne montrent apparemment qu'une distribution géographique très locale.

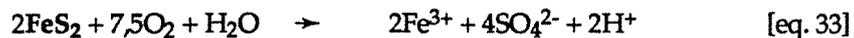
I. 3. 1. 3. Bactéries thermophiles extrêmes

Ce sont des bactéries acidophiles dont la température optimale de croissance est d'environ 70°C. La plupart de ce type de bactéries appartient au genre *Sulfolobus*, des archéobactéries différentes des autres bactéries acidophiles. Les *Sulfolobus* sont des petites bactéries sphériques de 0,7 à 1,0µm de diamètre. Elles montrent une plus grande tolérance aux fortes acidités (pH ≈ 0,8) que les autres bactéries acidophiles mésophiles et thermophiles modérées. Elles sont aussi des chimiolithotrophes, obtenant leur énergie de l'oxydation de Fe^{II} , de composés réduits du soufre et de sulfures minéraux. Trois espèces différentes sont reconnues : *S. acidocaldarius*, *S. brierleyi* et *S. solfataricus* (tableau I.4). En plus de la pyrite, elles oxydent aussi la chalcopyrite, la chalcocite, la pyrrhotite, la pentlandite et la molybdénite, ce qui explique l'intérêt pour leur application dans des systèmes de biolixiviation de sulfures. De plus, la capacité de ce type de micro-organismes à vivre sous ces conditions de température, a stimulé la mise en œuvre de procédés de biolixiviation à haute température pour essayer d'atteindre des rendements de biolixiviation plus importants. Cependant, Lawrence et Marchant (1987) ont démontré une meilleure activité oxydante de *Thiobacillus ferrooxidans* pour un certain nombre de minerais et de concentrés aurifères sulfurés. Cette dernière étude a montré aussi que le bénéfice économique de l'opération à température élevée est très faible en raison des dépenses pour le refroidissement des réacteurs.

I. 4. 2. Mécanismes réactionnels de l'oxydation bactérienne des sulfures

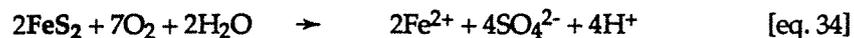
L'oxydation de sulfures par voie bactérienne peut être résumée par deux types de mécanismes : le premier, dit d'oxydation directe où la bactérie peut oxyder directement le S_2^{2-} (pour les disulfures) et parfois les espèces métalliques réduites qui constituent les sulfures, et le deuxième, par voie indirecte où l'ion ferrique produit abondamment par l'activité bactérienne est aussi capable d'oxyder chimiquement le sulfure.

Dans le cas de la pyrite, il est admis que le mécanisme direct résulte probablement d'une réaction dont la formule générale est :

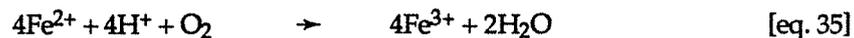


Ce mécanisme direct requiert cependant l'adhésion ou le contact des bactéries aux surfaces minérales. Bien que le mécanisme exact qui a lieu à l'interface bactérie - minéral ne soit pas connu, des nombreux travaux ont déjà démontré l'attachement des bactéries aux surfaces des sulfures (Murr et Berry, 1976, DiSpirito *et al.*, 1983, Yehn *et al.*, 1987, Grishin et Tuovinen, 1989). De plus, les bactéries fixées à la pyrite semblent être les plus actives dans le processus de biolixiviation, avec un taux de croissance plus rapide que les bactéries libres dans la phase liquide (Yehn *et al.*, 1987, Konishi *et al.*, 1990). Néanmoins, la distribution des bactéries attachées et l'avancement de l'oxydation directe du sulfure semblent dépendre, entre autres facteurs, de la cristallinité et des défauts cristallins des sulfures (Bennett et Tributsch, 1978, Southwood et Southwood, 1986, Hansford et Droussou, 1987, Marion *et al.*, 1991c), des variations de la composition chimique au sein des grains (Southwood et Southwood, 1986, Hansford et Droussou, 1987, Claassen, 1991, Marion *et al.*, 1991c) et de la présence de phases superficielles de fer et de soufre (Mustin *et al.*, 1993).

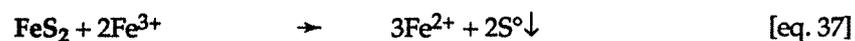
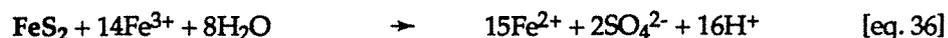
L'oxydation indirecte commence par l'oxydation aqueuse de la pyrite en milieu acide :



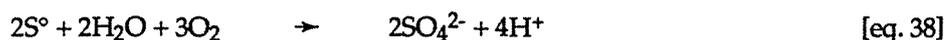
Le fer ferreux provenant de cette réaction est ensuite oxydé par les micro-organismes selon la réaction :



et le sulfate ferrique ainsi produit, peut ensuite oxyder la pyrite :



Le sulfate ferreux et le soufre élémentaire formés par ces deux dernières réactions chimiques sont oxydés par les bactéries en régénérant ainsi le fer ferrique (eq. 35) et l'acide sulfurique (eq. 38) :

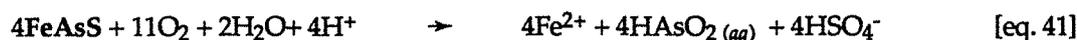
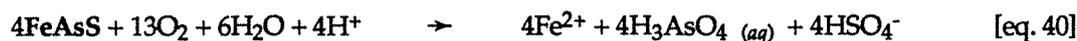


Cependant, des concentrations importantes en fer ferrique et sulfate en solution, ainsi que des valeurs du potentiel d'oxydoréduction supérieures à 400 mV/ECS entraînent la formation de précipités de type jarosites $XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ dont X peut être constitué par Na^+ (natrojarosite), K^+ (potassium jarosite), NH_4^+ (ammoniojarosite), ou H^+ (hydronium jarosite) même à des valeurs de pH < 1,5. La formation de ces précipités peut donc conduire à la perte de composés nutritifs en solution, K^+ et NH_4^+ notamment (Ivarson *et al.*, 1979, Grishin *et al.*, 1988) :

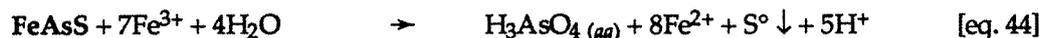
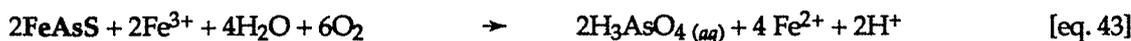


A la différence de la pyrite, la chimie de la biooxydation de l'arsénopyrite a reçu différentes interprétations, surtout en ce qui concerne les états intermédiaires de la réaction (Karavaiko *et al.*, 1986, Panin *et al.*, 1985, Lawrence 1990, Lindström *et al.*, 1992). Un accord général existe cependant sur l'action simultanée des deux types de mécanismes d'oxydation bactérienne (par voie directe et par voie indirecte) et sur la composition des produits finaux de la réaction.

Dans le cas de l'arsénopyrite, le mécanisme d'oxydation directe est souvent représenté par deux équations, dont une est productrice d'arsenic pentavalent et l'autre d'arsenic trivalent (Lawrence 1990, Lindström *et al.*, 1992) :



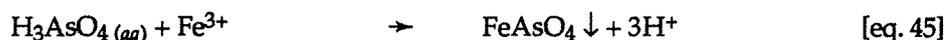
Le fer ferreux mis en solution par ces réactions est ensuite oxydé par les bactéries selon la réaction contrôlée par l'équation 35, produisant ainsi du sulfate ferrique. Le sulfate ferrique peut alors oxyder à la fois l'arsenic trivalent et l'arsénopyrite :



L'équation 44 n'est proposée que par quelques auteurs (Karavaiko *et al.*, 1986), mais ils considèrent par contre que le soufre élémentaire précipité par cette réaction est rapidement solubilisé par l'action des bactéries (eq. 38). De plus, Lindström *et al.* (1992) considèrent que dans un procédé actif de biolixiviation, le soufre élémentaire ne doit pas être un produit habituel de la réaction oxydative puisque la valeur du potentiel d'oxydoréduction est normalement en dessous des conditions d'équilibre favorisant sa précipitation.

En fait, la formation du soufre élémentaire n'a pas encore été vraiment prouvée dans des études cinétiques au cours de la biolixiviation de l'arsénopyrite.

Par contre, en présence de fortes concentrations de fer ferrique en solution, l'arsenic pentavalent précipite sous forme d'arséniate ferrique insoluble, même à des valeurs de pH < 1,0 (Karavaiko *et al.*, 1986, Torma, 1989a, Lawrence, 1990, Carlson, 1992) :



En fait, en présence d' $\text{H}_3\text{AsO}_4(aq)$, le Fe^{III} précipite préférentiellement sous forme d'arséniate ferrique, à la place de la jarosite, à des valeurs de pH < 2,0 (Carlson *et al.*, 1992), tandis qu'une précipitation d'oxyhydroxydes et hydroxysulfates ferriques peut aussi avoir lieu à des valeurs de pH > 2,0 (Collinet et Morin, 1990) :



La formation de précipités conduit régulièrement à une augmentation importante de l'acidité du milieu (eq. 45 et 46). L'augmentation de l'acidité, l'effet inhibiteur des hautes concentrations en arsenic trivalent en solution ($5\text{g.l}^{-1} \text{As}^{\text{III}}$ pour *T. ferrooxidans*, d'après Collinet et Morin, 1990) et l'existence d'une barrière à la diffusion de l'oxygène par la formation des précipités sur la surface des grains (Lawrence, 1990) conduisent normalement à une forte inhibition de l'activité bactérienne. Quoi qu'il en soit, c'est le mécanisme d'oxydation indirecte par le Fe^{III} qui semble dominant dans le système de biolixiviation de l'arsénopyrite.

Bien qu'il ait été démontré que le fer ferrique et l'arsenic pentavalent en solution inhibent aussi la croissance de *T. ferrooxidans* dans les systèmes de biolixiviation de l'arsénopyrite ($10\text{g.l}^{-1} \text{Fe}^{\text{III}}$ et $40\text{g.l}^{-1} \text{As}^{\text{V}}$, d'après Collinet et Morin, 1990), la formation de précipités peut diminuer l'effet toxique de ces deux ions (Torma, 1989a).

Le degré de cristallinité des produits précipités dépend principalement de la température du système. L'utilisation de bactéries thermophiles modérées ($T=45^\circ\text{C}$) a conduit par exemple à la précipitation de l'arséniate ferrique sous sa forme cristalline, la scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carlson *et al.*, 1992).

Dans le cas des mélanges de différents sulfures minéraux, un autre mécanisme entre en jeu, l'oxydation préférentielle de certains minéraux par couplage galvanique (Berry et Murr, 1972, Attia et El Zeky, 1990, Natarajan, 1990). En fait, un effet galvanique entre deux sulfures différents est créé dans un système de lixiviation lorsque ces deux minéraux (semi conducteurs en général) sont en contact permanent (mixte minéralogique) ou temporaire (rencontre de deux grains en pulpe) et peuvent donc être accepteur (cathode) ou donneur (anode) d'électrons l'un par rapport à l'autre. Il n'est pas facile de prévoir le sens de ce mouvement d'électrons, car ceci passe par une étude complète des courbes intensité - potentiel de chacun des minéraux dans un milieu de lixiviation complexe comportant une ou plusieurs espèces dissoutes oxydantes. Toutefois, l'étude du potentiel de repos (potentiel à courant nul) des sulfures pris séparément dans le milieu de lixiviation, peut donner des conditions précieuses : l'espèce minérale ayant la valeur de potentiel de repos la plus faible sera préférentiellement corrodée (anode) si elle est en contact avec une autre espèce dont le potentiel de repos est plus élevé. Cette dernière espèce

sera protégée de l'oxydation (cathode). Dans le cas des minerais à pyrite + arsénopyrite (comme c'est le cas des minerais sulfurés aurifères), ce phénomène de couplage galvanique va protéger la pyrite tandis que l'arsénopyrite sera toujours oxydée en premier (Atkins, 1978). Lorsque l'or est associé à l'arsénopyrite en présence de pyrite ce phénomène de couplage galvanique peut donc favoriser l'extraction de l'or puisque seulement l'oxydation partielle du minerai ou du concentré sera nécessaire pour libérer la totalité du métal précieux (Komnitsas et Pooley, 1990, Marion *et al.*, 1991d).

I. 4. 3. Biolixiviation de sulfures en systèmes agités

Le procédé de biolixiviation en réacteurs agités est depuis quelques années en plein développement afin de pouvoir traiter les concentrés sulfurés aurifères. En fait, les résultats obtenus en batch au laboratoire et à l'échelle pilote sont très satisfaisants et encourageants (tableau I.6). Ces études ont ainsi démontré que l'oxydation bactérienne est une alternative réelle pour le traitement des minerais aurifères réfractaires.

Cependant, la mise en place d'un système en continu a révélé de sérieux problèmes d'ingénierie. Les difficultés rencontrées viennent du compromis que doit satisfaire le dessin du bioréacteur afin d'obtenir un maximum d'oxydation des sulfures porteurs de l'or avec le minimum de frais d'installation et d'opération. Pour cela, le dessin du réacteur doit prendre en compte tous les paramètres opératoires qui contrôlent la biolixiviation en systèmes agités : la température, la solubilisation et transport des gaz, le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la tension superficielle, la taille et composition des particules, la composition et la tolérance de la population bactérienne, les besoins nutritionnels et le pourcentage de solides dans la pulpe (Olson et Kelly, 1986, van Aswegen *et al.*, 1991).

Au cours de la biooxydation de concentrés en réacteurs une acidité importante du milieu est observée en raison de la haute concentration en sulfures. Le pH pourrait ainsi descendre à des valeurs inférieures à celles tolérées par les bactéries ($\text{pH} < 1,0$). Dans ces conditions, l'ajout de chaux est recommandé (Pol'kin *et al.*, 1985). Par contre, des valeurs de pH supérieures de 2,00 entraînent la précipitation du fer ferrique sous forme de jarosite, de scorodite ou de goethite, en fonction des conditions physico-chimiques de la solution et des concentrations d'ions en solution (Fe^{III} , As^{III} , As^{V} , SO_4^{2-}). La formation de précipités peut conduire notamment à une forte diminution des composés nutritifs du milieu.

La température dans les réacteurs est contrôlée en fonction de la souche bactérienne utilisée : entre 30 et 35°C pour les bactéries mésophiles, et entre 45 et 50°C pour les bactéries thermophiles modérées. En fait, le contrôle de la température dépendra de la concentration de sulfures dans le concentré. Puisque la réaction d'oxydation des sulfures est exothermique, une forte concentration en sulfures pourrait amener à la nécessité de refroidir le système. En revanche, un concentré à faible teneur en sulfures pourrait nécessiter une source de chaleur extérieure au système.

Un autre facteur important concerne le type de bactéries utilisées (mésophiles, thermophiles modérées ou thermophiles extrêmes), leur nombre initial dans le système, leur degré d'adaptation au substrat minéral en question et leur état physiologique. L'adaptation de la souche bactérienne est nécessaire en raison de l'hétérogénéité minéralogique et chimique des minerais sulfurés. Avant la mise en place d'un procédé de biolixiviation, les bactéries doivent être résistantes et bien adaptées à la

présence de minéraux d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de zinc et de cuivre, entre autres, ainsi que de leurs produits de solubilisation ou de précipitation. Pour ce faire, l'isolement de souches adaptées provenant de sites naturels semble être le meilleur moyen pour obtenir des bactéries assez résistantes (Barret *et al.*, 1988). En fait, l'adaptation des souches bactériennes permet de diminuer significativement le temps de latence de la croissance des bactéries dans les réacteurs, en diminuant d'autant la durée de l'opération.

Le pourcentage de solides dans la pulpe minérale est aussi un paramètre important qui contrôle la biooxydation des sulfures en réacteurs. Il a été déjà démontré que des densités de pulpe supérieures à 30% inhibent fortement l'activité oxydante des bactéries (Pol'kin *et al.*, 1985, Komnitsas et Pooley, 1990). En effet, une haute concentration de solides dans la pulpe minérale conduit à un changement profond des conditions physico-chimiques du milieu (pH, concentration en éléments ou composés toxiques ou inhibiteurs,...) entraînant la présence de conditions défavorables pour la croissance des micro-organismes. Des pulpes à environ 10 ou 15% solides semblent être plus favorables au bon fonctionnement des réactions d'oxydation. Cependant ces dernières valeurs sont considérées comme peu favorables à une mise en place industrielle. Néanmoins, un procédé à réacteurs en étapes multiples (figure I.3) encourage l'utilisation de pulpes à 30% solides grâce au contrôle et au renouvellement constant des conditions avantageuses pour le développement des bactéries (pH, concentration en nutriments, concentration en CO₂ et oxygène,..., Pol'kin *et al.*, 1985, Morin *et al.*, 1987).

Pour maintenir une activité bactérienne efficace et constante au sein du réacteur, le contrôle de tous les paramètres s'avère nécessaire, ceci étant principalement dépendant du mode d'agitation puisque celui-ci va rendre homogène ou hétérogène le système (Morin et Ollivier, 1991).

Bien que pour les expériences en laboratoire et en pilote semi-industriel, quatre types différents de réacteurs, en fonction de leur mode d'agitation, soient couramment utilisés [réacteurs type Pachuca (*air-lift reactor*, Karavaiko *et al.*, 1986), réacteurs mécaniquement agités (*stirred tank reactor*, Hutchins *et al.*, 1988), réacteurs à tonneau rotatif (*rotating barrel-type reactor*, Edvardsson, 1988) et réacteurs à lit fluidisé (Karamanev et Nikolov, 1988, Morin et Ollivier, 1991)], ce sont les réacteurs agités mécaniquement qui ont été retenus à l'heure actuelle pour toutes les opérations en continu, soit en laboratoire, à l'échelle pilote ou même en grandeur industrielle (Morin et Ollivier, 1991). Mais, pour ce dernier type de réacteurs, un temps de séjour de 1 à 4 jours s'avère nécessaire pour libérer l'or "invisible", entraînant ainsi des coûts d'opération importants.

Malgré les difficultés techniques et financières envisagées, de nombreux essais à l'échelle pilote continuent à être réalisés depuis le début des années 1980 (Karavaiko *et al.* 1986, Collinet-Latil, 1989, Adam *et al.*, 1989, Hutchins *et al.*, 1988, Spencer *et al.*, 1991, Lindström *et al.*, 1992), et même quelques opérations industrielles ont été déjà mises en place : Fairview, Afrique du Sud (van Aswegen *et al.*, 1991), Vaal Reefs, Afrique du Sud (Fleming, 1992), Tonkin Springs, Nevada, E.U.A. (Harris et Brierley, 1989), et Congress Gold Property, B. C., Canada (Hackl, 1990).

Origine du concentré	Composition à l'origine	Dispositif expérimental	Type de Bactérie utilisé	Résultats atteints	*
Salsigne, France (concentré de pyrite + arsénopyrite)	32,6% Fe, 24,8% S, 22,7% Aspy 15 ppm Au 70% Au récupéré par cyanuration	pilote en continu composé de 4 réacteurs mécaniquement agités (100l de capacité) (pH = 1,7, T = 32 - 35°C, 13% solides)	Culture mixte : <i>T. ferrooxidans</i> + <i>T. thiooxidans</i>	40% Sulfures oxydés en 68h 90% Au récupéré	(1)
Olympias, Grèce (concentré de pyrite + arsénopyrite)	40% Fe, 41% S, 12% As, 26 ppm Au 10% Au récupéré par cyanuration	pilote en semi-continu (1kg.j ⁻¹) (pH = 0,9 à 1,6, T = 30 - 35°C, 10 à 20% solides)	<i>T. ferrooxidans</i>	80-90% Sulfures oxydés en 80h 95% Au récupéré	(2)
Olympias, Grèce (concentré de pyrite + arsénopyrite)	38,5% Fe, 36,9% S, 13,1% As, 27 ppm Au 15% Au récupéré par cyanuration	réacteurs type Pachuca (2l de capacité) (pH = 1,8, T = 35°C, A.=5% solides, B=30% solides)	<i>T. ferrooxidans</i>	A. 90% sulfures oxydés 87% Au récupéré après 6h B. 20% sulfures oxydés 62% Au récupéré après 12h	(3)
Olympias, Grèce (concentré de pyrite + arsénopyrite)	39% Fe, 40% S, 9% As, 25 ppm Au 2,6% Au récupéré par cyanuration	réacteurs agités 300 rpm (2l de capacité) (pH = 2,0, T = 65°C, 1,5% solides)	<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	100% Aspy oxydée et 90% Py oxydée en 140h 90% Au récupéré	(4)
Porgera, Nouvelle Guinée (concentré de pyrite)	28,5% Fe, 30,1% S, 0,4% As, 13,6 ppm Au 24% Au récupéré par cyanuration	réacteurs batch à turbine (2 ou 20l de capacité) (pH = 2,0, T = 35°C, 20% solides)	<i>T. ferrooxidans</i>	84% Py oxydée en 700h 81% Au récupéré	(5)
Etats Unis (concentré de pyrite + arsénopyrite)	30,4% Fe, 18,9% S, 8,8% As, 45,3 ppm Au 5,5% Au récupéré par cyanuration	réacteurs agités en continu (2 ou 20l de capacité) (pH = 1,5, T = 30°C (A), 50°C (B), 60°C (C), 5% solides)	A. <i>T. ferrooxidans</i> B. thermophile modérée C. <i>Sulfolobus sp.</i>	A. 29,4% Fe oxydé → 55,5% Au récupéré B. 47,1% Fe oxydé → 56,2% Au récupéré C. 84,4% Fe oxydé → 91% Au récupéré	(6)
origine inconnue (concentré de pyrite + arsénopyrite)	32,3% Fe, 31,8% S, 6,2% As, 68 ppm Au ? % Au récupéré par cyanuration	pilote en continu constitué par une batterie de 5 réacteurs agités (5l de capacité chacun) (pH = 1,5, T = 35°C (A), 65°C (B), 20% solides)	A. <i>T. ferrooxidans</i> B. <i>Sulfolobus sp.</i>	Pour A et B : 95% d'oxydation de sulfures en 71h ? % Au récupéré	(7)
origine inconnue (concentré de pyrite + arsénopyrite)	26,6% Fe, 24,1% S, 8,4% As ? ppm Au 7-10% Au récupéré par cyanuration	pilote en continu constitué par deux batteries de 5 réacteurs type Pachuca (150l de capacité) (pH = 2,0, T = 32°C, 16 à 20% solides)	<i>T. ferrooxidans</i>	87 - 91% Aspy oxydée en 60h 88 à 90% Au récupéré	(8)
Harbour Light, W Australia (concentré de pyrite + arsénopyrite)	32,4% FeAsS, 30,9% FeS ₂ ? ppm Au 48% Au récupéré par cyanuration	réacteurs agités à 650rpm (400ml de capacité) (pH = 1,5 T = 40°C, 10 - 20% solides)	Culture mixte de bactéries thermophiles modérées	90 % sulfures oxydés en 100h 93% Au récupéré	(9)
Fairview, Afrique du Sud (concentré de pyrite + arsénopyrite)	29% S, 8% As ₂ O ₃ 120 ppm Au 35% Au récupéré par cyanuration	pilote en continu constitué par deux batteries de 4 réacteurs mécaniquement agités (750 kg.j ⁻¹) (T = 40°C, 20% solides)	<i>T. ferrooxidans</i>	85% sulfures oxydés en 96h 97% Au récupéré	(10)

Tableau I. 6. Etudes de lixiviation bactérienne réalisées en laboratoire et à l'échelle pilote pour l'extraction de l'or à partir de concentrés sulfurés aurifères.

* Références : (1) Collinet-Latit, 1989, Morin *et al.*, 1989; (2) Adam *et al.*, 1989; (3) Komnitsas et Pooley, 1990; (4) Liu *et al.*, 1991; (5) Lawrence et Bruynesteyn, 1983; (6) Hutchins *et al.*, 1988; (7) Groudev et Groudeva, 1988; (8) Karavaiko *et al.*, 1986; (9) Barret *et al.*, 1988; van Aswegen *et al.*, 1988.

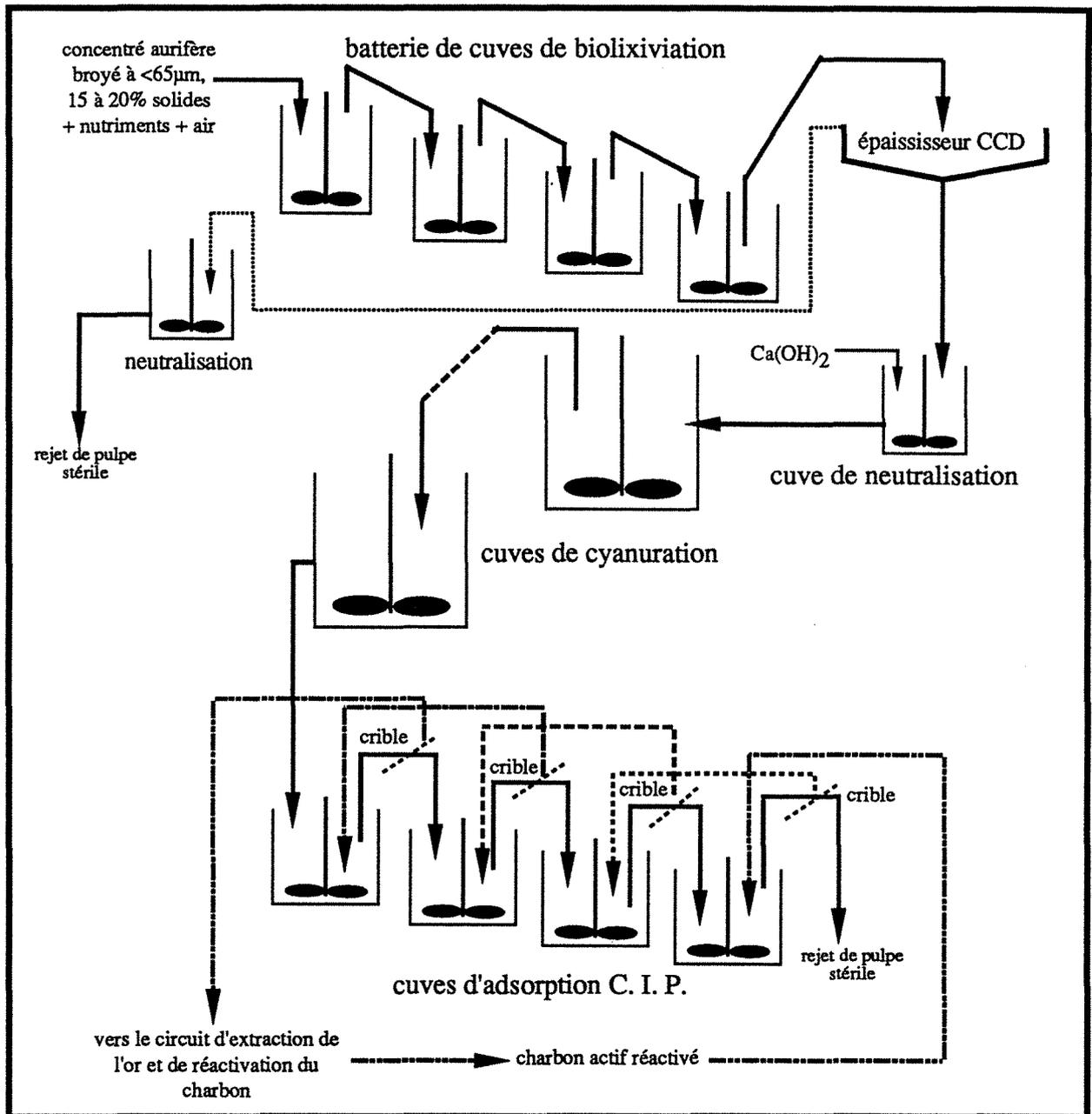


Figure I. 3. Schéma d'un procédé de biolixiviation dynamique (d'après van Aswegen *et al.*, 1991).

I. 4. 4. Biolixiviation de sulfures en systèmes statiques

La première application industrielle de la biolixiviation en systèmes statiques a eu lieu à Rio Tinto, Espagne vers le 17^{ème} siècle pour la récupération de cuivre. Le minerai était mis en tas et ensuite arrosé avec de l'eau, le cuivre solubilisé était recueilli en bas du tas. Aujourd'hui, des nombreuses opérations de lixiviation en tas ou en terrils (*dumps*) sont en place dans le monde (États-Unis, Canada, Chili, Russie, Espagne, Portugal, Mexique et Bulgarie, entre autres) afin de traiter des minerais sulfurés à faible teneur en cuivre (0,1 et 1,0% Cu, Berthelin, 1987, Bruynesteyn, 1989).

En général, le minerai cuprifère concassé est disposé en tas ou en terril sur des surfaces imperméabilisées aménagées pour recueillir les solutions de lixiviation. Le minerai est ensuite arrosé avec une solution acide contenant du sulfate ferrique, des bactéries acidophiles (y compris des *T. ferrooxidans*) et de l'air nécessaire pour l'activité des bactéries. Pendant que le lixiviat percole au travers le minerai, les bactéries se multiplient grâce à la catalyse de l'oxydation directe des sulfures présents (chalcopyrrite, pyrite, covellite et chalcocite). De plus, la présence courante de pyrite dans les minerais favorise la production de sulfate ferrique qui oxyde à la fois les principaux sulfures de cuivre présents :

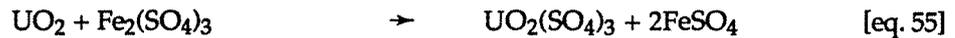


La production d'acide sulfurique par l'oxydation de la pyrite contribue aussi à la solubilisation indirecte de minéraux oxydés de cuivre :



En fait, les micro-organismes sont omniprésents dans le tas. Par conséquent, quand les conditions du milieu leur sont favorables (température, pH, apport en nutriments,...), il se produit une prolifération des bactéries dans le tas entraînant ainsi une meilleure activité solubilisatrice. Bhappu *et al.* (1969) ont montré la présence d'un plus grand nombre de bactéries sur la surface du tas (environ 1.10^6 bactéries.g⁻¹ de minerai pour le premier mètre), qui diminue fortement à partir de 2m de profondeur (environ 1.10^3 bactéries.g⁻¹ de minerai). Cette diminution est probablement associée à l'augmentation de la température et aux conditions plus anoxiques à l'intérieur du tas. La diminution et l'interruption temporaire de l'activité bactérienne suffisent à expliquer la raison pour laquelle la cinétique d'un tel procédé est très lente (50 à 70% de solubilisation du cuivre après 10 à 15 ans de lixiviation en tas), ce qui pousse à traiter seulement des minerais à faible teneur par cette technique. Malgré les cinétiques lentes, environ 18% de la production de cuivre des États Unis d'Amérique provient d'un procédé de lixiviation statique (Berthelin, 1987).

Ce procédé de lixiviation statique est aussi utilisé plus récemment pour la solubilisation de minerais d'uranium à faible teneur ($\approx 0,02\%$ uranium), où l'uranium voisine avec la pyrite (5 - 10% pyrite). *T. ferrooxidans* est utilisée pour oxyder la pyrite, ce qui entraîne la production d'acide sulfurique et de sulfate ferrique. Le sulfate ferrique va oxyder l'uranium U^{IV} en U^{VI} plus soluble, dont la dissolution sous forme de sulfate d'uranyle sera accélérée par la production d'acide sulfurique (Bruynesteyn, 1989), en suivant la réaction :



Bien que *T. ferrooxidans* soit capable d'oxyder des composés réduits d'uranium par voie directe, ce mécanisme n'a pas beaucoup d'influence dans une lixiviation en tas en comparaison à la solubilisation de l'uranium par le fer ferrique. Le véritable rôle des bactéries est d'assurer la production de fer ferrique et d'acide sulfurique dans le système par oxydation de la pyrite. Puisque la quantité de pyrite oxydée est normalement plus grande que celle d'uranium solubilisé, le procédé est largement autosuffisant en acide et en fer ferrique au cours du traitement. Le rendement d'extraction de l'uranium par biolixiviation statique peut atteindre jusqu'à 75%.

En ce qui concerne la biolixiviation de minerais sulfurés aurifères réfractaires en systèmes statiques, seulement quelques essais en colonnes de laboratoire et à l'échelle pilote ont été rapportés à ce jour (Harris et Brierley, 1989, Belin et al., 1991, Rossi et Castro, 1991). Bien que le bon fonctionnement de ce procédé ait été démontré ces dernières années pour la lixiviation en tas de minerais de cuivre et d'uranium, peu de travaux ont été mis en place pour évaluer la faisabilité d'une opération de biolixiviation statique de minerais aurifères. Des nombreuses questions à caractère techniques ont été posées et les problèmes potentiels d'ingénierie ont été envisagés (Holmes, 1988, Bryunsteyn, 1989, Lawrence, 1990, Lindström et al., 1992). Des prévisions non encourageantes résultant des problèmes de distribution de l'oxygène et du CO₂ dans le tas, de brusques variations de pH et de température à l'intérieur du profil du tas, de la distribution et des compétitions des différentes populations bactériennes (Holmes, 1988), du lavage et de la neutralisation du résidu biolixivié (Lawrence, 1990), entre autres facteurs, ont diminué largement l'intérêt des entreprises pour une mise en œuvre industrielle. Ceci a fait que des recherches approfondies sur cette voie n'ont pas été entreprises jusqu'au présent.

Etat des connaissances

MATERIEL ET METHODES

II. MATERIEL ET METHODES

Pour atteindre les objectifs fixés tant d'un point de vue biologique que minéralogique et chimique, les travaux entrepris ont fait appel à des méthodes expérimentales, d'analyse et de contrôle relativement courantes pour l'étude de la lixiviation de minerais par voie bactérienne. Cependant, la plupart de ces méthodes et des dispositifs expérimentaux ont été particulièrement adaptés pour répondre à des besoins spécifiques à ce travail. Certaines méthodes ont été par ailleurs mises au point en collaboration (dispositif de prise et contrôle de données, dénombrement des bactéries en fonction de leur association aux minéraux,...).

Dans ce chapitre, sont décrits tout d'abord les matériels et les méthodes utilisés pour la mise en culture et le suivi des populations bactériennes. Les différents substrats minéraux ne sont par la suite que brièvement décrits, puisqu'une caractérisation complète des sulfures porteurs de l'or est présentée dans un chapitre séparé (chapitre V § V.1 à § V.5). Les dispositifs expérimentaux et les protocoles mis en œuvre pour l'étude de la biolixiviation de sulfures sont détaillés à la suite de la description des substrats minéraux. Enfin, une description séparée est donnée pour une technique originale utilisée pour assurer le suivi de la concentration de cyanure libre en solution.

II. I. BACTERIE, MILIEUX DE CULTURE ET METHODES POUR LE SUIVI DES POPULATIONS BACTERIENNES

II. 1. 1. Bactérie

Les expériences de biolixiviation ont été réalisées avec des bactéries de l'espèce *Thiobacillus ferrooxidans* provenant d'une souche de collection DSM 583 (Deutsche Sammlung Mikroorganismen). L'adaptation des bactéries aux différents substrats minéraux est effectuée en fonction du type de substrat : dans le cas des espèces minérales pures (pyrite et arsénopyrite), par la mise en culture en systèmes agités contenant 200ml d'une pulpe à 2% [poids] de minéral broyé à une granulométrie inférieure à 50 μ m; et dans le cas des concentrés sulfurés, par l'utilisation de la méthode proposée par Barret *et al.*, 1988.

La conservation de souches est réalisée par repiquage dans un flacon sérum de 250ml contenant 200ml du milieu de culture et 4g du substrat minéral correspondant. Après stérilisation à 120°C pendant 20mn puis inoculation, les flacons sérum sont disposés dans un plateau d'agitation rotatif (120 rpm) placé dans une chambre thermostatée à 30°C. L'oxygénation du milieu est assurée par diffusion libre au travers d'un bouchon de coton cardé.

II. 1. 2. Milieu de culture

Le milieu de culture (M_1) utilisé par Mustin (1992) pour la biolixiviation de pyrites a été adopté initialement. Ce milieu contient pour un litre 0,4 g KH_2PO_4 , 0,4 g $(NH_4)_2SO_4$, 0,4 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ et H_2SO_4 (environ 30ml) pour ajuster le pH à 1,80.

Afin d'améliorer la croissance et l'activité bactérienne et d'optimiser ainsi le rendement de solubilisation de sulfures, une étude préliminaire a été effectuée en faisant varier la concentration en azote (sous sa forme minérale NH_4^+). La croissance et l'activité bactérienne ont été seulement évaluées en fonction de la concentration en NH_4^+ , puisque Johnson *et al.* (1987) avaient déjà démontré un effet inhibiteur ou stimulant plus important de l'azote sur la croissance des bactéries acidophiles par rapport aux autres éléments nutritifs. A partir des résultats obtenus dans cette étude préliminaire (figure II.1), un nouveau milieu de culture a été préparé (milieu M_2) en ajoutant $1,0 \text{ g.l}^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4$ au lieu de $0,4 \text{ g.l}^{-1}$. Une meilleure croissance des bactéries en suspension et surtout des rendements de solubilisation du fer plus importants ont été obtenus grâce au milieu M_2 tant pour les faibles que pour les forts apports initiaux en bactéries (figure II.1).

Le milieu est stérilisé par autoclavage à 120°C pendant 20mn avant tout ajout de substrat minéral ou avant tout inoculation.

II. 1. 3. Méthodes pour le suivi des populations bactériennes

Un ensemble de méthodes microbiologiques a été mis au point et utilisé pour le suivi des populations bactériennes présentes dans les dispositifs de biolixiviation installés au laboratoire et en site minier. Ceci afin d'évaluer l'oxydation des sulfures en fonction de la croissance et de l'activité bactérienne.

La figure II.2 montre les différentes techniques utilisées pour atteindre ces objectifs, ainsi que leur champ d'application spécifique.

II. 1. 3. 1. Détermination de la concentration des bactéries en suspension

Le comptage direct des bactéries au microscope optique en cellule de Thoma a été la technique la plus couramment utilisée pour déterminer le nombre des bactéries libres dans les suspensions de biolixiviation. Le nombre des bactéries totales est obtenu à partir de la moyenne du comptage de plusieurs champs (16) au microscope. Bien que cette technique soit légèrement moins sensible et précise que les autres méthodes de dénombrement (Dziurla, 1992, Rouas, 1988), elle présente deux avantages : (i) elle permet de connaître le résultat peu de temps après le prélèvement, et (ii) elle est simple à mettre en œuvre.

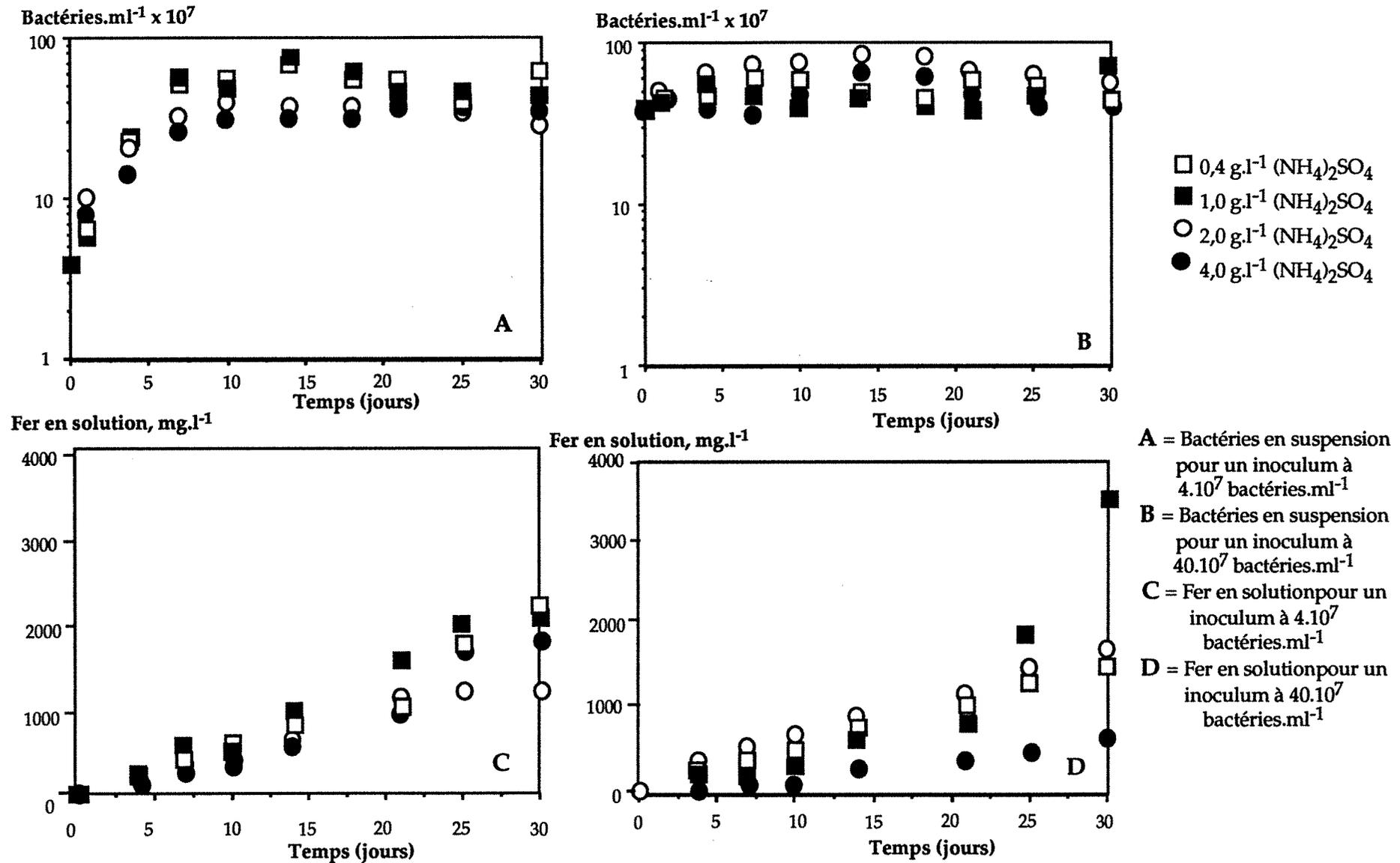


Figure II. 1. Evolution de la croissance des bactéries en suspension et de la solubilisation du fer, en fonction de la concentration initiale en azote dans le milieu nutritif, pour deux apports bactériens différents, au cours de la biolixiviation d'une pyrite "pure" en réacteur (T=30°C, 2% de pyrite 32-53µm).

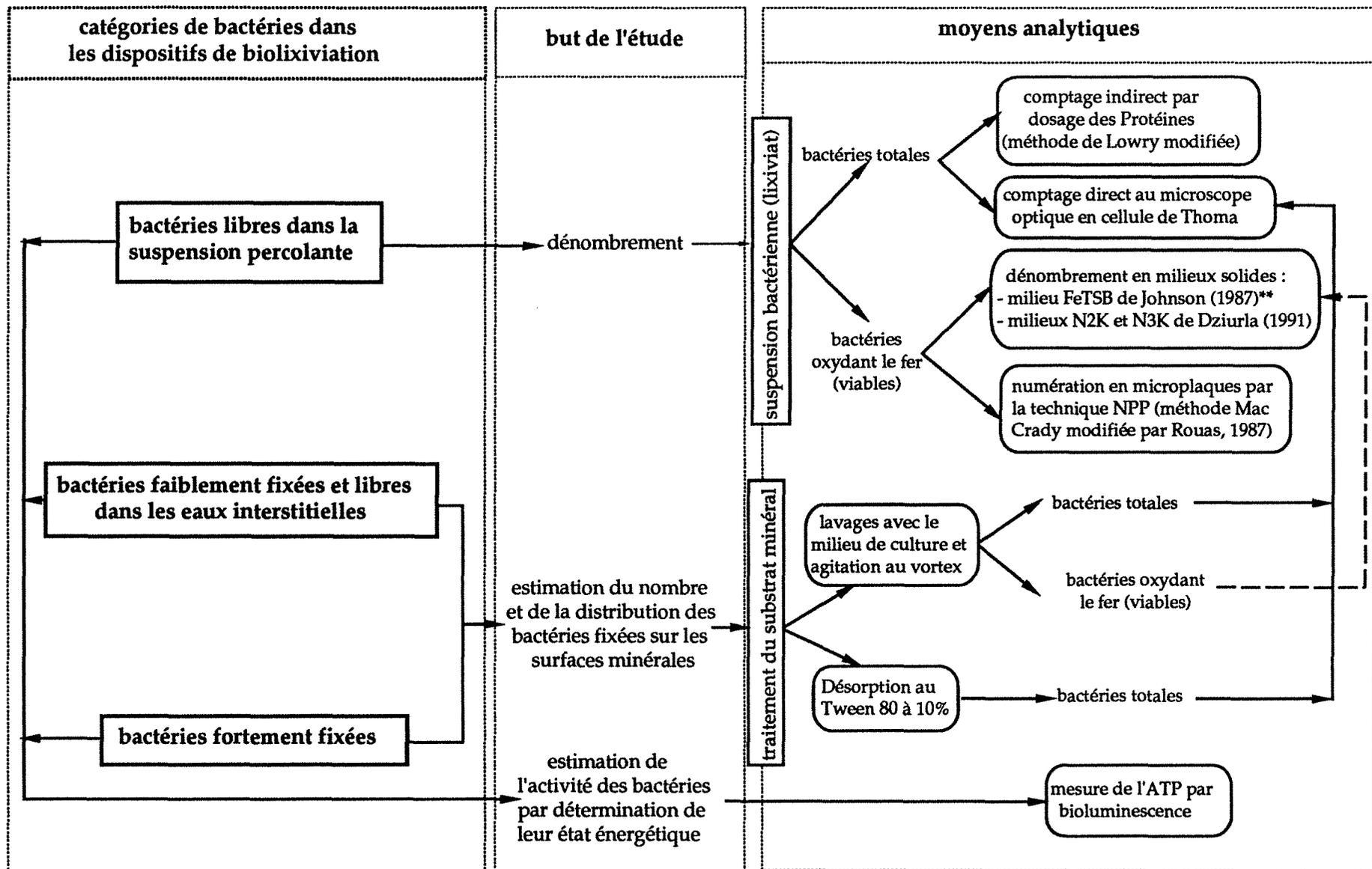


Figure II. 2. Techniques utilisées pour le suivi des populations bactérienne dans les systèmes de biolixiviation
 (** milieu FeTSB, dont le TSB a été remplacé par K_2HPO_4)

Dans ce travail, nous avons pu bénéficier de la mise en place de techniques plus sensibles et spécifiques aux bactéries acidophiles qui oxydent le fer (telles que *Thiobacillus ferrooxidans*), largement développées dans le cadre de la thèse de M.A. Dziurla (Programme Lixiviation de l'ARC PIRSEM). C'est ainsi que le dénombrement des bactéries libres se trouvant en faible concentration ($<10^6$ bactéries.ml⁻¹) est possible grâce à l'utilisation de milieux solides (milieu FeTSB de Johnson *et al.*, 1987 et milieux N2K et N3K de Dziurla, 1991), et de milieux liquides dans des micro plaques par la mesure du NPP (le Nombre le Plus Probable, selon la technique de MacCrady, modifiée par Rouas, 1987). Comme ces deux dernières techniques restent longues et coûteuses à mettre en œuvre, nous ne les avons utilisées que pour déterminer les concentrations bactériennes dans les colonnes pilote, en fin de biolixiviation (où la faible concentration des populations a exigé son utilisation).

Les milieux solides utilisés pour le dénombrement des suspensions bactériennes à faible concentration (1.10^6 bactéries.ml⁻¹) contenaient pour un litre :

Milieu FeTSB de Johnson <i>et al.</i> (1987) :	1,25 g	(NH ₄) ₂ SO ₄
	0,02 g	K ₂ HPO ₄
	0,50 g	MgSO ₄ .7H ₂ O
	7,00 g	Agarose Type I Low EEO (Sigma)
	20,0 g	FeSO ₄ .7H ₂ O
	0,25 g	TSB (<i>Tryptone soya broth</i>)
		pH du milieu = 2,30
Milieu N2K de Dziurla (1991) :	2,00 g	(NH ₄) ₂ SO ₄
	0,02 g	K ₂ HPO ₄
	0,40 g	MgSO ₄ .7H ₂ O
	5,00 g	Agarose Type I Low EEO (Sigma)
	20,0 g	FeSO ₄ .7H ₂ O
		pH du milieu = 2,30
Milieu N3K de Dziurla (1991) :	3,00 g	(NH ₄) ₂ SO ₄
	0,02 g	K ₂ HPO ₄
	0,40 g	MgSO ₄ .7H ₂ O
	5,00 g	Agarose Type I Low EEO (Sigma)
	20,0 g	FeSO ₄ .7H ₂ O
		pH du milieu = 2,30

Le suivi indirect du nombre des bactéries totales en suspension par dosage des protéines est réalisé par la méthode de Lowry, qui permet une estimation du nombre de bactéries en suspension à des concentrations supérieures de 1.10^8 bactéries.ml⁻¹. Il s'agit d'un dosage spectrophotométrique de la solution protéique (sur le lysat centrifugé en utilisant la réaction avec le réactif de Folin Ciocalteu) à 750nm (voir annexe II § A.II.1). L'élaboration d'une droite de Beer-Lambert, établissant le rapport linéaire entre l'absorbance à 750 nm et la concentration de protéine (en µg.ml⁻¹) a fourni un étalonnage pour l'estimation de la croissance des bactéries en suspension (figure II.3). En fait, la concentration en protéines dans le lixiviat augmente d'une façon similaire à la concentration des bactéries en suspension (figure II.4).

Cette méthode a été finalement choisie pour suivre la croissance bactérienne au cours des expériences de biolixiviation réalisées en pilote industriel, ceci en fonction du matériel et de l'équipement disponibles en site minier, et en l'absence d'autres techniques de dénombrement.

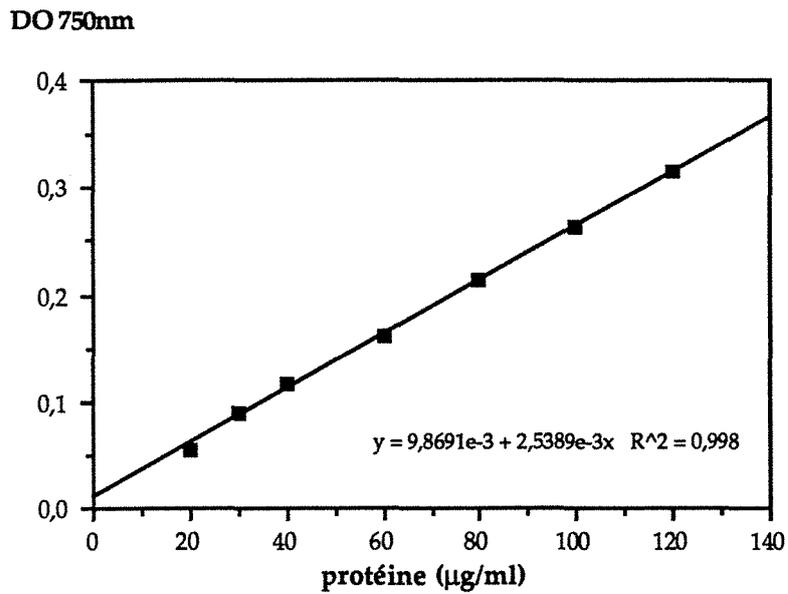


Figure II. 3. Lois de Beer-Lambert de la concentration en protéine pour la densité optique mesurée à $\lambda = 750\text{nm}$ (dosage des protéines dans NaOH/HCl 4N par la méthode de Lowry).

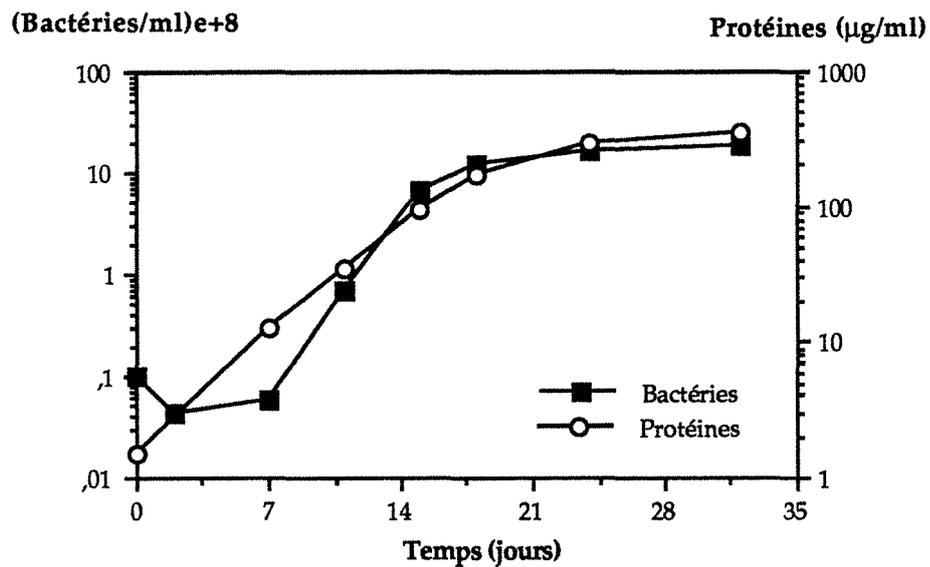


Figure II. 4. Evolution du nombre des bactéries en suspension et de la concentration des protéines dans le lixiviat (après lyse des bactéries en suspension) au cours de la biolixiviation d'une pyrite "pure" en réacteur agité ($T=30^{\circ}\text{C}$, 2% [poids] solides, pyrite 32-53µm).

II. 1. 3. 2. Estimation du nombre des bactéries fixées aux surfaces minérales

Une méthode de désorption mise au point au Centre de Pédologie Biologique (Picquot et Berthelin, 1991, Dziurla, 1991) nous a permis d'estimer le nombre de bactéries fixées sur la surface minérale, et de comparer leur viabilité et leur état énergétique avec les bactéries en suspension. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de l'adhésion des bactéries au cours des cinétiques de biolixiviation, de constater l'influence de l'état de surface du minéral et l'influence de la fixation sur l'avancement de la lixiviation, et d'étudier la distribution spatiale dans un lit minéral des différents types de bactéries en fonction de leur force d'adhésion aux particules minérales.

Le protocole mis en place (voir annexe II § A.II.2) permet d'abord de séparer les bactéries faiblement fixées aux grains minéraux et les bactéries localisées dans les eaux interstitielles par simple lavage avec le milieu de culture, et ensuite de "désorber" les bactéries fortement fixées aux surfaces minérales par un traitement au Tween 80 à 10% [vol./vol.] et agitation au vortex. Les dénombrements bactériens respectifs (sur les solutions de lavage et de "désorption") sont assurés par comptage direct en cellule de Thoma pour les populations supérieures à 10^6 bactéries.ml⁻¹ et en milieux solides pour celles inférieures à ce nombre.

Les traitements au Tween accompagnés de l'agitation au vortex se sont révélés nécessaires pour libérer les bactéries fortement fixées au minéral. En fait, dix à cent fois plus de bactéries ont été désorbées par ce traitement chimique et physique en comparaison avec un simple lavage au milieu minéral. Néanmoins, ce résultat n'est pas en accord avec les résultats obtenus par Southam et Beveridge (1992) qui ont trouvé que l'agitation au vortex est suffisante pour récupérer les bactéries attachées aux surfaces minérales. Quoi qu'il en soit, cette méthode permet d'estimer le nombre de bactéries fixées quand leur nombre est supérieur à 5.10^3 bactéries.mg⁻¹ minéral.

II. 1. 3. 3. Détermination de l'état énergétique des bactéries

La quantification de l'A.T.P. par bioluminescence obtenue à partir de suspensions bactériennes permet non seulement de déterminer l'état énergétique des bactéries, mais aussi d'estimer le nombre des bactéries vivantes. La technique utilisée est fondée sur le système luciférine-luciférase, dont la réaction enzymatique produit une émission lumineuse qui est mesurée à l'aide d'un luminomètre ou photofluorimètre (voir annexe II § A.II.3).

II. 2. MINÉRAUX, CONCENTRÉS ET MINÉRAIS SULFURES

Différents substrats minéraux ont été utilisés pour les expériences de biolixiviation mises en place. L'emploi de phases minérales "pures" de pyrite et d'arsénopyrite s'est avéré nécessaire, d'une part, pour mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lors de la lixiviation des minerais ou des concentrés contenant ces deux sulfures, et d'autre part, pour évaluer le rôle des paramètres opératoires lors de la biolixiviation statique des sulfures.

En raison de l'impossibilité de disposer pour ce travail d'un stock de minerai sulfuré aurifère réfractaire brut, les études de biolixiviation en laboratoire ont été réalisées en utilisant un minerai sulfuré aurifère non réfractaire et quatre minerais "reconstitués" préparés par le mélange de concentrés industriels (français et étrangers) ayant différent degré du caractère réfractaire et de quartz. Par contre, l'étude de la biolixiviation de sulfures en pilote industriel a été effectuée uniquement avec un minerai sulfuré aurifère non réfractaire de même origine que celui utilisé en laboratoire. L'utilisation de tels concentrés industriels a été bénéfique pour ce travail étant donné les teneurs et les natures de l'or différentes dans chaque concentré.

II. 2. 1. Substrats minéraux "purs"

La pyrite (FeS_2) utilisée comme modèle, correspond à des cristaux cubiques originaires du dépôt sédimentaire de Logroño, Espagne. Elle contient des impuretés mineures dont l'arsenic est la plus importante (0,3% As, voir tableau II.1). La composition chimique ponctuelle de la pyrite, déterminée à la microsonde électronique, et la composition chimique de l'échantillon de pyrite après broyage et homogénéisation sont regroupées dans le tableau II.1. La pyrite est utilisée après lavage acide (HCl 3N), pour éliminer des impuretés superficielles, broyage à sec dans un broyeur en carbure de tungstène, et tamisage par voie humide. La fraction 32 - 53 μm est retenue pour la plupart des expériences de biolixiviation en systèmes agités, et une fraction inférieure à 2,0 mm pour les expériences en colonnes.

Pyrite "Espagne"				Arsénopyrite "Panasquera"			
composition chimique ponctuelle obtenue à la microsonde électronique		composition chimique de la fraction broyée et homogénéisée		composition chimique ponctuelle obtenue à la microsonde électronique		composition chimique de la fraction broyée et homogénéisée	
Fe	46,51%	Fe	43,66%	Fe	33,03%	Fe	29,8%
S	52,68%	S	49,15%	S	18,03%	S	18,8%
As	0,40%	As	0,33%	As	48,97%	As	47,7%
Sb	< L. D.	Sb	23ppm	Sb	< L. D.	Sb	52ppm
		Au	0,3ppm	Au	< L. D.	Au	0,1ppm
		Cu	15ppm			Cu	9,0ppm
		Co	127ppm			Co	10ppm
		Cr	105ppm			Cr	33ppm
		Ni	481ppm			Ni	2ppm
		Bi	30ppm			Bi	489ppm
		Pb	55ppm			Pb	25ppm
		Zn	241ppm			Zn	49ppm
		SO ₄	3,70%			SO ₄	0,1%
		Oxydes*	1,85%			Oxydes*	0,28%
Total	99,61%	Total	98,80%	Total	100,09%	Total	96,75%

Tableau II.1. Composition chimique de la pyrite et de l'arsénopyrite "pures" utilisées comme modèles pour les expériences de biolixiviation.

(Oxydes* = $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$)

L. D. = Limite de détection de l'instrument sous les conditions analytiques utilisées (voir tableau V.2)

L'arsénopyrite (FeAsS) provient du gisement pegmatitique de Panasquera, Portugal. Les cristaux sélectionnés sont à 98% de l'arsénopyrite, et le restant correspond à des inclusions de bismuthinite, bismuth natif et löllingite. Aucune zonation chimique au sein des grains n'est visible au microscope électronique à balayage. L'arsénopyrite a subi le même protocole de préparation que la pyrite. La composition chimique de l'arsénopyrite utilisée est notée dans le tableau II.1. Le déficit de fer (d'environ 3%) trouvé par l'analyse chimique de la fraction broyée est dû probablement à un erreur analytique lors du dosage.

II. 2. 2. Concentrés sulfurés aurifères

Les quatre concentrés sulfurés sont d'origine et de nature différentes, le premier (concentré n° 1) ne contenant que de l'or métallique facilement récupérable par cyanuration (voir tableau V.3). Les concentrés n° 1, 4 et 5 correspondent à des concentrés obtenus par flottation industrielle. Le concentré n° 2 a été préparé au laboratoire par flottation d'un ancien rejet de cyanuration industrielle, suivie d'une concentration par liqueurs denses. Il est à noter l'absence de l'échantillon n° 3 car il n'a pas été utilisé dans le cadre de cette étude. La composition chimique des concentrés sulfurés aurifères est résumée dans le tableau II.2.

		Concentré n° 1	Concentré n° 2	Concentré n° 4	Concentré n° 5
Au	(ppm)	90,0	49,5	24,5	108,0
Fe	(%)	22,57	27,52	36,90	16,50
As	(%)	10,82	0,58	9,35	10,48
S total	(%)	18,73	38,20	42,30	18,50
S sulfures	(%)	18,73	37,84	41,70	18,48
SO ₄	(%)	n.d.	1,08	1,87	0,05
Pb	(ppm)	1456,0	375,0	5915,0	2160,0
Zn	(ppm)	845,0	1650,0	7710,0	2600,0
Cu	(ppm)	297,0	450,0	555,0	670,0
Sb	(%)	n.d.	0,010	0,0795	4,700
Ag	(ppm)	90,0	131,0	28,0	23,0
CO ₃	(%)	n.d.	0,40	0,40	1,71
C total	(%)	1,08	0,08	0,20	0,98
SiO ₂	(%)	27,20	21,30	4,10	27,30
Al ₂ O ₃	(%)	7,60	4,12	0,44	6,14

Tableau II.2. Composition chimique des concentrés aurifères sulfurés utilisés pour les expériences de biolixiviation en réacteur et pour reconstituer les minerais sulfurés (n.d. = non déterminé).

Les distributions granulométriques des quatre concentrés sulfurés aurifères, ainsi que des deux fractions d'un échantillon de pyrite "pure" broyée utilisée comme référence sont montrées dans la figure II.5. Ces courbes indiquent qu'au moins 90% des particules sont inférieures à 200µm, ceci étant valable pour tous les concentrés. Les deux concentrés avec la granulométrie la plus fine sont les concentrés n° 1 et 5 (D₅₀ d'environ 30µm), tandis que pour les concentrés n° 2 et 4 le D₅₀ est d'environ 80µm. Quoi qu'il en soit la granulométrie fine de tous les concentrés doit permettre une oxydation optimale des sulfures, avec une vitesse d'oxydation attendue plus rapide pour les concentrés n° 1 et 5.

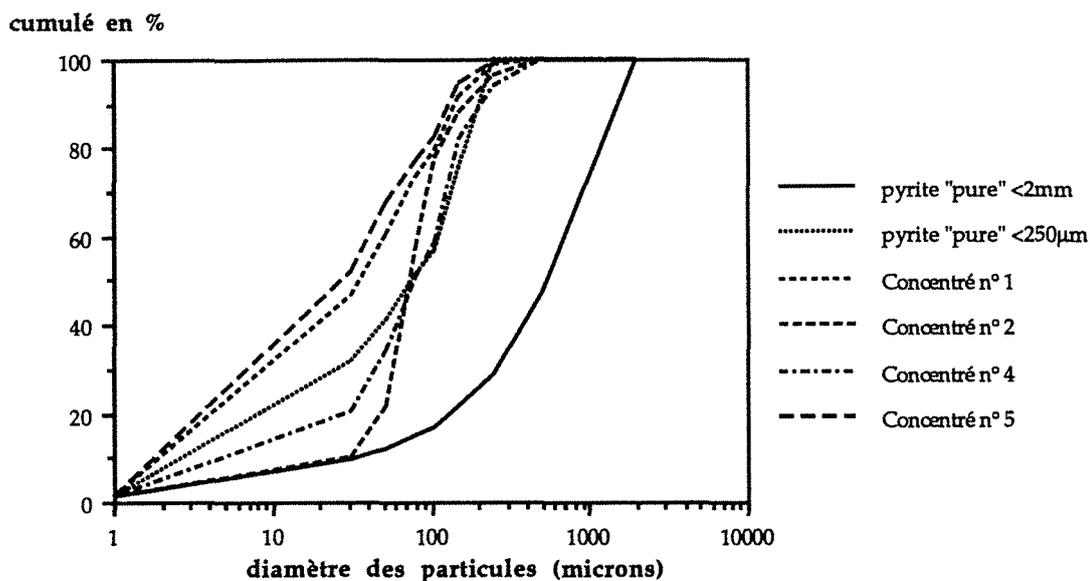


Figure II. 5. Distribution granulométrique des échantillons utilisés pour les essais de biolixiviation (% cumulé).

Les deux minerais tout-venant disponibles utilisés, le premier pour les expériences en laboratoire et le deuxième pour les essais en site industriel, proviennent du même gisement, d'où leur composition minéralogique et chimique très similaire. Ces deux minerais correspondent aussi au concentré n° 1. Même si ces deux minerais et le concentré n° 1 ne contiennent que de l'or métallique, leur présence ici est nécessaire pour l'étude de l'influence de certains paramètres non disponibles dans les autres concentrés (granulométrie et libération des sulfures, influence de la gangue, différents rapports [arsénopyrite] / [pyrite],...).

La plupart des expériences de biolixiviation en colonnes au laboratoire sont effectuées avec des minerais "reconstitués" à partir des concentrés et de sable quartzeux de Fontainebleau de haute pureté et de granulométrie comprise entre 100 et 150µm (PROLABO, France). Le tableau II.3 résume la composition chimique des deux minerais tout-venant et des quatre minerais reconstitués.

		Minerai Tout-venant (laboratoire)	Minerai Tout-venant (site minier)	Minerai Reconstitué n°1	Minerai Reconstitué n°2	Minerai Reconstitué n°4	Minerai Reconstitué n°5
Au	(ppm)	8,20	8,90	3,21	1,63	0,56	5,09
Fe	(%)	2,87	2,70	0,806	0,904	0,839	0,777
As	(%)	0,637	0,61	0,386	0,019	0,213	0,494
S total	(%)	1,44	0,98	0,669	1,255	0,962	0,871
S sulfures	(%)	1,40	0,96	0,669	1,243	0,945	0,870
Sb	(%)	0,0059	0,0032	n.d.	<0,001	0,002	0,221
CO ₃	(%)	4,20	1,00	n.d.	0,013	0,009	0,081
SiO ₂	(%)	59,50	72,75	≈97,00	≈97,00	≈97,00	≈97,00

Tableau II. 3. Composition chimique du minerai tout-venant et des minerais reconstitués utilisés pour les expériences de biolixiviation en colonne (n.d. = non déterminé).

Il est à noter la teneur relativement élevée en carbonates des minerais tout-venant disponibles. Cette teneur en carbonates peut entraîner une consommation non négligeable en acide pour mettre en place les conditions de pH nécessaires pour l'activité optimale des bactéries acidophiles oxydant le fer (pH = 1,80).

Le chapitre V propose une étude minéralogique de détail pour chacun des concentrés et minerais utilisés.

II. 3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II. 3. 1. Dispositifs de Laboratoire

II. 3. 1. 1. Réacteurs

La plupart des cultures agitées de laboratoire ont été réalisées en réacteurs constitués par un flacon sérum de 500ml contenant 400ml de pulpe minérale, agitée entre 400 et 500 rpm à l'aide d'une turbine en Téflon à double flux (figure II.6). Un ensemble de huit réacteurs était disposé à l'abri de la lumière dans un bain thermostaté à 30°C.

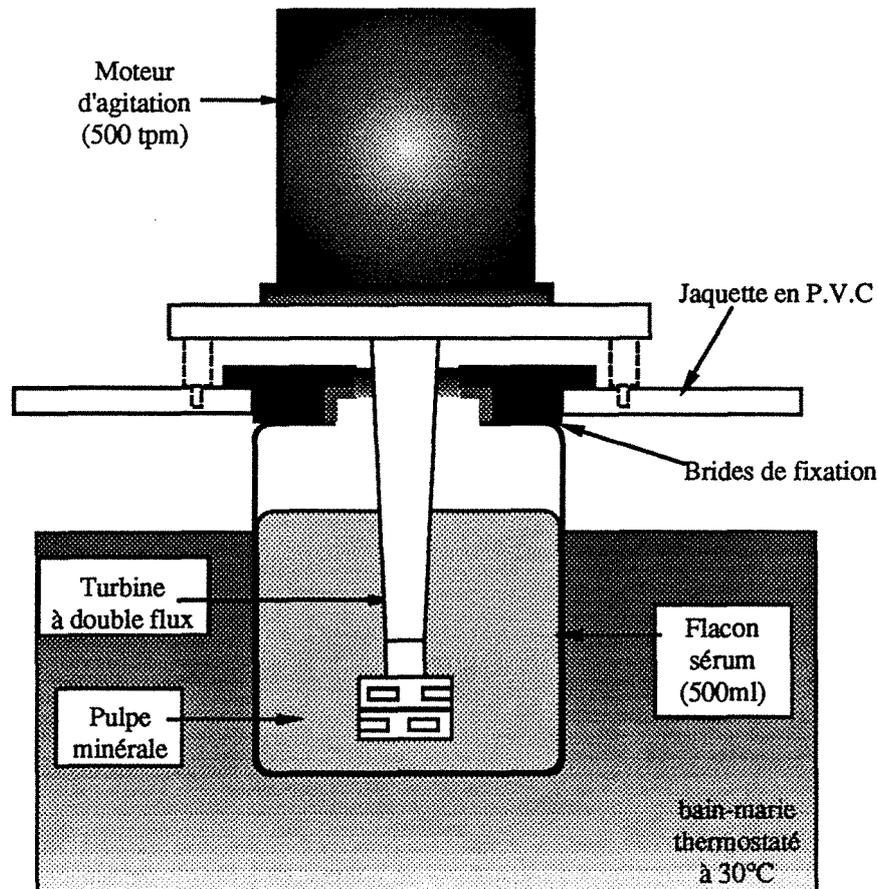


Figure II. 6. Coupe schématique du réacteur à turbine utilisé pour les expériences de biolixiviation de sulfures en laboratoire.

En général, ces expériences en réacteur se sont déroulées avec des pulpes de densité de 2% [poids]: 8g de sulfures (pyrite et/ou arsénopyrite et/ou concentré sulfuré) pour 400ml de milieu de culture. Le flacon sérum du réacteur contenant le milieu de culture était stérilisé à l'autoclave pendant 20min à 120°C avant l'inoculation et l'ajout du substrat minéral. L'oxygénation de la pulpe a été assurée par la rotation de la turbine (Mustin, 1992).

D'autres réacteurs de grande capacité (1500ml) du type Sovirel (SVL 25) ont été utilisés afin d'obtenir une plus grande quantité de résidu de biolixiviation de pyrite, d'arsénopyrite et d'un concentré sulfuré aurifère nécessaires pour des études de caractérisation (spectroscopie Mössbauer) ou de réactivité chimique (étude de l'interaction avec le cyanure). L'agitation de la pulpe (250 à 350 rpm) était assurée par une hélice axiale à deux pales, fabriquée en verre et polypropylène, couplée à un moteur (figure II.7). L'oxygénation a été régulée à 50 l.mn⁻¹ de débit d'air à l'aide d'une pompe à diaphragme et distribuée par tube de verre fritté vers la pulpe minérale après filtration (0,45µm). La température a été maintenue à 30°C par circulation d'eau thermostatée dans une double enveloppe. Les expériences réalisées dans ce deuxième type de réacteur contenaient à l'origine 40g de solides et 1400ml de milieu de culture (milieu M₂).

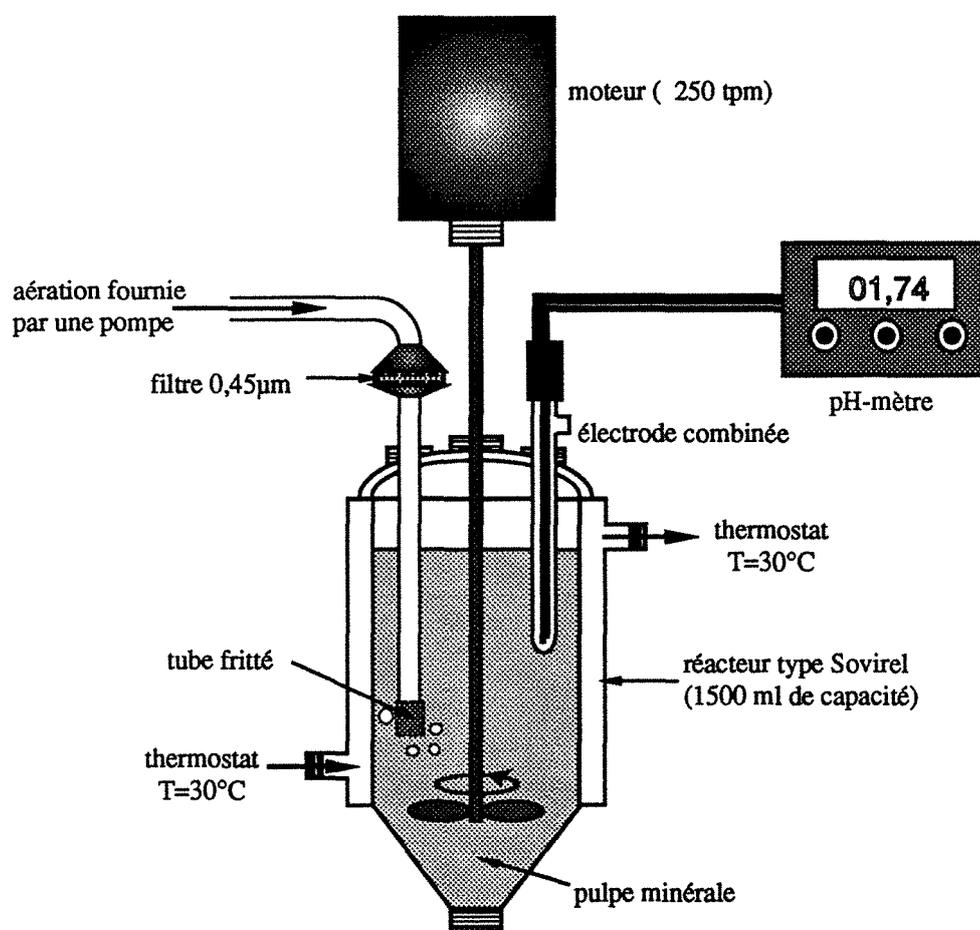


Figure II. 7. Coupe schématique du réacteur à hélice (de grande capacité) utilisé pour les expériences de biolixiviation de sulfures en laboratoire.

II.3.1.2. Colonnes de percolation

La mise en place d'expériences de lixiviation en colonnes conduit à l'utilisation de matériaux dont la granulométrie varie en fonction de la taille de la colonne, ce qui représente une meilleure approche des applications industrielles possibles. C'est ainsi que deux types de dispositifs expérimentaux ont été utilisés en laboratoire pour les expériences de biolixiviation en systèmes statiques, en fonction de la taille des colonnes.

1er Dispositif, colonnes PC (Petites Colonnes) : Ce sont des colonnes de verre de 50mm de diamètre intérieur et de 300mm de haut. Elles sont remplies d'un minerai reconstitué par 300g de sable et 6g de sulfure (pyrite "pure", arsénopyrite "pure" ou mélange pyrite + arsénopyrite sous forme de concentré), ce qui représente une hauteur de lit de 100mm. Au-dessus du minerai, une couche de sable de 40mm de hauteur (120g) assure une bonne répartition de la solution lors de la percolation. A la partie inférieure est disposé un lit de sable de 30mm de hauteur (80g). Chaque couche est séparée par une toile filtrante en polyamide de 100 μ m de porosité (UGB, France). La solution percolante est reçue dans un réservoir de verre contenant à l'origine 400ml de milieu de culture (figure II.8).

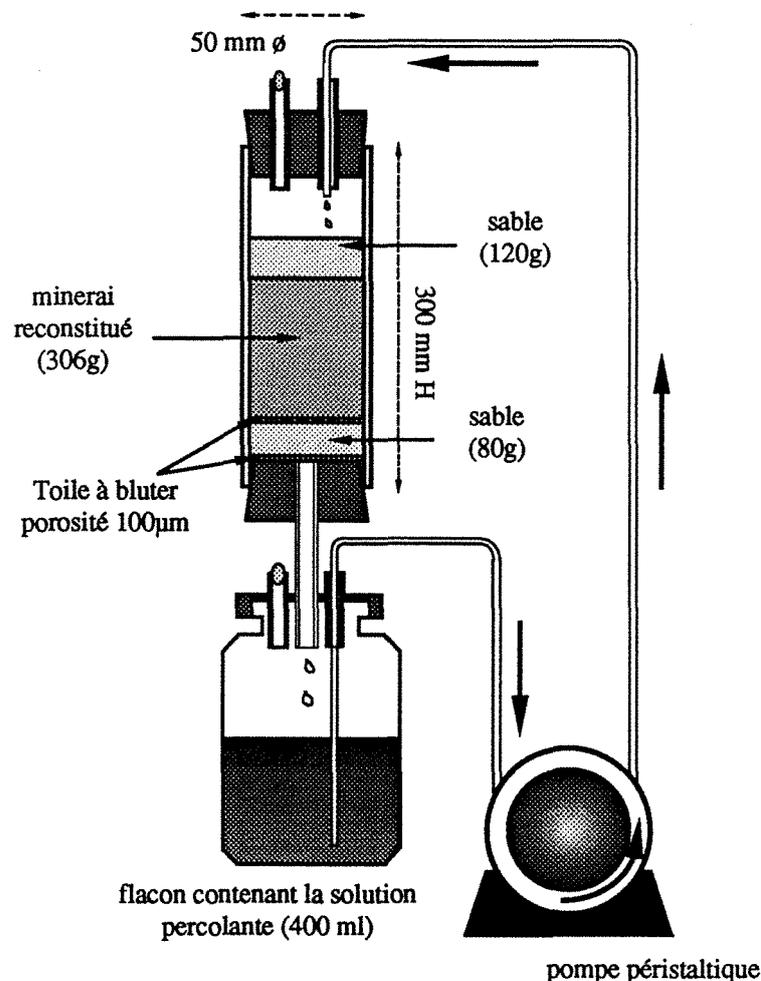


Figure II. 8. Dispositif expérimental pour les colonnes percolées (PC = petite colonne en verre) de laboratoire.

Le débit d'arrosage de la solution sur la colonne est assuré par une pompe péristaltique (ISMATEC), munie de tubes Manifold en Tygon et C-flex. Toutes les colonnes sont placées dans une chambre thermostatée à 30°C à l'abri de la lumière.

2ème Dispositif, colonnes GC (Grandes Colonnes) : Il comportait des colonnes en PVC (*Polyvinyl Chloride*) transparent de 100mm de diamètre intérieur et de 500mm de haut. Elles ont été remplies de bas en haut par 500g de sable, 3,67kg de minerai reconstitué ou de tout-venant et 5g de laine de verre. L'ensemble du substrat solide avait une hauteur de 320mm (figure II.9). Avant de couler dans le réservoir en Nalgène, la solution était filtrée par une toile en polyamide de 100µm de porosité, située au-dessous du lit de sable. Le réservoir contenait à l'origine 2000ml de milieu de culture.

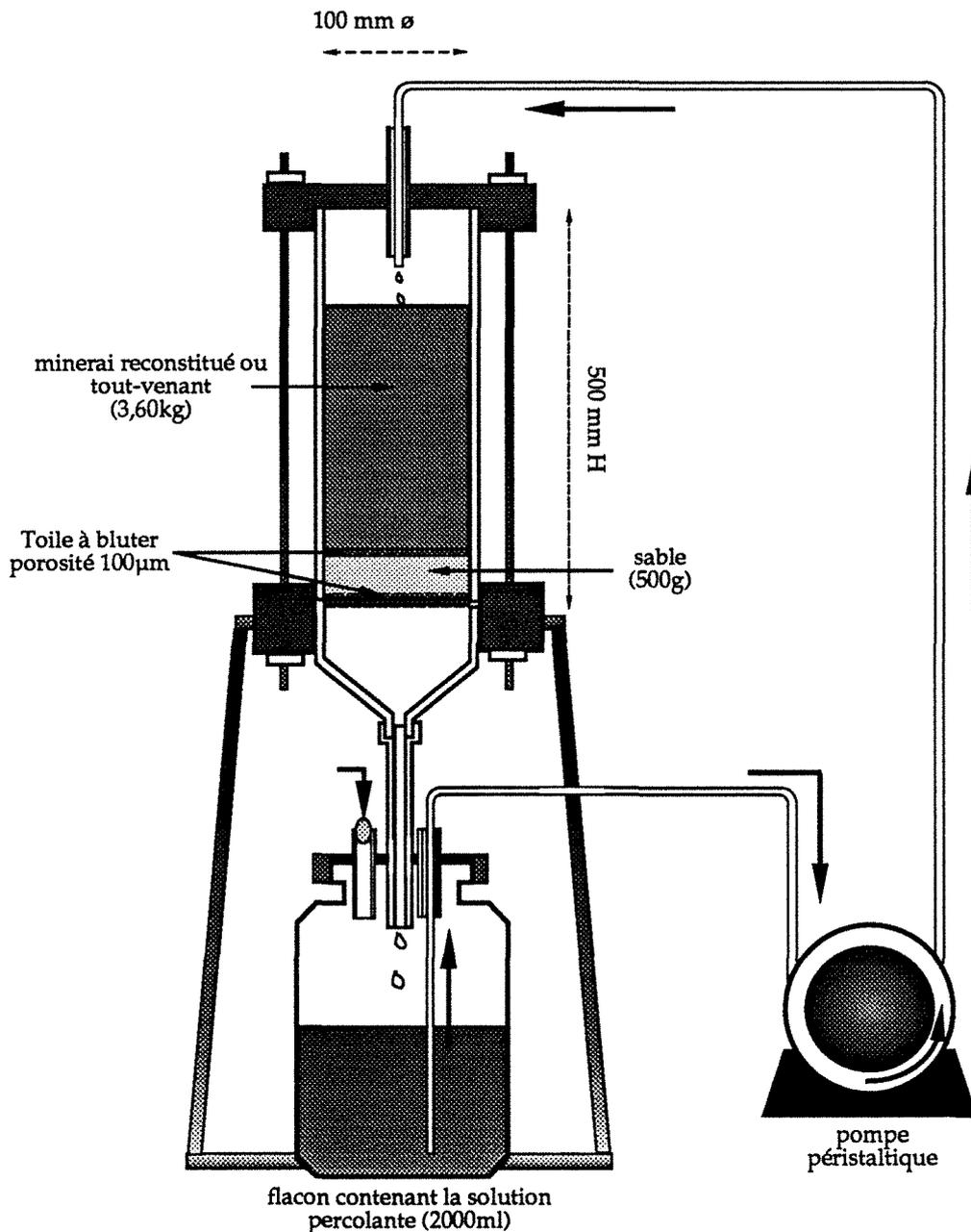


Figure II. 9. L'installation de laboratoire pour les colonnes percolées (GC = grandes colonnes de laboratoire en P.V.C.).

L'arrosage a été assuré par une pompe péristaltique Masterflex 1-100 tours, munie de tubes Masterflex en C-flex. Toutes les colonnes ont été placées dans une chambre thermostatée à 30°C.

Étant données les deux principales difficultés techniques souvent rencontrées pour la mise en place d'expériences de lixiviation en colonnes de laboratoire portant sur la durée des expériences et la présence de zones à différent gradient physique ou chimique dans les profils, les colonnes PC ont été utilisées (i) pour définir les conditions opératoires de la biolixiviation statique de sulfures, (ii) pour suivre l'évolution et l'activité des populations bactériennes, et (iii) pour comparer les cinétiques de biolixiviation des différents minerais (tout-venant et reconstitués). Les colonnes GC ont été mises en place pour l'étude de la distribution de l'or et de la formation de précipités dans les lits statiques après l'attaque bactérienne.

II. 3. 2. Dispositifs en Pilote Industriel

II. 3. 2. 1. Culture agitée

La production des bactéries nécessaires pour inoculer les dispositifs de biolixiviation statique en pilote industriel a été réalisée dans une cuve en PVC de 250 l de capacité contenant 200 l de pulpe minérale, agitée à 200 rpm à l'aide d'un système axial à double hélice, fabriqué en PVC. L'ensemble a été thermostaté à 32°C et oxygéné par de l'air filtré et désinfecté.

II. 3. 2. 2. Colonnes percolées

Le dispositif utilisé pour les essais de lixiviation bactérienne en pilote industriel sur site minier comprend des colonnes en PVC transparent de 0,24m de diamètre intérieur et de 1,80m de haut. Le fond des colonnes était muni d'une grille en acier inoxydable, d'un feutre Bidim (polyester) et d'une toile de 100µm de porosité permettant de retenir le minerai dans la colonne. Elles sont remplies de 119kg d'un minerai sulfuré aurifère tout-venant constituant un lit minéral avec une hauteur de 1,75m. Le réservoir en polypropylène de 30 l de capacité, au-dessous de la colonne, contenait à l'origine 10 l de la solution lixiviante. L'arrosage a été assuré par une pompe péristaltique à débit réglable. Toutes les colonnes ont été placées dans une chambre sans régulation de température (la température a varié entre 15 et 25°C).

II. 4. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

II. 4. 1. Etude de la biolixiviation de sulfures en laboratoire

II. 4. 1. 1. En systèmes agités

La fraction minérale broyée non-stérile est introduite dans le réacteur disposant déjà du milieu de culture stérile. Les bactéries utilisées pour l'inoculum proviennent de culture en pleine phase exponentielle de croissance sous forme d'un concentré bactérien suffisant pour avoir un nombre initial de bactéries égal à 1.10^7 bactéries.ml⁻¹. Des prélèvements périodiques du lixiviat ont permis de suivre la concentration de fer, d'arsenic et de soufre totaux en solution, ainsi que le nombre de bactéries en suspension au cours des cinétiques de lixiviation. A chaque prélèvement, 2ml de solution ont été récupérés du réacteur pour les analyses chimiques et 100µl pour le dénombrement bactérien au microscope optique en cellule de Thoma. Les pertes par évaporation de la solution du réacteur et par prélèvement ont été compensées par ajout de milieu de culture stérile avant d'effectuer le prélèvement de la solution. Ceci a été pris en considération pour corriger les concentrations réelles.

Pour caractériser la fraction minérale au cours de la biolixiviation (observation au microscope électronique à balayage, étude des phases superficielles par spectroscopie Infrarouge, détermination du nombre de bactéries fixées,...), entre 50 et 300µg de solide ont été prélevés périodiquement dans quelques expériences (ou traitements expérimentaux).

Des mesures périodiques du pH et du potentiel d'oxydoréduction de la solution du réacteur ont été réalisées à l'aide d'électrodes combinées de pH INGOLD (KCl/AgCl saturées) et d'une électrode de platine. En fin de biolixiviation (en général, après 60 jours d'attaque), le résidu solide a été récolté par filtration et lavage à l'eau acidulée (pH=1,4) puis à l'eau distillée sur un préfiltre en fibre de verre 1,0µm de diamètre de pores (MSI, U.S.A.). Des conditions strictes de stérilité n'ont pas été adoptées, ceci en fonction des dispositifs expérimentaux et des conditions expérimentales mis en œuvre. Les bactéries autres que Thiobacilles ne représentaient que 2% du nombre total de bactéries en suspension en fin de biolixiviation.

II. 4. 1. 2. En systèmes statiques

Les colonnes ont été remplies avec les minerais reconstitués ou tout-venant non stériles. Dans tous les cas, le minerai a été versé doucement dans les colonnes afin de minimiser la ségrégation des particules de sulfures dans le profil. Avant d'introduire les bactéries dans le dispositif, le milieu de culture stérile a été placé dans le réservoir et mis en percolation pendant 24 ou 48 heures afin d'homogénéiser les conditions d'humidité à l'intérieur du lit minéral. Dans le cas du minerai tout-venant, un lavage acide du minerai par une solution diluée de H₂SO₄ a été nécessaire pour dissoudre les carbonates minéraux consommateurs d'acide, présents à l'origine dans le minerai (4,2% CO₃). L'ajout de H₂SO₄ a été maintenu jusqu'au moment où la valeur du pH de la solution percolante est restée inférieure à 2,0.

Les bactéries sont apportées sur la partie supérieure du solide à l'intérieur de la colonne, sous forme d'un concentré de suspension bactérienne à 1.10^{10} bactéries.ml⁻¹, pour avoir un nombre initial de bactéries qui varie entre 1.10^6 et 1.10^9 bactéries.g⁻¹ de substrat.

L'étude de l'oxydation bactérienne de minéraux sulfurés en colonnes de laboratoire a été assurée par le suivi de la concentration des éléments en solution (fer, arsenic et soufre), du pH, du potentiel d'oxydoréduction et du nombre des bactéries en suspension. Avant chaque prélèvement de la solution, la perte par évaporation a été compensée par ajout de milieu de culture. Chaque expérience en colonne a été mise en place et suivie en double, sauf une expérience considérée comme "témoin", réalisée à 8 répétitions afin d'évaluer la répétitivité des résultats (voir chapitre IV).

II. 4. 2. Etude de la biolixiviation de sulfures en pilote industriel

II. 4. 2. 1. En systèmes agités

Les cultures agitées contenaient 20kg d'un concentré sulfuré (semblable chimiquement et minéralogiquement au concentré n°1) provenant d'une usine de flottation et 200 l de milieu de culture (M₂). Le milieu de culture a été stérilisé en deux étapes : d'abord une désinfection de 180 l d'eau par barbotage d'ozone, suivie de la stérilisation par ébullition de 20 l du milieu de culture concentré 10x. Les bactéries sont apportées dans le milieu de culture ainsi "stérilisé", sous forme d'un concentré de suspension bactérienne provenant de culture en pleine phase de croissance exponentielle pour avoir une concentration initiale dans le fermenteur de 1.10^7 bactéries.ml⁻¹. Les bactéries apportées à l'origine dans le fermenteur correspondaient à des *Thiobacillus ferrooxidans* issus d'une souche préalablement adaptée au concentré n°1.

La détermination du nombre de bactéries en suspension dans le réacteur pilote a été effectuée par le suivi de la concentration en protéines dans le lixiviat (voir § II.1.3.1). Quand le nombre de bactéries en suspension a atteint une valeur supérieure à 1.10^8 bactéries.ml⁻¹, la suspension bactérienne en "phase exponentielle de croissance" a été récupérée par décantation du substrat minéral. La suspension bactérienne ainsi récupérée contenait, avant inoculation des systèmes percolés, environ 15% de bactéries autres que les Thiobacilles.

II. 4. 2. 2. En systèmes statiques

Avant de commencer l'oxydation bactérienne du minerai tout-venant, des lavages acides du minerai par des solutions de H₂SO₄ ont été réalisés afin de dissoudre les minéraux carbonatés consommateurs d'acide, présents à l'origine dans le minerai (1% CO₃ dans le minerai). L'ajout de H₂SO₄ a été maintenu jusqu'au moment où la valeur du pH de la solution percolante est restée inférieure à 2,0.

Le réservoir contenait à l'origine de la biolixiviation 10 l de milieu provenant de la culture agitée et contenant les bactéries en pleine phase exponentielle de croissance. La concentration bactérienne initiale apportée est de 8.10^7 bactéries.ml⁻¹.

Dans un premier temps, l'étude des systèmes de biolixiviation à l'échelle pilote a été assurée par le suivi du pH et du potentiel d'oxydoréduction de la solution, de la concentration en composés nutritifs (NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} ,...), des éléments solubilisés (Fe, As et S), et de la concentration bactérienne en suspension. La concentration des éléments nutritifs en solution a été ajustée au cours de l'expérience aux valeurs initiales du milieu de culture (milieu M₂). L'ajout périodique des composants nutritifs en poudre dans la solution percolante assurait cette régulation.

Puis, en vue d'étudier la répartition des bactéries à l'intérieur des colonnes (1,75m de profondeur) au cours de la biolixiviation du minerai, des essais de lavage et de désorption au Tween 80 à 10% [vol./vol.] ont été menés sur des échantillons prélevés à différents niveaux du profil d'une colonne. En fin de biolixiviation, il était important de déterminer le développement de *T. ferrooxidans* par rapport à l'ensemble de la population bactérienne. Pour ce faire, nous avons recherché la présence de ces bactéries dans les solutions percolantes et interstitielles, en utilisant les techniques de dénombrement en milieux solides et liquides spécifiques aux bactéries acidophiles oxydant le fer.

II. 4. 3. Cyanuration en laboratoire

II. 4. 3. 1. Cyanuration dynamique des résidus de biolixiviation

Des expériences de cyanuration en flacon agité ont été effectués (i) pour évaluer l'extraction de l'or en fonction de l'avancement de la biolixiviation des sulfures porteurs de l'or "invisible", et (ii) pour déterminer la distribution de l'or dans les profils des colonnes après biolixiviation des minerais reconstitués.

Les résidus biolixiviés ont été filtrés (préfiltre en fibre de verre 1µm porosité + filtre en polycarbonate 0,2µm porosité) et lavés trois fois avec une solution acidulée à pH=1,40 afin d'éliminer le fer et l'arsenic restant en solution entre les grains minéraux. Ce lavage à pH acide a pour but d'éviter la précipitation des métaux (Fe et As) en solution lors de la neutralisation et de prévenir la consommation de cyanure par formation de complexes avec les ions métalliques en solution (ferrocyanures, ferricyanures,...). Les résidus biolixiviés et lavés ont été ensuite séchés à 50°C. Les essais de cyanuration ont été réalisés en flacons en polyéthylène de 500 ou 2000ml de capacité pendant 48 heures, en utilisant une concentration initiale en NaCN (Merck, min. 96% NaCN) égale à 0,1 M.l⁻¹, une pulpe à 20% de solides et une valeur initiale du pH entre 10,5 et 11,0, ce dernier ajusté avec une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1N. L'oxygénation de la pulpe minérale a été assurée par l'agitation et par l'ouverture régulière et momentanée du flacon. En fin de cyanuration, les résidus lixivés ont été lavés avec une solution à pH = 10,5, puis avec de l'eau distillée. Après filtration (préfiltre en fibre de verre 1µm porosité ou double filtre en papier), les solutions et les résidus solides ont été analysés pour calculer les bilans d'extraction de l'or.

II. 4. 3. 2. Cyanuration statique des résidus de biolixiviation

Le suivi des expériences de biolixiviation en petites colonnes de laboratoire sur des minerais aurifères reconstitués à environ 2% de pyrite + arsénopyrite (dilution des concentrés sulfurés aurifères dans du sable) a permis tout d'abord, d'évaluer les cinétiques de biolixiviation, et ensuite d'estimer le rendement d'extraction de l'or déjà libre ou libéré, par le suivi de cyanuration en colonne.

La cyanuration statique (en colonnes percolées) a eu lieu pendant 12 jours sur les minerais biolixiviés, après triple lavage du minerai par percolation d'une solution acidulée à pH = 1,40 pour éliminer le fer et l'arsenic qui restent en solution à l'intérieur des colonnes, puis neutralisation de la solution (pH initial de la cyanuration = 11,0). La concentration initiale de NaCN est égale à 0,1 M.l⁻¹.

II. 5. METHODE POUR LE SUIVI DE LA CONCENTRATION EN CYANURE LIBRE

II. 5. 1. Principe de la méthode

Pour suivre la concentration de cyanure libre en solution, nous avons utilisé un système de capteur à membrane gazeuse pour des espèces sensibles au pH. Ce système est fondé sur le principe de la diffusion de composés volatils à travers de membranes microporeuses hydrophobes (Blet *et al.*, 1989, Marion *et al.*, 1990).

Dans notre cas, les espèces moléculaires à l'équilibre avec le cyanure dissout ($\text{CN}^- + \text{HCN}_{aq}$) peuvent diffuser, à l'état gazeux (HCN_g) au travers la membrane. Une solution de NaOH, utilisée comme liquide vecteur (ou porteur), balaye les parois internes de la membrane en ionisant complètement le HCN_g diffusé, et transporte ainsi l'ion correspondant (CN^-) jusqu'au système de détection ou d'échantillonnage situé à l'extérieur du réacteur (figure II.10). Toute variation de la concentration en cyanure libre, enregistrée par la membrane peut être rapportée principalement (i) à la complexation par des ions métalliques, (ii) à la formation de thiocyanate (CNS^-), et (iii) à la volatilisation de HCN.

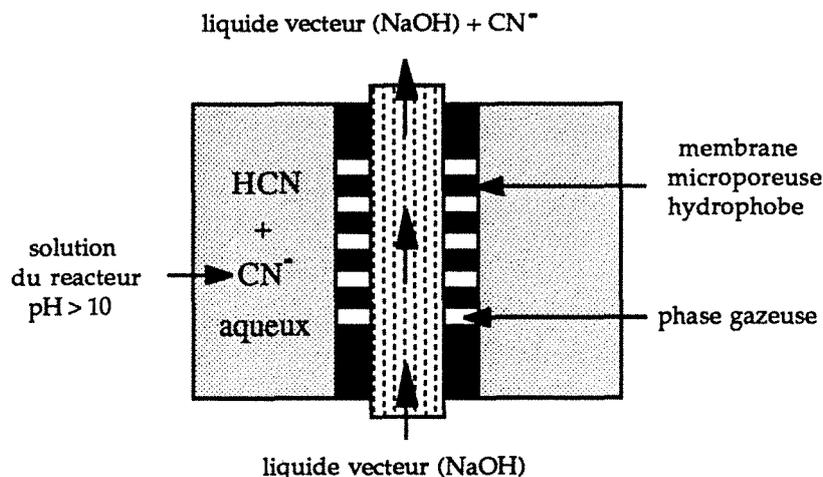


Figure II. 10. Principe de la méthode utilisée pour le suivi de la concentration de cyanure libre en solution à l'aide d'une membrane microporeuse.

II. 5. 2. Dispositif expérimental

Les expériences sont menées à pH constant dans le réacteur (pH = 10,5) et avec une teneur initiale en cyanure de $0,1 \text{ M.l}^{-1}$. Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui décrit par Marion *et al.* (1990) et possède une membrane qui est directement immergée dans un réacteur (figure II.11). La membrane utilisée est en PTFE (PoreflonTM fabriqué par Sumitomo Electric Ltd., Japan), $2\mu\text{m}$ de diamètre de pores, 78% de porosité, 2mm de diamètre intérieur, 3mm de diamètre extérieur, et 120cm de longueur. La membrane est protégée contre les chocs des particules avec une toile en polyamide de $20\mu\text{m}$ de porosité (UGB, France).

Le réacteur est constitué par une cuve en verre avec une capacité maximale de 1600ml, dont l'agitation et la température peuvent être régulées. L'agitation est assurée par une hélice axiale en verre et polypropylène. La température est régulée à 25°C .

Le liquide vecteur correspond à une solution de NaOH à 0,25M qui circule avec un débit de 4 ml.mn^{-1} à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex de Cole Parmer, USA) couplée à un contrôleur de vitesse (Masterflex).

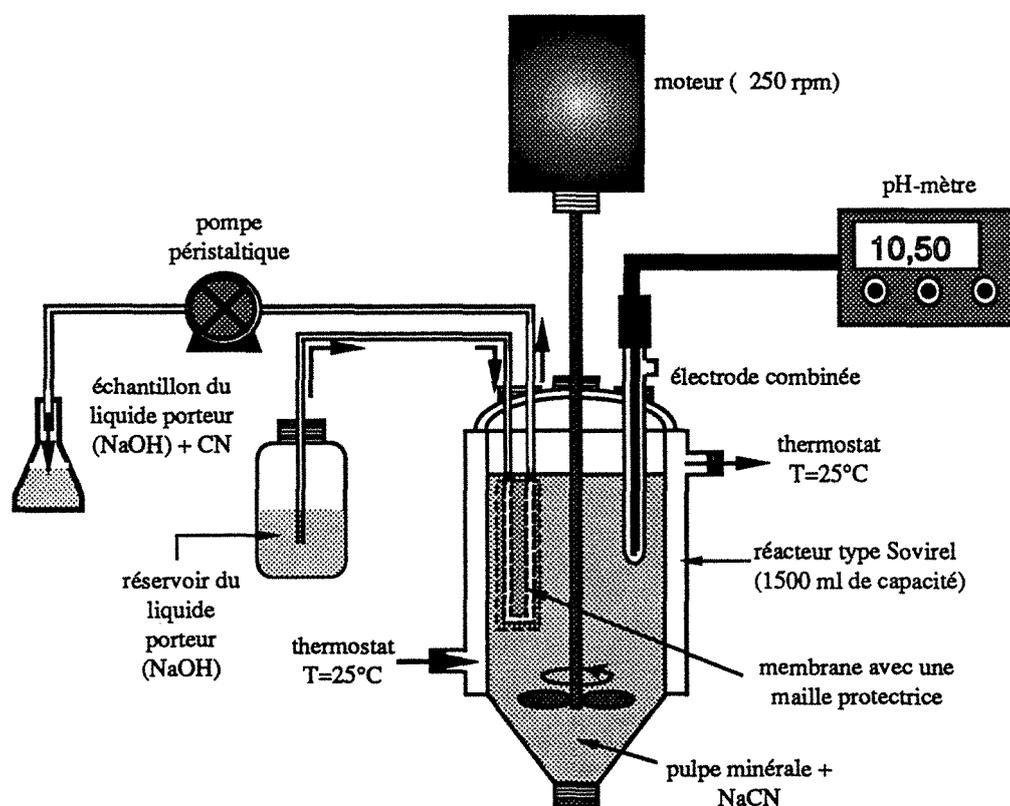


Figure II. 11. Dispositif expérimental utilisé pour le suivi de la consommation de cyanure par les produits bruts, synthétiques et biolixiviés.

Le pH de la pulpe à l'intérieur du réacteur (pH=10,5) est mesuré par une électrode combinée avec protection (Ingold No. 9816), reliée à un pH-mètre à affichage numérique (Tacussel PHIT-NUM). Le pH du système a été maintenu sensiblement constant et surtout ajusté avant chaque prélèvement par

ajouts de NaOH 1N et H₂SO₄ 4N. En effet, le pH joue beaucoup sur la dissociation de HCN et est donc une variable critique pour la bonne réalisation des mesures.

Les expériences qui concernent l'étude des interactions entre les solutions et les résidus de biolixiviation et le cyanure (chapitre VII) ont été réalisées à l'aide de ce dispositif expérimental, en utilisant un volume de 1400ml d'une solution de NaCN à 0,1 M.l⁻¹ (pH = 10,5) et 40g de substrat solide.

II. 5. 3. Détermination spectrophotométrique de la concentration en cyanure

Le dosage de CN⁻ en solution dans le liquide sortant de la membrane a été réalisé par la méthode classique pyridine - acide barbiturique décrite par Solomons et Dixon (1983), en utilisant un spectrophotomètre U.V.-visible Phillips PU 8620. La méthode d'analyse consiste à convertir le CN⁻ en CNCl par réaction avec la chloramine T, suivie d'une réaction avec un mélange de pyridine et d'acide barbiturique. La solution finale est de couleur violette qui doit ainsi rapidement être mesurée à 578nm.

Des concentrations de cyanure supérieures à 4,3.10⁻⁶ M.l⁻¹ (pour un échantillon de 1ml) ou de 2,1.10⁻⁷ M.l⁻¹ (pour un échantillon de 20ml) peuvent être déterminées dans le liquide vecteur. Ces concentrations dans le liquide vecteur permettent la détermination d'une concentration d'environ 6.10⁻⁷ M.l⁻¹ (HCN+CN⁻) dans le réacteur (Marion, 1992).

II. 5. 4. Substrats solides pour l'étude de l'interaction entre les résidus de biolixiviation et le cyanure

La pyrite et l'arsénopyrite "pures", utilisées comme modèles, correspondent aux mêmes minéraux décrits au § II. 2. 1, à une granulométrie comprise entre 50 et 80µm.

Les résidus de biolixiviation de pyrite, d'arsénopyrite et du concentré sulfuré n° 1 ont été obtenus après 30j d'oxydation bactérienne des substrats sulfurés par *Thiobacillus ferrooxidans*, en réacteurs contenant à l'origine 40g de solides et 1400ml de milieu de culture (milieu M₂).

Le soufre cristallin est un réactif chimique de qualité analytique (soufre sublimé, Merck No.7982), tandis que le soufre "colloïdal" a été précipité par voie chimique en deux étapes: d'abord, la formation d'un polysulfure en portant à ébullition du soufre sublimé en présence d'une solution de soude, suivi de la précipitation du soufre "colloïdal" par ajout de H₂SO₄.

L'arséniate ferrique (FeAsO₄) a été précipité aussi en deux étapes : d'abord, l'oxydation d'une solution de FeSO₄.7H₂O (dissout dans le milieu) avec du peroxyde d'hydrogène suivie de l'ajout d'acide arsénieux (H₃AsO₄), dans des proportions molaires pour reconstituer le FeAsO₄. Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique (Merck et Prolabo).

La pureté du soufre élémentaire et de l'arséniate ferrique précipités en laboratoire par voie chimique a été contrôlée par diffraction de rayons-X, par spectrométrie de rayons-X en dispersion

d'énergie couplé au M.E.B. et/ou par spectroscopie infrarouge (annexe I, § A.I.1, § A.1.2 et chapitre III § III.2).

II. 6. ANALYSES COMPLEMENTAIRES ET TRADITIONNELLES

II. 6. 1. Analyses chimiques

II. 6. 1. 1. Analyses des solutions de biolixiviation

Les concentrations en Fe, As et SO₄ en solution dans les suspensions de biolixiviation sont déterminées par analyse en spectrométrie d'émission ICP (*Inductively Coupled Plasma*, Jobin Yvon JY32 du Centre de Pédologie Biologique - C.N.R.S., Nancy), en utilisant un standard interne au strontium. Les précisions relatives de dosage obtenues sont d'environ 0,5% pour le fer et 1,0% pour le soufre et l'arsenic. Le Fe^{II} a été dosé semi-quantitativement par colorimétrie au 2-2'bipyridyl ou par bandelettes Merckoquant.

La solubilisation des sulfures est exprimée en Fe et As totaux en solution, tandis que celle du soufre est exprimée en sulfates en déduisant la teneur initiale dans le milieu de culture.

II. 6. 1. 2. Analyses de solides

L'analyse des principaux métaux constituant les échantillons solides a été effectuée en deux étapes (au S.E.P.A. - COGEMA, Bessines) : d'abord, une mise en solution acide au four à micro-ondes, suivie de l'analyse par spectrométrie d'émission ICP (Jobin Yvon JY70PLUS) pour Fe, As, Sb, et par spectrophotométrie d'absorption atomique à four (Varian Spectra 400) pour Au, Pb, Cu et Zn. Le dosage de soufre total dans les échantillons solides est effectué par un analyseur Carbone-Soufre (Leybold Heraeus CSA 2003) après grillage à 450°C.

II. 6. 2. Microscopie électronique à balayage et microsonde électronique

Les phases minérales métalliques majeures et mineures constituant les différents concentrés sulfurés étudiés ont été déterminées par observation au microscope métallographique des sections polies de chaque espèce minérale "pure" et de chaque concentré sulfuré. Ensuite, chaque préparation a été examinée au microscope électronique à balayage (F.B. Cambridge Stereoscan du Service Commun de Microanalyse de la Faculté des Sciences, Université de Nancy I) équipé d'un détecteur de photons X par dispersion d'énergie Si-Li (Princeton) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Les sulfures majeurs (pyrite et arsénopyrite) font l'objet d'images en électrons rétrodiffusés pour révéler des différences dans la distribution du numéro atomique moyen (Z). Des analyses systématiques à la microsonde électronique (SX Cameca du Service Commun de Microanalyse de la Faculté des Sciences, Université de Nancy I)

sont pratiquées sur ces sulfures majeurs en utilisant une tension de 20 kV à 20 nA, avec des temps de comptage de 10 secondes.

En vue d'observer au M.E.B. les figures de corrosion développées sur les grains de sulfures au cours et en fin de l'attaque bactérienne, environ 50mg de particules minérales ont été prélevés régulièrement dans les dispositifs de biolixiviation et séchés sous une atmosphère d'azote. En présence de précipités abondants, les échantillons ont été lavés avec une solution de HCl 6N avant toute observation microscopique. D'autres échantillons minéraux prélevés dans les dispositifs de biolixiviation ont été directement traités avec du tétraoxyde d'osmium pendant 14 jours afin d'examiner la présence de bactéries fixées aux grains minéraux.

II. 6. 3. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été employée pour la caractérisation des phases précipitées formées au cours de la biolixiviation des pyrites et des arsénopyrites. Dans le cadre de ce travail et comme dans ceux de de Donato (1987), Kongolo (1991) et Mustin (1992), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (SIRTF) associée à la réflexion diffuse a permis de caractériser la nature des phases superficielles alors que la spectrométrie infrarouge par transmission a été utilisée pour caractériser uniquement les phases précipitées.

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge Bruker IFS88 (*Laboratoire "Environnement et Minéralurgie"*, ENSG Nancy), équipé d'un détecteur DTGS (Deuterium Triglycine Sulfide) pour l'obtention des spectres en Transmission et d'un détecteur MCT (Mercury-Cadmium Telluride) pour les spectres en réflexion diffuse. Chaque spectre a été enregistré avec un nombre d'accumulations de 200, entre 2000 et 600 cm^{-1} . Les analyses par réflexion diffuse ont été effectués sur 70mg de minéral (séché sous azote) dilué dans 370mg de bromure de potassium finement broyé, tandis que pour les analyses par transmission seulement 2mg d'échantillon ont été dilués dans 150mg de bromure de potassium.

Les avantages de l'utilisation de cette technique concerne d'une part sa capacité à caractériser les produits néoformés dont la faible cristallinité ne permet pas l'identification par diffraction de rayons-X, et d'autre part, la caractérisation possible des phases superficielles et précipitées puisque la pyrite et l'arsénopyrite non-oxydées n'ont pas de bandes caractéristiques par spectroscopie infrarouge.

II. 6. 4. Spectroscopie Mössbauer de ^{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, les concentrés ou les produits de traitement chimique (Marion *et al.*, 1986, Marion, 1988, Wagner *et al.*, 1989, Friedl *et al.*, 1992). Cette technique permet ainsi de savoir si l'or se trouve à l'état métallique (souvent finement divisé ou "invisible" et donc difficilement identifiable par M.E.B.) ou s'il est lié chimiquement à d'autres éléments (atomes d'or insérés dans le réseau cristallin des phases majeures, sulfures ou sulfosels), ceci grâce à l'étude des environnements électroniques des noyaux d'or et donc à la nature des liaisons formées par ces atomes

ainsi que leur valence. Bien qu'à l'heure actuelle la nature de l'or chimiquement combiné aux pyrites et aux arsénopyrites ne soit pas encore complètement éclaircie (Wagner *et al.*, 1989), il est possible de différencier l'or chimiquement combiné dans le réseau cristallin de la pyrite de celui combiné à l'arsénopyrite (Marion *et al.*, 1991a). De plus, la mesure sur le spectre des aires relatives des pics d'adsorption de l'or métallique et de l'or chimiquement combiné, ainsi que la connaissance de la valeur des facteurs Lamb-Mössbauer permettent le calcul des concentrations relatives de l'or métallique et combiné dans les échantillons étudiés (Marion *et al.*, 1991a, Remond *et al.*, 1992).

Dans le cas présent, une étude a porté sur les concentrés aurifères avant et après l'attaque bactérienne afin de caractériser l'état chimique de l'or libéré par l'oxydation du sulfure porteur. Les analyses par spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au ont été accomplies au Département de Physique de l'Université de Munich. Le spectre du résidu biolixivié a été réalisé sur échantillon congelé après récupération des solides par centrifugation à 18 000 rpmn et congélation à -20°C sous azote. Le même spectre a été obtenu après lyophilisation du produit.

II. 6. 5. Analyses granulométriques

Le contrôle de la granulométrie a été effectué au moyen du granulomètre MALVERN MASTERSIZER (Laboratoire "Environnement et Minéralurgie", ENSG, Nancy). Cette appareil opère par diffraction laser et permet d'obtenir la distribution granulométrique en volume des particules minérales. Le montage optique, comprenant une lentille de focale 300mm, permet d'observer la distribution granulométrique des échantillons entre 2 et 600 μm .

II. 7. CONCLUSION

Il y a lieu de souligner que cet ensemble de méthodes expérimentales et analytiques mises en œuvre pour ce travail a un caractère pluridisciplinaire pour répondre aux questions posées par ces études des interactions "microorganismes - solution - minéraux". C'est là une des difficultés d'un tel sujet mais aussi une de ses richesses de faire appel à des démarches qui concernent la microbiologie, la minéralogie, le traitement de minerais et la physico-chimie des systèmes "surface - solution".

**COMPORTEMENT DES BACTERIES ET
INFLUENCE DE LA NATURE DU
MINERAL AU COURS DE L'OXYDATION
BACTERIENNE DE PYRITE ET
D'ARSENOPYRITE PAR
*Thiobacillus ferrooxidans***

**III. COMPORTEMENT DES BACTERIES ET INFLUENCE DE
LA NATURE DU MINERAL AU COURS DE L'OXYDATION
BACTERIENNE DE PYRITE ET D'ARSENOPYRITE PAR
*Thiobacillus ferrooxidans***

L'or "invisible" non récupérable par cyanuration présent dans les minerais sulfurés aurifères est associé à la pyrite et/ou à l'arsénopyrite, les deux sulfures majeurs dans ce type de minerais. Le but de la biolixiviation de ces minerais aurifères est donc d'oxyder ces deux sulfures afin de libérer l'or "invisible". Les minerais sulfurés sont constitués, cependant, par plusieurs phases minérales autres que pyrite et arsénopyrite, et donc la cinétique de la biolixiviation des minerais dépendra de l'ensemble des phénomènes intervenant au cours des réactions des bactéries et des solutions avec le substrat minéral. Pour mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lors de la lixiviation bactérienne de ces "systèmes" mixtes à pyrite + arsénopyrite, l'étude préalable de la biooxydation d'échantillons "purs" de pyrite et d'arsénopyrite est nécessaire.

En ce qui concerne la pyrite, par exemple, les mécanismes de l'oxydation par *Thiobacillus ferrooxidans* ont été déjà largement étudiés par certains auteurs (Silverman, 1967, Bennett et Tribusch, 1978, Chander et Briceno, 1987, Basaran et Tuovinen, 1987, Mustin *et al.*, 1992, voir § I.4.2). Cependant, les résultats obtenus sur l'intensité de l'adhésion bactérienne, sur l'avancement de la dissolution et sur la formation de phases solides et solubles, diffèrent parfois nettement. Les différences observées dépendent, entre autres facteurs, de la pureté de la pyrite utilisée et des propriétés cristalochimiques et physico-chimiques de celle-ci. L'utilisation du mot "pyrite" ou "pyritique" n'implique pas dans la plupart de ces travaux l'emploi d'un échantillon de pyrite "pure" mais, le plus souvent, correspond à l'étude d'un produit où la pyrite est l'espèce minérale majeure ou une des espèces minérales majeures. Ce fait explique les différences observées, notamment sur le phénomène d'adhésion des bactéries au minéral et sur l'évolution des phases solides et solubles formées au cours de la biooxydation du sulfure. Il a déjà été démontré que même deux exemplaires de pyrite minéralogiquement "pure" d'origines et de natures différentes ont un comportement distinct au cours de leur biolixiviation (Mustin, 1992).

De la même façon, peu de travaux concernent l'utilisation d'espèces minérales "pures" pour l'étude de la biolixiviation de sulfures en systèmes statiques. La plupart des publications et des rapports à ce sujet décrivent l'oxydation de minerais polymétalliques où la pyrite est accompagnée d'autres sulfures de cuivre, de plomb, de zinc ou de nickel (Sanmugasunderam, 1986, Puhakka et Tuovinen, 1986, Castillo *et al.*, 1987, Ahonen et Tuovinen, 1989, Bhatti *et al.*, 1989, Roy Chaudhury *et al.*, 1990). Ce fait a entraîné l'acquisition de nombreux résultats valables uniquement pour le minéral traité et qui sont peu comparables entre eux. L'emploi de dispositifs de lixiviation simplifiés ne contenant que des phases minérales pures peut faciliter la compréhension du phénomène de biooxydation de sulfures en systèmes percolés (statiques).

Dans le cadre de ce travail, l'étude de l'oxydation bactérienne d'espèces "pures" s'avère donc nécessaire. Pour ce faire, le suivi des populations bactériennes, des cinétiques de solubilisation, ainsi que de l'évolution des phases superficielles et précipitées a été initialement effectuée dans des

systèmes de lixiviation agitée qui permettent d'étudier plus facilement les mécanismes de la biolixiviation des sulfures. Les résultats ainsi obtenus ont été ensuite comparés avec l'évolution des populations bactériennes et de la mise en solution du fer, du soufre et de l'arsenic au cours de la biooxydation de minerais reconstitués (contenant 2% d'une pyrite et/ou d'arsénopyrite "pures") dans les systèmes de percolation. La pyrite et l'arsénopyrite utilisées ici correspondaient à des cristaux automorphes d'espèces "pures", dont la composition et l'origine sont indiquées dans le chapitre II § II.2.1. L'ensemble des résultats obtenus est regroupé ci-dessous :

III. 1. BIOLIXIVIATION DE LA PYRITE

III. 1. 2. Biolixiviation d'une pyrite "pure" par *Thiobacillus ferrooxidans* en systèmes agités

Le processus de biolixiviation de cette pyrite a été déjà bien caractérisé par Mustin *et al.* (1991), Mustin (1992), et Dziurla (1991). Ces auteurs ont distingué quatre étapes différentes au cours de la biooxydation de la pyrite, qui sont caractérisées par des modalités biologiques et chimiques particulières :

1ère étape

La phase de latence est distinguée par la réduction en fer ferreux des espèces ferriques présentes en solution, la réduction du sulfate ferrique présent sur la surface de la pyrite en sulfate ferreux et par une diminution sensible du nombre des bactéries en suspension après l'inoculation (figure III.1.a). Au moins 50% des bactéries totales sont fixées sur la surface de la pyrite.

2ème étape

Cette période est associée à la croissance exponentielle des bactéries libres. La phase exponentielle de croissance est accompagnée de l'amorçage de la mise en solution du fer et du soufre (figure III.1.b), de l'oxydation bactérienne du Fe^{II} en solution et de l'acidification du milieu (figure III.1.a). Même si le nombre de bactéries fixées reste identique au cours de la biolixiviation, leur proportion diminue jusqu'à moins de 10% des bactéries totales. En fait, dans cette étape, le cycle d'oxydation de la pyrite se met en place grâce à la combinaison :

- ① de l'oxydation directe du minéral par les bactéries fixées,
- ② de la réduction du Fe^{III} en Fe^{II} sur la surface de la pyrite,
- ③ de l'oxydation bactérienne du Fe^{II} en Fe^{III} en solution par les bactéries libres et
- ④ de l'oxydation chimique de la pyrite par le Fe^{III} (Mustin, 1992).

L'attaque superficielle est dominée par l'apparition de fissures et de différentes phases superficielles soufrées (S_nS^{2-} , S_8 , SO_4^{2-}). La phase de croissance des bactéries en suspension ne dure que sept jours pour conduire à une population de 10^9 bactéries.ml⁻¹, qui se maintient stable au

cours de la période stationnaire. Dans cette étape, les bactéries contiennent en moyenne 2.10^{-7} ng A.T.P. par bactérie.

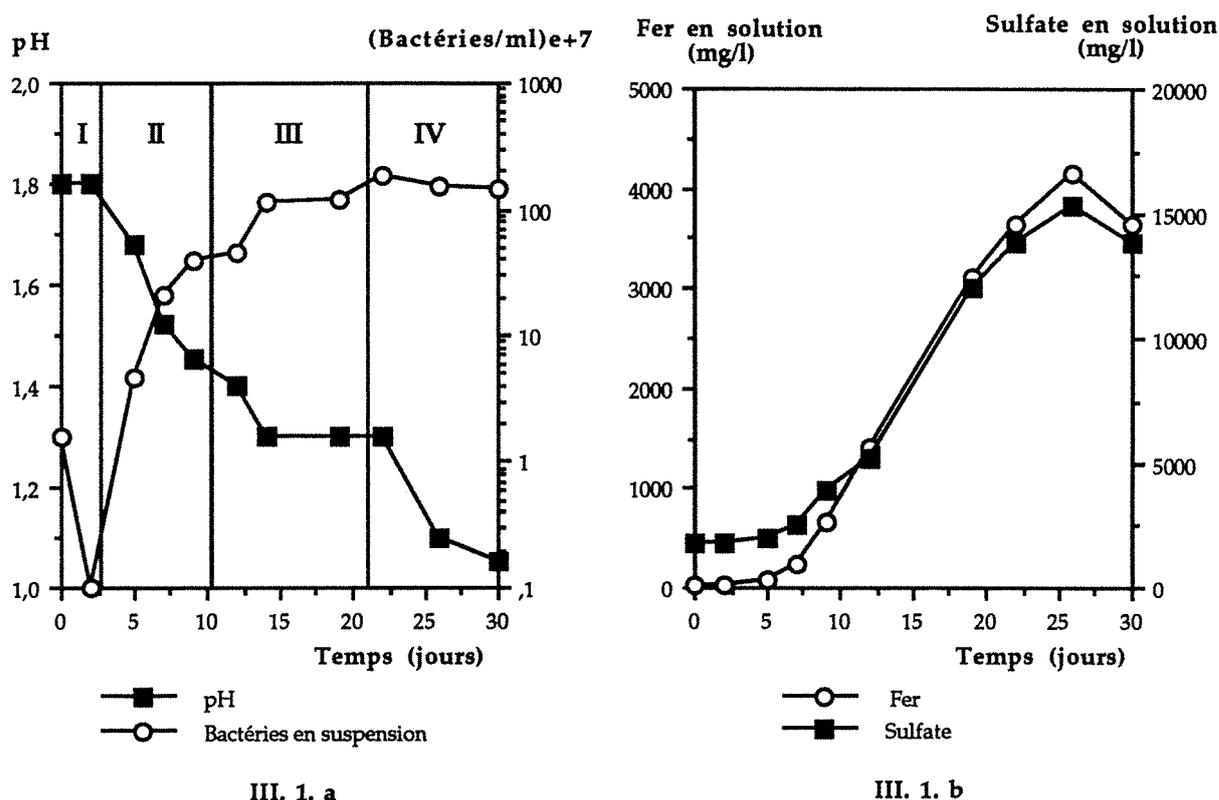


Figure III. 1. Evolution du nombre de bactéries en suspension, du pH et des teneurs en fer et soufre en solution au cours de la biooxydation d'une pyrite "pure" par *Thiobacillus ferrooxidans*, en réacteur de laboratoire : fraction 32-53 μ m.

3ème étape

Au cours de cette période, qui correspond à la phase stationnaire, le cycle d'oxydation amorcé dans l'étape précédente est maintenu et accéléré (figure III.1.b). En dehors des bactéries fixées qui oxydent le minéral par voie directe, la concentration élevée de bactéries en suspension permet d'assurer l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} qui pourra ainsi oxyder chimiquement le sulfure (mécanisme d'oxydation indirecte, équations 36 et 37 § I.4.2). L'oxydation de la pyrite est caractérisée par l'attaque en profondeur et par l'apparition importante et continue de phases oxydées superficielles (combinaison $Fe^{III} - SO_4 - OH$). Les figures de corrosion sont le résultat de la propagation de pores qui est contrôlée principalement par la cristalchimie du sulfure (Mustin, 1992). Durant cette phase, les bactéries contiennent 5 fois moins d'A.T.P. que dans la phase de croissance (tableau III.1). En ce qui concerne les protéines dosées après lyse des bactéries (voir § II.1.3.1), leur teneur suit bien la croissance bactérienne et la solubilisation du fer (figure III.2).

4ème étape

Enfin, la quatrième phase est caractérisée par la diminution de la concentration des bactéries en suspension, l'apparition de Fe^{II} en solution et la présence d'une forte acidité. Au bout

de 25 jours on constate un ralentissement de la solubilisation du fer et du soufre, qui pourrait être lié d'une part à la diminution de l'activité bactérienne et d'autre part, à la précipitation de composés du type jarosite, malgré la forte acidification (équation 39 § I.4.2). A partir de cette période, la forte acidification du milieu ($\text{pH} \leq 1,0$) peut être responsable de la diminution du nombre de bactéries. La disponibilité de nutriments minéraux est peut être aussi en cause. Les bactéries en suspension constituent entre 85 et 95% du nombre total des bactéries, en fin de biolixiviation.

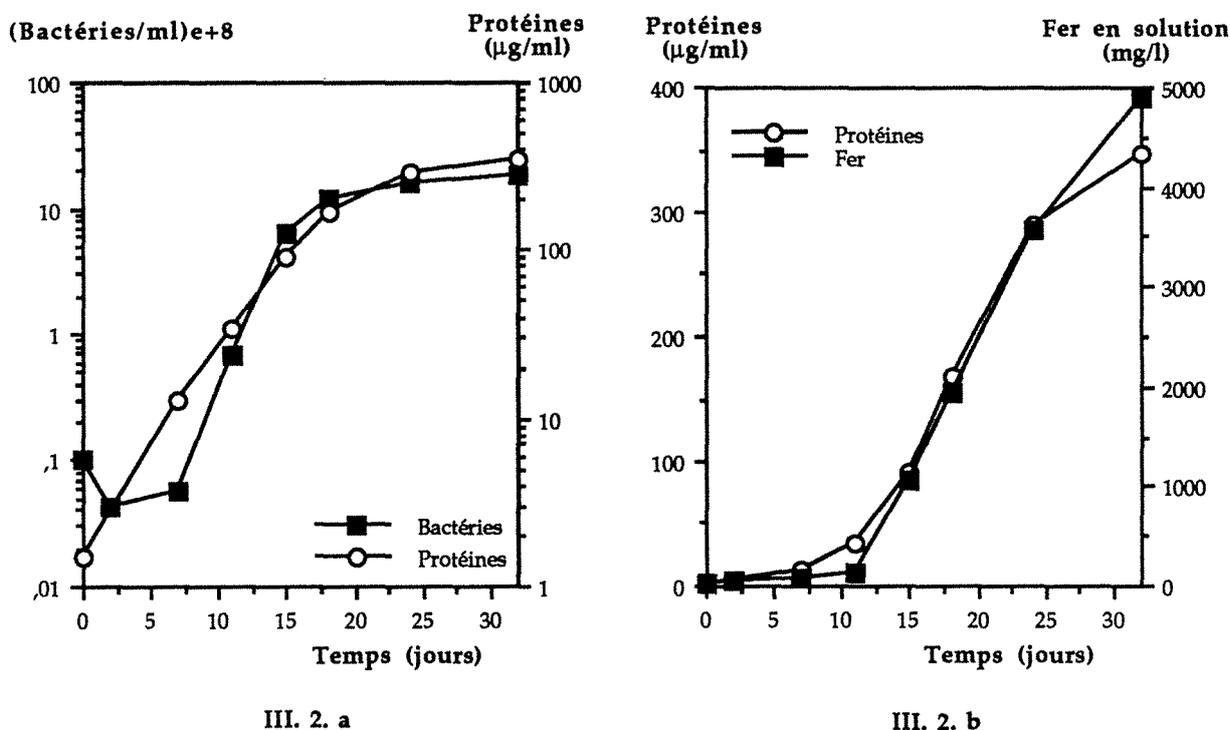


Figure III. 2. Courbes d'évolution des bactéries, des protéines en solution (protéines totales après lyse des bactéries en suspension) et du fer en solution au cours de la biooxydation d'une pyrite pure en réacteur agité : fraction 32-53µm.

III. 1. 2. Biolixiviation d'une pyrite "pure" (minerai reconstitué) par *Thiobacillus ferrooxidans* dans les systèmes statiques

Les phénomènes biologiques et chimiques qui se manifestent lors de l'oxydation bactérienne d'une pyrite pure dans les systèmes agités sont aussi observés au cours de la lixiviation statique d'un minerai reconstitué avec du sable et la même pyrite (voir dispositif expérimental des colonnes percolées dans le chapitre II § II.3.1.2).

Au départ, le nombre de bactéries en suspension subit une diminution sensible 24 heures après inoculation du minerai avec des bactéries provenant d'une culture en phase exponentielle de croissance. Cette diminution est associée à la fixation des bactéries au substrat minéral ($\approx 8 \cdot 10^6$ bactéries.mg⁻¹ de minerai, figure III.3). Au bout de ces 24 heures, les bactéries adhérant aux surfaces minérales constituent 98% des bactéries totales dans le système (figure III.4, figure 1 planche I). En fait, dans les systèmes statiques à fluide recirculé, les bactéries colonisent rapidement les surfaces minérales. Ce fait est principalement dû à la valeur élevée du rapport surface de minéral / volume du percolat et à la bonne

accessibilité aux surfaces des minéraux, plutôt qu'aux interactions existantes entre les bactéries et les particules minérales (van Loosdrecht *et al.*, 1989). La phase de latence n'est évidente ni pour les bactéries libres dans la solution percolante ni pour les bactéries fixées.

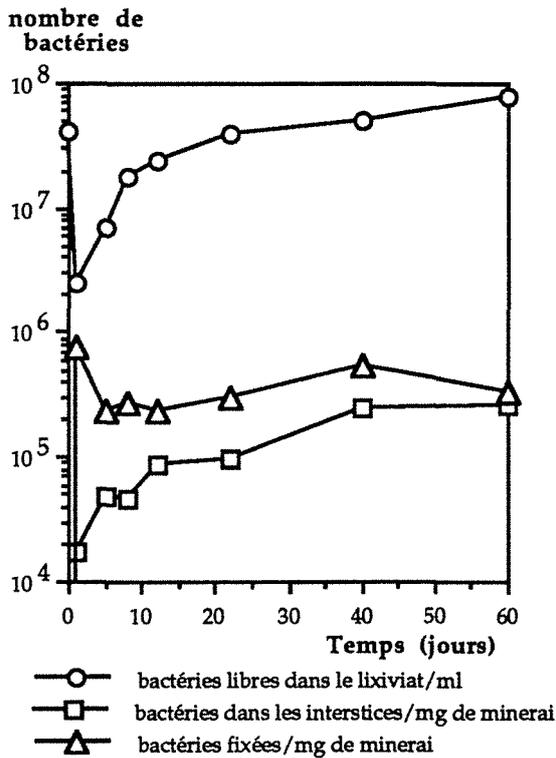


Figure III. 3. Suivi des populations bactériennes (fixées et libres) au cours de la biooxydation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite, en colonne de laboratoire ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).

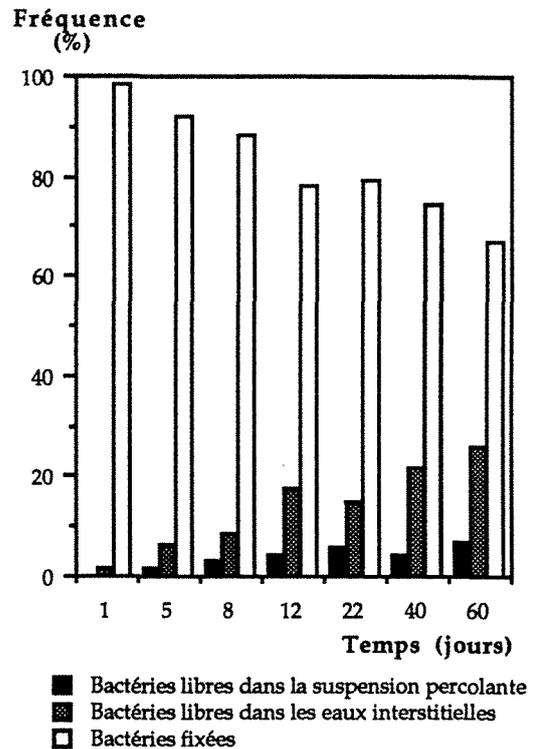
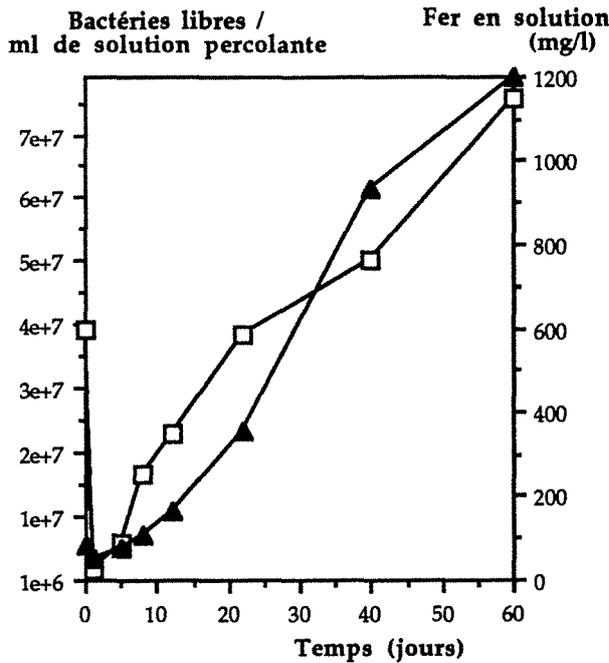


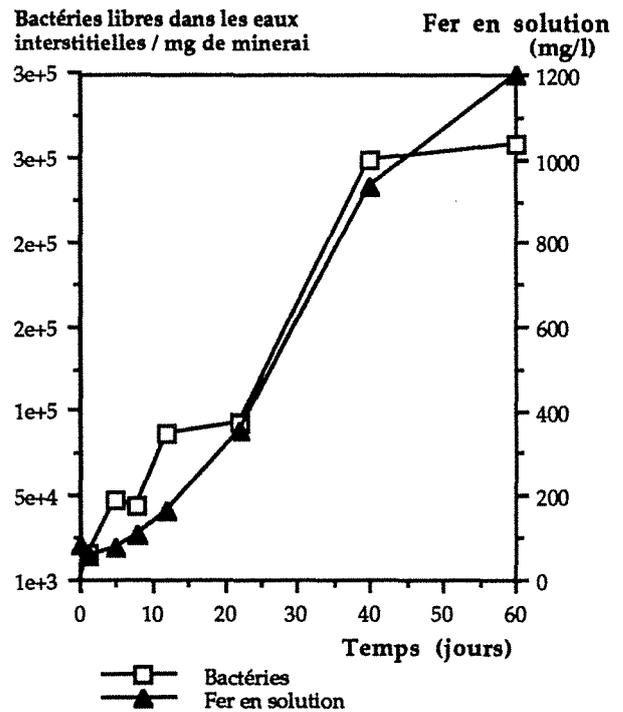
Figure III. 4. Distribution des trois catégories de bactéries au cours de la biooxydation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite, en colonne de laboratoire ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).

Entre 5 et 8 jours après l'inoculation, le nombre des bactéries libres (en suspension) dans la solution percolante et celui des bactéries faiblement fixées sur le minéral ou libres dans les eaux interstitielles augmente sensiblement. Ceci s'accompagne d'une forte acidification du milieu, de l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction (entre 550 et 630 mV/ECS), ainsi que du début de la solubilisation du fer (figure III.5). Cette période correspond au développement de la "phase exponentielle de croissance" des bactéries libres dans la suspension percolante, et de mise en solution du fer et du soufre. La phase exponentielle est ici peu marquée pour arriver à une population de 2.10^7 bactéries. ml^{-1} dans le lixiviat à 8 jours, de 5.10^7 bactéries. ml^{-1} après 40 jours et jusqu'à 8.10^7 bactéries. ml^{-1} à 60 jours. Cette étape correspond au moins en partie à la deuxième étape de l'oxydation bactérienne d'une pyrite, définie par l'étude en système agité.

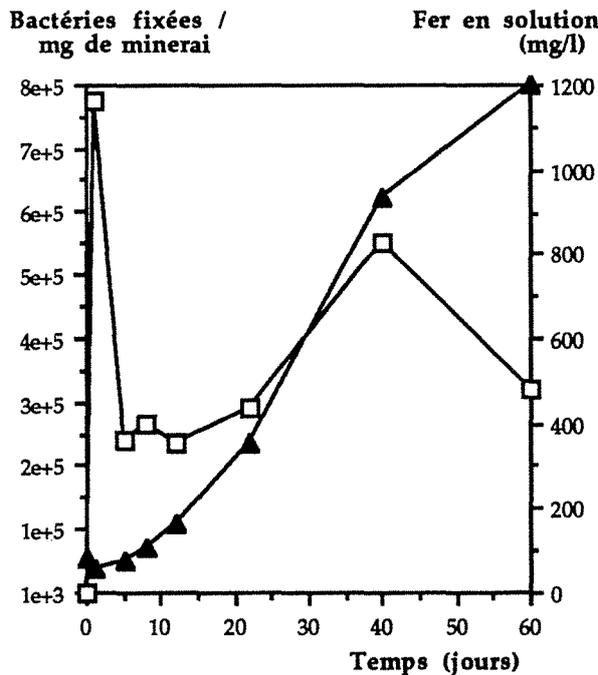
La mise en solution du fer est marquée non seulement par le début de la croissance des bactéries libres dans le lixiviat, mais surtout par l'augmentation du nombre (et parallèlement du pourcentage) des bactéries libres dans les eaux interstitielles à l'intérieur du lit de minerai (figure III.5.b).



III. 5. a



III. 5. b



III. 5. c

Figure III. 5. Evolution de la solubilisation du fer et de la croissance des trois catégories de bactéries (bactéries libres dans la solution percolante, bactéries faiblement fixées et libres dans les eaux interstitielles, et bactéries fortement fixées) au cours de la biooxydation d'un minéral reconstitué à 2% pyrite, en colonne de laboratoire ($T=30^{\circ}C$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minéral, 306g de minéral).

La solubilisation du fer, qui ne commence que lorsque la phase de croissance exponentielle des bactéries libres dans la solution percolante et libres dans les eaux interstitielles (ou faiblement fixées) est amorcée suggère le rôle majeur de cette catégorie de bactéries pour les systèmes de lixiviation statique ou au moins leur rôle comme indicateur de la biolixiviation. Le dosage de l'A.T.P. des bactéries dans le système encourage cette hypothèse : les bactéries en suspension (libres dans la solution

percolante et dans les eaux interstitielles) possèdent en phase exponentielle de croissance plus d'A.T.P. que les bactéries fixées (tableau III.1).

La concentration élevée des bactéries libres permet sans doute comme en réacteur d'assurer l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} , favorisant ensuite le mécanisme d'oxydation indirecte des sulfures. Néanmoins, une participation des bactéries fixées à l'oxydation de la pyrite n'est pas négligeable car elles contribuent sans doute à la propagation des pores au sein des grains de pyrite (figure 2, planche I). Au bout de cette étape d'attaque bactérienne, la corrosion des grains de pyrite développe une porosité intragranulaire importante sans diminution granulométrique (figure 3, planche I).

Dans cette troisième étape, le nombre des bactéries fixées reste constant (environ 3.10^5 bactéries.mg⁻¹ de minerai) mais leur pourcentage diminue de 95 à 75%. Cette évolution correspond à l'augmentation du nombre de bactéries libres dans les eaux interstitielles.

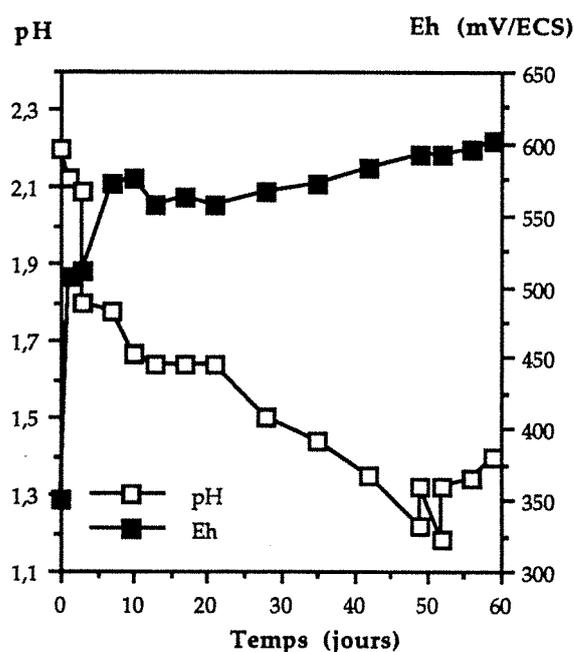


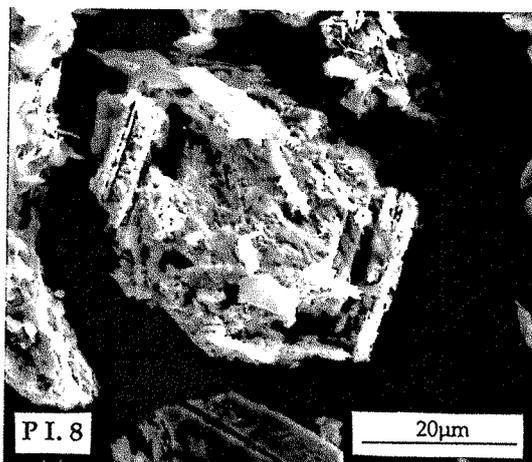
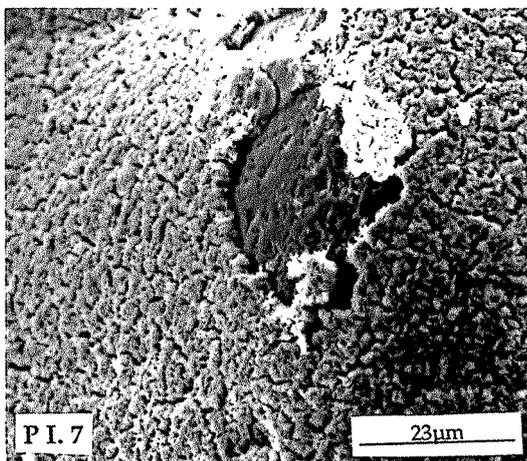
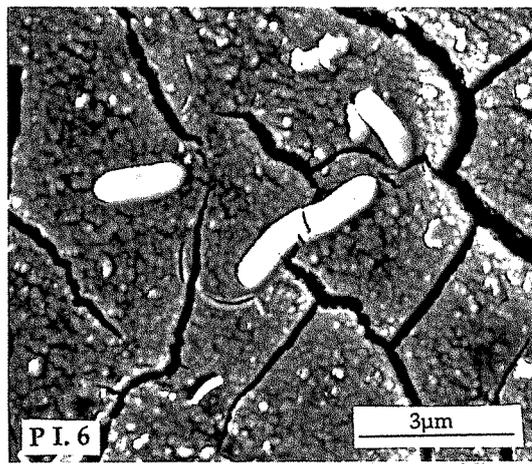
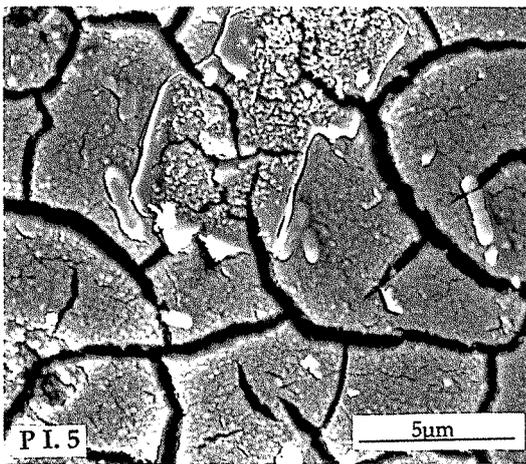
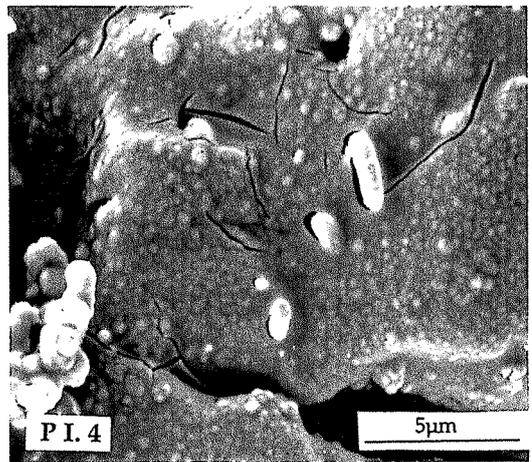
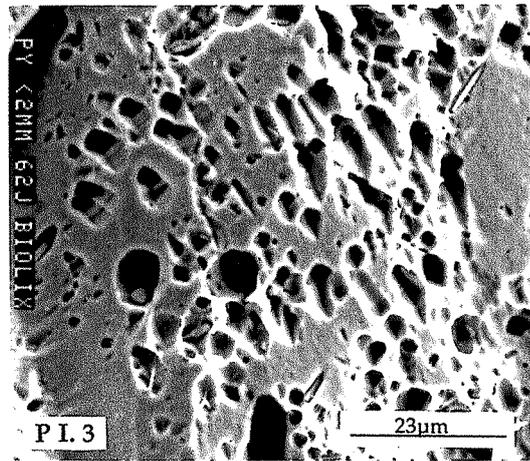
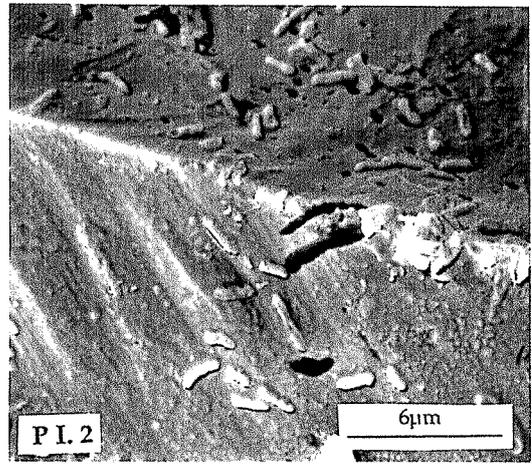
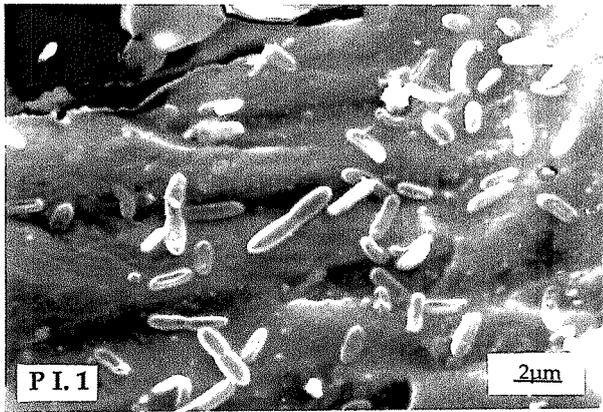
Figure III. 6. Evolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction au cours de la biooxydation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite ($T=30^{\circ}C$, débit = $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).

Catégorie de bactéries	A. T. P. (ng.bactérie ⁻¹)	
	t = 20 jours fin de phase exponentielle de croissance	t = 60 jours fin de phase stationnaire
bactéries libres	$1,04. 10^{-9}$	$2,75. 10^{-10}$
bactéries fixées	$5,49. 10^{-10}$	$6,51. 10^{-10}$

Tableau III. 1. Concentration en A.T.P. des populations bactériennes (*T. ferrooxidans*) au cours de la biolixiviation en colonne d'un minerai reconstitué à 2% pyrite ($T=30^{\circ}C$, débit = $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).

PLANCHE I

- P I. 1.** Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) fixées à la surface d'un grain de pyrite provenant d'une expérience de biolixiviation en colonne. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- P I. 2.** Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) fixées à la surface d'un grain de pyrite provenant d'une expérience de biolixiviation en colonne. L'activité oxydante des bactéries est montrée par la présence des figures de corrosion. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- P I. 3.** Figures de corrosion en fin de cycle d'oxydation bactérienne sur un grain de pyrite provenant d'une expérience de biolixiviation en colonne. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- P I. 4.** Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) enrobées par l'amalgame de précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire) formés au cours de l'oxydation bactérienne d'une arsénopyrite en cuve agitée. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- P I. 5.** Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) enrobées par l'amalgame de précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire) en fin de cycle d'oxydation bactérienne d'une arsénopyrite en colonne de percolation. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- P I. 6.** Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) enrobées par l'amalgame de précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire) en fin de cycle d'oxydation bactérienne d'un minerai reconstitué à pyrite - arsénopyrite en colonne de percolation. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- P I. 7.** Particule minérale (sable) encapsulée par le précipité formé lors de la biolixiviation en colonne d'un minerai reconstitué avec un rapport [arsénopyrite] / [pyrite] = 1,3. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- P I. 8.** Grain d'arsénopyrite en fin de cycle de biolixiviation en colonne du minerai reconstitué n° 1. L'oxydation bactérienne est contrôlée par la composition chimique au sein du grain. Image par électrons secondaires au M.E.B.



Enfin, le ralentissement de la solubilisation du fer à compter du 40ème jour dans les résultats présentés (figure III.5) est surtout marqué par la diminution de l'activité bactérienne : les trois catégories de bactéries sont déjà en pleine phase stationnaire, ce qui est confirmé par des teneurs en A.T.P. très similaires. Le Fe^{II} apparaît en solution au cours de cette étape.

La distribution spatiale des bactéries fortement fixées est homogène dans tout le profil du lit de minéral, avec de légères variations de la concentration bactérienne au cours de la cinétique de biolixiviation (entre 3 et $8 \cdot 10^5$ bactéries. mg^{-1} de minéral, figure III.7). Cette valeur est aussi observée pour le lit de sable au-dessous du minéral reconstitué ce qui explique la distribution homogène des bactéries fixées. En effet, une grande partie des bactéries fixées semble adhérentes aux grains de sable. Cependant, le phénomène d'adhésion n'est pas encore expliqué. Grishin et Tuovinen (1989) estiment que l'adhésion de *Thiobacillus* sur des substrats autres que les sulfures est peu importante. En revanche, DiSpirito *et al.* (1983) ont déjà observé l'adhésion de ces bactéries à d'autres substrats différents des sulfures tel que le verre, et Solari *et al.* (1992) ont même estimé que l'intensité de l'adhésion de *T. ferrooxidans* au quartz est seulement trois à quatre fois moins importante que celle à la pyrite.

Par ailleurs, le nombre des bactéries en suspension dans les eaux interstitielles du lit de minéral, diminue sensiblement avec la profondeur du profil (figure III.7), ceci étant sans doute associé à la diminution de la concentration en oxygène. Mais leur nombre augmente en fonction du temps de percolation.

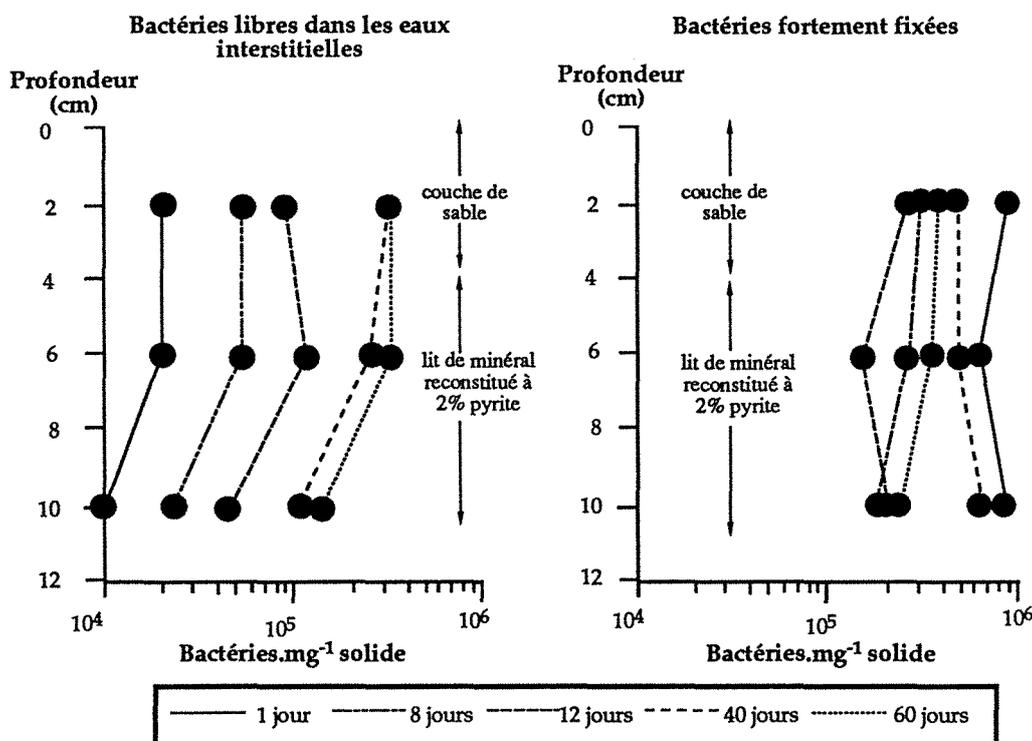


Figure III. 7. Distribution et évolution des bactéries à l'intérieur du lit de minéral en fonction du temps, au cours de la biooxydation d'un minéral reconstitué à 2% pyrite, en colonne de laboratoire ($T=30^{\circ}C$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= $5 \cdot 10^7$ bactéries. g^{-1} de minéral, 306g de minéral).

Le nombre des bactéries adhérentes aux surfaces minérales est 10 à 100 fois plus grand dans les systèmes de biolixiviation statique que dans les systèmes agités. Néanmoins, c'est la croissance des bactéries en suspension et libres ou faiblement fixées dans les eaux interstitielles qui semble le mieux associé aux cinétiques d'oxydation de la pyrite.

III. 2. BIOLIXIVIATION DE L'ARSENOPYRITE

Bien que le phénomène de lixiviation bactérienne de concentrés sulfurés contenant de l'arsénopyrite ait été bien étudié en systèmes agités (Karavaiko *et al.*, 1986, Morin *et al.*, 1987, Groudev et Groudeva, 1988, entre autres), peu de résultats ont été obtenus sur l'évolution des produits néoformés lors de l'oxydation d'une arsénopyrite pure, et sur l'intensité de l'adhésion spécifique des bactéries aux surfaces d'arsénopyrite en rapport avec l'oxydation de ce minéral. Dans le cadre de ce travail, l'obtention de résultats sur l'adhésion bactérienne au cours de la biolixiviation en systèmes agités d'une arsénopyrite et sur l'évolution des produits solubles et solides néoformés permettra de mieux comprendre les phénomènes de biooxydation des minerais et concentrés sulfurés contenant de l'arsénopyrite. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux obtenus par la biolixiviation en systèmes statiques.

III. 2. 1. Oxydation bactérienne de l'arsénopyrite en systèmes agités

La biooxydation de l'arsénopyrite en systèmes agités non-continus est caractérisée par les trois étapes de la croissance d'une population bactérienne :

1ère étape

A la différence de la pyrite, le début de l'oxydation bactérienne d'une arsénopyrite n'est pas marquée par une diminution du nombre des bactéries en suspension après inoculation avec des bactéries récoltées en pleine phase exponentielle de croissance, (figure III.8). Bien que la concentration de bactéries en suspension reste constante ($\approx 1.10^7$ bactéries.ml⁻¹), le nombre de bactéries fixées (faiblement et fortement) augmente sensiblement à partir du quatrième jour ($\approx 1.10^6$ bactéries.mg⁻¹ de solide). A ce stade de l'étude, il est bon de rappeler que la terminologie employée quant à la force de l'adhésion bactérie - minéral ("fortement" et "faiblement" fixée) ne fait référence qu'au nombre de bactéries extraites par désorption à l'eau (bactéries faiblement fixées) et au Tween (bactéries fortement fixées). Il est plus délicat de donner un réel sens physique à cette notion. En effet, il n'est pas évident que cela traduise deux populations réellement différentes de bactéries dans les systèmes agités.

Le nombre de bactéries fixées atteint rapidement une valeur maximale ce qui peut correspondre à une phase exponentielle de croissance rapide ou à une adhésion lente des bactéries en suspension, tandis que les bactéries en suspension restent en nombre constant ce qui peut être considéré comme une phase de latence jusqu'au septième jour. Ceci conduit à une forte diminution du pourcentage de bactéries en suspension par rapport au nombre total de bactéries, tandis que les bactéries fixées constituent jusqu'à 85% du nombre total de bactéries à la fin de cette étape (figure

III.9). L'adhésion des bactéries à la surface de l'arsénopyrite s'accompagne à la fois d'une forte et rapide augmentation du potentiel d'oxydoréduction (de 430 à 595 mV/ECS), d'une légère acidification du milieu (figure III.10), et d'une faible mise en solution du fer, du soufre et de l'arsenic (figure III.11).

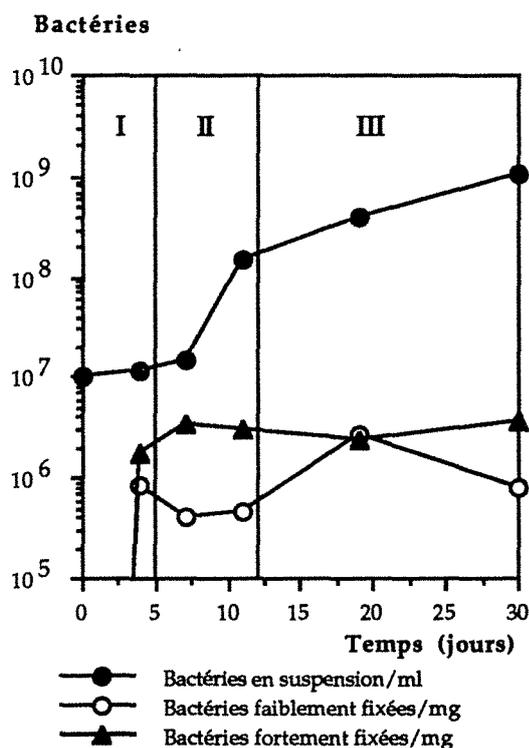


Figure III. 8. Evolution des populations bactériennes au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μ m, pulpe à 2%, T=30°C).

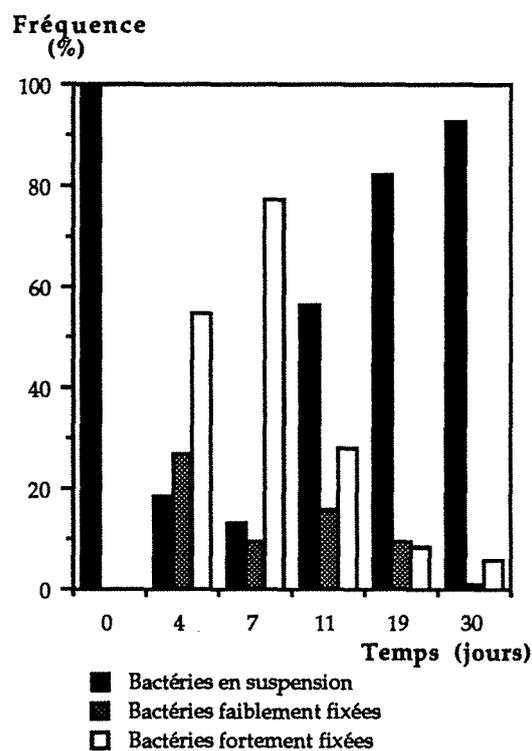


Figure III. 9. Evolution des populations bactériennes au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μ m, pulpe à 2%, T=30°C).

Ce fait marque ainsi le début de l'oxydation du sulfure par voie directe. La meilleure croissance des bactéries fixées est attribuable à leur possibilité de catalyser directement l'oxydation du sulfure (équations 40 et 41, § I.4.2), tandis que les bactéries en suspension ne bénéficient pas encore d'un apport suffisant de Fe^{II} en solution. A la fin de cette étape, les premières figures de corrosion apparaissent dans les zones de fragilité du cristal (marges et fractures) et se développent suivant les différentes orientations cristallines (macles et zones de surcroissance, figure 1, planche II).

2ème étape

A la fin de la première étape, le grand nombre de bactéries fixées a amorcé l'oxydation directe de l'arsénopyrite, conduisant à la mise en solution d'ions Fe^{II} et SO₄²⁻. La croissance des bactéries en suspension s'accélère fortement (grâce à la présence de Fe^{II} que les bactéries peuvent oxyder en Fe^{III}) et s'accompagne d'une augmentation du pH, de la mise en solution rapide du fer, du soufre et de l'arsenic, avec une vitesse de solubilisation plus importante pour l'arsenic (figure III.11). Le nombre de bactéries en suspension constitue alors 60% du nombre total de bactéries au 11ème jour. L'oxydation accélérée de l'arsénopyrite résulte de la combinaison de deux processus : l'oxydation directe du minéral par les bactéries fixées et l'oxydation indirecte de l'arsénopyrite

par le Fe^{III} produit par les bactéries en suspension (équations 43 et 44, § I.4.2). Dans cette étape, la corrosion se développe de façon uniforme sur toute la surface des grains, avec parfois la présence d'un grand nombre de pores jointifs de section ovoïde (figures 5 et 6, planche II).

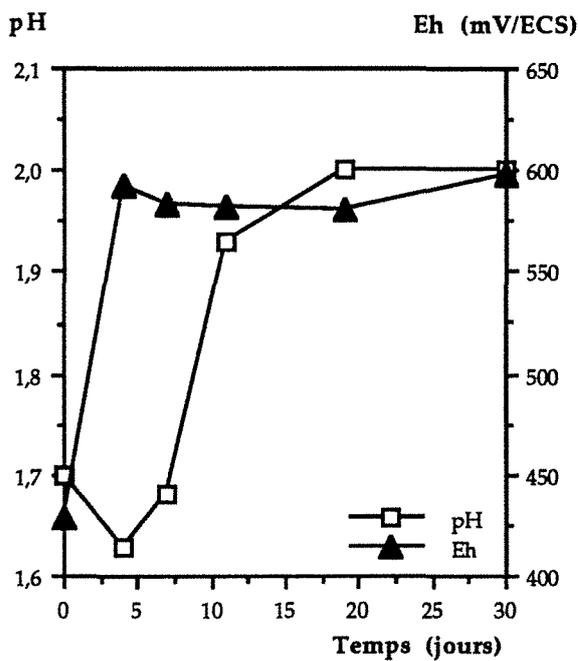


Figure III.. 10. Evolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2%, T=30°C).

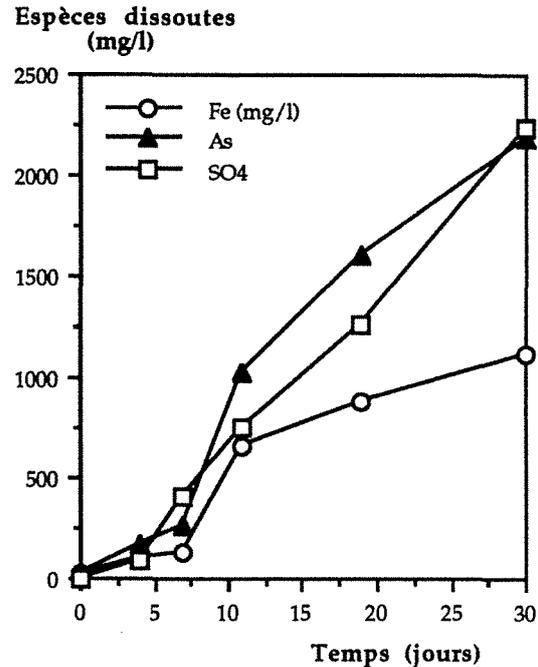


Figure III. 11. Solubilisation du fer, du sulfate et de l'arsenic au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2%, T=30°C).

3ème étape

Puisque l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} est assurée en grande partie par les bactéries en suspension (environ $5 \cdot 10^8$ bactéries. ml^{-1}), l'oxydation indirecte du minéral est largement favorisée au cours de cette étape. La concentration de Fe^{III} , d' As^{III} et d' As^{V} en solution est sensiblement augmentée. La solubilité du Fe^{III} dans la solution de biolixiviation reste toutefois dépendante de la concentration des autres ions présents (As^{III} , As^{V} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- ...), de la température, du potentiel d'oxydoréduction et du pH (Lindström *et al.*, 1992). Les conditions chimiques de la solution ($\text{pH} > 2,0$, $\text{Eh} \approx 600$ mV/ECS, $[\text{Fe}_{\text{solution}}]$ et $[\text{As}_{\text{solution}}] > 1 \text{g.l}^{-1}$) contribuent ainsi à la précipitation d'arséniates ferriques (équation 45 § I.4.2), dont la composition précise est une fonction du rapport $[\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{As}^{\text{V}}]$ et du pH du lixiviat (Robins, 1988, Krause et Ettel, 1989, Carlson *et al.*, 1992). L'activité des bactéries fixées est pratiquement inhibée puisqu'une grande partie de celles-ci est enrobée par les précipités qui recouvrent complètement la surface des grains (figure 4, planche I et figure 3, planche II). Les bactéries en suspension sont largement majoritaires et constituent environ 95% du nombre total de bactéries.

A ce stade de la lixiviation, les dénombrements effectués pour les bactéries fixées (faiblement et fortement) sont considérés avec beaucoup de précautions. En effet, l'interface solution - minéral est totalement modifiée : les phases oxydées, initialement peu abondantes,

atteignent un développement tridimensionnel important et enrobent de nombreuses bactéries qui peuvent, au bénéfice d'une légère solubilisation des précipités, être de nouveau libérées dans la solution.

Bien que les courbes de solubilisation du fer, du sulfate et de l'arsenic atteignent un plateau en raison de la formation des précipités, la mise en solution du sulfure continue encore lentement. L'apparition des précipités marque un ralentissement de l'oxydation bactérienne de l'arsénopyrite (figure III. 12). Ce phénomène peut s'expliquer par une diminution du pouvoir oxydant à la fois de la solution (forte diminution de la concentration de Fe^{III} en solution, figure III.13), le ralentissement et la stagnation de la croissance bactérienne (enrobage par les phases précipitées) et le développement de phases oxydées et précipitées en surface.

A la fin de cette étape, la teneur en As^{III} dans la solution devient importante, tandis que celle en As^V est faible (analyse effectuée par spectroscopie Raman du lixiviat, Labbé, 1992). Ce résultat paraît normal si on considère que l' As^V solubilisé a été précipité et l' As^{III} n'est plus oxydé par les faibles concentrations de Fe^{III} en solution ou par les bactéries. Durant toute cette période, la corrosion isotrope des grains est largement favorisée, occasionnant une diminution de la taille des particules les plus attaquées (figure 7, planche II et figure III. 14).

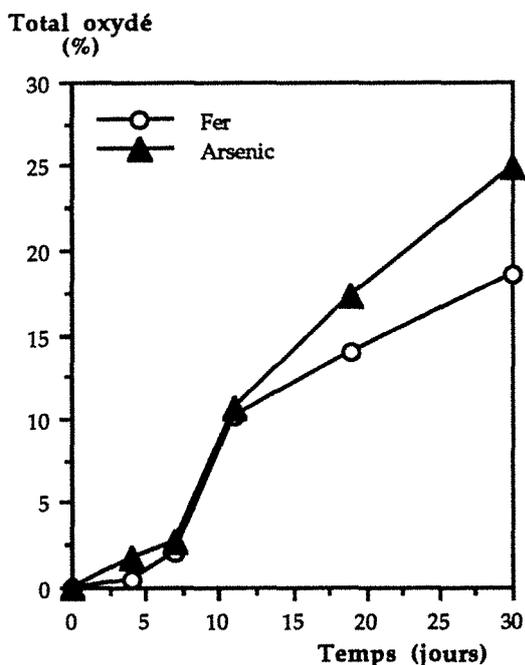


Figure III. 12. Pourcentage d'oxydation totale (quantité en solution + quantité précipitée) du fer et de l'arsenic au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μ m, pulpe à 2% T=30°C).

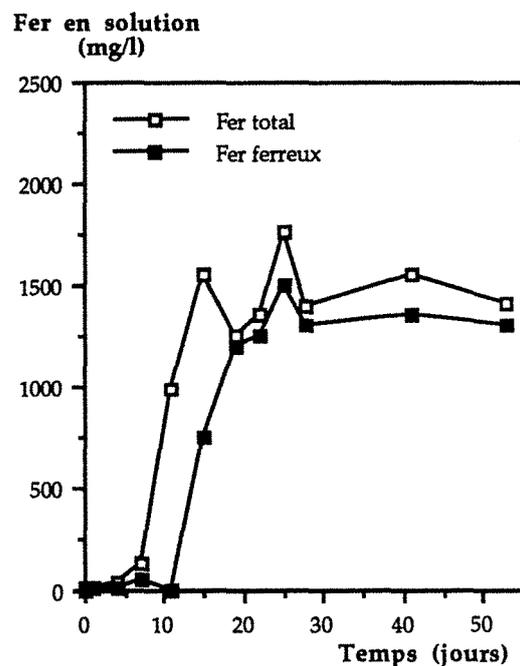


Figure III. 13. Evolution du fer total et du fer ferreux en solution au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μ m, pulpe à 2% T=30°C).

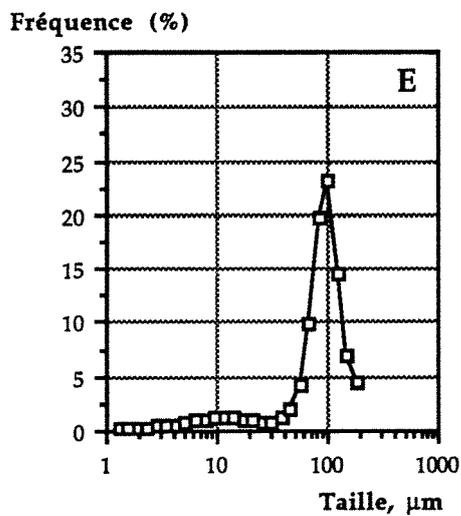
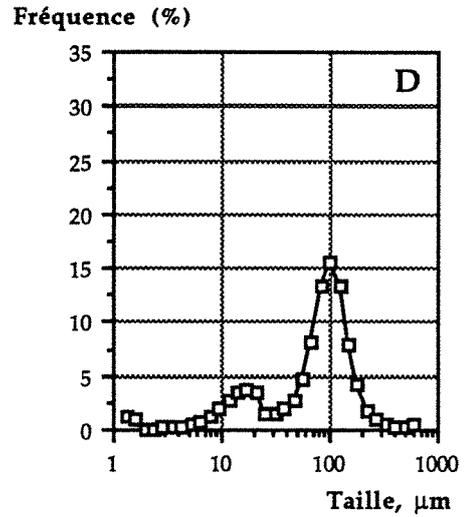
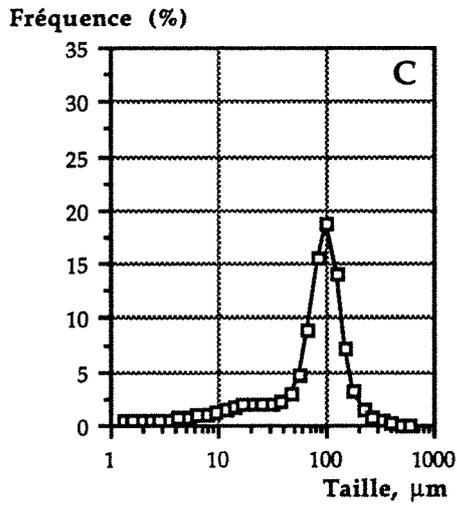
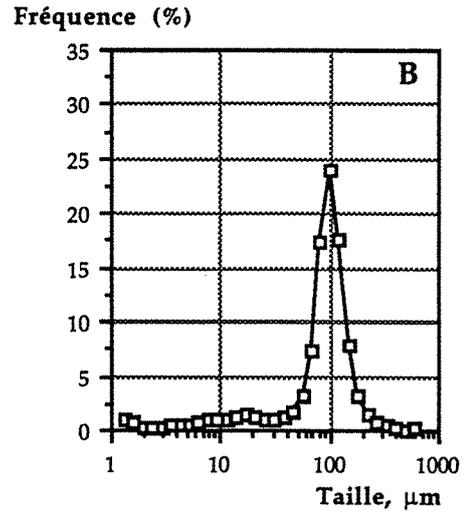
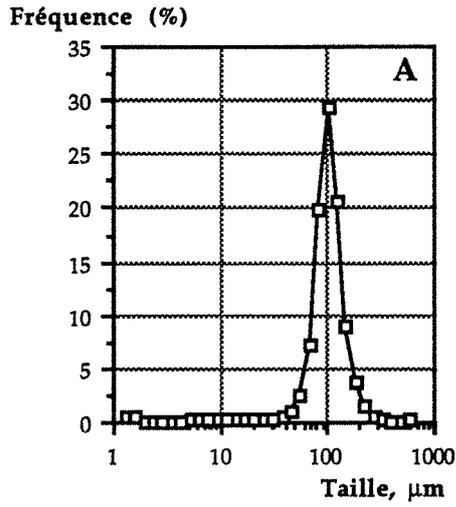


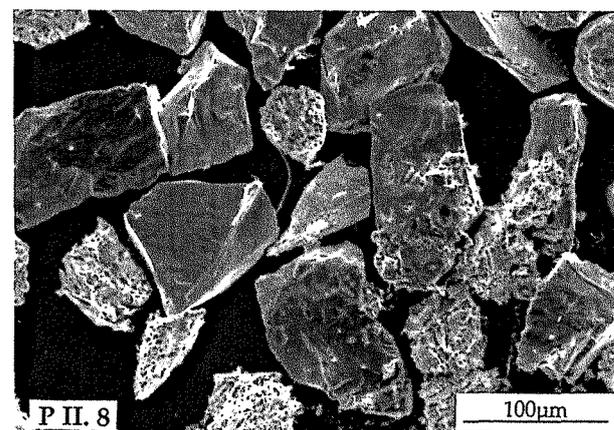
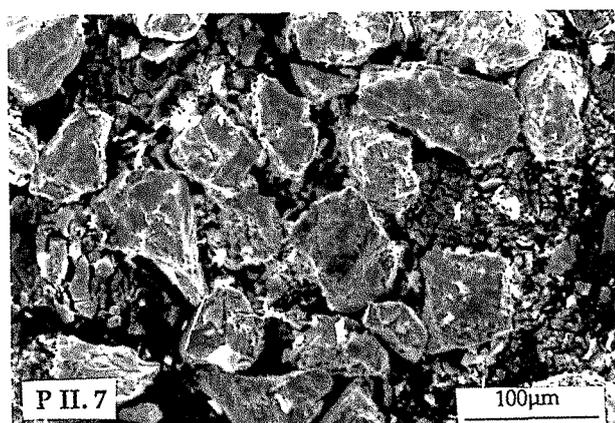
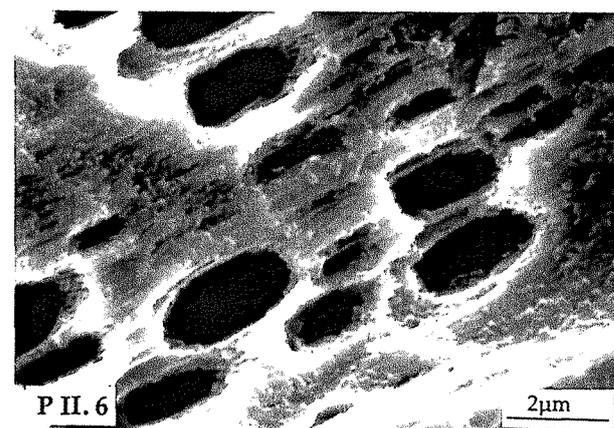
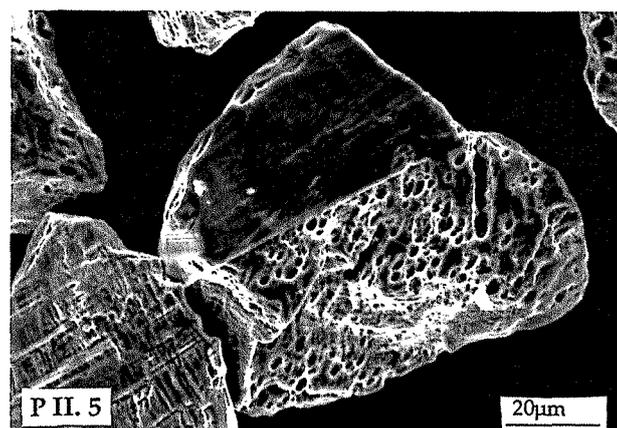
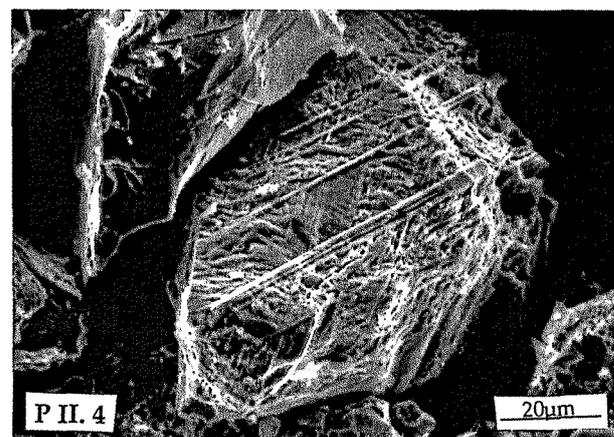
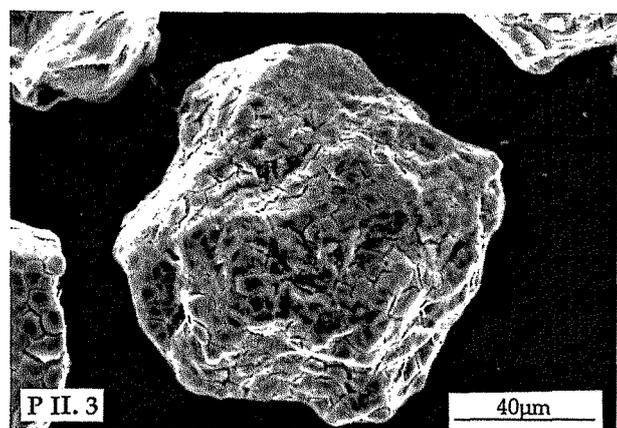
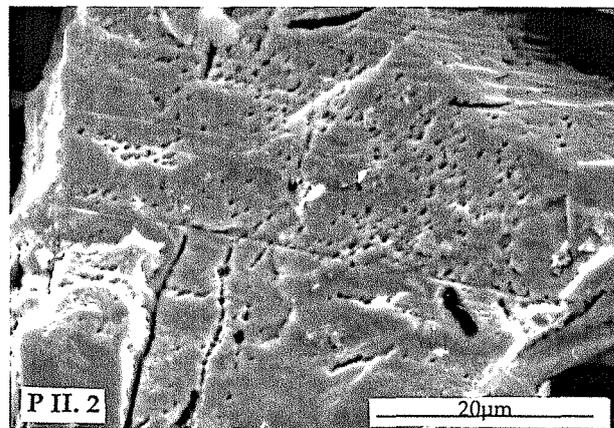
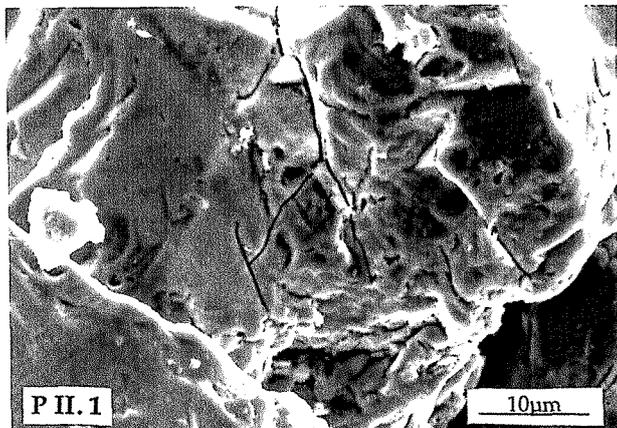
Figure III. 14. Distribution de la taille des particules d'arsénoxyrite et des produits solides néoformés au cours de la biolixiviation en réacteur (fraction 53 - 80µm, pulpe à 2%, T = 30°C).

- A. Arsénoxyrite avant biolixiviation
- B. Arsénoxyrite biolixiviée pendant 11 jours
- C. Arsénoxyrite biolixiviée pendant 19 jours
- D. Arsénoxyrite biolixiviée pendant 30 jours
- E. Arsénoxyrite biolixiviée pendant 30 jours et après dissolution acide des phases précipitées.

PLANCHE II

**EVOLUTION DE L'ARSENOPYRITE OBSERVEE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A
BALAYAGE AU COURS DE L'OXYDATION BACTERIENNE**

- P II. 1.** 4 jours de biolixiviation : apparition de fissures.
- P II. 2.** 11 jours de biolixiviation : apparition de petits trous.
- P II. 3.** 11 jours de biolixiviation : développement d'une phase superficielle amalgamée d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire.
- P II. 4.** 10 à 20 jours de biolixiviation : apparition des orientations cristallines (macles) par le développement de la corrosion.
- P II. 5.** 10 à 20 jours de biolixiviation : combinaison du développement d'une porosité intragranulaire importante et de la corrosion contrôlée par les orientations cristallines.
- P II. 6.** 10 à 20 jours de biolixiviation : pores ovoïdes développés par une corrosion contrôlée par l'orientation cristalline de l'arsénopyrite.
- P II. 7.** 30 jours de biolixiviation : diminution de la taille des grains d'arsénopyrite et formation des précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire).
- P II. 8.** Mélange pyrite - arsénopyrite après 30 jours de biolixiviation en cuve agitée : les grains de pyrite ont été protégés galvaniquement par l'arsénopyrite, dont la diminution de taille est très évidente.



Étude des phases précipités néoformés

Les équations chimiques proposées par les différents auteurs pour représenter l'oxydation bactérienne de l'arsénopyrite (équations 40 à 45, § I.4.2) mettent en évidence la présence en solution de AsO_4^{2-} , AsO_2^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ainsi que la précipitation d'arséniate ferrique FeAsO_4 et de soufre élémentaire S^0 . Cependant, il n'a pas été établi de façon exacte la nature des états de surface de l'arsénopyrite lors de l'oxydation bactérienne et l'évolution des produits solides néoformés. L'utilisation conjointe de la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (SIRTF), en réflexion diffuse et en transmission, de la spectroscopie ultraviolette associée à la chromatographie liquide haute pression et de la microscopie électronique à balayage a permis de suivre l'évolution de l'état de surface des grains d'arsénopyrite au cours de la biolixiviation. Cet ensemble de techniques a été préalablement utilisé pour l'étude de l'oxydation bactérienne des pyrites (Mustin, 1992, de Donato *et al.*, 1993a, b, Mustin *et al.*, 1993).

La nature des phases oxydées présentes sur la surface de l'arsénopyrite peut être décrite par l'évolution des spectres infra-rouge de réflexion diffuse montrés dans la figure III.15. Après broyage à sec et tamisage humide, le profil plat du spectre infra-rouge traduit un faible état d'oxydation superficielle du sulfure. Après mise en contact avec le milieu de culture ($t = 0$ j) aucun changement significatif n'est décelable sur le spectre. A quatre jours de biolixiviation, deux massifs apparaissent sur le spectre infra-rouge centrés respectivement sur 1640 et 1040 cm^{-1} . Ces deux massifs s'intensifient au cours du cycle. C'est à partir du 19ème jour qu'ils deviennent parfaitement identifiables. Les massifs à 1040 et $830 - 850 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués au mélange de deux phases d'une même espèce chimique unique du type arséniate ferrique FeAsO_4 , à savoir : une forme majoritaire de formule $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 2$) et une forme minoritaire de formule $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x > 4$). Ces deux espèces constituent sûrement la phase pelliculaire visible sur la surface de l'arsénopyrite dès le quatrième jour (figure , planche II). En effet, la présence des arséniates ferriques a été confirmé dans ces spectres par étalonnage qualitatif en utilisant des espèces minéralogiquement "pures" naturelles et synthétiques dont la pureté a été contrôlée par diffraction de rayons-X et par spectrométrie de rayons-X en dispersion d'énergie couplée au M.E.B. (figure III.16).

La bande à 1640 cm^{-1} attribuable à la vibration de déformation de l'eau structurale traduit l'état hydraté de l'arséniate ferrique. A 30 jours de biolixiviation, la même observation peut être faite, mais la comparaison des rapports des intensités intégrées A_{1040} / A_{1640} indique une prépondérance de la phase plus hydratée de formule $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x > 4$) qui a une nature amorphe ou à faible cristallinité. Ce résultat est confirmé par les diffractogrammes de rayons-X (annexe I § I.1.3). La largeur à mi-hauteur du massif à 840 cm^{-1} peut suggérer la contribution d'une bande supplémentaire liée à une autre espèce chimique, par exemple le soufre élémentaire dont la bande principale se situe à 846 cm^{-1} . Enfin, le massif à 1440 cm^{-1} apparu à 19 jours correspond à une phase carbonatée apparue sûrement au cours du séchage.

La comparaison entre les spectres infra-rouge réalisés par réflexion diffuse et par transmission renseigne sur l'origine et la localisation des phases chimiques identifiées. Les spectres infra-rouge en transmission confirment à la fois la composition des phases précipitées, leur rapport d'hydratation et leur nature de précipité "bien individualisé" non caractéristique d'une phase superficielle (figure III.17).

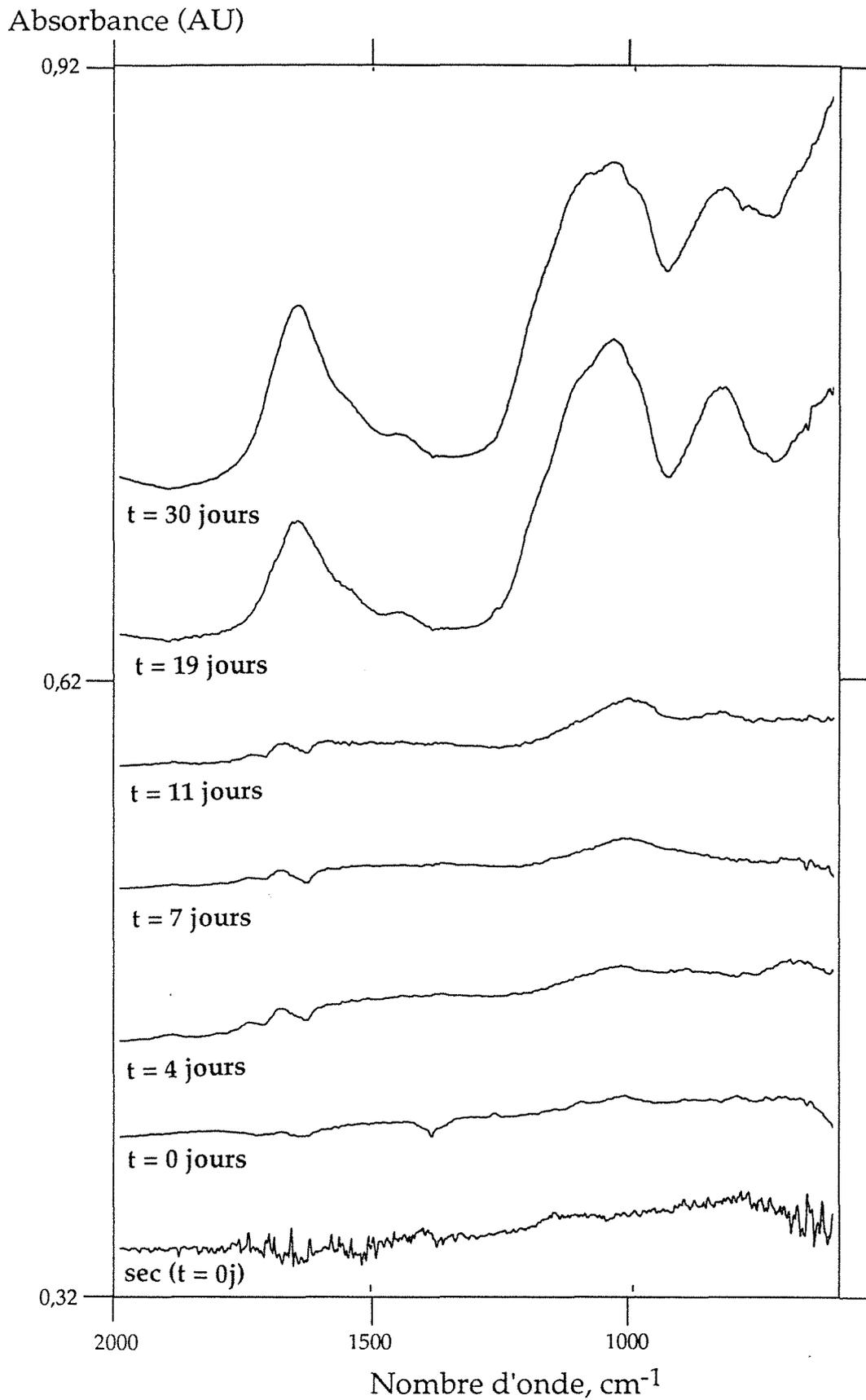


Figure III. 15. Evolution des spectres infra-rouge en réflexion diffuse au cours du cycle de biolixiviation de l'arsénopyrite (fraction 53 - 80 μm).

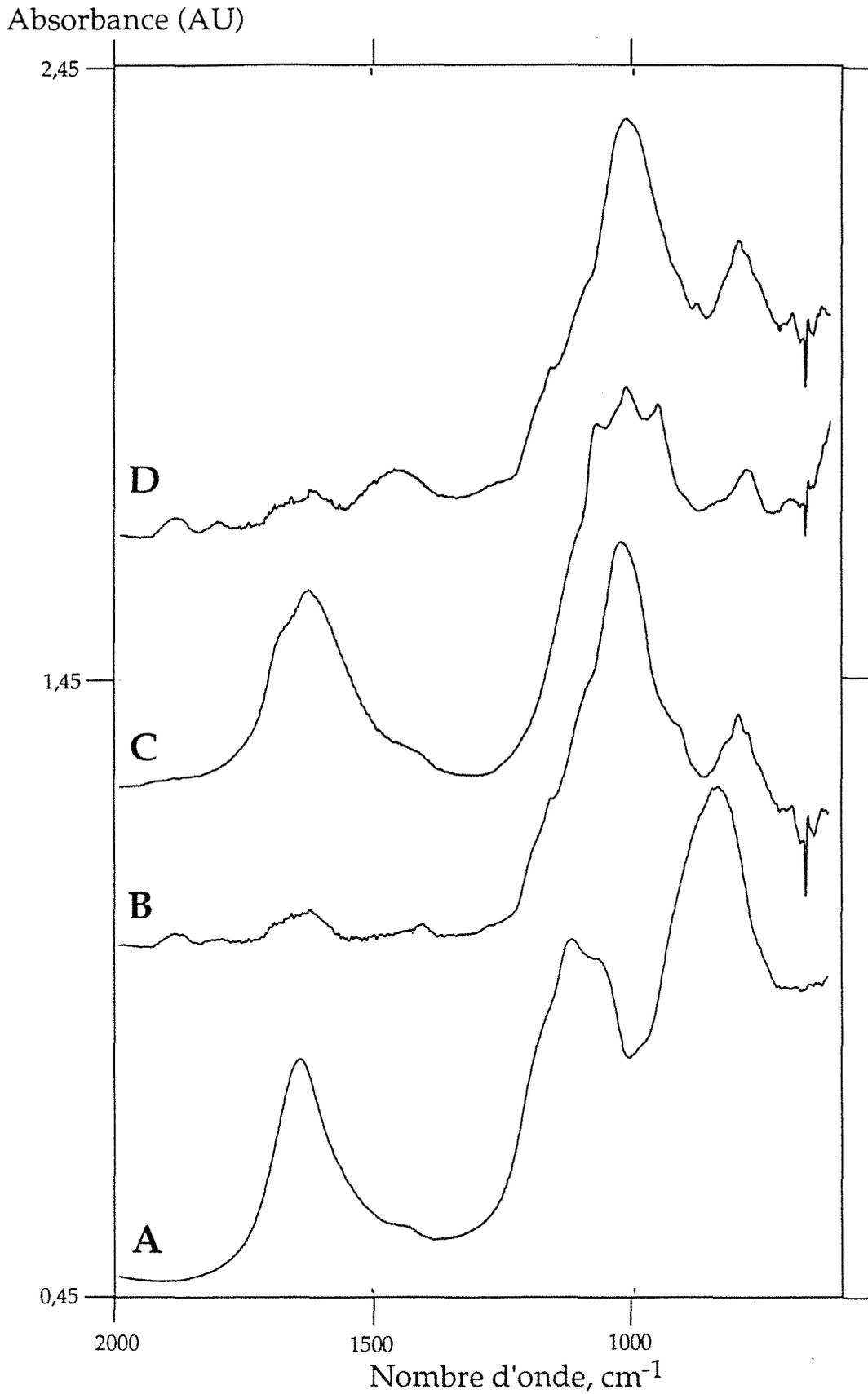


Figure III. 16. Spectres infra-rouge en réflexion diffuse : (a) de arséniate ferrique synthétique, (b) de scorodite, (c) de pharmacosiderite et (d) d'arsenic natif dont la surface est oxydée en scorodite.

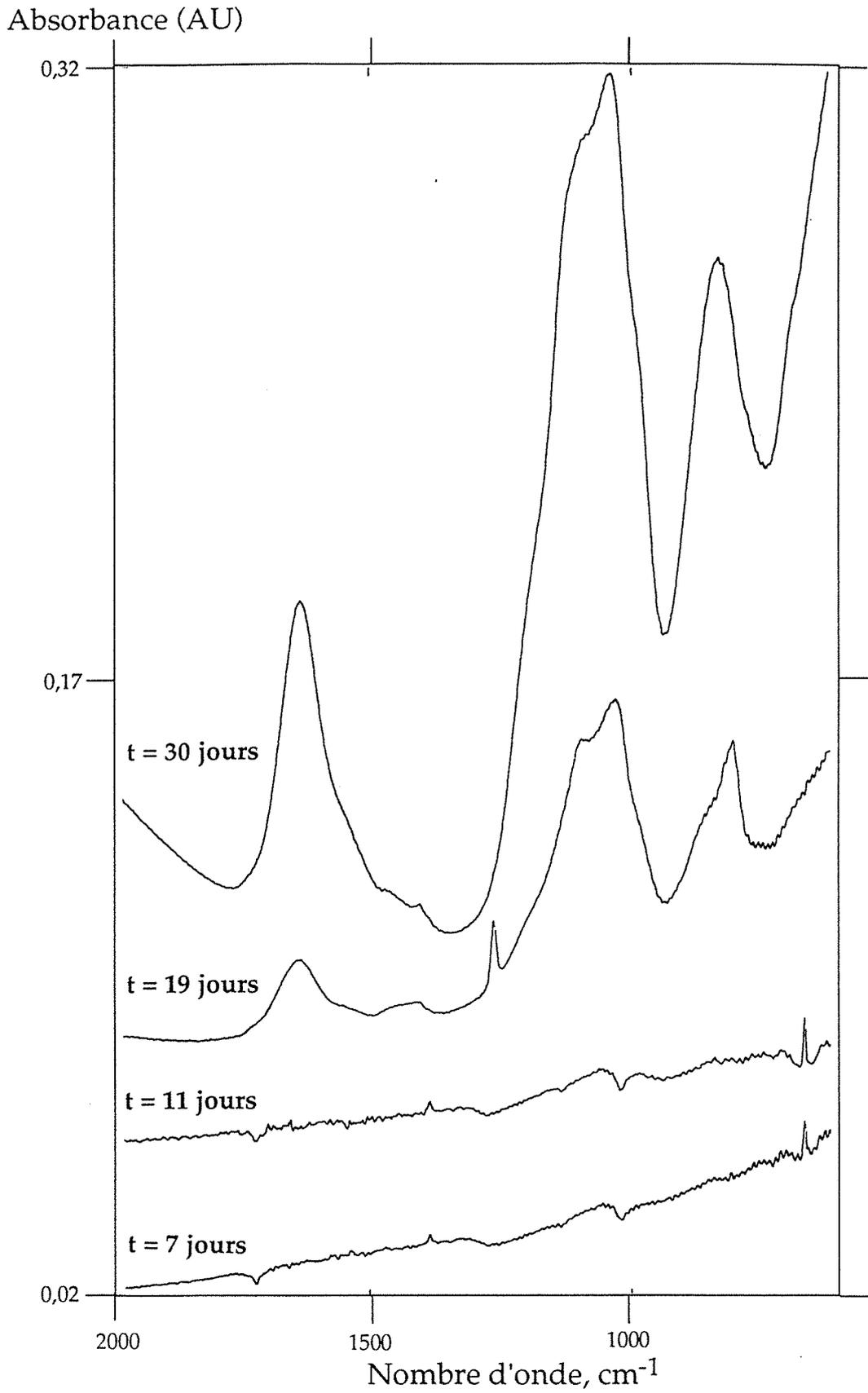


Figure III. 17. Evolution des spectres infra-rouge en transmission au cours du cycle de biolixiviation de l'arsénoopyrite (fraction 53 - 80 μm).

Le profil plat des spectres en transmission après 7 et 11 jours de biolixiviation traduit la nature superficielle des espèces observées. En revanche, les spectres à 19 et 30 jours indiquent que le signal observé par réflexion diffuse provient d'une phase d'arséniate ferrique précipitée et non plus superficielle. La présence de ces phases particulières précipitées dans le lixiviat est confirmée par les observations au M.E.B. (figure 7, planche II) et par l'apparition de deux classes granulométriques supplémentaires dans la pulpe (les particules $<2\mu\text{m}$ correspondant à des particules individualisées du précipité et les particules entre 8 et $12\mu\text{m}$ à des agrégats de précipités, figure III.14).

En complément à la spectroscopie infra-rouge, la chromatographie liquide haute pression, couplée à une détection U.V., permet le suivi de la phase soufrée suggérée par l'analyse infra-rouge et présente à la surface des sulfures (de Donato *et al.*, 1993). Ces auteurs ont montré que le soufre élémentaire pouvait être extrait sélectivement par le méthanol et quantifié par U. V. en utilisant une gamme étalon proposée par Mustin (1992). Cette analyse montre déjà à l'origine, la présence d'une quantité importante de soufre élémentaire sur l'arsénopyrite, comparable à celle mesurée après 50 jours de biolixiviation d'une pyrite ($Q_{\text{ads S}_8} = 1.10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$). Dès la mise en contact de l'arsénopyrite dans le milieu de culture, la quantité de soufre en surface augmente et s'accroît constamment au cours de la cinétique de lixiviation (figure III.18). Après 30 jours d'attaque bactérienne, la quantité de soufre élémentaire ainsi formé est 500 fois plus importante que celle initialement présente. Ce résultat est en accord avec les observations faites par Buckley et Walker (1988-89), Richardson et Vaughan (1989), Papangelakis et Demopoulos (1990) et relative à la formation de soufre élémentaire sur la surface de l'arsénopyrite lors de l'oxydation chimique en milieu acide.

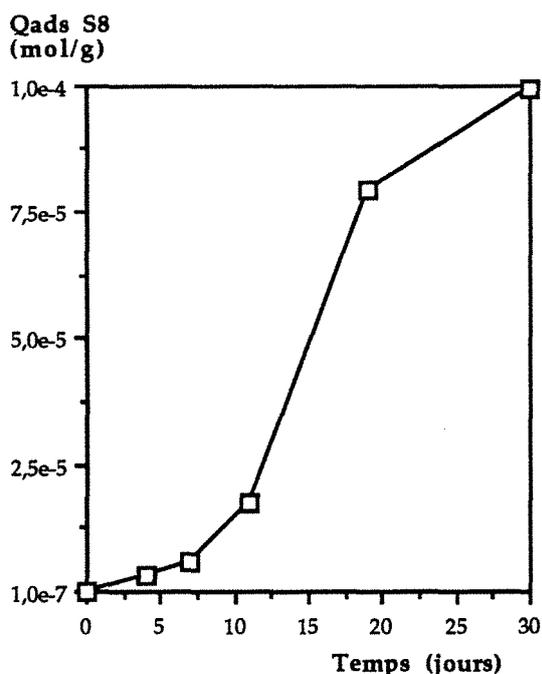


Figure III. 18. Evolution du film de soufre superficiel quantifié par chromatographie liquide et spectroscopie U.V. au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2%, T=30°C).

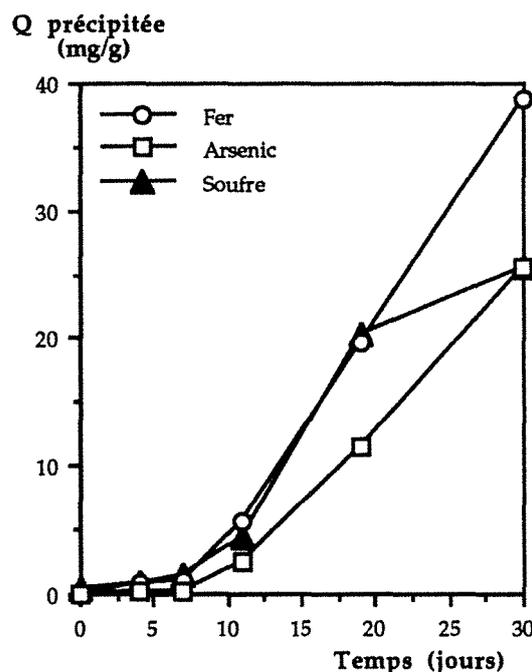


Figure III. 19. Evolution du fer, de l'arsenic et du soufre superficiels et précipités, néoformés au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2%, T=30°C).

Bien que la quantité de fer et d'arsenic précipitée continue d'augmenter au cours de la cinétique de lixiviation, celle du soufre atteint un plateau à partir de 19 jours (figure III.19). Ce fait n'est pas attribuable à l'arrêt de l'oxydation de l'arsénopyrite puisque la solubilisation (faible) et la précipitation de fer et d'arsenic se poursuivent. Ceci s'explique plutôt par la difficulté d'extraire la totalité du soufre élémentaire présent, car une fraction de celui-ci se trouve finement mélangé avec les arsénates ferriques précipités, tel que l'analyse des précipités en spectrométrie de dispersion d'énergie couplée au M.E.B. l'a montré. De plus, l'abondance de phases superficielles et précipitées (soufre élémentaire et arsénates ferriques) augmente la surface spécifique de la fraction solide, qui passe d'une valeur initiale inférieure à $0,06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à environ $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après 30 jours de biolixiviation.

En résumé, une phase superficielle de type scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se développe en début de cycle d'oxydation bactérienne de l'arsénopyrite. Elle est suivie de la précipitation progressive dans la solution d'un composé amorphe d'arséniate ferrique très hydraté, favorisée par les fortes concentrations en Fe^{III} et As^{V} . Le développement de ces phases oxydées du fer et de l'arsenic (d'origine superficielle et/ou précipitée) est concomitant de l'apparition croissante d'une phase superficielle soufrée (type S_8), qui en fin de cycle de biolixiviation se trouve amalgamée avec les précipités d'arsénates. Le tableau III. 2 résume l'évolution des populations bactériennes, des espèces en solution, des phases superficielles et des précipités néoformés au cours de la biolixiviation de l'arsénopyrite.

III. 2. 2. Oxydation bactérienne de l'arsénopyrite en systèmes statiques

L'évolution chimique et biologique mise en évidence lors de la biolixiviation de l'arsénopyrite dans les systèmes agités, est une fois de plus observée durant l'oxydation bactérienne en colonne de minerais reconstitués avec du sable et la même arsénopyrite.

Deux résultats restent cependant à souligner dans le cas de la biolixiviation statique d'un minéral reconstitué contenant uniquement de l'arsénopyrite comme sulfure :

- ① La concentration initiale des bactéries en suspension ne subit qu'une faible diminution au cours de la phase de latence, dont la durée n'est que de quelques jours. La phase exponentielle de croissance des bactéries en suspension est peu intense et à la fin de celle-ci, la concentration bactérienne diminue sensiblement, n'étant plus décelable à la cellule de Thoma (figure III.20.a).
- ② La chute de la concentration des bactéries en suspension est associée à la précipitation d'arsénates ferriques et de soufre élémentaire à l'intérieur du lit de minéral. Ces précipités néoformés non seulement recouvrent les surfaces minérales y compris celles des sulfures (la formation de précipités est abondante dans le tiers supérieur du profil de la colonne), mais aussi entraînent la précipitation des composés nutritifs restant en solution (NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ...) en réduisant ainsi leur concentration dans le lixiviat. De plus, ces précipités constituent une barrière qui empêche la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du lit (Harries et Ritchie, 1981).

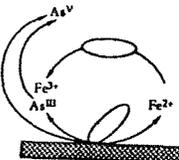
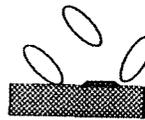
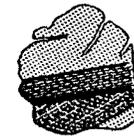
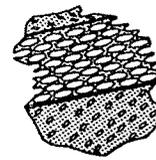
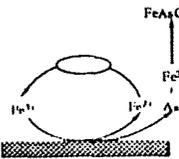
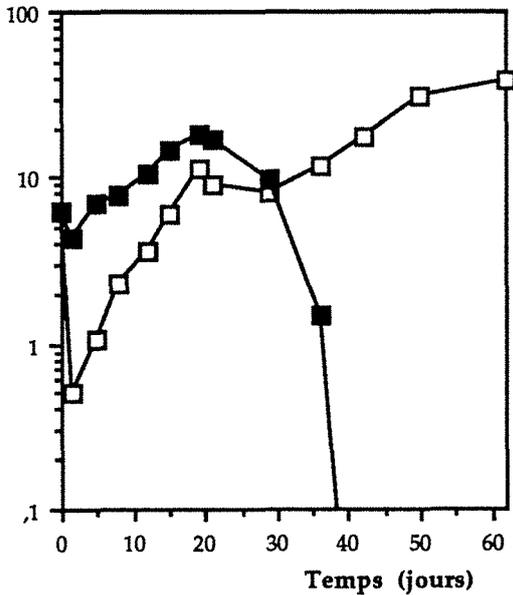
Etape	Solution		Bactéries	Minéral			
				Phases superficielles et précipitées		Corrosion	
I	Fe ²⁺ Fe ³⁺ As ^{III} As ^V pH Eh	(+) (-) (+) (-) (-) (+++)	 <p>Phase de latence des bactéries libres Adhésion non immédiate à t = 4 jours : Bactéries libres < 20% Bactéries fixées = 80%</p>		S ₈ (+) FeAsO ₄ .xH ₂ O (x≈2) (+) FeAsO ₄ .xH ₂ O (x>4) amorphe (-)	Apparition de figures de corrosion orientées selon zones de fragilité (marges et fractures) et cristallinité	
II	Fe ²⁺ Fe ³⁺ As ^{III} As ^V pH Eh	(-) (+++) (+) (+++) (++) (=)	 <p>Phase exponentielle de croissance des bactéries libres Bactéries libres = 15 à 55% Bactéries fixées = 85 à 45%</p>		S ₈ (+++) FeAsO ₄ .xH ₂ O (x≈2) (+++) FeAsO ₄ .xH ₂ O (x>4) amorphe (+)	Propagation de pores de section ovoïde et de distribution homogène selon orientation cristalline	
III	Fe ²⁺ Fe ³⁺ As ^{III} As ^V pH Eh	(+++) (+) (++) (+) (=) (=)	 <p>Début de phase stationnaire Bactéries libres > 90% Bactéries fixées < 10%</p>		S ₈ (+++) FeAsO ₄ .xH ₂ O (x≈2) (+) FeAsO ₄ .xH ₂ O (x>4) amorphe (+++)	Corrosion des grains → diminution granulométrique des particules	

Tableau III. 2. Description synthétique des différentes phases de l'oxydation d'une arsénopyrite par *Thiobacillus ferrooxidans*.

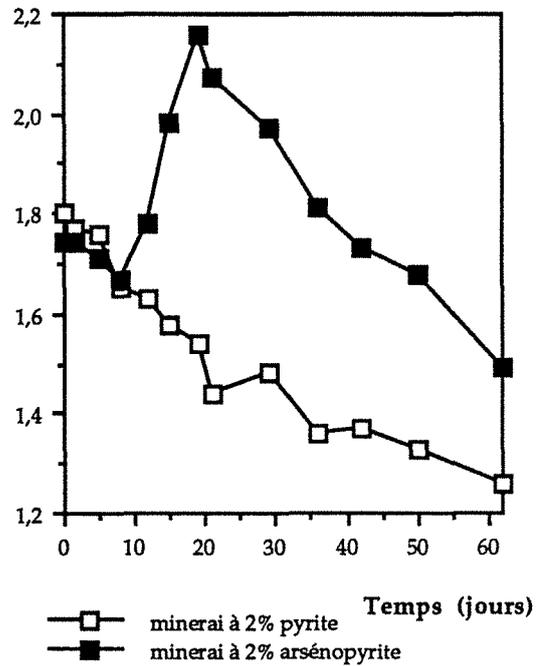
La diminution de la concentration des bactéries en suspension (libres dans la solution percolante et dans les eaux interstitielles) ralentit fortement l'oxydation du sulfure : les bactéries de cette catégorie n'étant plus capables de maintenir la concentration de Fe^{III} dans la solution (augmentation de la concentration en Fe^{II} et diminution de celle en Fe^{III}), le mécanisme d'oxydation indirecte est aussi réduit.

(Bactéries/ml)e+7



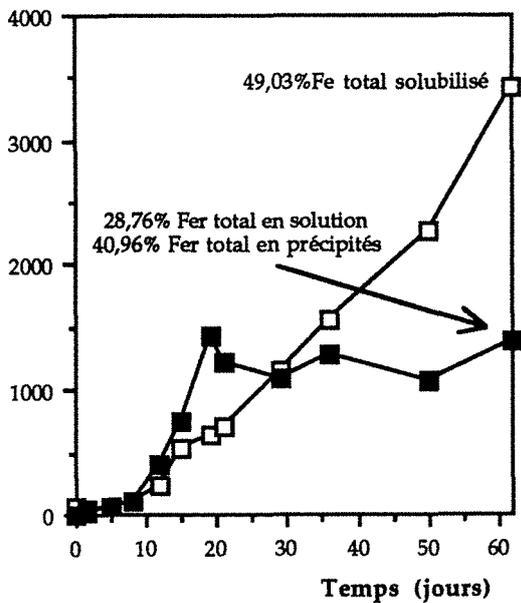
III. 20. a

pH



III. 20. b

Fer en solution (mg/l)



III. 20. c

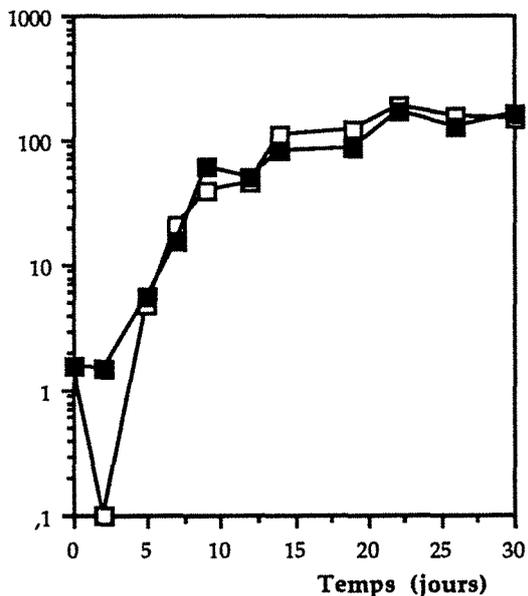
Figure III. 20. Comparaison des cinétiques de biolixiviation en colonne percolée de minerais reconstitués avec une pyrite "pure" ou une arsénopyrite "pure" ($T=30^{\circ}C$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite et arsénopyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).

III. 3. BIOLIXIVIATION DE SYSTEMES MIXTES A PYRITE + ARSÉNOPYRITE

III. 3. 1. Biolixiviation de systèmes mixtes à pyrite + arsénopyrite en systèmes agités

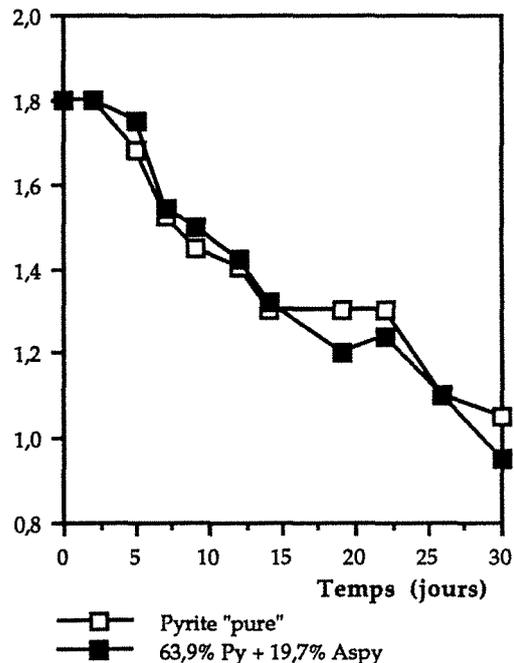
L'oxydation bactérienne de mélanges constitués de pyrite et d'arsénopyrite montre, en général, la même évolution des paramètres biologiques et chimiques que la biolixiviation de la pyrite, tout en distinguant en même temps l'influence de l'arsénopyrite (figure III.21).

(Bactéries/ml)e+7



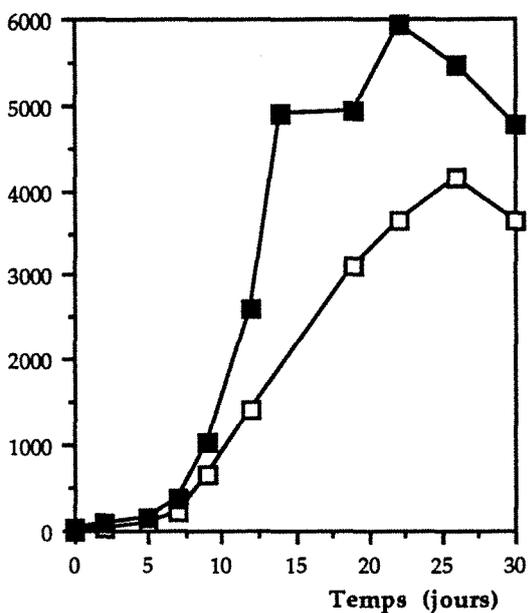
III. 21. a

pH



III. 21. b

Fer en solution (mg/l)



III. 21. c

Figure III. 21. Comparaison des cinétiques de biooxydation en réacteur de laboratoire d'une pyrite "pure" et du concentré n° 4 (63,94% pyrite + 19,73% arsénopyrite) ($T=30^{\circ}\text{C}$, $32 - 53\mu\text{m}$, inoculum= 5.10^7 bactéries.ml⁻¹, pulpe minérale à 2%).

La phase de latence est caractérisée par le maintien du même nombre de bactéries en suspension tout au long de cette phase. L'absence apparente d'une fixation rapide des bactéries aux particules de sulfure du concentré peut être expliquée par la présence de Fe^{II} en solution dès la mise en contact du substrat minéral avec le milieu de culture, ce qui doit stimuler la croissance rapide des bactéries en suspension. Il n'est pas exclu que l'adhésion des bactéries sur les surfaces minérales puisse être progressive, mais ce phénomène n'est pas observé sur la courbe de croissance des bactéries en suspension en raison de l'apparition rapide de la phase exponentielle de croissance.

Bien que la croissance bactérienne soit similaire au cours de l'oxydation de la pyrite et de celle du mélange sulfuré, la mise en solution du fer et du soufre est non seulement plus rapide mais aussi plus importante pour les mélanges de pyrite + arsénopyrite (figure III.21.c et III. 22). En effet, en présence de pyrite, l'oxydation de l'arsénopyrite est rapide et complète, ceci pouvant être expliqué par l'oxydation préférentielle de l'arsénopyrite par effet galvanique (Karavaiko *et al.*, 1986), même en absence de contact direct permanent entre les grains (Lawrence, 1990). Cette oxydation préférentielle est bien visible dans nos expériences, que ce soit par contrôle en analyseur d'images (tableau III. 3), ou bien par observation au M.E.B. (figure 8, planche II). Après 30 jours de biooxydation, les grains d'arsénopyrite montrent une forte diminution granulométrique produite par l'intense corrosion des grains (figure III.23), tandis que les grains de pyrite ne montrent que des traces du début de l'attaque bactérienne (figure 8, planche II).

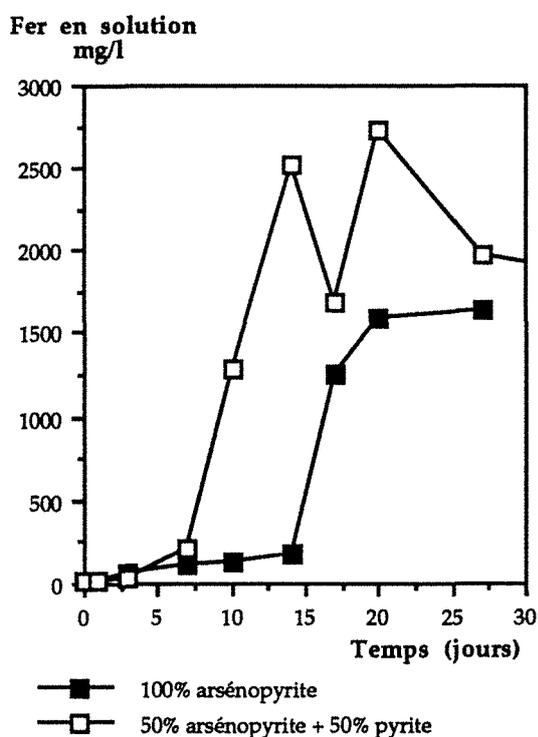


Figure III. 22. Solubilisation du fer au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite et d'un mélange arsénopyrite + pyrite (53-80 μ m, pulpe à 2%, T=30°C).

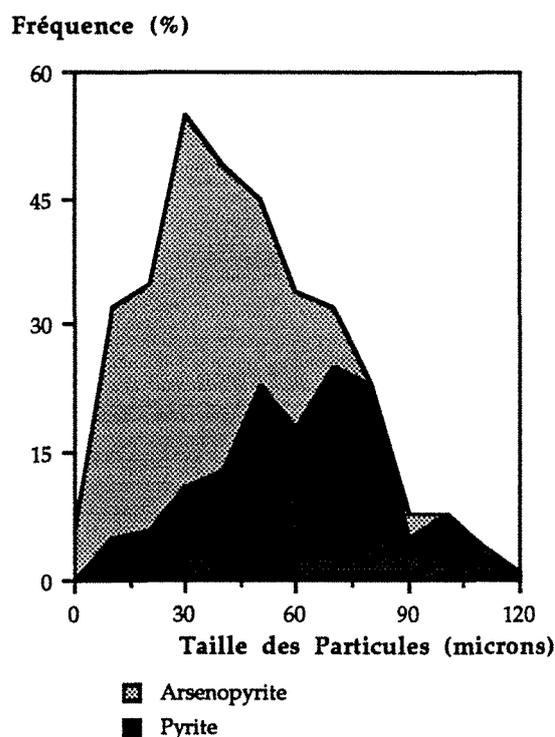


Figure III. 23. Analyse granulométrique par analyseur d'images du résidu biolixivié d'un mélange 50% pyrite + 50% arsénopyrite (granulométrie initiale = 53 - 80 μ m).

	Reconstitution minérale, %	
	50% arsénopyrite + 50% pyrite, sans régulation du pH (pH de 1,8 à 0,9)	50% arsénopyrite + 50% pyrite (pH régulé = 1,70)
Arsénopyrite biooxydée	48,83	36,77
Arsénopyrite non biooxydée	1,17	13,28
Pyrite biooxydée	18,28	18,86
Pyrite non biooxydée	31,73	31,14
Total	100,00	100,00

Tableau III. 3. Reconstitution des résidus biolixiviés par analyse d'images, après 30 jours d'attaque bactérienne en réacteur (53-80µm, pulpe à 2%, T=30°C).

Dans le cas des résultats du tableau III.3, il ne semble pas utile d'invoquer l'effet galvanique pour expliquer l'oxydation préférentielle de l'arsénopyrite : d'une part, ce minéral est, à toute valeur de pH, plus oxydable que la pyrite (Gonzalez, 1987), et d'autre part, une augmentation de l'acidité du milieu à partir de pH = 2,0 se traduit par une oxydabilité accrue de l'arsénopyrite alors que celle de la pyrite reste inchangée (courbes intensité - potentiel non publiées : Marion, P., communication personnelle).

Les concentrations en fer, soufre et arsenic en solution sont déjà "stationnaires" en fin de phase exponentielle de croissance, résultat de la précipitation de soufre élémentaire et des arsénates ferriques (figures III.21.c et III. 22), même si l'acidité du milieu est très similaire à celle de la biolixiviation de la pyrite (figure III.21.b). A la différence de la biolixiviation de l'arsénopyrite pure, une concentration plus importante de fer ferrique reste toujours en solution lors de la biolixiviation des mélanges pyrite + arsénopyrite, même après précipitation des arsénates ferriques (figure III. 24).

Le suivi de l'état de surface des grains minéraux au cours de la biolixiviation par spectroscopie infra-rouge en réflexion diffuse montre l'apparition importante d'une phase superficielle d'arséniate ferrique dès les premiers jours de l'attaque bactérienne d'un mélange à pyrite + arsénopyrite (figure III.26). La comparaison des rapports des intensités intégrées A_{1040} / A_{1640} indique la prépondérance de la phase superficielle peu hydratée, de formule similaire à la scorodite $FeAsO_4 \cdot xH_2O$ ($x \approx 2$), dans les premières étapes de la biolixiviation, et de la phase amorphe plus hydratée de formule $FeAsO_4 \cdot xH_2O$ ($x > 4$) en fin de biolixiviation. D'une façon similaire à la biolixiviation de l'arsénopyrite, l'espèce amorphe correspond à une phase précipitée d'arséniate ferrique dont la nature particulière est confirmée par observation au M.E.B. et par analyse granulométrique (figure III. 25). La production de soufre élémentaire est constante tout au cours de la cinétique de biolixiviation, et à la fin de celle-ci, la concentration de soufre élémentaire est suffisante pour être observée sur diffractogramme de rayons-X.

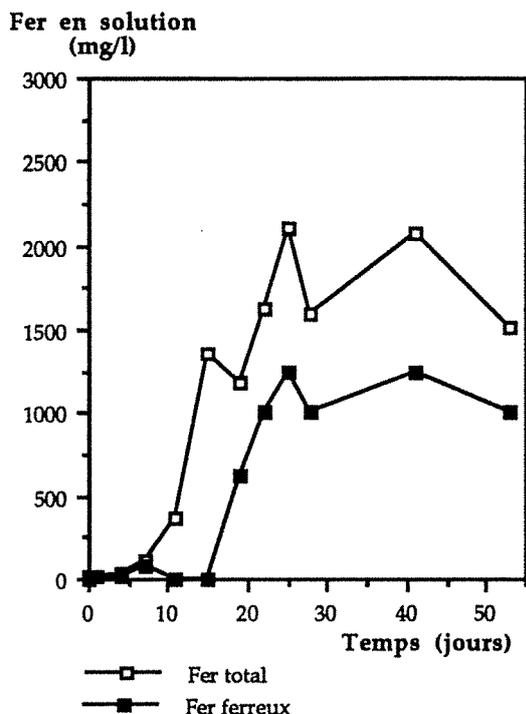


Figure III. 24. Evolution du fer total et du fer ferreux au cours de la biolixiviation en réacteur d'un mélange arsénopyrite + pyrite (53-80 μ m, pulpe à 2%, T=30°C).

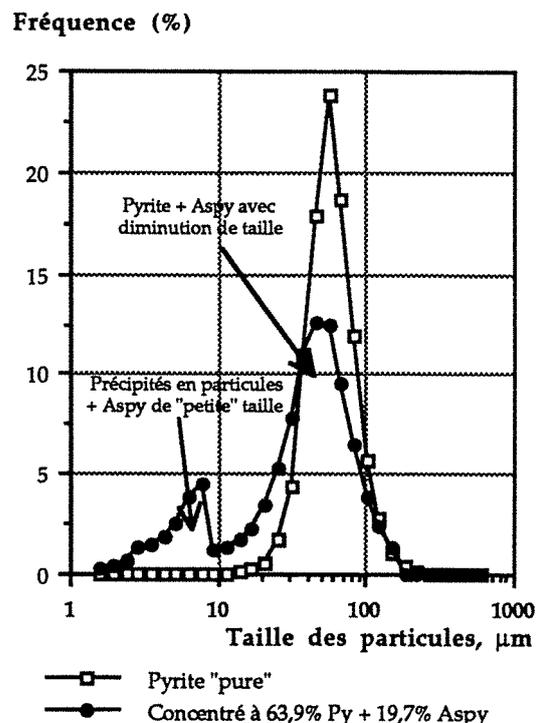


Figure III. 25. Analyse granulométrique des pulpes minérales après 30 jours de biolixiviation en réacteur d'une pyrite "pure" et d'un concentré sulfuré contenant à l'origine 63,9% de pyrite et 19,7% d'arsénopyrite (granulométrie initiale = 53 - 80 μ m).

En résumé, une oxydation préférentielle de l'arsénopyrite est observée en présence de pyrite ce qui entraîne une rapide formation de phases superficielles et précipitées d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire. Bien que la formation de précipités conduise au ralentissement des cinétiques oxydatives, la présence de pyrite favorise une continuité de la biolixiviation grâce au mécanisme d'oxydation indirecte par le fer ferrique.

En effet, la stoechiométrie de la précipitation des arséniates ferriques étant la même que celle de FeAsS dissous, l'oxydation de la pyrite ne peut que dégager un excédent de Fe^{III} soluble dans les conditions de pH de travail (pH < 1,80). L'effet galvanique du couplage intermittent de pyrite - arsénopyrite et la présence de Fe^{III} en solution sont deux éléments qui viennent renforcer l'oxydation de l'arsénopyrite par rapport aux expériences où celle-ci est seule.

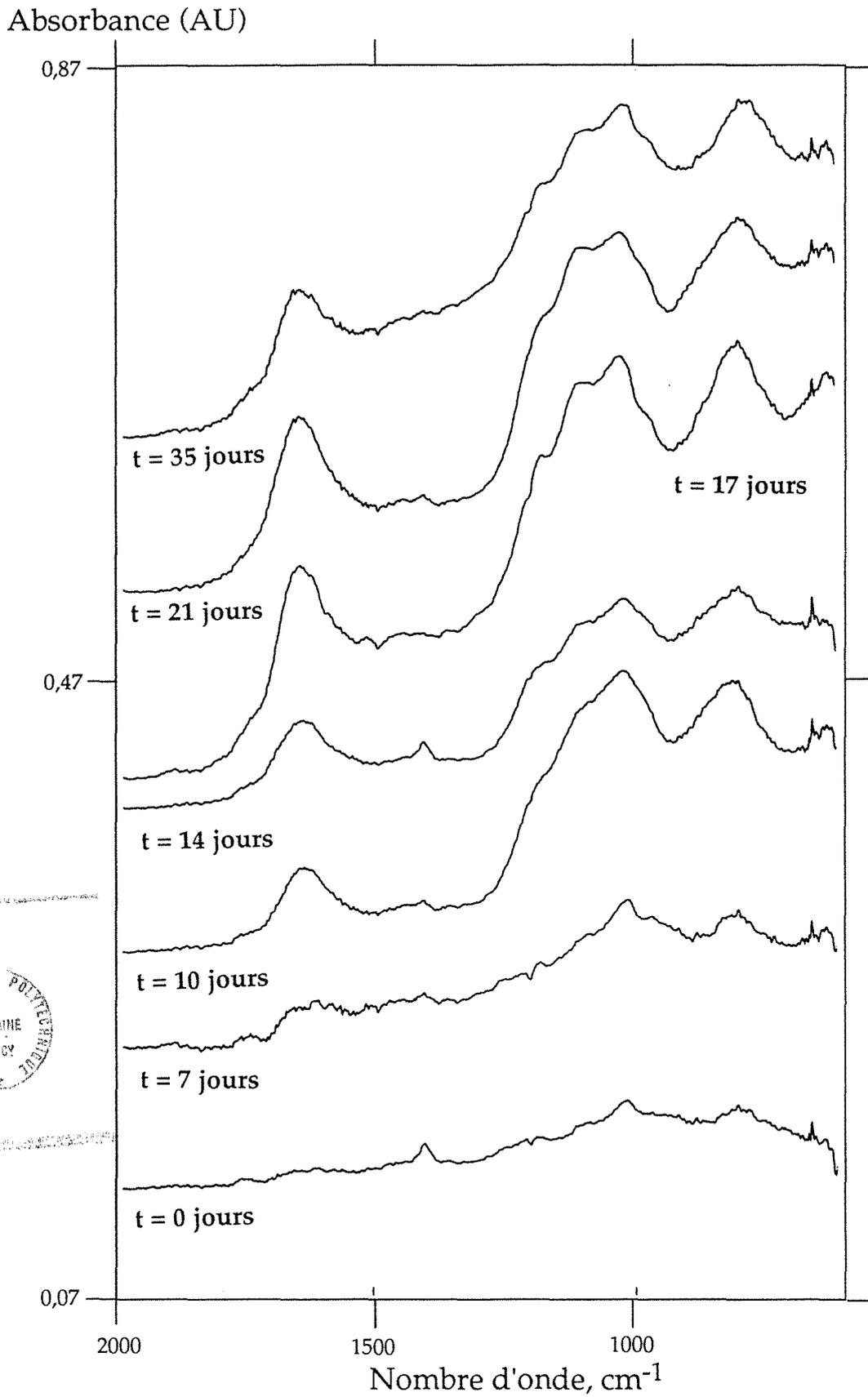


Figure III. 26. Evolution des spectres infra-rouge en réflexion diffuse au cours du cycle de biolixiviation d'un mélange 50% pyrite + 50% arsénopyrite (fraction 32 - 53 μm).

III. 3. 2. Biolixiviation d'un système mixte pyrite-arsénopyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* en systèmes statiques

Des expériences de biolixiviation en colonnes réalisées à partir de minerais reconstitués avec des mélanges de pyrite et d'arsénopyrite "pures" à différentes teneurs (dilués dans du sable), nous ont révélé que l'avancement de la biolixiviation et la formation de précipités à l'intérieur du lit minéral est une fonction du rapport initial [arsénopyrite] / [pyrite] (figure III. 27).

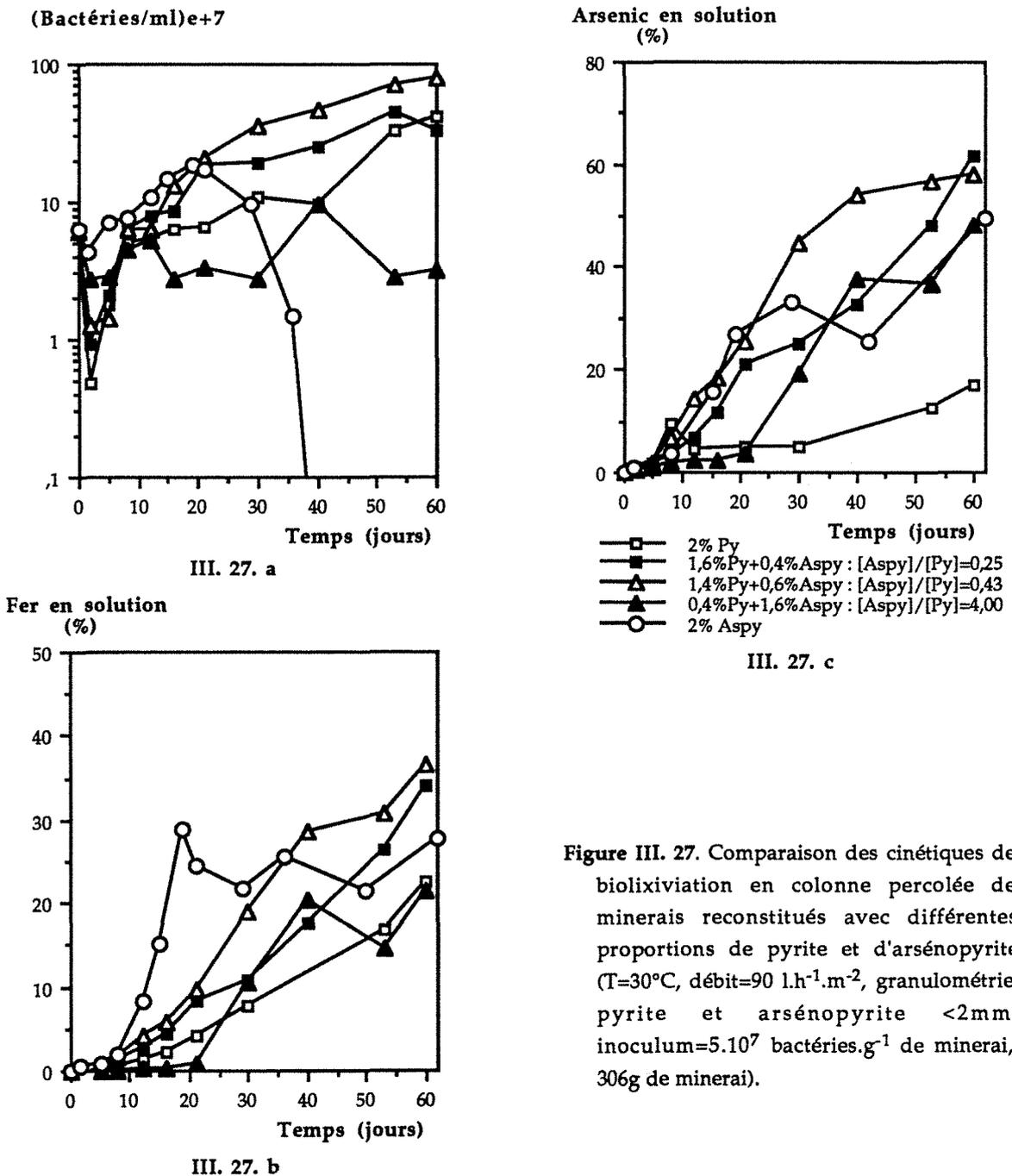


Figure III. 27. Comparaison des cinétiques de biolixiviation en colonne percolée de minerais reconstitués avec différentes proportions de pyrite et d'arsénopyrite (T=30°C, débit=90 l.h⁻¹.m⁻², granulométrie pyrite et arsénopyrite <2mm, inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).

En effet, des valeurs du rapport [arsénopyrite]/[pyrite] < 0,25 contribuent à des phases de latence plus longues, caractérisées par une adhésion plus importante des bactéries sur les surfaces minérales, et à des cinétiques de solubilisation plus lentes (figure III.27). Cette évolution est similaire à celle observée pour les minerais où la pyrite est le seul sulfure présent (§ III.1.2). Même si la néoformation de précipités est pratiquement négligeable, de longues périodes d'attaque bactérienne seront nécessaires pour obtenir des taux convenables d'oxydation de sulfures.

Dans les cas où le minerai est reconstitué avec une valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] comprise entre 0,25 et 1,00, l'oxydation de l'arsénopyrite et de la pyrite est significativement favorisée, tandis que la précipitation du fer et de l'arsenic reste faible (tableau III.4). Ce fait facilite le développement des bactéries libres, assurant ainsi la continuité de l'attaque. Il est évident que plus la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] est grande, plus l'arséniate ferrique et le soufre élémentaire précipitent sur les surfaces minérales. Dans le cas du minerai à [Aspy] / [Py] = 0,818 les précipités néoformés ne constituent cependant qu'un film de 1 à 3 µm d'épaisseur.

Bien que des valeurs du rapport [arsénopyrite]/[pyrite] > 1,0 accélèrent au départ l'oxydation de l'arsénopyrite, la mise en solution rapide de Fe^{III} et de As^V facilite la formation de précipités d'arséniates ferriques, ralentissant ainsi les cinétiques d'oxydation. Les faibles valeurs du rendement de la biolixiviation sont expliquées par la rapide formation de précipités qui non seulement recouvrent les surfaces minérales mais aussi enrobent les bactéries, inhibant ainsi leur activité oxydante (figures 5 et 6, planche I). De plus, les précipités néoformés, de nature amorphe, recouvrent complètement la surface des grains (figure 7, planche I), en constituant une couche indurée caractéristique de la biolixiviation statique de l'arsénopyrite dans la partie supérieure de la colonne. Les analyses par diffraction de rayons-X et par spectrométrie de dispersion d'énergie couplée au M.E.B. révèlent la présence d'un mélange de soufre élémentaire et d'un arséniate ferrique (figure III.28).

Rapport [Aspy]/[Py]	% oxydé		[Q précipitée]/[Q initiale] x 100		
	Pyrite	Arsénopyrite	Fe	As	S°
0,000	22,65	-	<0,05	<0,10	1,94
0,111	23,55	38,92	0,05	0,10	2,07
0,250	29,25	61,70	0,09	0,20	3,34
0,429	30,12	58,55	0,30	0,61	3,62
0,666	24,29	49,63	0,34	0,46	5,26
0,818	33,09	53,60	0,46	0,50	6,88
1,500	21,68	40,34	0,37	0,31	8,00
4,000	-	50,65	3,74	2,53	12,26

Tableau III. 4. Influence de la valeur du rapport [Aspy] / [Py] sur l'avancement de la biolixiviation de la pyrite et l'arsénopyrite en systèmes statiques et sur la précipitation d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire.

En fin de biolixiviation, le pourcentage de bactéries libres dans la suspension percolante et dans le lixiviat imprégnant l'intérieur du lit minéral ne dépasse en aucun cas 5% des bactéries totales. De plus, le nombre de bactéries associées aux eaux interstitielles varie en fonction de la nature du substrat

et de l'homogénéité de la percolation. La figure III.29 montre que plus il y a de précipités dans la colonne, moins les bactéries libres ou peu fixées sont présentes dans les eaux interstitielles.

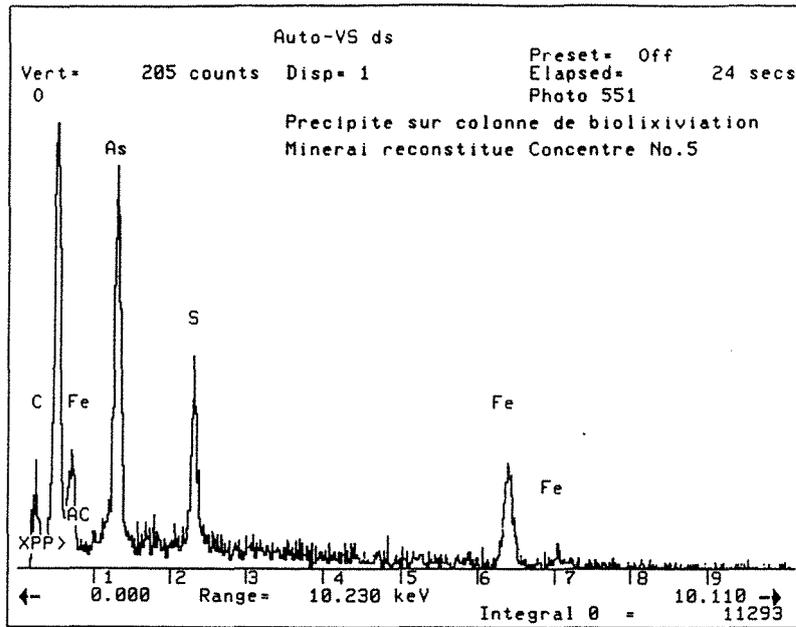


Figure III. 28. Analyse par dispersion d'énergie couplée au M.E.B. du précipité formé lors de la biolixiviation en colonne d'un minerai reconstitué avec un rapport [arsénopyrite] / [pyrite] = 1,33. (Cette analyse correspond au précipité qui encapsule la particule minérale (sable) de la figure 7, planche I).

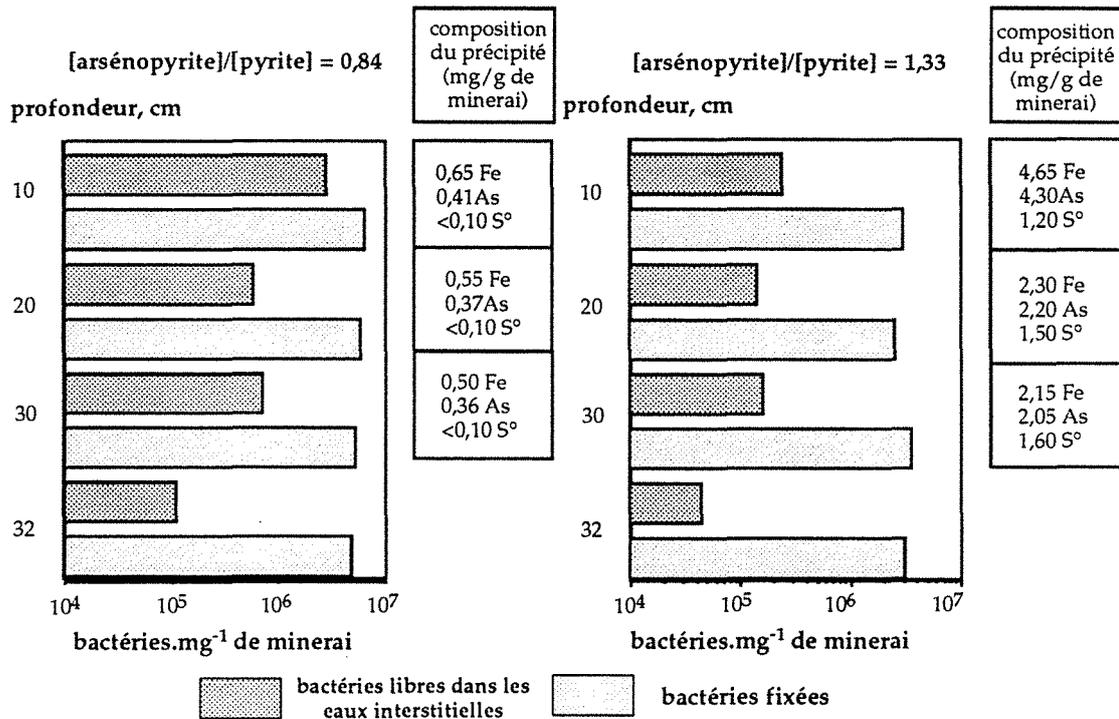


Figure III. 29. Influence des précipités néoformés sur la distribution des bactéries fixées et des bactéries faiblement fixées ou associées aux eaux interstitielles dans le profil de la colonne en fin de biolixiviation de minerais reconstitués (T=30°C, débit = 50 l.h⁻¹.m⁻², inoculum=2.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 3,5kg de minerai, ≈2% de pyrite + arsénopyrite dans le minerai).

III. 4. CONCLUSIONS

Contrairement à la pyrite, les bactéries (*T. ferrooxidans*) n'adhèrent pas immédiatement à l'arsénopyrite. Ce n'est qu'après quelques jours "d'adaptation" à l'état de surface du minéral que les bactéries se fixent en grand nombre. Les bactéries fixées constituent alors 80% des bactéries totales. Les bactéries fixées oxydent directement le sulfure entraînant l'apparition de Fe^{II} , As^{III} , As^V en solution, la formation d'une phase superficielle de soufre élémentaire, ainsi que l'apparition des premières figures de corrosion qui suivent les zones de fragilité et les orientations cristallines. La phase exponentielle de croissance des bactéries libres accompagne la mise en place du cycle d'oxydation où le Fe^{II} est oxydé en Fe^{III} par les bactéries libres, tandis que l'arsénopyrite est oxydée préférentiellement par le Fe^{III} . L'oxydation chimique et bactérienne simultanées conduit alors à la mise en solution de Fe^{II} et d' As^V , au développement concomitant d'une phase superficielle de $FeAsO_4 \cdot xH_2O$ ($x \approx 2$) et de la phase superficielle de soufre élémentaire, ainsi qu'à la propagation de pores de section ovoïde avec une distribution homogène sur les grains. Enfin, dans la phase stationnaire, les fortes concentrations de Fe^{III} et d' As^V entraînent dans les conditions physico-chimiques de la solution, la précipitation de $FeAsO_4 \cdot xH_2O$ ($x > 4$) amorphe. La cinétique d'oxydation est par la suite ralentie en raison d'une diminution de la concentration en Fe^{III} et de l'enrobage des grains et des bactéries fixées par les phases précipitées amalgamées de soufre et d'arséniates ferriques. Cependant, la corrosion isotrope des grains est largement avancée conduisant à une diminution de la taille des particules d'arsénopyrite en fin de biolixiviation.

L'oxydation bactérienne de substrats minéraux constitués par des mélanges de pyrite et d'arsénopyrite montre une évolution des paramètres biologiques et physico-chimiques fonction de l'espèce majoritaire. Néanmoins, l'arsénopyrite est oxydée préférentiellement en présence de pyrite par effet galvanique. Ce fait conduit au développement rapide des phases superficielles et précipitées de soufre élémentaire et d'arséniates ferriques. La présence de pyrite favorise cependant une continuité de la biolixiviation des sulfures grâce à la mise en solution continue de fer ferrique.

Dans les systèmes de biolixiviation statique, on distingue trois catégories de bactéries en fonction de leur adhésion aux surfaces minérales : (a) bactéries libres dans la solution percolante, (b) bactéries faiblement fixées et/ou libres dans les eaux interstitielles, et (c) bactéries fortement fixées. Quelques heures après l'inoculation, 98% des bactéries totales apportées sont adhérentes aux particules minérales, et au moins 75% des bactéries restent fixées au cours de la biolixiviation d'un minerai contenant 2% de pyrite. Dans le cas d'un minerai contenant 2% d'arsénopyrite, 95% des bactéries restent fixées mais l'adhésion initiale sur l'arsénopyrite est plus lente (1 à 4 jours). Le nombre de bactéries fixées est assez homogène tout au long de la biolixiviation et dans le profil de la colonne percolée : entre 10^5 et 10^6 bactéries.mg⁻¹ de solide, quelque soit le substrat minéral. La mise en solution du fer et du soufre lors de l'oxydation bactérienne d'un minerai contenant 2% de pyrite, est fortement liée à la croissance et sans doute à l'activité des bactéries libres dans les eaux interstitielles à l'intérieur de la colonne. Celles-ci constituent 25% des bactéries totales en fin de biolixiviation.

Enfin, l'avancement de la solubilisation des sulfures par biolixiviation de minerais à pyrite et arsénopyrite en systèmes statiques est déterminé par la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] du minerai. Plus la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] est grande, plus la vitesse d'oxydation de l'arsénopyrite est importante. Cependant, des valeurs du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] > 1,00

provoquent la formation abondante d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire qui recouvrent les surfaces minérales et encapsulent les bactéries, entraînant un fort ralentissement des cinétiques d'oxydation. De plus, ces précipités constituent une couche indurée dans la partie supérieure du profil, qui empêche une bonne percolation du lixiviat et l'accessibilité des bactéries aux minéraux. Des valeurs du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] entre 0,25 et 1,00 peuvent, par conséquent, être considérées comme les plus favorables à la biolixiviation de minerais sulfurés à pyrite + arsénopyrite, et 0,25 semble être une valeur particulièrement intéressante.

Ces résultats ont confirmé l'importance de l'utilisation de phases minérales "pures" pour l'étude de la biolixiviation de pyrite et d'arsénopyrite en systèmes agités et statiques. Puisque la libération de l'or par biolixiviation des minerais sulfurés dépend de l'avancement de l'oxydation des sulfures porteurs, c'est la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] qui va déterminer finalement cette libération. L'étude de la libération et de la récupération du métal précieux en fonction de l'avancement de la biolixiviation et du type de substrat s'avère donc nécessaire. Cette étude est développée dans le chapitre VI.

**ETUDE DES PARAMETRES IMPLIQUES
DANS LA BIOLIXIVIATION DE
MINERAIS SULFURES A PYRITE -
ARSENOPYRITE EN COLONNES :
DEFINITION DES CONDITIONS
OPERATOIRES**

**IV. ETUDE DES PARAMETRES IMPLIQUES DANS LA
BIOLIXIVIATION DE MINERAIS SULFURES A PYRITE -
ARSENOPYRITE EN COLONNES :
DEFINITION DES CONDITIONS OPERATOIRES**

Les tas de minerai ou les stériles miniers constituent des environnements très variables et extrêmement complexes, dont les propriétés physiques, chimiques et minéralogiques peuvent influencer la croissance et l'activité bactérienne ainsi que les vitesses de solubilisation des constituants minéraux. Dans le chapitre précédent, l'influence de la minéralogie du minerai, et surtout l'influence du rapport [arsénopyrite] / [pyrite], sur l'avancement de la biolixiviation des sulfures en systèmes statiques ont été clairement démontrées. Mais, des paramètres autres que minéralogiques ont aussi une influence sur la vitesse de l'oxydation bactérienne des sulfures dans ce type de systèmes. En fait, ces paramètres sont principalement liés aux facteurs limitants de la croissance bactérienne : température, pH, potentiel d'oxydoréduction, granulométrie et disponibilité du substrat,... (Kelly et Tuovinen, 1988). Peu de renseignements précis existent sur l'influence de ces paramètres considérés comme des conditions opératoires sur la biooxydation des minerais aurifères contenant de la pyrite et de l'arsénopyrite.

Plusieurs modèles ont été proposés pour essayer de caractériser et de prédire les phénomènes réactionnels qui ont lieu lors de l'oxydation de sulfures à l'intérieur d'un tas ou d'un terril minéral. Mais ceci seulement pour des minerais de cuivre ou pour des stériles sulfurés. La plupart des modèles considèrent que l'oxydation des sulfures dépend seulement des cinétiques de réaction à l'échelle microscopique, c'est à dire celle de la particule minérale (Bartlett, 1973) . Ils négligent les mécanismes macroscopiques en estimant que la concentration de l'élément oxydant est homogène à l'intérieur du tas en entier. En revanche, d'autres modèles prennent aussi en compte les facteurs macroscopiques, tels que la distribution granulométrique (Davis et Ritchie, 1987) ou l'effet de transport par convection des gaz et des solutions due aux variations de température (Pantelis et Ritchie, 1990). Quoi qu'il en soit, l'influence de paramètres tels que la granulométrie, le débit de percolation et la température sur l'oxydation statique de sulfures est reconnue, mais doit être précisée.

Dans le cadre de ce travail, l'étude des paramètres impliqués dans la biolixiviation des minerais sulfurés a pour objectif de définir le mode opératoire indispensable pour assurer (i) le bon fonctionnement d'un dispositif statique en colonnes de percolation et à titre prévisionnel, celui d'un tas réel, (ii) la croissance optimale et une bonne activité des bactéries, et (iii) l'oxydation optimale des sulfures. Néanmoins, même si les expériences en colonnes de laboratoire décrivent plus facilement l'influence des paramètres opératoires, les résultats quantitatifs obtenus, comme par exemple pour le débit de percolation, ne pourront que difficilement être transposés à l'échelle du tas en raison des difficultés de mise en œuvre.

Le suivi de cinétiques de biolixiviation statique réalisées sur des minerais reconstitués à partir de la pyrite pure (2%) et de mélanges de pyrite et arsénopyrite dilués dans du sable, a permis de préciser les valeurs de plusieurs paramètres impliqués dans l'oxydation des sulfures par des bactéries de l'espèce *Thiobacillus ferrooxidans*.

La plupart des résultats présentés ci-dessous ont été obtenus au cours d'expériences réalisées dans des conditions similaires tant du point de vue biologique (bactéries provenant de la même souche adaptée, utilisée en pleine phase de croissance exponentielle pour inoculer les colonnes) que physique (même débit, même taille des colonnes, même granulométrie,...) et chimique (même pH initial, même milieu de culture,...). Ce fait permet de comparer la totalité des résultats dans des systèmes où la difficulté de mise en place et la durée des expériences ne permettent pas un nombre élevé de répétitions. Bien que chaque traitement n'ait été réalisé qu'en double, la validité et la reproductibilité des résultats présentés ici a été démontré par la mise en place d'une expérience "témoin" répétée en double pendant trois périodes différentes (figure IV.1). Cette expérience "témoin" correspond à la biolixiviation en colonne percolée d'un minerai reconstitué à 2% pyrite et dont les résultats ont été largement développés dans le chapitre III § III.1.2.

Malgré une évolution similaire de la croissance bactérienne, du pH et de la solubilisation du fer au cours des six expériences de biolixiviation "témoin", deux remarques peuvent être faites à propos des deux différences majeures observées :

La première concerne la croissance bactérienne et plus particulièrement, l'intensité de l'adhésion initiale des bactéries au substrat minéral qui est différente pour chacune des trois séries mises en place (figure IV.1.a). Ce fait peut être expliqué par des différences de l'état physiologique de la population bactérienne apportée. Bien qu'une population en phase exponentielle de croissance ait été utilisée pour inoculer chacune des trois séries, celle-ci pouvait varier en fait du début de la phase exponentielle dans une des séries à la fin de cette même phase pour une autre série, ce qui fait varier le nombre de bactéries en suspension dès les premiers jours, ainsi que leur capacité à adhérer. En revanche, dans chacune des trois séries, les deux répétitions montrent la même évolution.

En second lieu, la solubilisation du fer montre aussi des différences évidentes, surtout à la fin du cycle d'oxydation (figure IV.1.c). L'avancement de la solubilisation du fer et de l'oxydation de la pyrite est sans doute à associer plus précisément au nombre de bactéries initialement fixées et au nombre de bactéries libres (dans la solution percolante et dans les eaux interstitielles) au cours de l'attaque bactérienne.

Mais les résultats regroupés ci-dessous et concernant l'étude de paramètres de la lixiviation ont été obtenus au cours d'une seule série d'expériences pour chacun des paramètres évalués au laboratoire. Les différences observées ne dépendent donc pas de dissimilitudes dans la mise en place des colonnes et des conditions expérimentales initiales comme l'état de l'inoculum par exemple.

Certaines conditions opératoires ne peuvent pas être évaluées ou difficilement évaluées en laboratoire en raison de la dimension des dispositifs expérimentaux mis en place. Il s'agit de l'étude de l'influence des bactéries autochtones sur un inoculum de *Thiobacillus ferrooxidans* et surtout, de l'étude de l'influence de la constitution du lit minéral (boulettage). Mais ces deux paramètres opératoires ont été étudiés en dispositifs de plus grande taille de type pilote installés en site industriel (S.E.P.A. - COGEMA, Bessines).

Bactéries/ml e+7

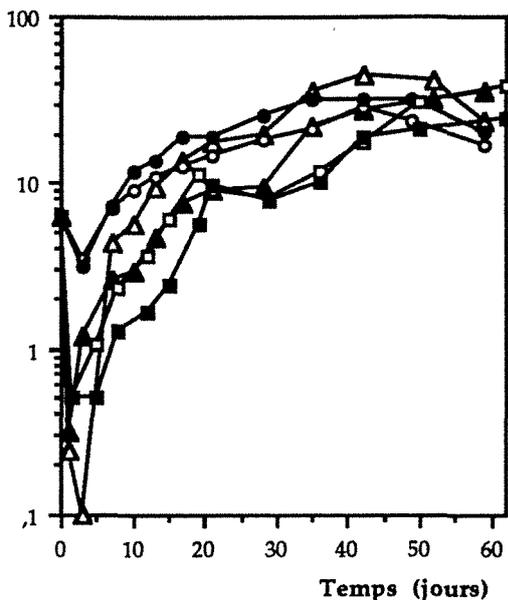
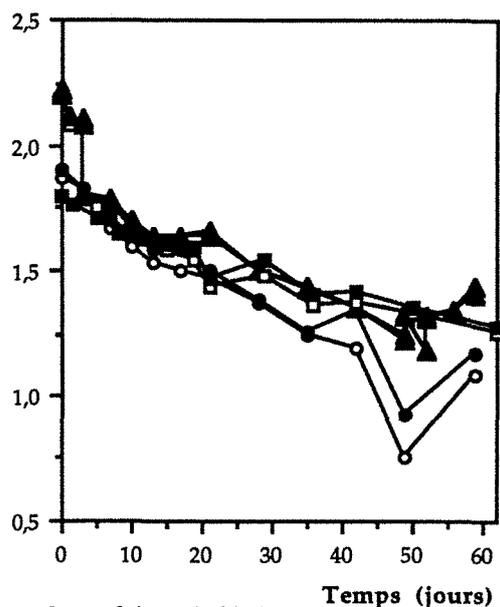


Figure IV. 1. a

pH



- Colonne 1 série 1
- Colonne 2 série 1
- △ Colonne 1 série 2
- ▲ Colonne 2 série 2
- Colonne 1 série 3
- Colonne 2 série 3

Figure IV. 1. b

Fer en solution (mg/l)

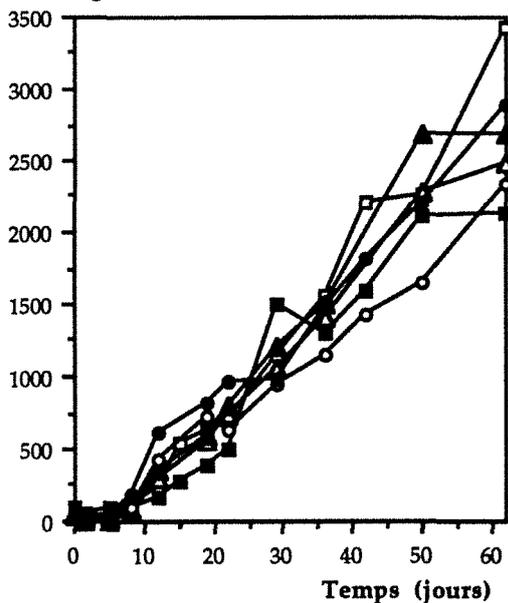


Figure IV. 1. c

Figure IV. 1. Evolution de la croissance des bactéries en suspension, du pH et de la solubilisation du fer au cours de la biolixiviation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite : expérience "témoin" (T=30°C, granulométrie pyrite < 2mm, granulométrie du sable 110 - 150µm, inoculum initial = $5 \cdot 10^7$ bactéries.g⁻¹ de minerai, débit = 90 l.h⁻¹.m⁻², 306g de minerai).

IV. 1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

On compare les cinétiques de croissance bactérienne et de solubilisation du fer lors de l'attaque à deux températures différentes : la première, 30°C, considérée comme permettant une activité optimale pour la souche de *Thiobacillus ferrooxidans* utilisée, la seconde, 17°C, considérée comme la valeur

moyenne qui serait rencontrée dans quelques sites miniers. Evidemment, la population bactérienne se développe mieux à 30°C, avec une plus courte phase de "latence", caractérisée par une rapide et forte fixation des bactéries sur le substrat solide, suivie d'une croissance rapide des bactéries en suspension entre 4 et 10 jours (figure IV.2). Par ailleurs, le nombre de bactéries en suspension reste plus ou moins constant pendant 50 jours.

A 17°C, une phase de croissance exponentielle est à peine évidente ou est très lente. En fait, on peut considérer qu'à cette température, la durée de la phase de latence pour les bactéries en suspension est largement augmentée et la phase d'adhésion n'est pas apparente. La solubilisation du fer est aussi largement ralentie à basse température, à tel point que seulement 10% de la pyrite est solubilisé au bout de 60 jours.

Bien que la baisse de la température ait diminué sensiblement l'activité oxydante des bactéries, cette activité n'a pas été complètement inhibée. Les températures testées restent très au-dessus de la température minimale tolérée par *Thiobacillus ferrooxidans* pour observer sa croissance et son activité oxydante du fer (entre 2 et 4°C, d'après Ferroni *et al.*, 1986, Ahonen et Tuovinen, 1989).

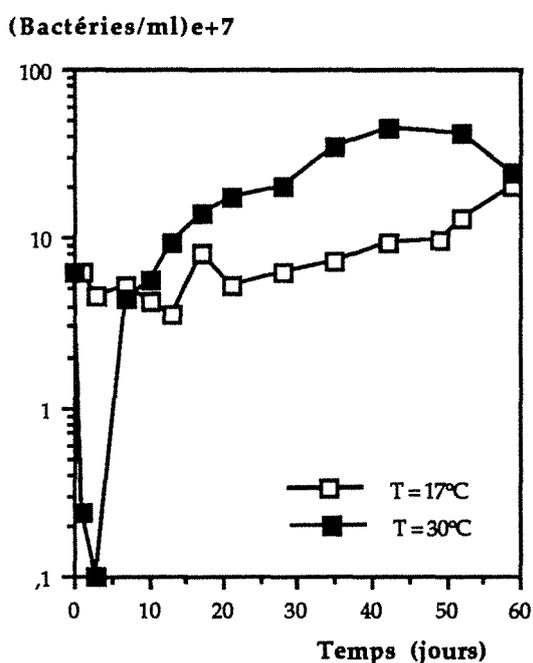


Figure IV. 2. a

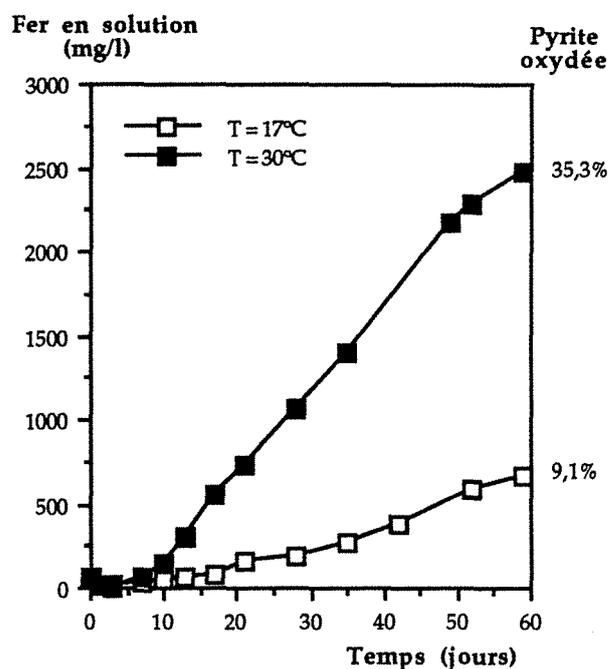


Figure IV. 2. b

Figure IV. 2. Influence de la Température sur la croissance et l'activité de *Thiobacillus ferrooxidans* au cours de la biolixiviation en colonnes percolées d'un minerai reconstitué avec "pyrite pure" (débit=90 l.h⁻¹.m⁻², granulométrie pyrite <2mm, inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).

La température de 30°C reste cependant légèrement inférieure à la valeur moyenne rencontrée à l'intérieur profond des tas de lixiviation et des stériles miniers (32 à 37°C), où les températures maximales mesurées peuvent atteindre jusqu'à 80°C (Kelly et Tuovinen, 1988). En effet, ces températures élevées sont produites par l'oxydation de la pyrite, dont la réaction est exothermique (Harries et Ritchie, 1981). Bien que des températures égales ou supérieures à 40°C puissent limiter la distribution

de bactéries mésophiles à l'intérieur du tas, elles ne seraient pas un facteur limitant pour l'oxydation statique des sulfures. En effet, les températures supérieures à 40°C favorisent la présence et l'activité d'autres bactéries oxydant le fer : les bactéries thermophiles modérées et les thermophiles extrêmes, déjà isolées dans ce type d'environnements. De plus, les températures élevées conduisent à la formation de phénomènes de convection de l'air à l'intérieur du tas, ce qui augmente la vitesse de transport de l'oxygène atmosphérique dans le tas, favorisant ainsi le phénomène d'oxydation de sulfures dans le tas en entier (Pantelis et Ritchie, 1991). Mais, l'influence des températures supérieures à 40°C sur la biolixiviation des minerais pyriteux ne peut pas être étudiée en colonnes de laboratoire car le phénomène de convection de l'air est négligeable. A cette échelle, le phénomène de transport de l'air est le résultat d'un processus en deux étapes : d'abord, la diffusion de l'air au travers les pores du profil minéral, suivi de la diffusion de l'air à l'intérieur des sites de réaction à l'échelle des particules (Davis et Ritchie, 1986 et 1987).

IV. 2. INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE ET DE L'ACCESSIBILITÉ DES SULFURES

Le suivi de l'attaque bactérienne sur deux minerais reconstitués avec la pyrite broyée à deux granulométries différentes, a permis d'évaluer l'influence de la taille des particules. Les résultats obtenus sont en accord avec les prévisions. Le nombre de bactéries en suspension pour la pyrite plus fine (< 250 µm) est légèrement inférieur à celui observé avec la pyrite < 2 mm (figure IV.3). Le nombre de bactéries fixées à la surface de la pyrite est effectivement plus élevé quand les surfaces disponibles sont plus importantes, et la concentration des bactéries en suspension devient relativement plus faible. A ce phénomène d'adhésion plus important associé aux particules plus fines correspond une solubilisation du fer initialement plus rapide car après cette phase de latence plus longue les vitesses d'oxydation deviennent voisines. Après 60 jours, les concentrations en fer des solutions se rapprochent. Une granulométrie des sulfures plus fine va donc permettre d'accélérer les cinétiques de solubilisation. Cependant, cette constatation n'est valable que si les sulfures sont complètement libérés, c'est à dire, complètement accessibles aux solutions et aux bactéries.

Il était nécessaire de comparer des cinétiques d'oxydation pour évaluer l'effet de la maille de broyage sur un minerai réel. La biolixiviation d'un minerai sulfuré tout-venant concassé < 20 mm (où seulement un faible pourcentage de la pyrite et de l'arsénopyrite est libéré) est comparée avec l'attaque d'un minerai reconstitué avec du sable et du concentré sulfuré (<150µm) préparé à partir du même minerai (où la presque totalité des sulfures est libérée). Après 80 jours de fonctionnement, la croissance bactérienne et la solubilisation du fer sont respectivement faible et nulle pour les minerais avec les sulfures non libérés (figure IV.4). Une croissance significative des bactéries n'est décelable qu'après le 50ème jour pour le minerai tout-venant.

Evidemment, le paramètre "granulométrique" va toujours dépendre de la maille de broyage nécessaire pour libérer le maximum de sulfures et les rendre accessibles aux suspensions bactériennes. Une réduction granulométrique assez poussée restera donc nécessaire pour rendre les sulfures accessibles aux bactéries. Toutefois, les fines particules minérales, générées lors du concassage, peuvent ensuite empêcher la percolation optimale des solutions lixiviantes. Dans ces conditions, le boulettage du minerai peut assurer une bonne percolation du lixiviat. L'influence du boulettage sur la biolixiviation des sulfures a été étudié dans des dispositifs de percolation de plus grande taille en site industriel (§ IV.9)

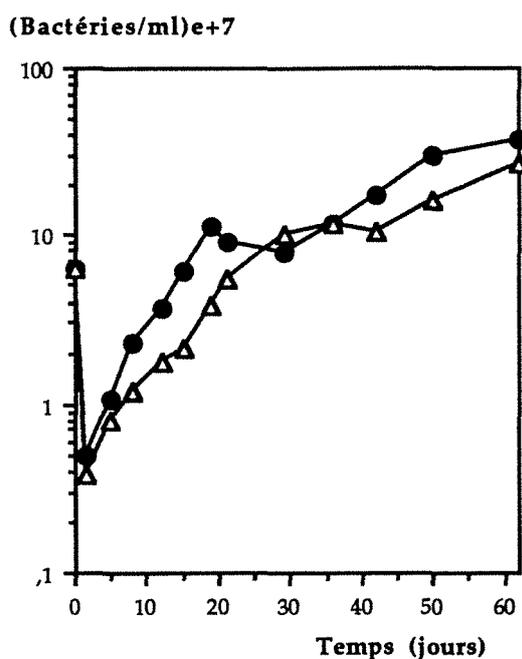


Figure IV. 3. a

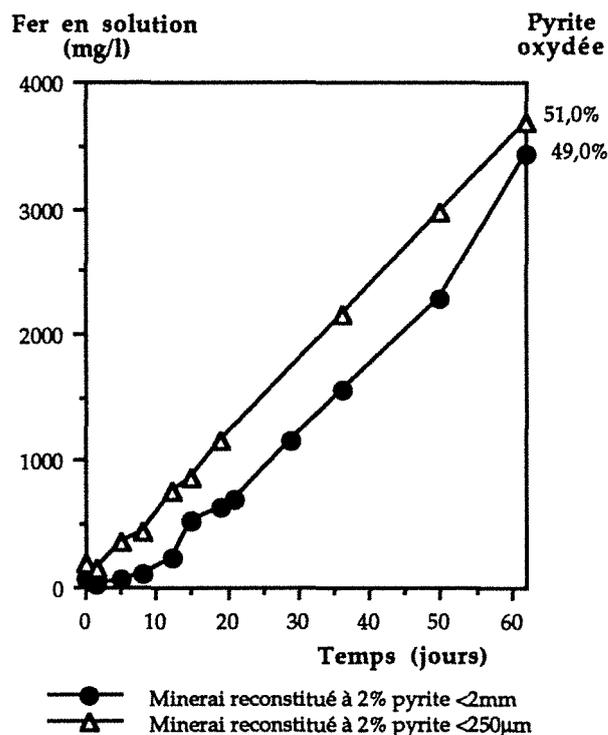


Figure IV. 3. b

Figure IV. 3. Influence de la granulométrie du sulfure libéré sur la croissance et l'activité de *Thiobacillus ferrooxidans* au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minéral reconstitué avec 2% de "pyrite pure" ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minéral, 306g de minéral).

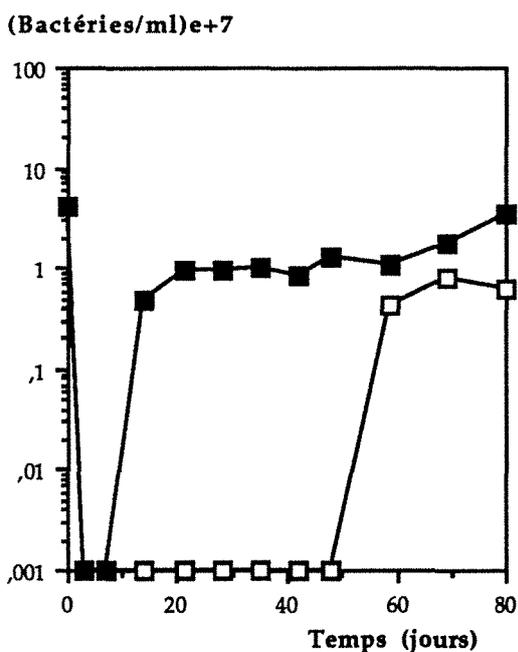


Figure IV. 4. a

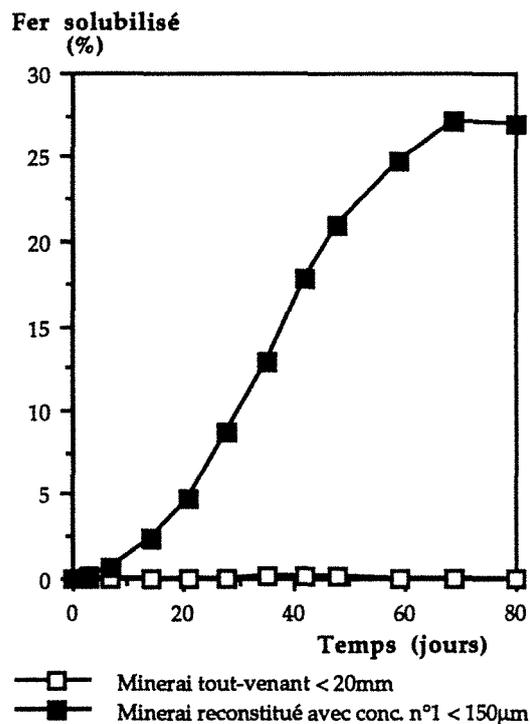


Figure IV. 4. b

Figure IV. 4. Influence de la libération des sulfures et de la granulométrie sur la croissance et l'activité de *Thiobacillus ferrooxidans* au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, de minerais sulfurés tout-venant et reconstitué ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minéral, 3,5kg de minéral, 6,37% Py+Aspy).

IV. 3. INFLUENCE DU NOMBRE INITIAL DE BACTÉRIES

Des colonnes de biolixiviation ont reçu des concentrations croissantes d'inoculum bactériens (3) et des colonnes "témoin" n'ont reçu aucun inoculum (figure IV.5.a). Les bactériesensemencées à la plus faible concentration (1.10^6 bactéries.g⁻¹ de substrat solide) montrent une courbe de croissance exponentielle dès le début de la percolation. Ceci peut être attribué à l'état énergétique de l'inoculum (déterminé par dosage de l'A.T.P.) et au petit nombre de bactéries initiales. En fait le nombre de bactéries en suspension est pratiquement le même pour les inoculum à 1.10^6 et 5.10^7 bactéries.g⁻¹ de substrat à partir du quatrième jour de la biolixiviation. Puis pour ces deux concentrations bactériennes les courbes de croissance en suspension sont complètement similaires tout au long des cinétiques. Pour l'inoculum à fort apport de bactéries (1.10^9 bactéries.g⁻¹ de substrat), le nombre de bactéries en suspension diminue au départ mais reste plus ou moins constant, pour ensuite diminuer à compter du 50ème jour.

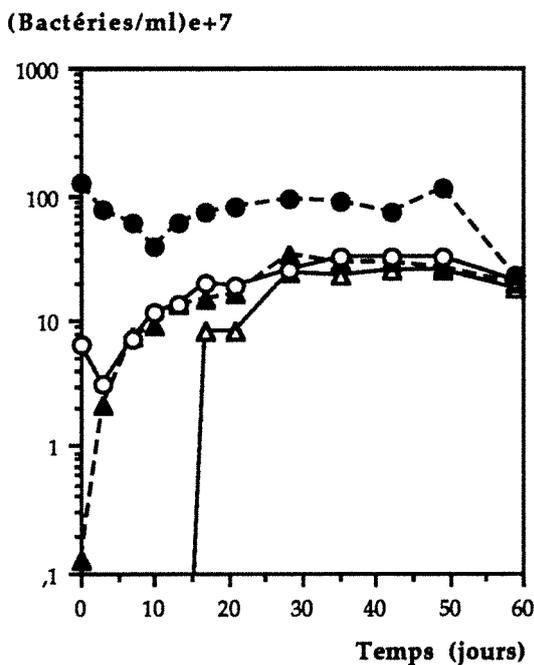


Figure IV. 5. a

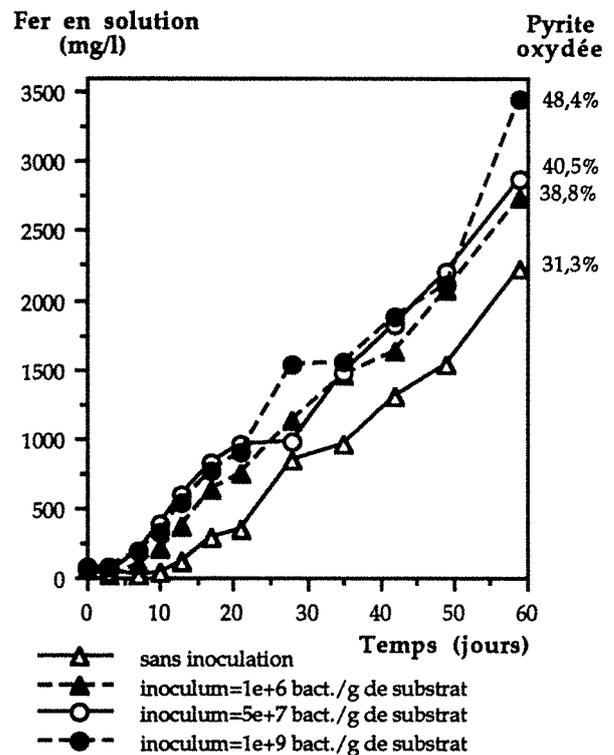


Figure IV. 5. b

Figure IV. 5. Influence de l'Inoculum sur la croissance et l'activité oxydante de *Thiobacillus ferrooxidans*, au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minéral reconstitué avec 2% de "pyrite pure" (T=30°C, débit=90 l.h⁻¹.m⁻², granulométrie pyrite <2mm, 306g de minéral).

En ce qui concerne le témoin sans inoculation, on observe l'apparition de bactéries décelables en suspension à partir du 15ème jour, et dès le 25ème jour le nombre de bactéries en suspension est pratiquement le même que pour les deux autres inoculum. Il s'agit très certainement de bactéries déjà présentes dans le substrat minéral (pyrite) et qui se révèlent efficaces.

Compte tenu du résultat obtenu sur les bactéries en suspension, on peut considérer que le nombre de bactéries dans tout le système (bactéries en suspension dans les eaux percolantes, bactéries libres dans les eaux interstitielles et bactéries fixées) doit être pratiquement le même pour les deux inoculum les plus faibles quelques jours après l'ensemencement puisque le substrat minéral est exactement le même. Toutefois, il y aura lieu de vérifier cette fixation en fonction du nombre de bactéries présentes et de l'inoculum apporté. En ce qui concerne l'inoculum important, la diminution initiale des bactéries en suspension, sensiblement plus importante et se manifestant plus tardivement (figure IV.5.a) qu'avec l'inoculum $5 \cdot 10^7$ bactéries.g⁻¹ de substrat, est attribuée à la fixation des bactéries sur les surfaces minérales. Le nombre des bactéries en suspension est sans doute toujours limité par la disponibilité des nutriments, ce qui ne se manifeste qu'à partir du 50ème jour.

Le nombre final des bactéries en suspension n'est pas trop différent malgré des apports bactériens initiaux différents, mais leur activité révèle plus de différences, en particulier au cours de la phase de latence. Les courbes de solubilisation du fer ont la même allure sauf en début de percolation où la vitesse de dissolution du fer est plus rapide pour les inoculum les plus importants (figure IV.5.b). Il semble aussi qu'on pourrait améliorer le rendement d'extraction du fer par un apport plus grand de nutriments pour les concentrations initiales de bactéries plus élevées. Par ailleurs, la solubilisation initiale plus lente pour le témoin non inoculé est bien sûr à associer au nombre et à l'état énergétique des bactéries, puisque les inoculum provenaient de cultures en pleine phase de croissance pour les traitements inoculés tandis que pour le témoin non inoculé les bactéries étaient à l'état de repos et en nombre plus faible.

Les résultats obtenus ici sont en accord avec ceux de Rouas (1987), qui considère comme nécessaire d'introduire des suspensions bactériennes suffisamment abondantes pour que le nombre de bactéries libres soit dès le départ élevé puisque ces bactéries semblent jouer un rôle majeur à partir de la phase de croissance exponentielle. Les fortes concentrations bactériennes apportées vont réduire la durée de la phase de "latence" de l'oxydation du fer et de la dissolution des sulfures.

IV. 4. INFLUENCE DU DÉBIT D'ARROSAGE

Puisque des valeurs du débit de percolation très importantes sont nécessaires pour maintenir une homogénéité des réactions lixiviantes dès le sommet jusqu'au fond de la colonne (Auck et Wadsworth, 1973), trois débits d'arrosage différents ont été comparés (figure IV.6). La dissolution du fer est largement améliorée à des débits compris entre 90 et 180 l.h⁻¹.m⁻² (3 à 6 ml.min⁻¹ pour les dispositifs de laboratoire utilisés), assez importants en comparaison avec le débit moyen utilisé pour l'arrosage d'un tas industriel (25 à 30 l.h⁻¹.m⁻²) dans les systèmes de lixiviation chimique. Ce résultat pourrait sembler normal si l'on considère que les valeurs de débits plus importants facilitent l'apport de l'oxygène dissout à l'intérieur de la colonne : pourtant, dans la mesure où le transport de l'oxygène est fait principalement par diffusion à l'intérieur de la colonne (Harries et Ritchie, 1981), le facteur débit ne devrait pas avoir une importance majeure. Par contre, les cinétiques de solubilisation similaires obtenues pour les deux débits les plus importants peuvent aussi être expliqués en fonction du degré de saturation de liquide dans les colonnes : au moins 50% des pores y sont saturés de liquide dès le départ. Plus le film d'eau existant entre les surfaces réactives et les pores intergranulaires est important, plus le transport des réactifs et produits de réactions est assuré, et plus les cinétiques de solubilisation sont rapides (Auck et Wadsworth, 1973, van Grinsven et van Riemsdijk, 1992).

Cependant, les courbes de croissance des bactéries en suspension ne montrent pas la même évolution que les cinétiques de solubilisation du fer. La phase de latence la plus longue est obtenue pour le débit à 180 l.h⁻¹.m⁻². Des débits d'arrosage proches de 90 l.h⁻¹.m⁻² sont retenus pour les expériences puisqu'ils favorisent la croissance bactérienne et la solubilisation du fer.

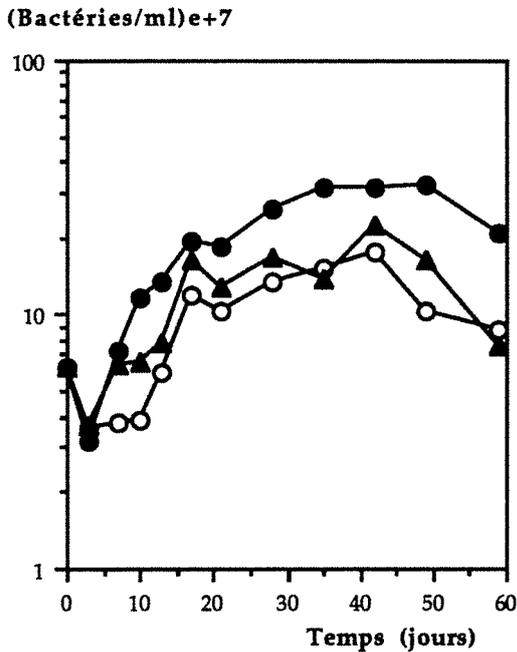


Figure IV. 6. a

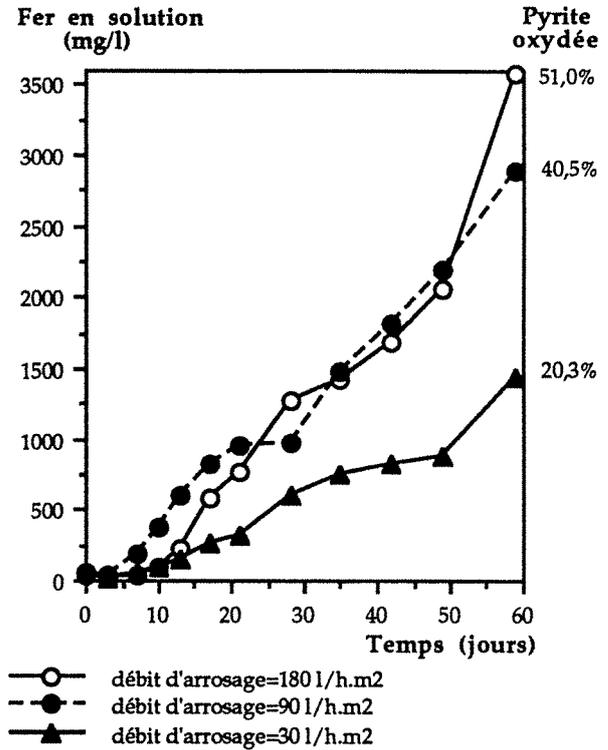


Figure IV. 6. b

Figure IV. 6. Influence du débit d'arrosage sur la croissance et l'activité oxydante de *Thiobacillus ferrooxidans*, au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minerai reconstitué avec 2% de "pyrite pure" (T=30°C, granulométrie pyrite <2mm, inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).

IV. 5. INFLUENCE DE LA RÉGULATION DU pH

De nombreux travaux rapportent que la croissance bactérienne sur la pyrite est favorisée pour des cultures dont le pH initial varie entre 1,80 et 2,00, et que la régulation du pH à ces valeurs favorise le développement des bactéries (Rouas, 1987, Collinet-Latil, 1989). Dans nos expériences en colonne, le nombre de bactéries en suspension pour les milieux dont le pH est régulé à 1,80, reste toujours inférieur par rapport aux systèmes sans régulation du pH (figure IV.7). Cependant, l'avancement de l'oxydation bactérienne du fer est très voisin pour les deux cas, au moins pendant les 30 premiers jours, jusqu'au moment où la concentration en Fe^{III} et SO₄²⁻ en solution est suffisante pour entraîner la précipitation de composés du type jarosite à pH 1,80. A partir de ce moment, une partie du fer solubilisé est immédiatement précipitée, entraînant le recouvrement des particules minérales dans la colonne et limitant l'accessibilité des bactéries aux grains de sulfures.

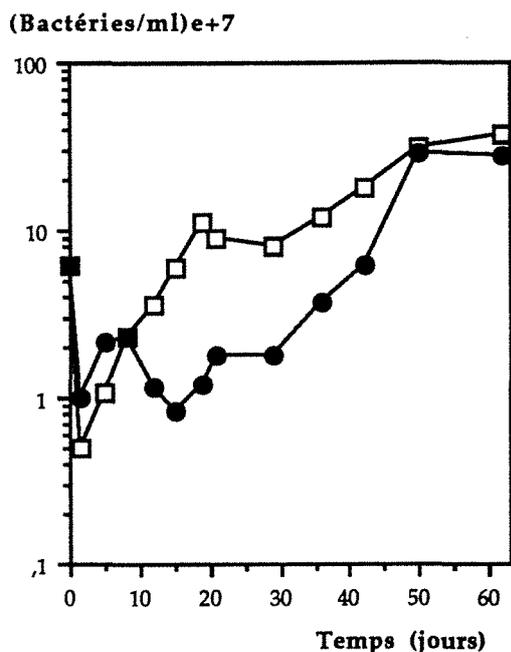


Figure IV. 7. a

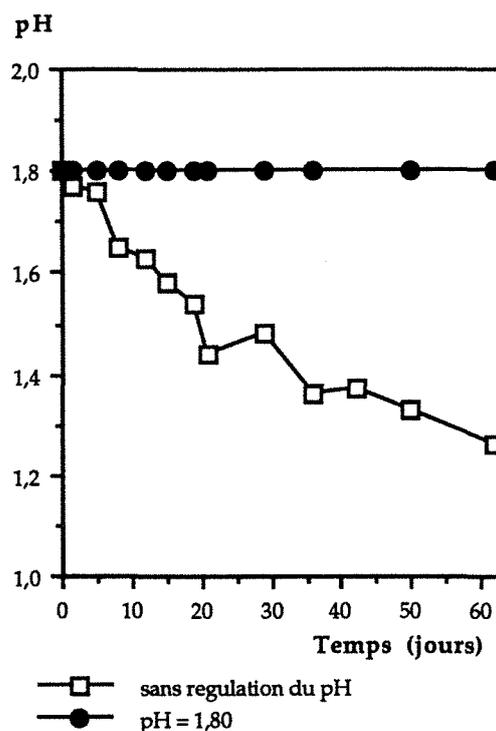


Figure IV. 7. b

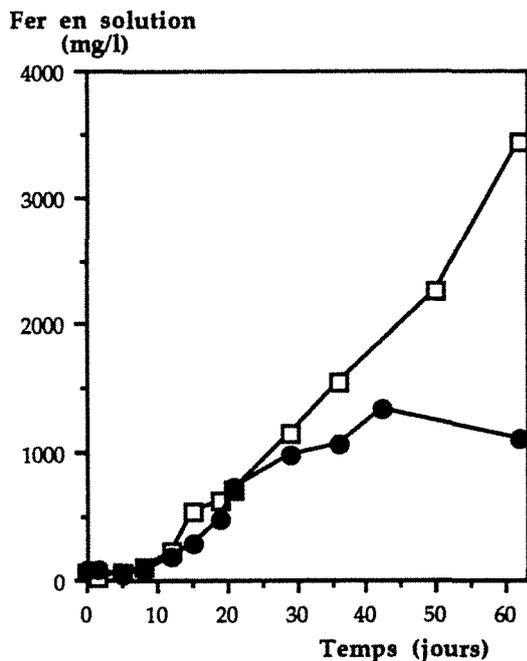


Figure IV. 7. c

Figure IV. 7. Influence de la régulation du pH : biolixiviation en colonnes percolées de minerais reconstitués avec une pyrite pure ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).

Par ailleurs, on observe qu'un nombre important de bactéries est entraîné et encapsulé par les précipités (jusqu'à 5.10^7 bactéries.mg⁻¹ de précipité). On ne peut donc pas considérer que la régulation du pH favorise la croissance des bactéries et la solubilisation du fer, comme l'on avancé d'autres auteurs mais dans des dispositifs en cuve différents des conditions expérimentales adoptées ici. Il y a lieu de

souligner qu'à compter de la formation de précipités, cette régulation devient néfaste pour la biolixiviation en raison du recouvrement des particules minérales et des bactéries, et de la perte des nutriments par leur précipitation avec les composés ferriques néoformés, et de la barrière qu'ils forment pour la diffusion de l'oxygène.

Bien que ces résultats nous indiquent qu'une régulation du pH n'est pas nécessaire dans les conditions adoptées pour améliorer l'oxydation statique des sulfures, il semble important de maintenir le pH initial en fonction du substrat minéral et de considérer l'effet du pH sur la consommation de l'oxygène à l'intérieur du lit minéral. Il est en effet établi qu'au fur et à mesure que le pH diminue, la consommation en oxygène augmente considérablement, avec un rapport fonction de la minéralogie du minerai (Auck et Wadsworth, 1973). De telles paramètres qui n'ont pas pu être mesurés dans le cadre de ce travail mériteraient aussi d'être pris en considération et étudiés.

Enfin, une forte acidité du milieu minimise l'oxydation chimique du Fe^{II} et assure ainsi une source supplémentaire en Fe^{II} pour la croissance bactérienne (Kelley et Tuovinen, 1988), mais elle peut aussi inhiber l'activité des bactéries (Rouas, 1987).

IV. 6. INFLUENCE DE LA TENEUR EN SULFURES

Atkins *et al.* (1986) ont observé un ralentissement de l'oxydation de la pyrite en dispositif statique si le pourcentage du sulfure contenu dans le minerai reconstitué augmente. En fait, le temps de séjour nécessaire pour oxyder la même quantité de pyrite, est deux fois plus important si on passe de 2,7 à 5,4% de pyrite.

Les premières expériences effectuées pour évaluer l'influence de ce paramètre, ont confirmé ces résultats. En effet, la solubilisation du fer et de l'arsenic lors de l'oxydation bactérienne d'un minerai reconstitué à 1,90% de sulfures (pyrite + arsénopyrite) est par rapport aux teneurs initiales, trois fois plus grande que celle obtenue par l'attaque d'un minerai reconstitué à 6,37% de sulfures (figure IV.8.b).

Le premier effet de l'augmentation du pourcentage de sulfures semblerait concerner la croissance bactérienne, puisqu'on observe une forte diminution du nombre de bactéries en suspension pour le pourcentage le plus élevé (10 fois moins de bactéries, figure IV.8.a).

L'effet inhibiteur de l'augmentation de la teneur en sulfures sur la croissance et l'activité oxydante des bactéries est une fois de plus associée à la formation de précipités. Le tableau IV.1 nous montre qu'au moins 6 fois plus d'arséniate ferrique (les valeurs entre parenthèses correspondant aux quantités de précipités néoformés, précisent ce rapport) et 20 fois plus de soufre élémentaire sont formés au cours de la biooxydation du minerai contenant 6,37% de sulfures. Même si ces précipités ne forment pas une couche indurée dans la partie supérieure de la colonne, ils constituent une fine pellicule de précipité sur la surface des grains tout au long du profil de la colonne, qui peut empêcher la diffusion de l'oxygène et le passage des solution au travers du profil minéral. La précipitation en particulier de soufre avec l'arsénopyrite se manifesterait très tôt comme l'indiquerait aussi les courbes de croissance bactérienne (figure IV.8.a).

(Bactéries/ml)e+7

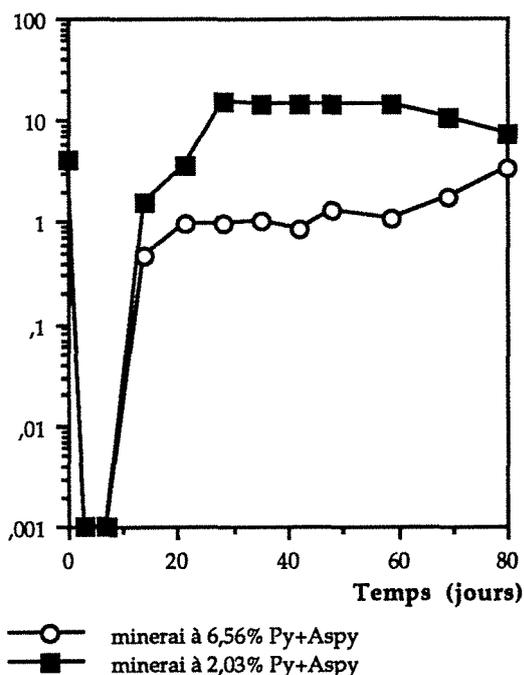


Figure IV. 8. a

Fe et As en solution (mg/l)

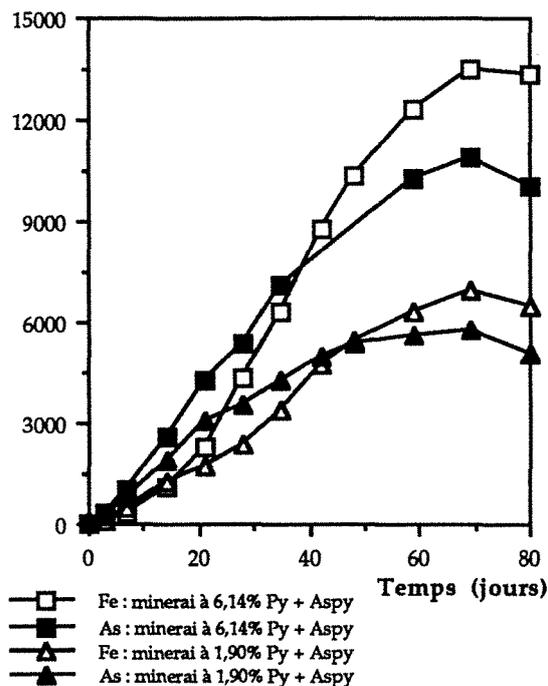


Figure IV. 8. b

% solubilisé

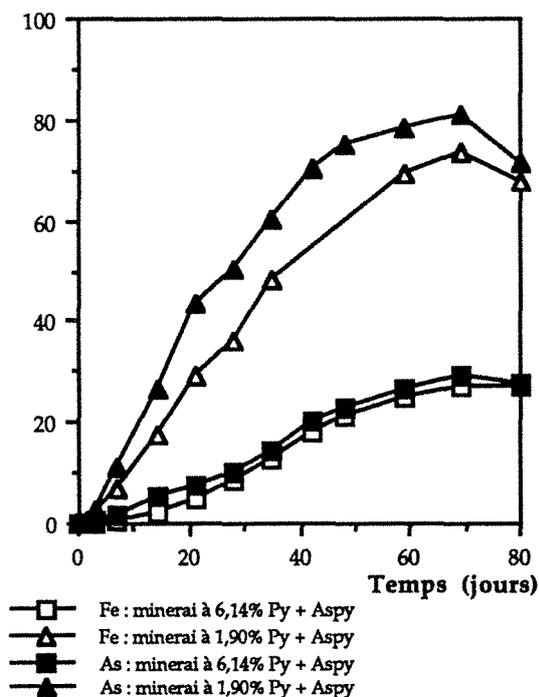


Figure IV. 8. c

Figure IV. 8. Influence du pourcentage de sulfures sur la croissance et l'activité oxydante de *Thiobacillus ferrooxydans*, au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minerai reconstitué avec un concentré sulfuré ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $50 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, inoculum= $2\cdot 10^7$ bactéries. g^{-1} de minerai, 3,5kg de minerai).
 minerai à 6,14% Py + Aspy = 3,33% pyrite + 2,81% arsénopyrite, [arsénopyrite]/[pyrite] = 0,84
 minerai à 1,90% Py + Aspy = 1,03% pyrite + 0,87% arsénopyrite, [arsénopyrite]/[pyrite] = 0,84

Puisque le pourcentage de sulfures est une caractéristique propre du minerai qu'on ne peut pas modifier, son influence sur un procédé de biolixiviation - cyanuration statique impliquera la détermination du temps de séjour nécessaire à l'oxydation bactérienne optimale des sulfures en relation avec la diminution de la surface active des sulfures, de la diffusion de l'oxygène et de la concentration

des nutriments en solution. La récupération ultérieure de l'or (recouvrement éventuel des particules d'or par le précipité, consommation du cyanure par complexation avec le soufre élémentaire) sera aussi influencée par ce paramètre.

	% restant dans le résidu solide après 80 jours de biolixiviation en colonnes (par rapport à la teneur initiale en sulfures)	
	Minerai reconstitué à 1,03% Py + 0,87% Aspy	Minerai reconstitué à 3,33% Py + 2,81% Aspy
Fer - Sulfures	20,48	49,17
Arsenic - Sulfures	0	42,71
Fer - Précipités	7,03	13,72
As - Précipités	9,78	18,80
S° précipité	<0,5	8,93

Tableau IV. 1. Influence du pourcentage initial de sulfures du minerai sur l'avancement de la biolixiviation et la formation de précipités.

IV. 7. INFLUENCE DU MODE OPÉRATOIRE : PERCOLATION OU ENNOYAGE

Les premières expériences réalisées pour évaluer l'influence du mode opératoire sur la biolixiviation statique des minerais sulfurés nous ont montré que l'ennoyage en continu du lit de minerai ne favorise ni la croissance bactérienne ni l'oxydation des sulfures (figure IV.9). En effet, une adhésion initiale des bactéries plus importante est observée dans les systèmes percolés, suivie d'une croissance des bactéries en suspension et d'une solubilisation du fer plus significatives que dans les systèmes ennoyés en continu. L'ajout d'air dans le lixiviat du système ennoyé en continu (3 l.h⁻¹ pendant 2h toutes les 6h) contribue à une augmentation de la croissance et de l'activité oxydante des bactéries, mais les valeurs obtenues n'ont pas atteint celles des systèmes percolés en continu (figure IV.9). Il apparaît vraiment que la percolation du milieu nutritif accélère dès le départ les cinétiques d'oxydation bactérienne des sulfures par un meilleur apport en oxygène.

De nouvelles expériences ont été effectuées, avec des systèmes ennoyés, mais en assurant cette fois-ci un apport suffisant en oxygène à l'intérieur de la colonne dès le départ, par le maintien du système sous percolation jusqu'à la fin de la phase exponentielle de croissance des bactéries libres et le début de la solubilisation du fer. Des cinétiques similaires ont été obtenues à la suite, pour la croissance bactérienne et la mise en solution du fer, dans les deux systèmes (figure IV.10). Une percolation initiale en système bien drainé et aéré est donc bien indispensable puisqu'elle fournit l'oxygène nécessaire pour la croissance et l'activité oxydante des bactéries. En présence de Fe^{III} en solution, l'oxydation chimique du sulfure peut ensuite se mettre en place en absence d'oxygène.

Enfin, une légère augmentation du rendement de solubilisation du fer est obtenue par une opération en cycles "percolation - ennoyage". Ceci permet d'une part, le maintien d'une concentration en oxygène suffisante à l'intérieur de la colonne et d'autre part, une cinétique de lixiviation plus homogène. La

valeur du potentiel d'oxydoréduction peut nous signaler le moment favorable pour changer de mode opératoire (figure IV.10). Ce dernier résultat reste encore à être validé pour les dispositifs en tas.

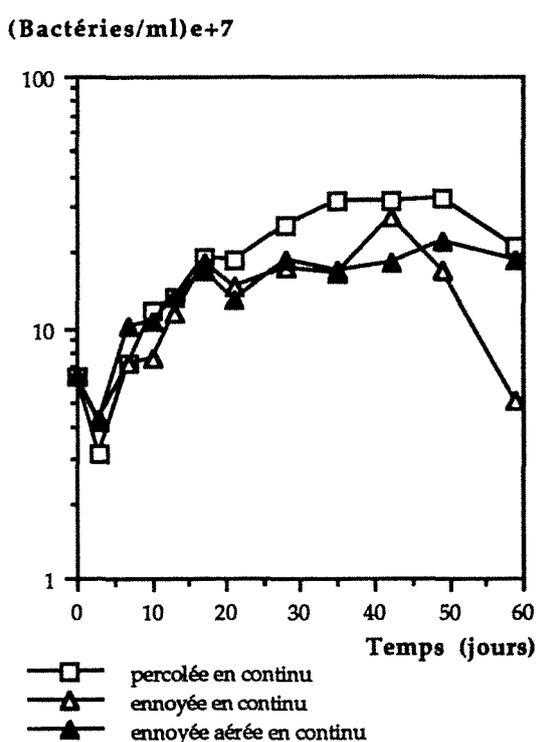


Figure IV. 9. a

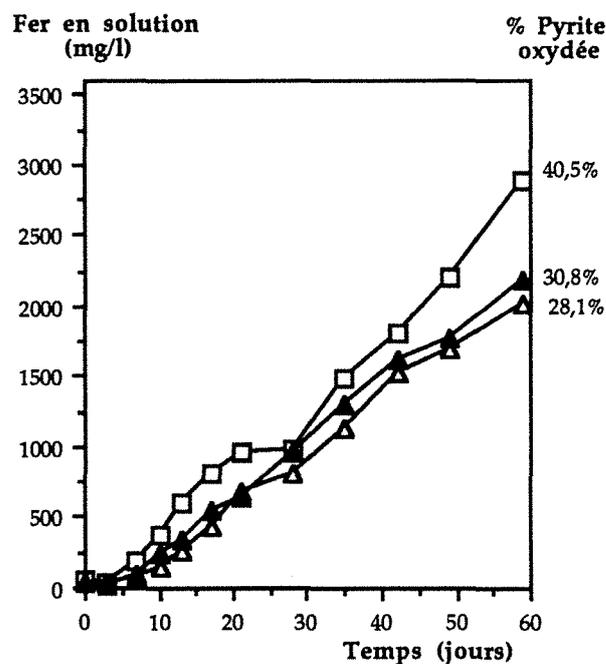


Figure IV. 9. b

Figure IV. 9. Influence du mode opératoire (percolation et ennoyage) sur la biolixiviation en colonnes de laboratoire, d'un minerai reconstitué avec 2% de pyrite pure ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90\text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).

IV. 8. INFLUENCE DES POPULATIONS AUTOCHTONES SUR LA CROISSANCE ET L'ACTIVITE D'UN INOCULUM DE *T. ferrooxidans* DANS UN SYSTEME DE LIXIVIATION PILOTE

Dans un premier temps, des bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans* adaptés au concentré n° 1) qui n'étaient pas encore en pleine phase exponentielle de croissance dans le fermenteur pilote ont été utilisées pour inoculer les colonnes de percolation en site industrielle. 24 jours après l'inoculation, les mesures concernant les paramètres chimiques et biologiques de l'ensemble du système de lixiviation indiquaient une faible activité des bactéries apportées : aucune diminution de l'acidité du milieu lixiviant, valeur du potentiel d'oxydoréduction (350 à 400 mV/ECS) au dessous du domaine marqué par la présence du Fe^{III} en solution et très faible mise en solution du fer (figures IV.11 à IV.14).

Suite à cette faible activité bactérienne, un deuxième inoculum en pleine phase de croissance exponentielle a été préparé et introduit dans les colonnes de lixiviation 30 jours après la première inoculation. Le nombre de bactéries apportées lors de ce deuxième ensemencement, était de $4,2.10^7$ bactéries. g^{-1} de minerai, ce qui correspond à la valeur moyenne nécessaire pour obtenir une oxydation optimale des sulfures (§ IV.3).

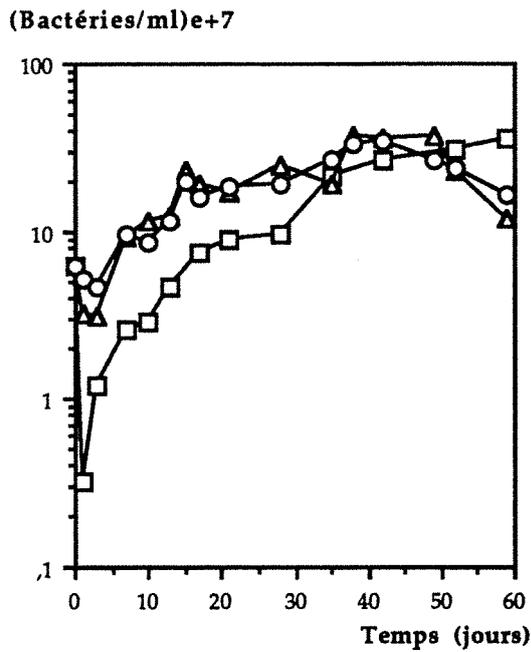


Figure IV. 10. a

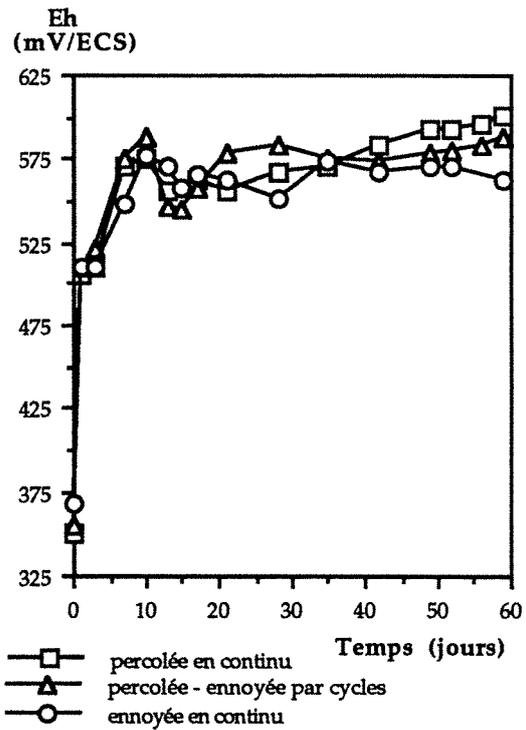


Figure IV. 10. b

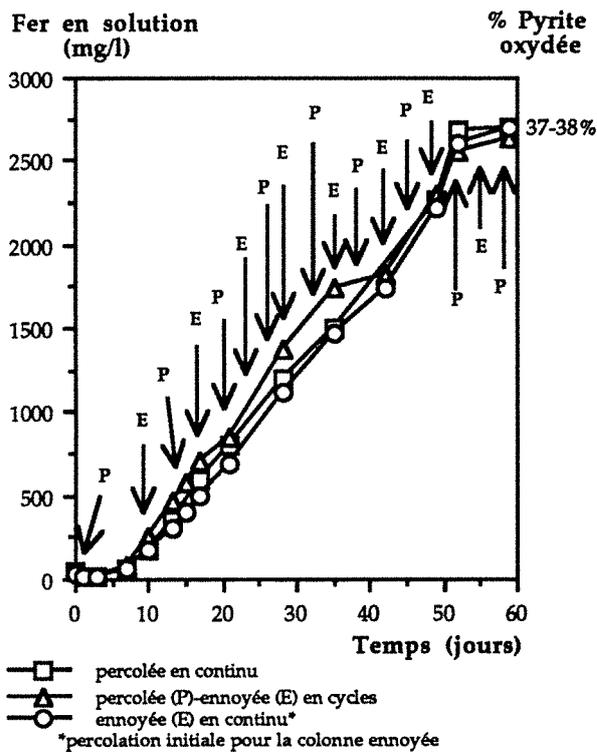


Figure IV. 10. c

Figure IV. 10. Influence du mode opératoire (percolation et ennoyage) sur la biolixiviation en colonnes de laboratoire, d'un minerai reconstitué avec 2% de pyrite pure ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit = $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ granulométrie pyrite $< 2\text{mm}$, inoculum = 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).

Bien que ce deuxième apport bactérien ait entraîné une activité oxydante plus importante, la mesure des paramètres chimiques et biologiques après 125 jours de biolixiviation n'indique qu'un très faible avancement de la biooxydation. En effet, le potentiel d'oxydoréduction n'a commencé à augmenter qu'à partir du 50ème jour, pour atteindre des valeurs proches de 450 mV/ECS entre le 50ème et le 100ème jour, et de 600 mV/ECS seulement à 125 jours. En parallèle, une régulation du pH a été nécessaire pendant les 50 premiers jours et ce n'est qu'à partir du 50ème jour qu'une augmentation de l'acidité a été constatée. L'augmentation du potentiel d'oxydoréduction et l'acidité de la solution lixivante semblaient donc indiquer une meilleure activité bactérienne à partir du 50ème jour (figure IV.11).

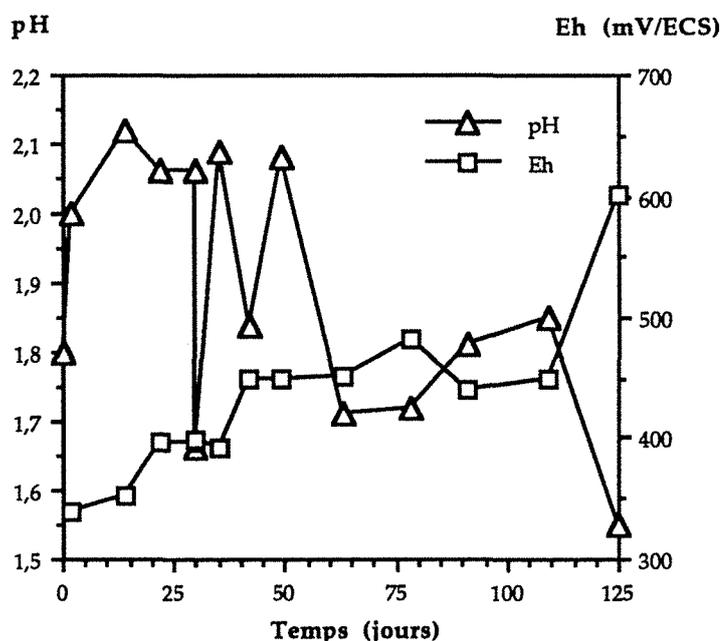
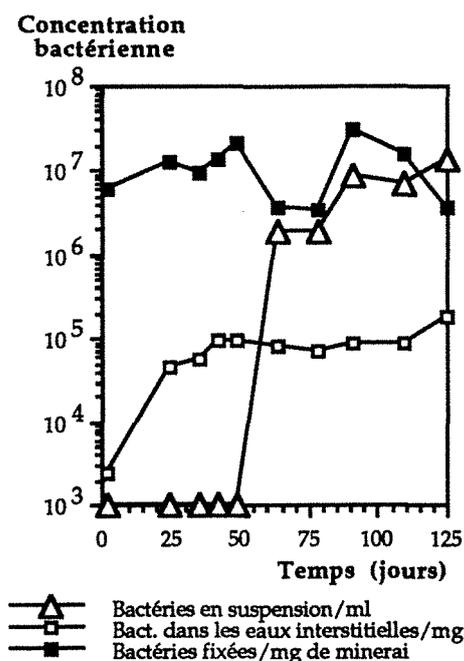


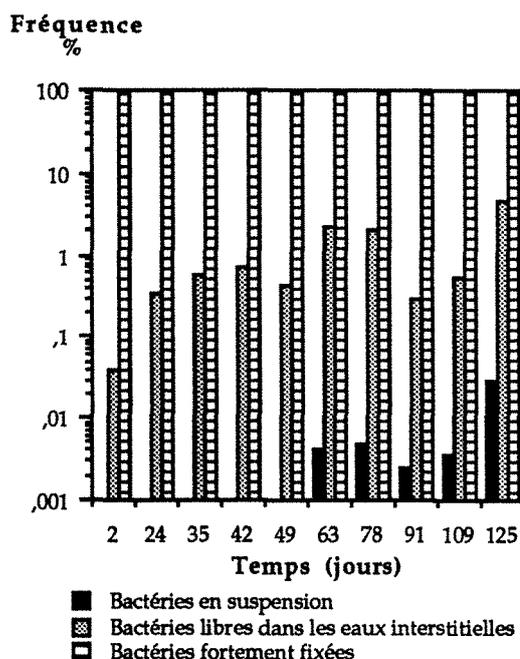
Figure IV. 11. Evolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction au cours de la biolixiviation d'un minéral sulfuré en colonne percolée pilote (120kg d'un minéral sulfuré tout-venant, $T=17^{\circ}\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, minéral $<8\text{mm}$ non bouleté).

Bien que le nombre de bactéries en suspension ait été aussi sensiblement amélioré dès le 50ème jour, pour atteindre 10^6 bactéries. ml^{-1} et finalement 10^7 bactéries. ml^{-1} (figure IV.12.a), cette catégorie de bactéries ne constitue que 0,1% du total de la population bactérienne en fin de biolixiviation (figure IV.12.b). Les bactéries adhérant aux surfaces minérales constituent dès le début de la cinétique oxydative jusqu'à plus de 95% du total, mais de la même façon que dans les systèmes statiques au laboratoire, leur courbe de croissance ne montre aucune évolution significative au cours du temps (10^7 bactéries. mg^{-1} de minéral sont fixées en moyenne). Enfin, le nombre des bactéries faiblement fixées et associées aux eaux interstitielles varie entre $0,5$ et $2,0.10^5$ bactéries. mg^{-1} de minéral, ce qui correspond à 7% du nombre total de bactéries en fin de biolixiviation. Leur nombre initial n'étant que de $2,0$ à $3,0.10^3$ bactéries. mg^{-1} de minéral.

Cependant, la totalité de la population bactérienne adhérente et non adhérente ne correspond pas uniquement à des *Thiobacillus ferrooxidans* en fin de biolixiviation. D'une part, l'examen microscopique du lixiviat montre la présence d'au moins deux catégories de bactéries autres que des Thiobacilles : l'une correspondant à des bactéries coccoïdes d'environ $1\mu\text{m}$ de diamètre, parfois assez abondantes; et la deuxième, à des gros bacilles de taille deux fois supérieure à celle de Thiobacilles,



IV. 12. a



IV. 12. b

Figure IV. 12. Suivi des populations bactériennes (fixées et libres) au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré tout-venant, T≈17°C, débit = 20 l.h⁻¹.m⁻², minerai <8mm non bouletté).

Caractéristiques des colonnes	Bactéries en suspension dans la solution percolante (bactéries.ml ⁻¹)		Bactéries libres dans les eaux interstitielles et bactéries faiblement fixées (bactéries.mg ⁻¹ de minerai)		Bactéries fixées aux surfaces minérales (bactéries.mg ⁻¹ de minerai)
	Bactéries totales	Bactéries acidophiles oxydant le fer "viabiles"	Bactéries totales	Bactéries acidophiles oxydant le fer "viabiles"	Bactéries totales
Minerai <8mm non bouletté, débit = 20 l.h ⁻¹ .m ⁻² , T≈17°C	1,7×10 ⁷	0	8,9×10 ⁵	10,9×10 ⁴ (12,23%*)	22,9×10 ⁶ (n.d.)
Minerai <8mm non bouletté, débit = 20 l.h ⁻¹ .m ⁻² , T≈30°C	1,8×10 ⁷	6,9×10 ⁵ (3,8%*)	2,2×10 ⁷	10,2×10 ⁴ (0,45%*)	47,5×10 ⁶ (n.d.)
Minerai <8mm bouletté, débit = 20 l.h ⁻¹ .m ⁻² , T≈17°C	3,4×10 ⁷	2,6×10 ⁵ (1,7%*)	8,4×10 ⁵	(n.d.)	11,4×10 ⁶ (n.d.)

Tableau IV. 2. Détermination du nombre des bactéries totales et des bactéries oxydant le fer pour les bactéries libres (dans la solution percolante par ml de solution, et dans les eaux interstitielles par mg de minerai) et des bactéries totales pour les bactéries adhérentes aux surfaces minérales par mg de minerai, dans les colonnes pilote en fin de biolixiviation.

(* = pourcentage des bactéries oxydant le fer par rapport aux bactéries totales de la catégorie correspondante)
n.d. = non déterminé

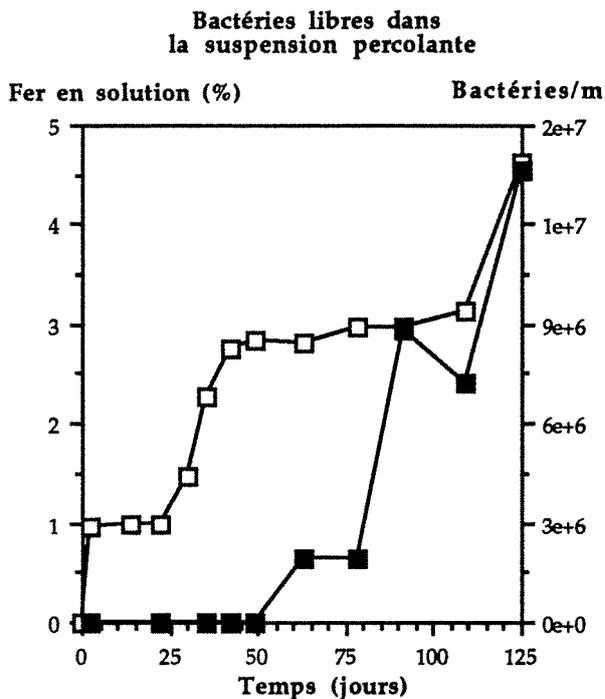
parfois très mobiles. D'autre part, les dénombrements en microplaques par la technique NPP (Rouas, 1987) et en milieux solides ont montré que les bactéries "viables" oxydant le fer ne constituent que 12,2% du nombre total de bactéries faiblement fixées et associées aux eaux interstitielles et 0% des bactéries en suspension! (tableau IV.2).

Malheureusement, de telles techniques de dénombrement spécifique des bactéries oxydant le fer ne peuvent pas être appliquées aux bactéries adhérentes puisque celles-ci ne sont plus viables après leur désorption au *Tween* à 10%. En effet, les bactéries fixées aux surfaces minérales et traitées au *Tween 80* à 10% ne sont plus capables de se développer ni d'oxyder le Fe^{II} aussi bien en milieux solides qu'en milieux liquides. Le pourcentage de *T. ferrooxidans* fixées aux surfaces minérales n'a donc pas été déterminé.

Le faible nombre de bactéries oxydant le fer "viables" peut expliquer le faible pourcentage de fer solubilisé (< 5%) après 125 jours d'attaque (figure IV.13). Toutefois, la mise en solution du fer est une fois de plus associée au nombre des bactéries faiblement fixées et libres dans les eaux interstitielles (figure IV.13.b). Cette observation semble confirmer le rôle déterminant de cette catégorie de bactéries dans la lixiviation statique des minerais sulfurés ou leur comportement en tant qu'indicateur de l'efficacité de la lixiviation. Le rôle des bactéries fixées semble aussi à préciser, même si aucune corrélation n'a été observée entre la solubilisation du fer et l'évolution de la croissance des bactéries fixées (figure IV.13.c). Les variations du nombre de bactéries adhérent aux surfaces minérales, observées au cours du temps n'ont pas eu apparemment une influence significative sur la cinétique d'oxydation des sulfures. Mais, il y a lieu de considérer que les bactéries oxydant le fer ne sont sûrement aussi présentes dans cette dernière catégorie de bactéries qu'en faible pourcentage et que, dans ce cas, leur influence sur l'oxydation du fer ait été limitée.

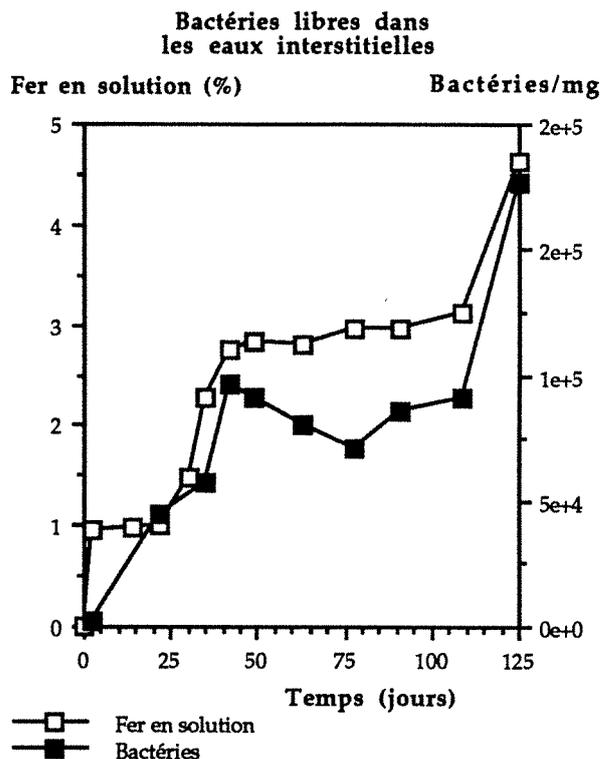
En ce qui concerne la distribution spatiale des bactéries à l'intérieur du lit minéral, une légère diminution du nombre de bactéries faiblement fixées et libres dans les eaux interstitielles a été observée vers le bas de la colonne, tandis qu'une distribution homogène au long du profil est observée pour les bactéries fixées (figure IV.14). Ce résultat confirme les observations déjà faites dans les dispositifs de laboratoire (voir figure III.7).

Les faibles solubilisations du fer obtenues, ont été sûrement le résultat d'une faible activité des *Thiobacillus ferrooxidans* introduits. Ce fait peut être causé par : (i) la compétition des *Thiobacillus ferrooxidans* introduits avec les bactéries autochtones présentes dans le minerai dès le départ, ou bien (ii) par l'inhibition de leur croissance sous l'influence de conditions physiques et chimiques non favorables. En effet, une température moyenne de 17°C a été mesurée à l'intérieur des colonnes au cours des expériences pilote, et une acidité favorable à la croissance des Thiobacilles (pH < 2,0) n'a été assurée qu'à partir du 50ème jour. Quoi qu'il en soit, des résultats similaires ont été obtenus pour une colonne thermostatée à 30°C. Ceci semblerait donc favoriser l'hypothèse d'une inhibition importante des Thiobacilles introduites avec l'inoculum dans les systèmes de lixiviation statique par la présence de bactéries autochtones apportées par le minerai brut et étant déjà adaptées au substrat minéral.

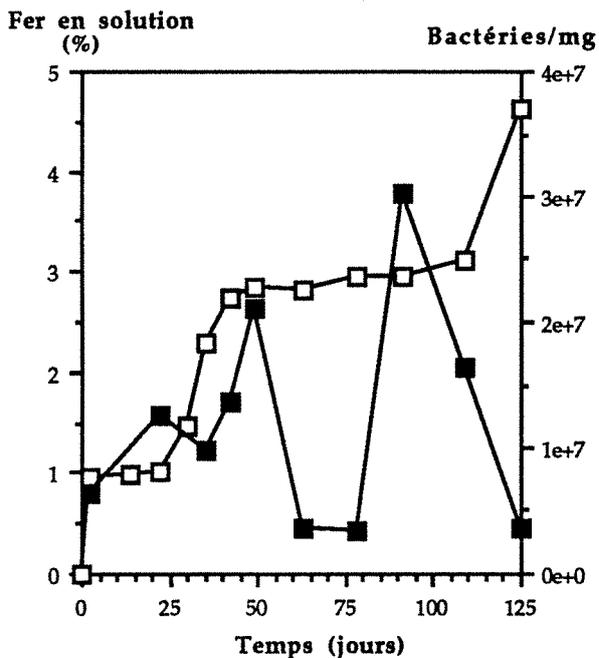


IV. 13. a

Bactéries fixées



IV. 13. b



IV. 13. c

Figure IV. 13. Evolution de la solubilisation du fer et de la croissance des trois catégories de bactéries, au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré tout-venant, T=17°C, débit = 20 l.h⁻¹.m⁻², minerai <8mm non bouleté).

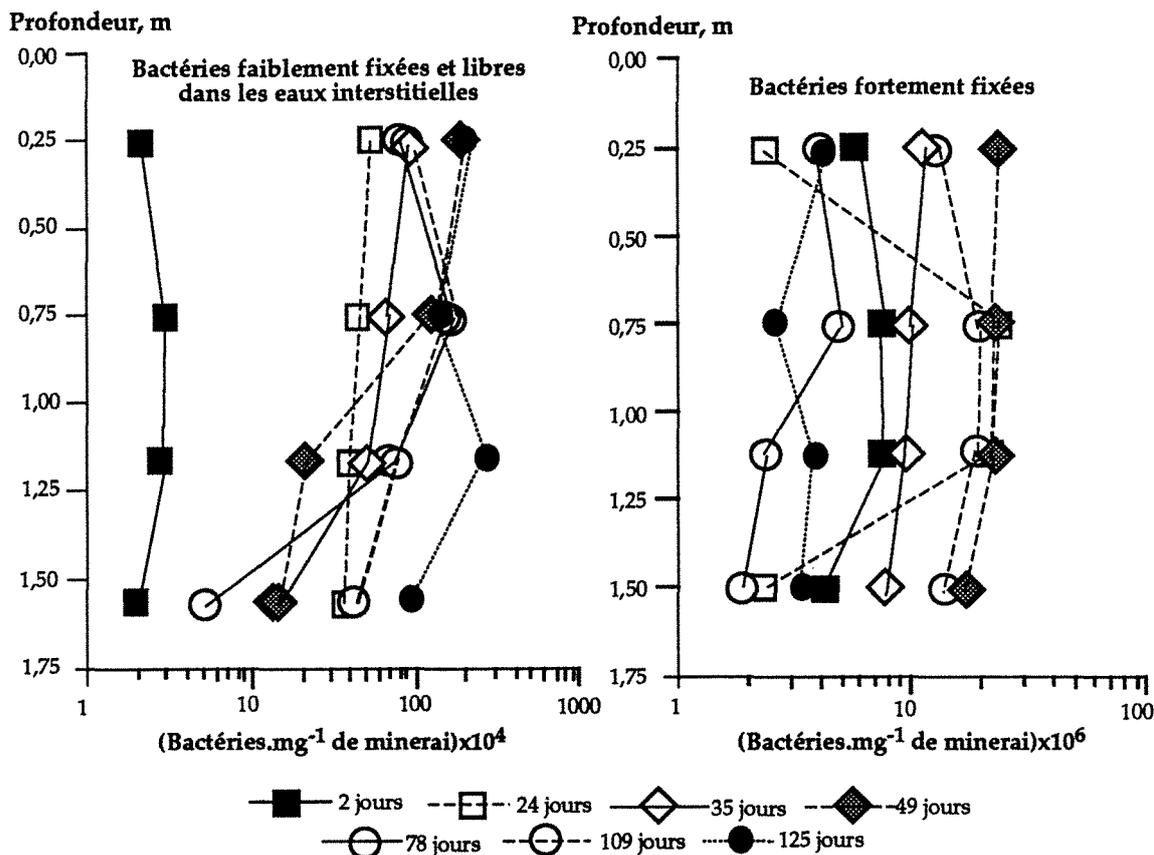


Figure IV. 14. Distribution et évolution des bactéries à l'intérieur du lit de minerai, au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré tout-venant, $T \approx 17^\circ\text{C}$, débit = $20 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, minerai $< 8\text{mm}$ non bouletté).

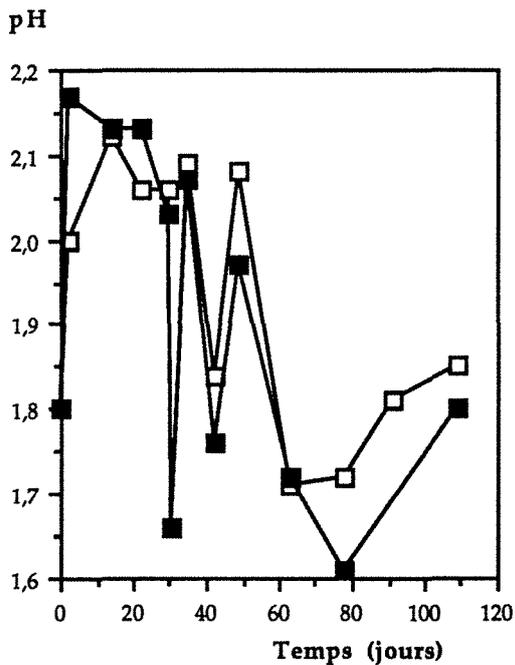
IV. 9. ETUDE DE LA CONSTITUTION DU LIT DE MINERAI DANS UN SYSTEME DE LIXIVIATION PILOTE : INFLUENCE DU BOULETTAGE

Puisqu'une diminution granulométrique du minerai assez poussée reste nécessaire pour rendre les sulfures accessibles aux suspensions bactériennes (§ IV.2), un boulettage du minerai ainsi finement broyé apparaît donc indispensable pour faciliter la percolation des solution lixiviantes au travers le lit minéral. En dehors de l'influence des populations bactériennes apportées et autochtones (§ IV.8) et de l'influence d'autres paramètres opératoires (température, débit de percolation,...), des premiers résultats ont été obtenus sur l'influence du boulettage lors d'une opération de biolixiviation d'un minerai sulfuré.

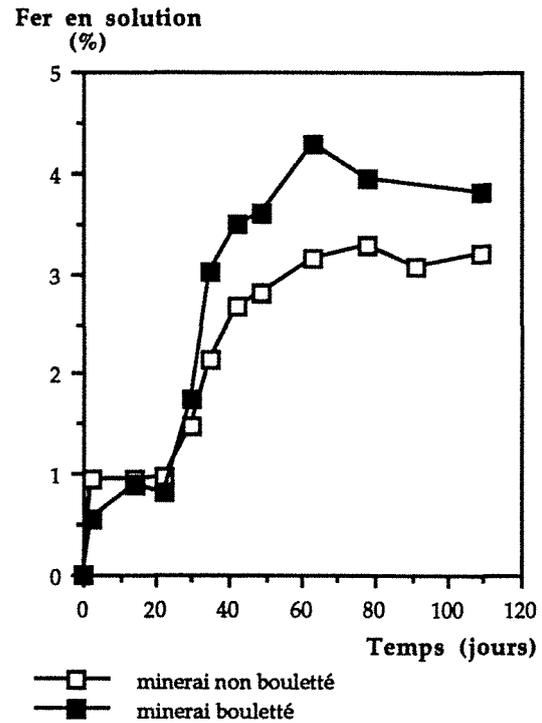
Deux granulométries différentes ont été testées ($< 8\text{mm}$ et $< 2\text{mm}$) et comparées en l'absence et en présence de l'agglomération des fractions ainsi concassées. Le choix de ces granulométries de concassage a été faite en fonction de la maille de libération des minéraux sulfurés (pyrite et arsénopyrite) présents dans le minerai.

La technique de boulettage acide utilisée ici est celle mise en œuvre par Videau et Roche (1989), et déjà pratiquée pour les opérations de lixiviation chimique en tas des minerais uranifères (voie acide). Le boulettage du minerai concassé a été réalisé dans un pneu équipé d'un axe de rotation

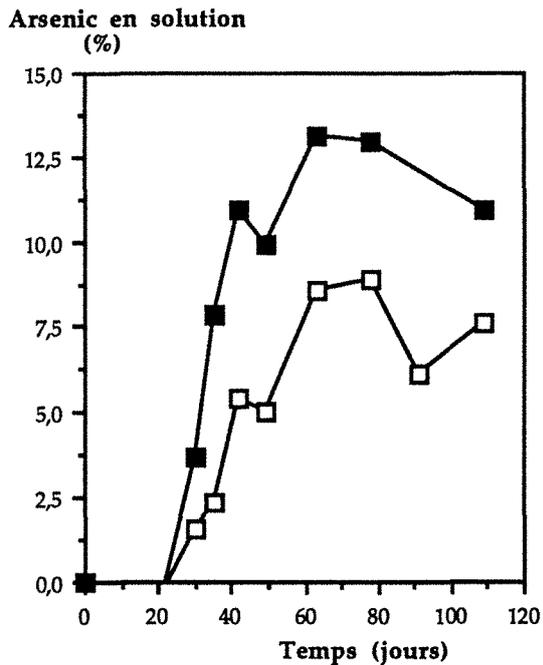
horizontal et mû par un moteur muni d'un variateur de vitesse. Du silicate de soude est utilisé comme liant et de l'acide sulfurique comme polymérisateur du silicate.



IV. 15. a



IV. 15. b

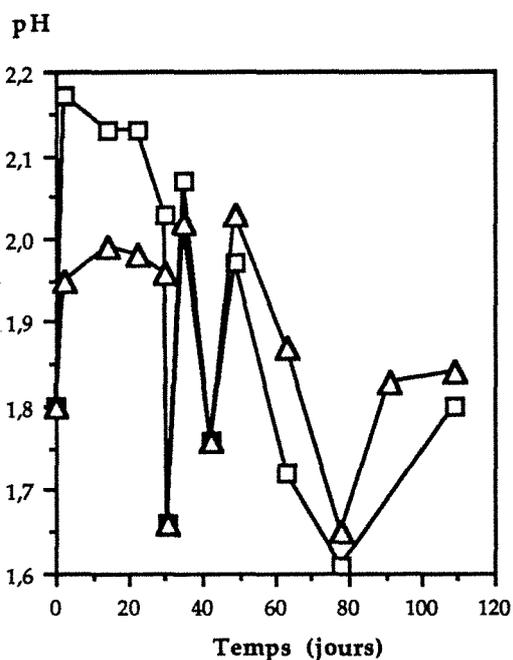


IV. 15. c

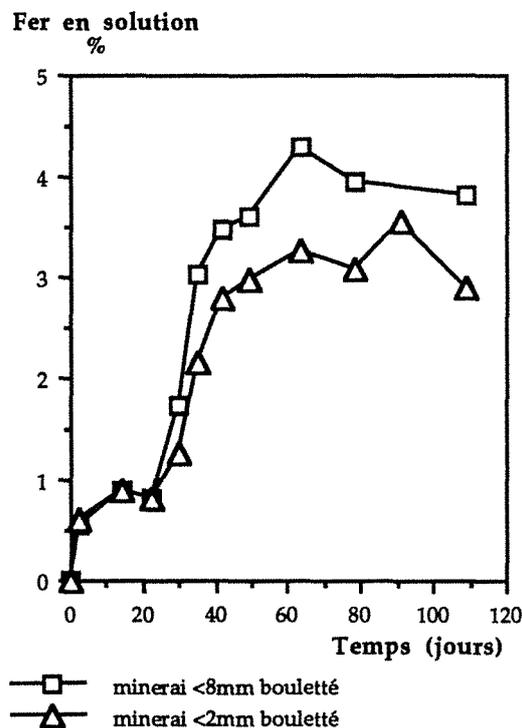
Figure IV. 15. Evolution du pH et de la mise en solution du fer et de l'arsenic au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré de granulométrie < 8mm, bouleté et non bouleté, en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré, $T \approx 17^\circ\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

Après bouletage du minerai concassé, le d_{80} des deux fractions granulométriques testées n'a pas subi de différences significatives (pour le minerai concassé à < 8mm le d_{80} est passé d'environ 6mm à 5mm, tandis que pour celui à < 2mm, de 1 à 3mm). Cependant, les fractions fines, inférieures à 0,2mm (8,6% pour le < 8mm et 30,0% pour le < 2mm, après concassage), ont été complètement "éliminées" par

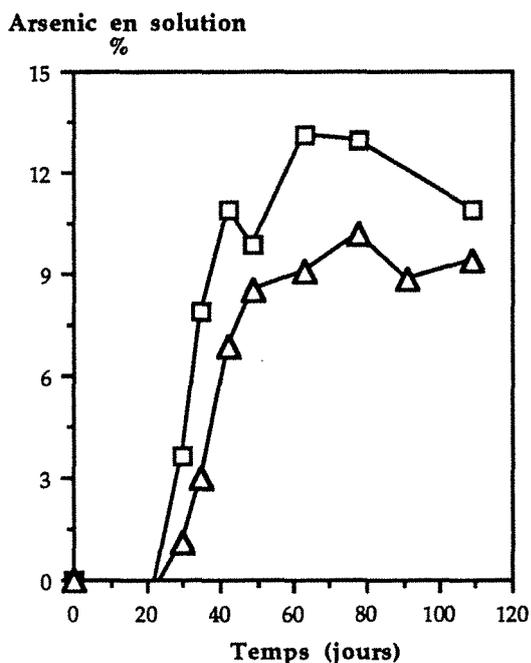
leur agglomération. Cette "élimination" des particules fines par boulettage a tout d'abord, amélioré la percolation des solutions lixiviantes au travers du lit minéral. Par ailleurs, la présence d'acide sulfurique dans les boulettes a favorisé une légère augmentation de l'acidité de la solution percolante (figure IV.15), et sûrement aussi celle du milieu à l'intérieur de la colonne.



IV. 16. a



IV. 16. b



IV. 16. c

Figure IV. 16. Evolution du pH et de la mise en solution du fer et de l'arsenic au cours de la biolixiviation en colonne percolée pilote d'un minerai sulfuré concassé à deux granulométries différentes et bouleté (<math><8\text{mm}</math>, et <math><2\text{mm}</math>) et ensuite bouleté (120kg d'un minerai sulfuré, $T \approx 17^\circ\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

Bien que des faibles rendements de solubilisation aient été obtenus par l'attaque bactérienne du minerai sulfuré lors de l'opération expérimentale pilote, les courbes d'extraction du fer et de l'arsenic démontrent, dans le cas du minerai concassé (à < 8mm), que le bouletage a favorisé l'oxydation bactérienne du minerai (figure IV.15). Néanmoins, des pourcentages de solubilisation légèrement plus faibles sont observés pour le minerai < 2mm bouleté par rapport à celui à < 8mm aussi bouleté (figure IV.16). Ceci suggère que les particules de sulfures libérées par le concassage fin < 2mm, sont ensuite encapsulées par l'agglomération d'un grand nombre de particules fines avec le liant. Cette hypothèse reste cependant à confirmer pour des cinétiques d'oxydation où l'influence des bactéries autochtones et de la température seraient limitées.

IV. 10. CONCLUSIONS

Plusieurs paramètres ont une influence sur la biolixiviation statique des minéraux sulfurés par *Thiobacillus ferrooxidans* et sont liés aux propriétés des minerais (taille des particules, teneurs en sulfures); des solutions (pH du milieu); de la bactérie (qualité de l'inoculum, présence et compétition de microflore autochtones); et aux conditions opératoires (température, débit, mode de percolation).

Il est nécessaire d'utiliser des minerais d'une granulométrie suffisamment fine (de préférence inférieure à 8 mm et même à 2 mm) pour rendre les sulfures accessibles aux bactéries. Une diminution granulométrique assez poussée est certainement nécessaire pour la plupart des minerais. Le bouletage acide devient alors obligatoire dans ce cas. Le bouletage acide des minerais sulfurés finement concassés, réalisé avec du silicate de soude et de l'acide sulfurique, s'avère nécessaire pour améliorer la percolation des solutions lixiviantes au travers du lit minéral. De meilleurs rendements d'oxydation du fer et de l'arsenic ont été obtenus pour un minerai concassé à des tailles inférieures à 8mm et bouleté par rapport au même minerai non bouleté.

Les teneurs en sulfures jouent un rôle important car il a été observé que des teneurs supérieures à 5% de sulfures (pyrite + arsénopyrite) dans le minerai ralentissent fortement les cinétiques d'oxydation bactérienne. Il s'agit en fait de la formation de précipités en effet, plus la quantité de sulfures est grande, plus d'arséniate ferrique et/ou de jarosite et/ou de soufre élémentaire sont précipités, et plus la croissance et l'activité bactérienne sont diminuées par enrobage des grains et des bactéries, ainsi que par la formation d'une barrière à la diffusion de l'oxygène et à l'adhésion au minéral.

La qualité et l'importance de l'apport initial de bactéries et le risque de compétition avec des populations autochtones apparaissent comme des facteurs biologiques importants. Des inoculum compris entre $5 \cdot 10^7$ et $1 \cdot 10^9$ bactéries.g⁻¹ de substrat solide semblent nécessaires pour accélérer l'attaque des sulfures par *Thiobacillus ferrooxidans*. Mais pour maintenir la croissance et l'activité bactérienne (solubilisation du fer entre autre) il faut assurer un apport suffisant en nutriments minéraux solubles. Les faibles rendements d'oxydation des sulfures (entre 5 et 15%), obtenus après 125 jours de biolixiviation d'un minerai sulfuré tout-venant en colonnes de grande dimension, semblent pouvoir être associés au ralentissement ou à l'inhibition de la croissance et de l'activité des bactéries introduites par la présence de bactéries autochtones dans le minerai mais aussi à la température.

Quoi qu'il en soit, les trois catégories de bactéries (bactéries fortement fixées, bactéries faiblement fixées et libres dans la solution interstitielle et bactéries en suspension dans la solution

percolante) montrent lors de la biolixiviation statique à l'échelle pilote une évolution similaire, en distribution et en nombre, à celle observée en laboratoire : les bactéries adhérant aux surfaces minérales constituent jusqu'à 95% des bactéries totales, tandis que les bactéries libres dans les eaux interstitielles du lit statique ne représentent jamais plus de 7% en fin de biolixiviation, mais elles sont toujours un bon indicateur de l'activité biolixivante des bactéries.

La solubilisation du fer et de l'arsenic peut être associée à la croissance des bactéries libres dans les eaux interstitielles du lit statique (\approx 7% de solubilisation du fer et 15% de solubilisation de l'arsenic sont obtenus pour un minerai où les bactéries acidophiles "viables" oxydant le fer ne représentaient qu'environ 1% des bactéries totales, en fin de biolixiviation). Une connaissance plus précise des relations entre l'activité de ces bactéries et/ou celle des bactéries fixées fortement aux minéraux reste à établir. De meilleurs rendements d'oxydation des sulfures seront certainement obtenus pour des minerais inoculés avec un nombre plus important de bactéries capables d'oxyder le fer parfaitement adaptées au substrat minéral.

La régulation du pH à de valeurs voisines de 1,80, accélère la croissance initiale des bactéries et la solubilisation du fer. Mais à ce pH des fortes concentrations en Fe^{III} et SO_4^{2-} en solution favorisent la formation de précipités, qui recouvrent les surfaces minérales et encapsulent les bactéries en diminuant sensiblement la vitesse d'oxydation des sulfures. Alors qu'un pH régulé seulement en début de biolixiviation et qui décroît ensuite permet une bonne activité inhibe et limite aussi la formation de ces précipités.

Comme dans tous les dispositifs de biolixiviation, la température joue un rôle déterminant. Des températures extérieures comprises entre 25 et 32°C vont évidemment favoriser l'activité des bactéries mésophiles du genre *Thiobacilles*, en améliorant les cinétiques de dissolution des sulfures. Un ralentissement important des cinétiques d'oxydation est observé à 17°C, considérée comme la valeur moyenne qui serait rencontrée dans quelques sites miniers.

Le débit d'arrosage optimum, déterminé au laboratoire, se situe à une valeur d'environ 100 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Elle est nécessaire pour augmenter significativement le rendement d'oxydation des sulfures. Le débit moyen d'arrosage utilisé pour les installations de lixiviation chimique en tas (environ 30 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) diminue sensiblement la dissolution du fer.

Des dispositifs de lixiviation avec arrosage sans saturation des volumes libres des colonnes de percolation par les solutions lixiviantes permettent d'obtenir une biooxydation efficace des sulfures comparativement à des dispositifs d'ennoyage. Mais le système de percolation-ennoyage en cycles semble toutefois favoriser légèrement l'attaque des sulfures par voie statique. Une percolation initiale en dispositif non saturé reste de toutes façons nécessaire pour accélérer la croissance bactérienne et la mise en solution du fer et/ou de l'arsenic.

Ces premiers résultats obtenus en laboratoire et à l'échelle pilote permettent de choisir des conditions opératoires précises pour assurer une oxydation optimale de la pyrite et de l'arsénopyrite en systèmes statiques. Cependant, les paramètres propres de la constitution du lit minéral (granulométrie et bouletage) et ceux qui sont une fonction du mode opératoire et du contrôle des solutions percolantes (débit de percolation, percolation et/ou ennoyage) doivent être encore validés en tas de lixiviation.

**CARACTERISATION CHIMIQUE ET
MINERALOGIQUE DES MINERAIS
ET CONCENTRES SULFURES
AURIFERES**

V. CARACTERISATION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES MINERAIS ET CONCENTRES SULFURES AURIFERES

Il a été observé dans le chapitre III que l'avancement de la biolixiviation d'un minerai sulfuré à pyrite - arsénopyrite est influencé, entre autres, par la composition minéralogique du minerai et plus précisément par la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite]. De plus, une oxydation préférentielle de l'arsénopyrite est obtenue en présence de pyrite, même en l'absence de contact direct permanent entre les grains. La présence de pyrite favorise non seulement l'oxydation préférentielle de l'arsénopyrite par l'établissement d'un effet de pile mais elle permet aussi la continuité du cycle de biolixiviation grâce à la mise en solution ininterrompue de fer ferrique. La valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] détermine donc l'avancement de l'oxydation des sulfures porteurs d'or (pyrite et/ou arsénopyrite) et par conséquent, la libération de l'or inclus ou chimiquement combiné dans le réseau des sulfures. Puisque l'or "invisible" non récupérable par cyanuration est surtout associé à l'arsénopyrite, l'oxydation préférentielle de ce minéral peut entraîner la libération rapide et complète de l'or "invisible", même si la totalité des sulfures n'est pas oxydée. Cependant, cette observation n'est valable que si l'or "invisible" est associé uniquement à l'arsénopyrite.

Différents travaux ont aussi démontré que la cristallinité et la présence d'hétérogénéités chimiques et texturales au sein des grains peuvent avoir une influence sur la vitesse d'oxydation des sulfures (Southwood et Southwood, 1986, Marion *et al.*, 1991c et 1991d, Claassen, 1991). En effet, les zonations chimiques et texturales présentes au sein des cristaux de pyrite et d'arsénopyrite provenant des minerais aurifères (chapitre I § I.1.1.1) sont préférentiellement oxydées par les bactéries. En fait, les zones riches en arsenic et les zones à faible cristallinité (de texture collomorphe ou cryptocristalline) sont plus facilement oxydables, conduisant ainsi à la rapide propagation des figures de corrosion dont la distribution est une fonction de la zonation (figures 5 et 6, planche III). Ce fait entraîne la rapide libération de l'or combiné aux zones riches en arsenic ou bien de celui souvent cryptocristallin dispersé dans les zones à faible cristallinité.

Hansford et Drossou (1987) ont aussi montré une propagation préférentielle des figures de corrosion au travers des zones de dislocation dans les grains de sulfures. En effet, la présence d'or métallique inclus ou finement disseminé au sein des cristaux de pyrite et d'arsénopyrite peut être souvent associée aux zones de dislocation. L'attaque bactérienne plus rapide de ces zones pourrait donc favoriser la libération de l'or. De plus, la dissolution de la pyrite est accélérée au tour des particules d'or métallique due à l'interaction galvanique entre celui-ci et la pyrite. Ce fait est le résultat du transfert d'électrons de l'anode (pyrite, qui est rapidement solubilisée) vers la cathode (or) (figure 7, planche III) (Marion *et al.*, 1991c).

Tous ces résultats et observations démontrent que la vitesse et l'avancement de la libération de l'or "invisible" par l'oxydation bactérienne des sulfures porteurs peuvent être influencés par trois paramètres minéralogiques :

- ❶ la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite],
- ❷ la distribution de l'or dans la pyrite et / ou l'arsénopyrite,
- ❸ la distribution et le statut chimique de l'or contenu à l'intérieur des grains.

Bien que la plupart des minerais sulfurés aurifères soient chimiquement et minéralogiquement voisins, des différences importantes peuvent être observées en ce qui concerne ces trois derniers facteurs minéralogiques (tableaux I.2 et I.6). Par conséquent, le comportement des minerais et concentrés sulfurés aurifères vis à vis de la biolixiviation peut être différent pour chaque substrat minéral. Avant d'évaluer la biolixiviation de ce type de minerais et concentrés, il est donc nécessaire d'identifier les caractéristiques minéralogiques et chimiques du substrat afin de faire une estimation préalable de l'application de ce procédé d'oxydation.

Le but de ce chapitre est donc de décrire les caractéristiques minéralogiques et chimiques de chaque substrat minéral utilisé dans cette étude, ainsi que le statut chimique de l'or. Les propriétés observées seront ensuite utilisées pour faire des prévisions sur la biolixiviation de ces concentrés et de leurs minerais reconstitués. Enfin, des prévisions sur la récupération de l'or sont établies par la comparaison de courbes d'extraction de l'or en fonction de l'oxydation chimique des sulfures porteurs.

L'étude de cinétiques de lixiviation chimique oxydante des quatre concentrés par HNO_3 (à 2,5N et $T=30^\circ\text{C}$), suivie de la cyanuration du résidu oxydé, a permis de établir la relation entre l'avancement de l'oxydation des sulfures (pyrite et arsénopyrite) et l'extraction ultérieure de l'or par cyanuration. Cette étude est utilisée d'abord pour faire les premières prévisions sur la biolixiviation des sulfures aurifères, et ensuite, pour expliquer les résultats obtenus lors de la biolixiviation des concentrés et des minerais reconstitués respectifs.

La caractérisation chimique et minéralogique des minerais et concentrés sulfurés aurifères est le résultat de l'application d'une démarche qui combine l'utilisation du microscope métallographique, du microscope électronique à balayage, de la microsonde électronique, de la microsonde ionique et de la spectrométrie Mössbauer (Marion, 1988, Marion *et al.*, 1991a). Dans le cadre de ce travail, des études à caractère minéralogique et chimique ont été menées sur les échantillons du minerai sulfuré aurifère et des quatre concentrés sulfurés aurifères disponibles pour les essais de biolixiviation, en utilisant une grande partie de la démarche analytique montrée dans la figure V.1. Les trois premières techniques de la démarche proposée dans la figure V.1 ont permis d'identifier la composition minéralogique des quatre concentrés sulfurés (tableau V.1). Comme dans la plupart des minerais et concentrés sulfurés provenant des gisements aurifères réfractaires, les deux sulfures les plus importants, contenus dans les concentrés disponibles, sont la pyrite et l'arsénopyrite. La combinaison de cette identification minéralogique avec les analyses chimiques quantitatives et les analyses ponctuelles à la microsonde électronique, a rendu ensuite possible la détermination de la teneur des sulfures majeurs dans chaque substrat minéral (tableau V.2). On peut signaler l'absence d'arsénopyrite dans le concentré n° 2, une teneur en sulfures très élevée pour le concentré n° 4 (83,67% de pyrite + arsénopyrite) et la teneur en sulfures la plus faible pour le concentré n° 5 (41,51% de pyrite + arsénopyrite). A noter aussi un rapport [arsénopyrite] / [pyrite] différent pour chaque concentré disponible. Une description plus détaillée sur la caractérisation minéralogique de chaque concentré est donnée dans les paragraphes qui suivent.

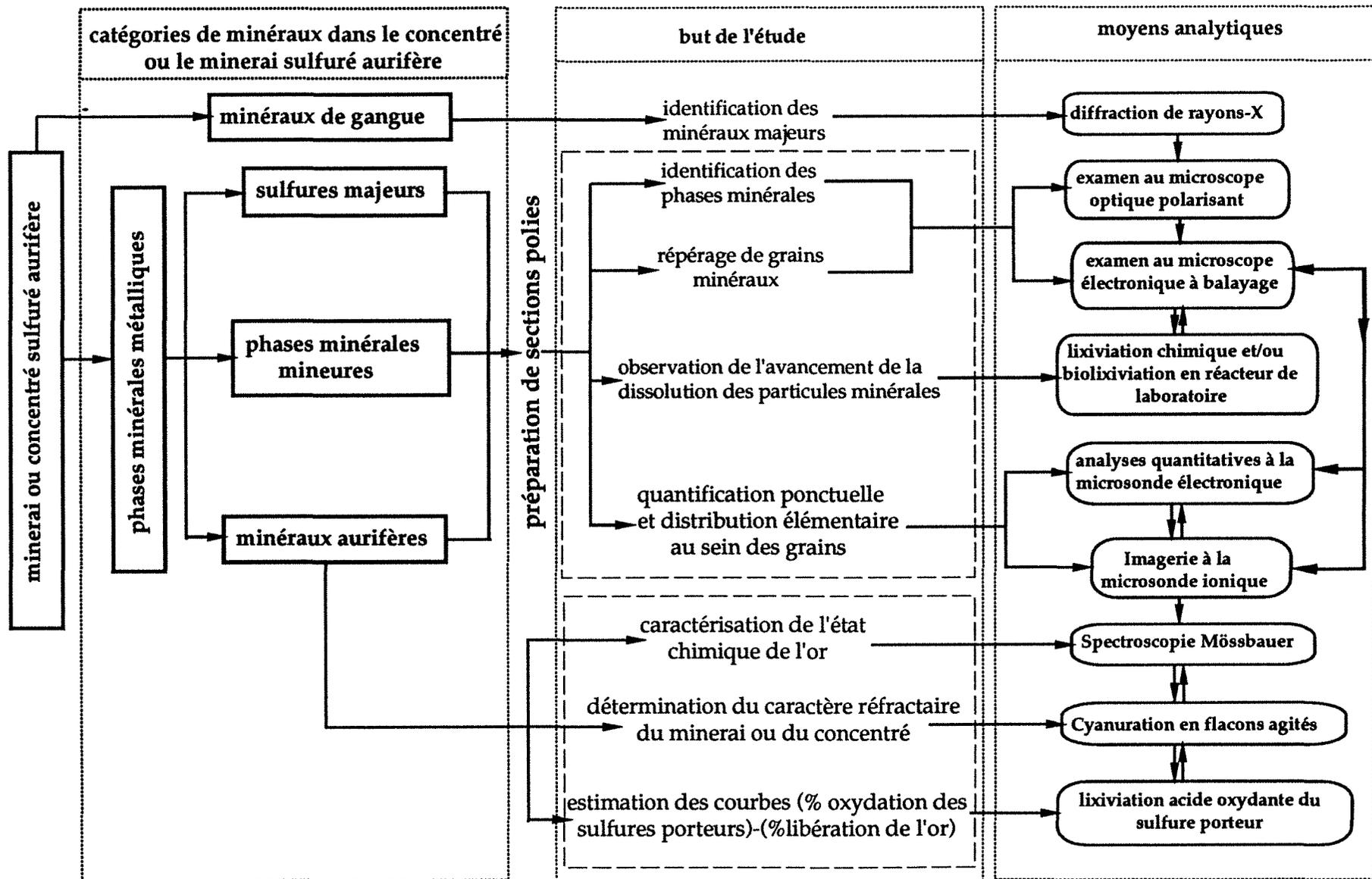


Figure V. 1. Techniques d'analyse minérale utilisées pour la caractérisation des minerais et concentrés sulfurés aurifères

Proportion estimée	Concentré n° 1	Concentré n° 2	Concentré n° 4	Concentré n° 5
Majeure	quartz, pyrite	pyrite (riche en Arsenic)	pyrite	quartz
Moyenne	arsénopyrite	quartz	arsénopyrite	arsénopyrite, pyrite
Mineure	galène, sphalérite, chalcoppyrite, berthiérite	sphalérite, mica, feldspath	quartz, sphalérite, galène	stibine, galène, sphalérite
Traces	cuiivre gris, boulangerite et/ou jamesonite, pyrrhotite, or natif (électrum)	chalcoppyrite, galène, pyrrhotite, marcassite, goethite, oxydes de Mn, or natif, proustite	chalcoppyrite, boulangerite et/ou jamesonite, cuivre gris, graphite, covellite et stannite	pyrrhotite, chalcoppyrite, cuiivre gris, bornite, magnetite, boulangerite et/ou jamesonite covellite et goethite

Tableau V. 1. Minéralogie des concentrés aurifères sulfurés utilisés pour les expériences de biolixiviation en colonnes et en réacteurs.

Espèce Minérale	Mineral Tout-venant		Concentré n° 1		Concentré n° 2		Concentré n° 4		Concentré n° 5		
	% du minéral dans le minerai	% de l'élément dans le minéral	% du minéral dans le concentré	% de l'élément dans le minéral	% du minéral dans le concentré	% de l'élément dans le minéral	% du minéral dans le concentré	% de l'élément dans le minéral	% du minéral dans le concentré	% de l'élément dans le minéral	
Pyrite	2,47	45,95 Fe (30*)	28,92	45,95 Fe (30*)	59,06	46,30 Fe (100*)	63,94	46,44 Fe (15*)	17,81	46,12 Fe (**)	
		53,05 S		53,05 S		52,40 S		51,48 S		52,4 S	
		0,55 As		0,55 As		0,81 As		1,33 As		1,49 As	
Arsénopyrite	1,14	32,44 Fe	24,33	32,44 Fe	0,0	19,73	19,73	34,56 Fe	23,70	34,63 Fe	
		21,64 S (12*)		21,64 S						22,31 S	21,97 S
		43,75 As		43,75 As						43,15 As	43,02 As
		0,04 Sb		0,04 Sb						0,05 Sb	0,13 Sb
Stibine									6,51	28,32 S	
										71,68 Sb	

[Aspy] / [Py]	0,46	0,84	0,00	0,31	1,33
---------------	------	------	------	------	------

Tableau V. 2. Pourcentage de sulfures majeurs dans le minerai et les concentrés sulfurés aurifères : composition chimique des minéraux (les pourcentages sont des %masse).

(*) = nombre d'analyses ponctuelles réalisées à la microsonde électronique

(**) = d'après Marion *et al.*, 1985.

Conditions d'analyses à la microsonde électronique : Temps de comptage = 10sec. pour les pics et 5sec. pour le bruit de fond, 20nA, 20kV, La As, Ka Fe, Ka S, La Sb.

Intervales de confiance pour les arsénopyrites : $\pm 0,43\%$ Fe, $\pm 0,36\%$ S, $\pm 0,47\%$ As, $\pm 0,21\%$ Sb.

Intervales de confiance pour les pyrites : $\pm 0,53\%$ Fe, $\pm 0,53\%$ S, $\pm 0,07\%$ As, $\pm 0,19\%$ Sb.

Bien que la caractérisation par spectroscopie Mössbauer de l'or dit "invisible" contenu dans les concentrés disponibles était déjà exécutée pour les concentrés n° 2 et 5 (Marion, 1988, Marion *et al.*, 1991 a et b), et que des études complémentaires aient été menées pour les concentrés n° 1 et 4, le caractère réfractaire des différents substrats utilisés a été aussi déterminé par des essais de cyanuration directe en flacons agités (tableau V.3). Il est à noter la distribution de l'or et leur caractère réfractaire différentes pour chaque concentré étudié. Cette différence, couplée aux valeurs variables du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] de chaque concentré, fait de l'ensemble de substrats une source favorable pour l'étude de l'influence de la minéralogie sur la biolixiviation des minerais aurifères sulfurés.

	Minerai tout-venant	concentré n° 1	concentré n° 2	concentré n° 4	concentré n° 5
Teneur Or (ppm)	8,2	90,0	49,5	24,5	108,0
%Or chimiquement combiné (*)	0,0%	0,0%	78% (dans la Pyrite)	100% (dans l'arsénopyrite)	87,5%.(dans l'arsénopyrite)
%Or cyanurable	99,6%	99,6%	5,8%	5,4%	11,6%

Tableau V. 3. Teneur en or et pourcentage d'or chimiquement combiné dans le réseau du sulfure et cyanurable contenus dans le minerai et les concentrés sulfurés aurifères.

(*) = en fonction de l'interprétation du spectre Mössbauer

V. 1. MINERAI TOUT-VENANT ET CONCENTRE n° 1

Le minerai tout-venant utilisé (en laboratoire et en site minier) provient d'un gisement de type filon hydrothermal de quartz aurifère associé à une "shear-zone". L'encaissant est constitué par une roche schisteuse de couleur gris-vert à muscovite, chlorite et quartz. La roche est très fissurée et bréchifiée, avec des nombreuses textures de remplissage par du quartz microscaccharoïde et des carbonates (calcite et siderite) en quantité mineure. Des cristaux de pyrite et d'arsénopyrite sont présents dans la roche, suivant principalement les zones de remplissage mais quelques cristaux disséminés sont aussi observés. Les cristaux de pyrite et d'arsénopyrite sont généralement bien cristallisés, avec une taille très variable (de quelques dizaines de microns jusqu'à 3mm). Les cristaux disséminés sont en général plus grands que ceux observés dans le quartz microscaccharoïde.

Le concentré n° 1 correspond au concentré industriel fabriqué par flottation à partir du minerai tout-venant. Ce concentré est constitué principalement par :

Pyrite (28,92%) : les grains de pyrite sont en grande partie libérés. Une faible proportion des grains libérés contient des inclusions d'un minéral de gangue, de la sphalérite, du cuivre gris ou de la galène. Les particules mixtes les plus abondantes résultent d'un contact simple entre la pyrite et la gangue (quartz ou carbonates). Seul un petit pourcentage des mixtes correspond à l'association pyrite - arsénopyrite. On distingue clairement une zonation dans quelques grains de pyrite, qui correspond à des

bandes de surcroissance en fonction de la teneur en arsenic qui peut remplacer le soufre jusqu'à une teneur maximale de 1,57%.

Arsénopyrite (24,33%) : les grains libérés (à 95%) gardent encore la géométrie externe des cristaux (subidiomorphes à idiomorphes de section losangique). Une zonation à l'intérieur des grains est même évidente au microscope métallographique, en fonction de l'anisotropie du minéral. Les images au M.E.B. par électrons rétrodiffusés, révèlent la présence de zonations suivant des bandes de surcroissance parallèles aux faces cristallines (figure 3, planche III). La composition des arsénopyrites est relativement enrichie en soufre tandis que la teneur en fer est globalement déficitaire surtout à la périphérie des cristaux, là où la teneur en soufre est en général plus élevée. L'antimoine se distribue préférentiellement dans le cœur des cristaux.

V. 1. 1. Statut chimique et minéralogique de l'or

99,60% de l'or contenu dans le concentré n° 1 est facilement récupérable par cyanuration directe, puisqu'il se trouve principalement sous forme métallique, en particules libres. En effet, le spectre Mössbauer montre deux pics à $-0,62$ et $+3,41$ mm.s^{-1} qui ne correspondent ni à la pyrite ni l'arsénopyrite contenant de l'or chimiquement combiné dans le réseau cristallin (figure V.2.A). Le pic principal à $-0,62$ mm.s^{-1} correspond à de l'or métallique en alliage avec l'argent (électrum), dont la teneur en argent peut être estimée par le déplacement du pic par rapport à la position du pic de l'or métallique pur (à $-1,23$ mm.s^{-1} , Friedl *et al.*, 1992). Les analyses à la microsonde électronique ont révélé des teneurs en argent aussi élevées que 50% dans les particules d'or.

Le deuxième pic situé à $+3,41$ mm.s^{-1} pourrait correspondre à un tellure aurifère. La position de ce pic est très similaire à celles reportées pour la composante la plus positive du doublet de la petzite Ag_3AuTe_2 ($+3,47$ mm.s^{-1} , Wagner *et al.*, 1992) et la nagyagite $\text{Pb}_5\text{Au}(\text{Te,Sb})_4\text{S}_{5-6}$ ($+3,45$ mm.s^{-1} , Friedl *et al.*, 1992). Les positions enregistrées pour toutes les autres espèces aurifères connues (tellures, seleniure, antimoniure ou autres alliages) sont distinctes de celle du deuxième pic trouvé dans ce concentré (Wagner *et al.*, 1992, Friedl *et al.*, 1992, Wagner *et al.*, à paraître). Cependant, il reste à démontrer le degré de solubilisation de ces tellures aurifères dans les solutions alcalines de cyanure pour confirmer qu'il s'agit effectivement d'une de ces espèces minérales.

Enfin, l'or métallique est aussi associé en faible proportion à la pyrite et à l'arsénopyrite, sous forme d'inclusions (figure 3, planche III) ou en remplissage de fractures au sein des cristaux.

V. 1. 2. Oxydation chimique du concentré n° 1

Dans le cas du concentré n° 1, la figure V.3.A prouve qu'aucune relation n'existe entre l'oxydation du sulfure et l'extraction de l'or. Ce résultat était attendu puisque ce concentré ne contient pas d'or associé aux sulfures et 99,6% de l'or est facilement récupérable par cyanuration. Quel que soit l'avancement de la biolixiviation de ce concentré, l'extraction de l'or doit rester donc similaire. Il est important de rappeler ici que bien que ce concentré ne contienne pas d'or "invisible" non cyanurable, son utilisation dans ce travail s'avère important en raison de sa valeur distincte du rapport [arsénopyrite] / [pyrite].

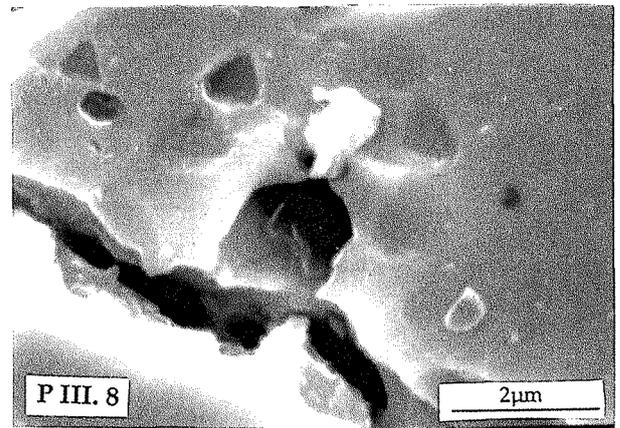
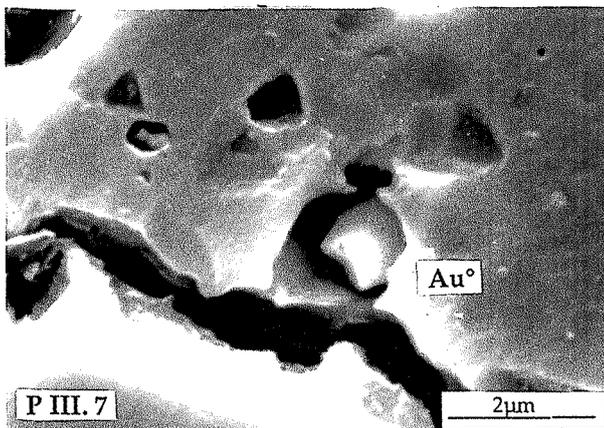
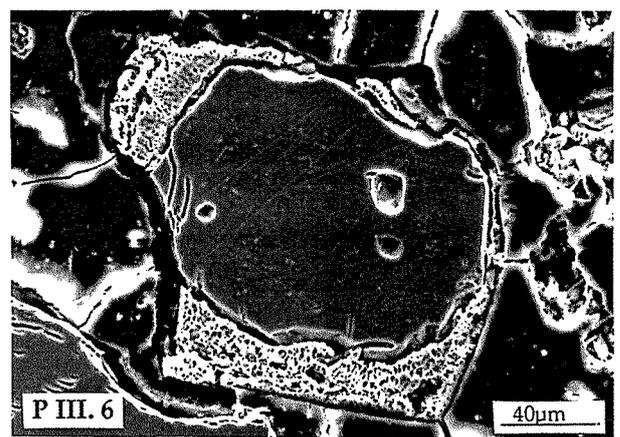
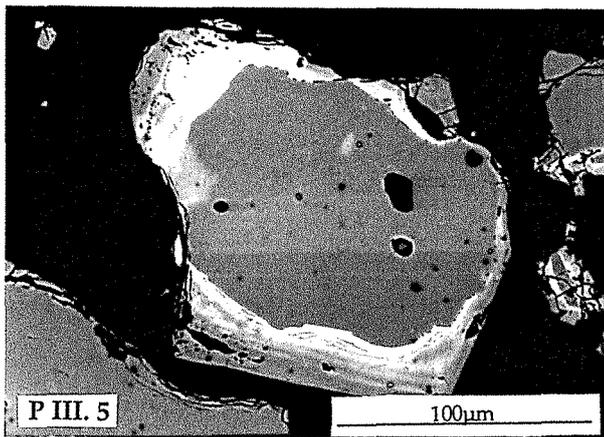
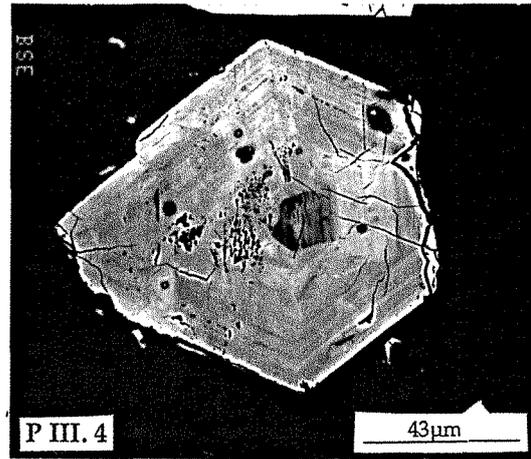
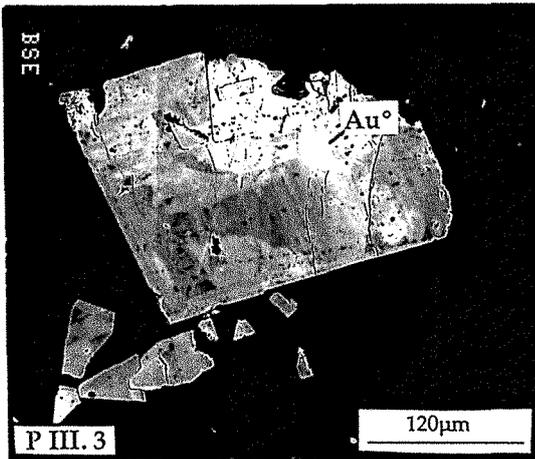
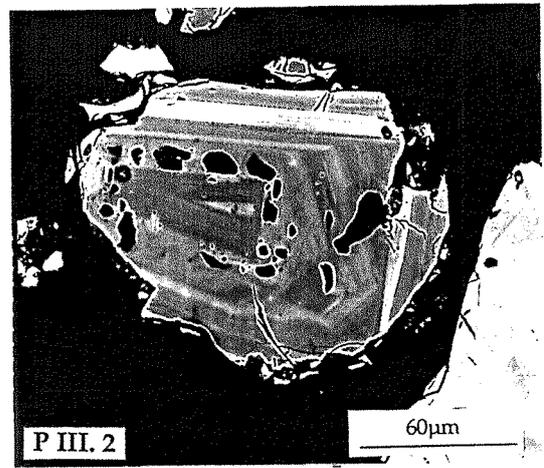
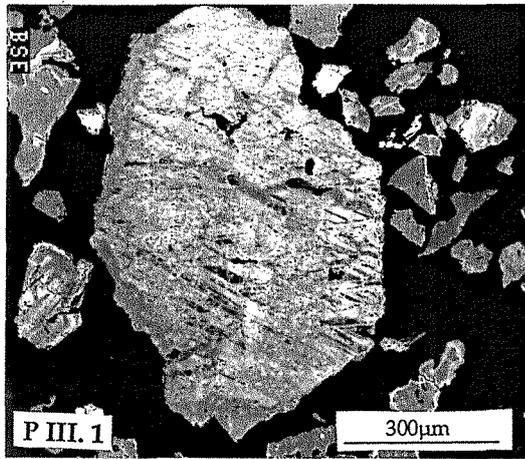
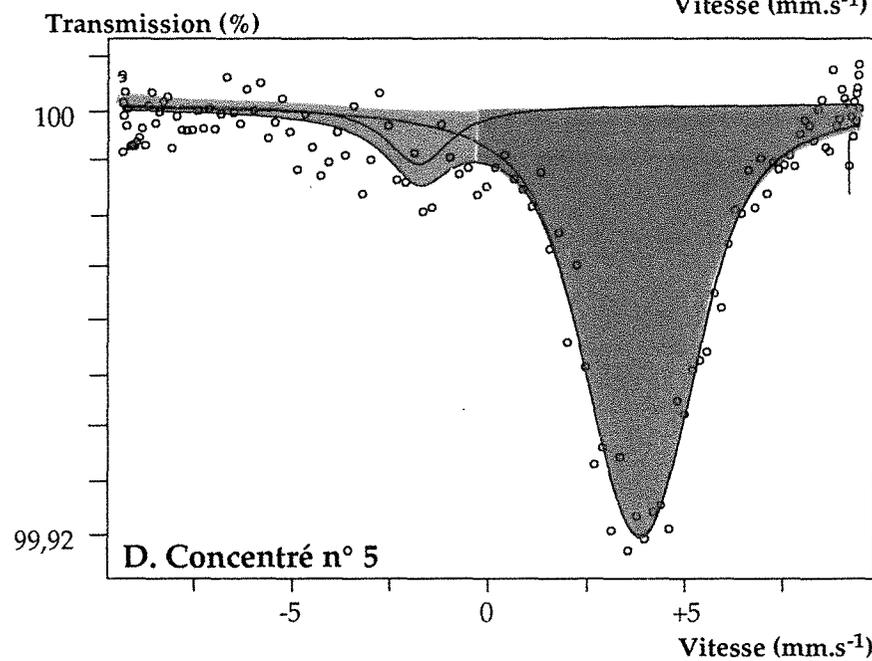
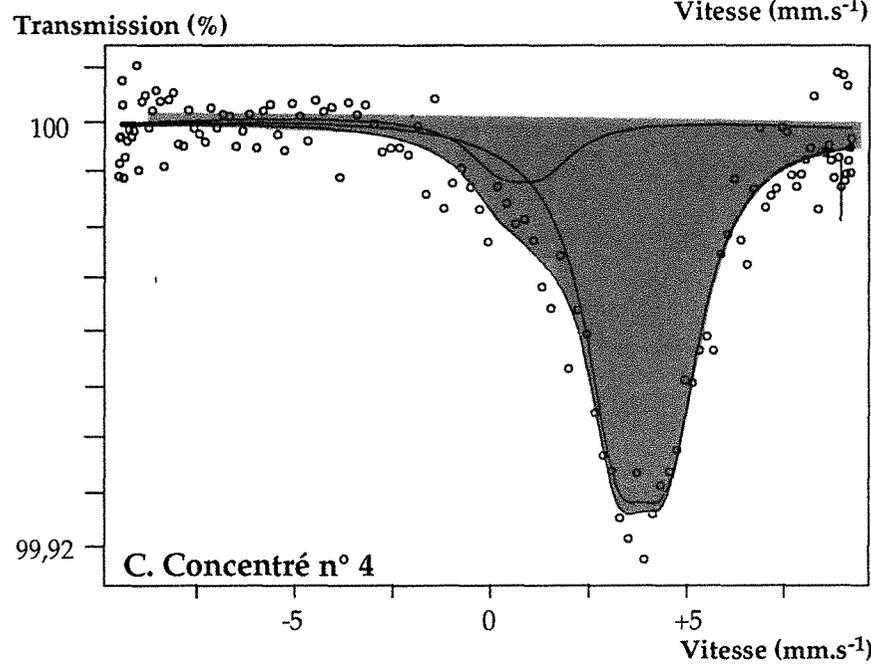
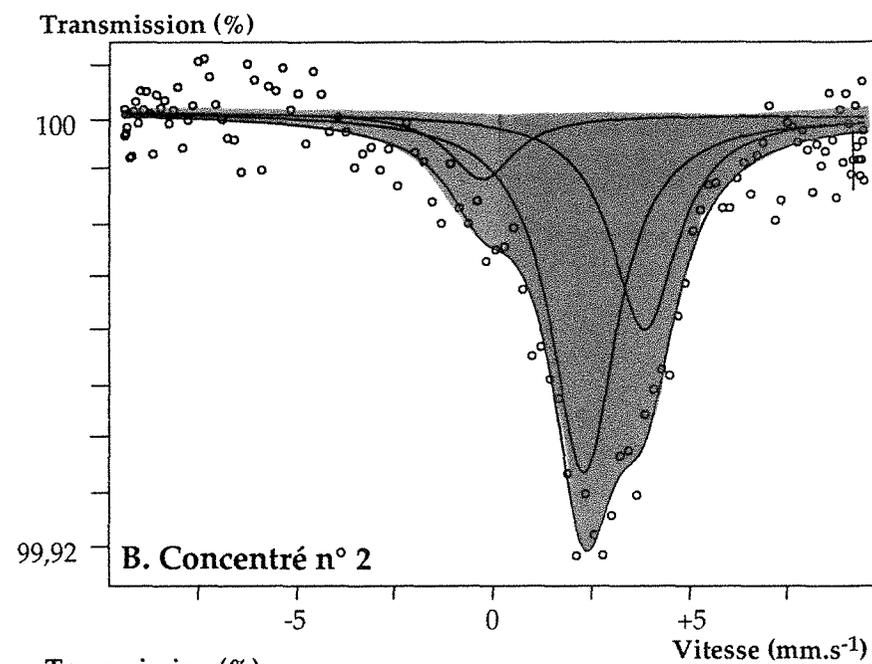
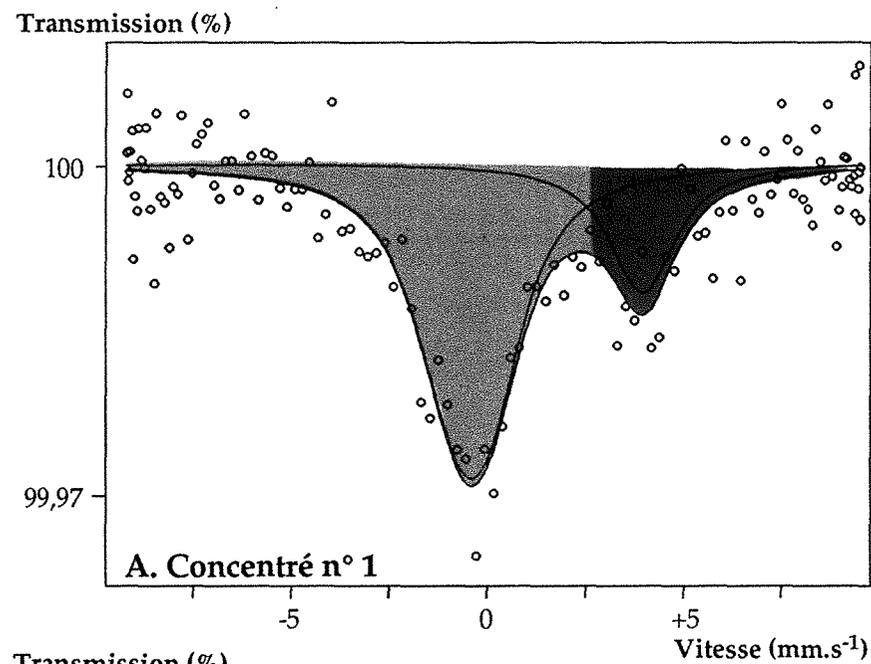


PLANCHE III

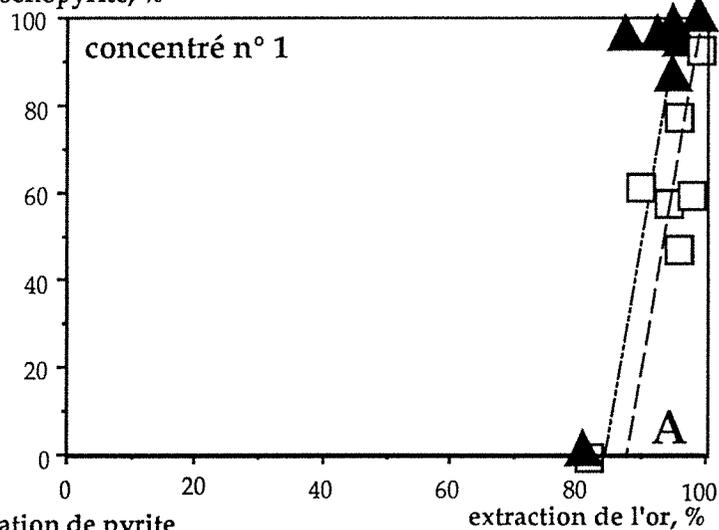
- P III. 1.** Grain de pyrite poreuse avec de fines inclusions disséminées ($< 5\mu\text{m}$) d'or natif et de proustite (Ag_3AsS_3) et de concentrations complexes en arsenic. Image du concentré n° 2 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- P III. 2.** Grain de pyrite avec une forte zonation chimique en fonction de la concentration en arsenic. Image du concentré n° 4 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- P III. 3.** Grain d'arsénopyrite avec une zonation suivant des bandes de surcroissance et contenant une inclusion d'or métallique (Au^0). Image du concentré n° 1 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- P III. 4.** Grain d'arsénopyrite aurifère avec une zonation suivant des bandes de surcroissance. Image du concentré n° 5 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- P III. 5.** Grain de pyrite aurifère constitué par un "noyau" de pyrite entouré par une deuxième phase de pyrite plus riche en arsenic de texture collomorphe. Image du concentré n° 2 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- P III. 6.** Figures de corrosion développées sur la phase de pyrite plus riche en arsenic de texture collomorphe du même grain de pyrite montré dans l'image P III.5. Image du concentré n° 2 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- P III. 7.** Particule d'or métallique (Au^0) libérée par l'oxydation bactérienne d'une pyrite aurifère similaire à celle de l'image P III. 1. Image du concentré n° 2 par électrons secondaires au M. E. B.
- P III. 8.** Image après dissolution de la particule d'or de l'image P III. 7 à l'aide du cyanure. Image du concentré n° 2 par électrons secondaires au M. E. B.



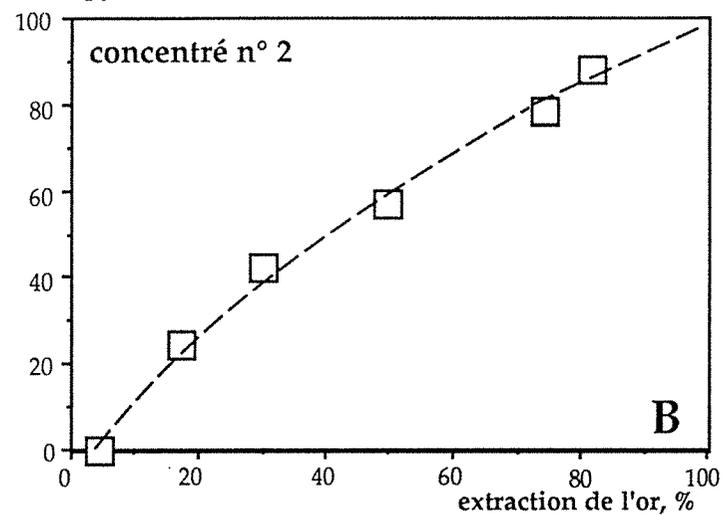
Caractérisation minéralogique

Figure V. 2. Spectres Mössbauer (¹⁹⁷Au) des quatre concentrés aurifères sulfurés de départ

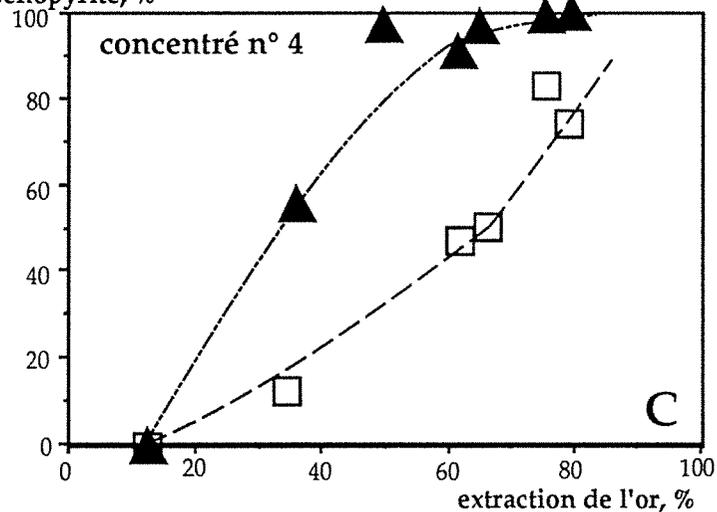
oxydation de pyrite
et d'arsénoxyrite, %



oxydation de pyrite, %



oxydation de pyrite
et arsénoxyrite, %



oxydation de pyrite
et d'arsénoxyrite, %

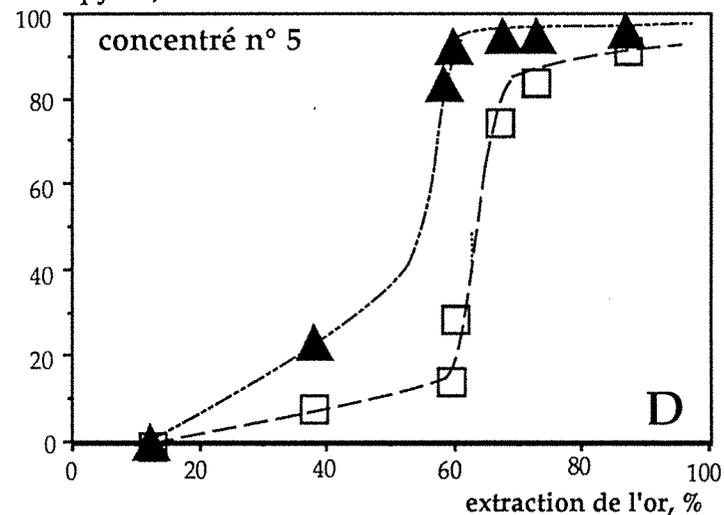


Figure V. 3. Extraction de l'or par cyanuration en fonction de l'oxydation chimique acide par HNO_3 (□ pyrite, ▲ arsénoxyrite).

V. 2. CONCENTRE n° 2

La pyrite constitue 59,06% du concentré, dont 95% des particules sont libérées. Les 5% restants correspondent à des mixtes "simples" avec la gangue ou la sphalérite. Celle-ci est le deuxième sulfure le plus abondant. Quelques grains de pyrite contiennent des inclusions de chalcopryrite, sphalérite, pyrrhotite ou galène, et d'autres révèlent une forte altération à marcassite. On distingue différents types de grains de pyrite, dont les plus importants sont ceux qui contiennent l'or :

- (i) de gros grains (250 à 750 μm) de pyrite libérée, très poreuse, avec de fines inclusions (< 5 μm) d'or métallique et de proustite (Ag_3AsS_3). Ils montrent au microscope métallographique une nette anisotropie résultant de concentrations complexes en arsenic. Celles-ci varient de 0,1 à 0,3% de As dans les zones les plus sombres des images en électrons rétrodiffusés au M.E.B., et jusqu'à 6% de As dans les zones les plus claires (figure 1, planche III).
- (ii) des grains de taille moyenne, dont une partie correspond à des particules fortement zonées, constituées aussi par des enrichissements complexes en arsenic. Une deuxième partie correspond à des grains constitués par un "noyau" de pyrite entouré par une deuxième phase de pyrite plus riche en arsenic, parfois de texture collomorphe (voir figure 5, planche III).

Des études plus récentes effectuées par Benzaazoua (1992) en utilisant le M.E.T. ont montré que les paramètres de maille des pyrites constituant ce concentré sont distincts de ceux d'une pyrite "pure". La distorsion de la maille cristalline pourrait être le résultat de l'incorporation d'arsenic et expliquerait l'anisotropie optique observée. Il s'agit pourtant bien de pyrite identifiable en diffraction de rayons-X ou en spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe .

V. 2. 1. Statut chimique et minéralogique de l'or

L'étude par spectroscopie Mössbauer montre que le concentré n° 2 contient une faible concentration d'or métallique et une concentration plus importante d'une deuxième phase non métallique et qui correspond sûrement à un état chimiquement combiné dans le réseau cristallin d'un sulfure (figure V.2.B). En effet, le pic majeur présent dans le spectre Mössbauer correspond à une phase à or chimiquement combiné, dont la position (à environ +2,49 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) est décalée par rapport à la position bien connue de l'or chimiquement combiné dans le réseau cristallin de l'arsénopyrite (entre +3,28 et +3,62 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, Marion *et al.*, 1986). Ce fait indique clairement que dans cet échantillon, l'or "invisible" n'est pas associé à des fines inclusions d'arsénopyrite aurifère disséminée dans la pyrite comme dans beaucoup d'autres minerais sulfurés aurifères, mais il est uniquement associé à la pyrite (Marion *et al.*, 1991a). D'après l'interprétation du spectre Mössbauer, 78% de l'or est chimiquement combiné dans le réseau cristallin de la pyrite. Le reste est surtout sous forme de micro et nano-inclusions d'or métallique, finement disséminées dans les grains de type [i] (Marion *et al.*, 1991a, Monroy *et al.*, 1992, Benzaazoua, 1992). Ces résultats confirment la faible récupération de l'or obtenue par cyanuration directe (5,8%).

Les images par microsonde ionique révèlent que l'or "invisible" est surtout concentré dans les zones enrichies en arsenic des grains de type (i) et (ii) (Marion *et al.*, 1991b). Des analyses réalisées à la microsonde électronique sur les zones aurifères riches en arsenic ont révélé que le prolongement de la droite de corrélation As (% atomique)-Au (% masse) obtenue coïncide avec celle des arsénopyrites

aurifères à or invisible (Benzaazoua, 1992), ce qui pourrait faire penser à la présence de microinclusions d'arsénopyrite aurifère au sein des grains de pyrite. Cependant, le spectre obtenu par spectroscopie Mössbauer démontre l'absence d'or combiné chimiquement à l'arsénopyrite.

V. 2. 2. Oxydation chimique du concentré n° 2

Bien que tout l'or (chimiquement combiné dans le réseau cristallin du sulfure et métallique) soit essentiellement associé à la pyrite, la relation entre l'avancement de l'oxydation de ce sulfure et l'extraction de l'or n'est pas linéaire (figure V.3.B). Dans le cas de ce concentré, la relation non-linéaire est due principalement à la distribution hétérogène de l'or à l'intérieur des grains de pyrite. En effet, la présence d'or combiné dans des zones riches en arsenic à l'intérieur des grains présentant une zonation par surcroissance (zonation similaire à celle de la figure 2, planche III correspondant au concentré n° 4) fait que cette fraction d'or est plus difficilement libérée puisque les zones pauvres en arsenic qui les entourent sont protégées de l'oxydation probablement par l'effet galvanique. De plus, la libération des particules d'or métallique finement disséminées dans la pyrite dépend de la propagation de la corrosion au travers les zones de grande porosité ou de faible cristallinité. L'oxydation complète de la pyrite est donc nécessaire pour atteindre l'extraction totale de l'or.

V. 3. CONCENTRE n° 4

Il s'agit du concentré le plus riche en sulfures, dont la pyrite (63,94%), l'arsénopyrite (19,73%) et la sphalérite (1,34%) sont les plus abondants. La plupart des grains de ces trois espèces sont libérés, et dans presque tous les cas ils correspondent à des particules monocristallines. Les rares particules polycristallines sont marquées par une porosité assez importante et par une fissuration bien développée tout au long des joints de grains. Les particules de ces trois espèces minérales contiennent parfois des inclusions de galène, de chalcoppyrite, de cuivre gris ou de boulangerite, étant cette dernière sous forme d'inclusions aciculaires et/ou tabulaires.

Deux types de grains de pyrite sont différenciés au M.E.B. en électrons rétrodiffusés : l'un avec une forte zonation chimique en fonction de la concentration en arsenic (figure 2, planche III), et le deuxième sans traces de la zonation. La teneur en arsenic des pyrites varie entre 0,01% pour les zones pauvres en arsenic et 3,85% pour les zones les plus riches.

L'arsénopyrite montre aussi une zonation importante mais de nature plus complexe. En effet, cette zonation met en évidence une cristallisation en deux étapes : dans un premier temps, avec des fluctuations des teneurs en arsenic, puis intervient un enrichissement marginal en arsenic. Les zones les plus riches peuvent atteindre jusqu'à 44,74% As pour 21,01% S et 34,11% Fe.

V. 3. 1. Statut chimique et minéralogique de l'or

Le spectre Mössbauer révèle l'absence d'or métallique dans le concentré n° 4, et la combinaison chimique de tout l'or à l'arsénopyrite (pic centré à environ $+3,68 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, figure V.2.C). Bien que la

récupération de l'or obtenue par cyanuration directe indique qu'une partie de l'or n'est pas chimiquement combinée ou "invisible" (5,4%), cette valeur est justifiée par la limite de détection de la spectroscopie Mössbauer ($\approx 5\%$). La teneur en or dans les cristaux d'arsénopyrite est au-dessous de la limite de détection de l'analyse à la microsonde électronique (400 ppm à 30 kV, 50 nA et 200 secondes de temps de contage), même pour les zones les plus riches en arsenic.

V. 3. 2. Oxydation chimique du concentré n° 4

Pour le concentré n° 4, aucune relation linéaire n'est observée entre l'oxydation des sulfures (pyrite et arsénopyrite) et l'extraction de l'or (figure V.3.C). Il est clair que l'oxydation de l'arsénopyrite est accélérée par rapport à celle de la pyrite. Néanmoins, contrairement aux prévisions, des extractions convenables de l'or requièrent la mise en solution importante non seulement de l'arsénopyrite mais aussi de la pyrite. Ceci peut être expliqué par l'éventuelle présence d'or "invisible" associé à la pyrite. Bien que l'étude par spectroscopie Mössbauer indique que tout l'or "invisible" non cyanurable est associé à l'arsénopyrite, une fraction de celui-ci peut être sous forme de micro et nano-inclusions d'arsénopyrite aurifère finement disséminées dans les grains de pyrite. Ce type de minéralisation aurifère a été déjà observée dans d'autres gisements aurifères réfractaires, comme celui du Châtelet (Creuse, France) où des cristaux d'arsénopyrite aurifère sont inclus dans des grains de pyrite dépourvue d'or (Benzazoua, 1992). Quoi qu'il en soit, l'extraction de l'or semble dépendre de l'oxydation de la pyrite et de l'arsénopyrite.

V. 4. CONCENTRE n° 5

Les sulfures de ce concentré sont presque entièrement libérés et une grande partie d'entre eux garde encore la géométrie du cristal : la pyrite (17,81%) de forme cubique ou octaédrique, l'arsénopyrite (23,70%) typiquement losangique allongée, et la stibine (Sb_2S_3) - le troisième sulfure majeur : 6,51% - typiquement aciculaire. D'autres minéraux constituant le concentré - pyrrhotite, sphalérite, galène, boulangerite et magnétite - sont aussi presque complètement libérés. Des zonations sont assez bien visibles à l'intérieur des grains de pyrite et d'arsénopyrite, et correspondent à des fluctuations rythmiques de la concentration en arsenic (figure 4, planche III). Les arsénopyrites de ce concentré contiennent dans leurs zones riches en arsenic une concentration similaire à celle rapportée pour les grains du concentré n° 4 (44,75% As pour 21,28% S).

V. 4. 1. Statut chimique et minéralogique de l'or

L'étude par spectroscopie Mössbauer montre la présence de 87,5% de l'or combiné chimiquement dans le réseau cristallin de l'arsénopyrite (pic centré à environ $+3,62 \text{ mm.s}^{-1}$, figure V.2.D) et de seulement 12,5% d'or métallique. Ces valeurs ont été confirmées puisque 11,6% de l'or est récupérable par cyanuration directe. Les données obtenues par sonde électronique révèlent à nouveau la présence de l'or dans les zones les plus riches en arsenic de l'arsénopyrite. En ce qui concerne l'or métallique, il est présent sous forme de particules libérées.

V. 4. 2. Oxydation chimique du concentré n° 5

De la même façon que dans le cas du concentré n° 4, aucune relation linéaire n'existe entre l'oxydation des sulfures et l'extraction de l'or du concentré n° 5 (figure V.3.D). L'arsénopyrite est à nouveau préférentiellement oxydée par rapport à la pyrite, mais ceci ne favorise pas davantage la rapide libération de l'or "invisible". En fait, trois observations peuvent être constatées lors de cette lixiviation chimique. Premièrement, une oxydation rapide de l'arsénopyrite est associée, au départ, à l'avancement accéléré de la libération de l'or. Ensuite, l'oxydation de l'arsénopyrite n'entraîne plus un avancement de l'extraction de l'or. Enfin, l'oxydation de l'arsénopyrite conduit à nouveau à la rapide récupération de l'or. Ce fait, peut être expliqué par la présence des zonations rythmiques au sein de grains d'arsénopyrites, dont l'alternance de zones riches en arsenic et or avec des zones pauvres en arsenic et non aurifères détermine la vitesse d'extraction de l'or. Comme prévu, l'oxydation totale de l'arsénopyrite est donc nécessaire pour extraire tout l'or du concentré, et celle-ci est accompagnée d'une oxydation partielle de la pyrite.

V. 5. PREVISIONS SUR L'AVANCEMENT DE LA BIOLIXIVIATION DES SULFURES PORTEURS DE L'OR ET LA RECUPERATION DE L'OR EN FONCTION DE LA MINERALOGIE DES CONCENTRES

La minéralogie des quatre concentrés est similaire. Dans tous les cas, la pyrite et/ou l'arsénopyrite sont les sulfures majeurs, ce qui pourrait favoriser leur oxydation par voie bactérienne. Cependant, l'avancement et la vitesse de la réaction dépendront entre autres de quelques caractéristiques minéralogiques observées, telles que :

* **le rapport [arsénopyrite] / [pyrite]** : la biolixiviation des concentrés n° 1, 4 et 5 peut être largement favorisée par l'abondance relative de l'arsénopyrite sur la pyrite. En présence de pyrite, l'arsénopyrite sera oxydée préférentiellement par effet galvanique, même en l'absence de contact direct permanent entre les deux sulfures. Dans le cas où tout l'or non cyanurable ou "invisible" est associé à l'arsénopyrite, en présence de pyrite (concentrés n° 4 et n° 5), la libération totale de l'or "invisible" pourrait être donc facilitée même en l'absence de biooxydation complète des sulfures. La vitesse d'oxydation du concentré n° 5 devrait être plus importante par rapport à celle du concentré n° 4. Cependant, la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] du concentré n° 5 pourrait conduire à la formation de précipités pouvant ralentir possiblement la cinétique d'oxydation.

* **la composition chimique interne** : la présence de zones riches en arsenic contribue au développement hétérogène ou anisotrope de figures de corrosion au sein des cristaux de pyrite et d'arsénopyrite. Puisque l'or "invisible" est principalement distribué dans les zones arsenieuses, la libération du métal précieux doit en être largement améliorée. Dans notre cas, la biolixiviation des zones riches en arsenic des pyrites aurifères du concentré n° 2 et des arsénopyrites aurifères des concentrés n° 4 et 5 pourrait être favorisée par ce phénomène.

* **la cristallinité des sulfures porteurs** : la présence de défauts cristallins (fracturation, dislocation ou distorsion de la structure cristalline, faible cristallinité exprimée par des textures collomorphes,...)

favorise aussi l'attaque préférentielle de sites. C'est ainsi que les zones marginales très riches en arsenic au sein des grains de pyrite du concentré n° 2 (avec des paramètres de maille distincts) seront plus facilement biolixiviées.

* **la granulométrie et la libération des sulfures** : ces deux paramètres déterminent évidemment l'accessibilité des sulfures aux suspensions bactériennes. Dans les quatre concentrés, au moins 90% de la pyrite et de l'arsénopyrite sont libérés et facilement accessibles.

Cependant, la relation qui existe entre le pourcentage d'oxydation des sulfures (par lixiviation chimique), et la récupération de l'or après cyanuration a démontré qu'il est nécessaire de solubiliser pratiquement la totalité des sulfures porteurs de l'or "invisible" afin de récupérer l'or complètement. En relation avec les deux premiers paramètres minéralogiques, Lawrence et Bruynesteyn (1983) et Hansford et Miller (1991) avaient démontré l'existence d'un rapport linéaire entre le pourcentage d'oxydation des sulfures (pyrite et arsénopyrite), et la récupération de l'or après cyanuration. Évidemment la relation linéaire n'existe que si l'or est inclus dans une seule phase de sulfures, si celle-ci est la seule espèce présente et si l'or est distribué de manière homogène (Lawrence, 1990). Dans le cadre de cette étude, aucun substrat minéral ne montre cette relation linéaire.

D'après ces observations, on peut constater que la nature physique et chimique des sulfures porteurs de l'or chimiquement combiné peut déterminer la libération de l'or par oxydation bactérienne. L'or non combiné chimiquement (métallique) peut être (concentré n° 2) ou non (concentré n° 1) dépendant de l'oxydation des sulfures pour sa libération. Ces prévisions pourraient être confirmées dans les chapitres qui suivent.

V. 6. CONCLUSIONS

Un minerai sulfuré et quatre concentrés aurifères seront utilisés comme substrats pour les expériences de biolixiviation. Leurs principales caractéristiques chimiques et minéralogiques se résument comme suit :

Substrat	Teneur Or (ppm)	Distribution de l'or (%)			Teneur en sulfures majeurs (%)	
		Or récupéré par cyanuration	Or métallique	Or chimiquement combiné	pyrite	arsénopyrite
Concentré n° 1	90,0	99,6	100,0	0	28,92	24,33
Concentré n° 2	49,5	5,8	22	78	59,06	0
Concentré n° 4	24,5	5,4	0	100	63,94	19,73
Concentré n° 5	108,8	11,6	12,5	87,5	17,81	23,70
Minerai	8,2	99,6	100	0	2,47	1,14

Les images au microscope électronique à balayage et les analyses à la microsonde électronique, ont révélé la présence d'hétérogénéité chimiques au sein des grains de pyrite et d'arsénopyrite. Dans les

quatre cas étudiés, des enrichissements en arsenic pourraient contribuer au développement préférentiel de sites de corrosion bactérienne.

La spectroscopie Mössbauer a montré que la pyrite et l'arsénopyrite ne contiennent pas seulement des inclusions de minéraux aurifères (or métallique notamment) mais aussi de l'or chimiquement combiné dans le réseau cristallin du sulfure, qui est non récupérable par cyanuration directe.

Les analyses à la microsonde électronique et surtout l'imagerie à la microsonde ionique ont révélé que l'or "invisible" est surtout concentré dans les zones enrichies en arsenic. La dissolution préférentielle de ces zones pourrait favoriser la libération de l'or "invisible", même pour une faible oxydation des sulfures.

L'oxydation chimique des concentrés sulfurés aurifères réfractaires, suivie de la cyanuration des résidus a mis en évidence un rapport non-linéaire entre l'oxydation du sulfure porteur de l'or et la lixiviation du métal précieux.

**BIOLIXIVIATION - CYANURATION
STATIQUE DES MINERAIS SULFURES :
BILAN DE L'AVANCEMENT DE
L'OXYDATION ET DE L'EXTRACTION DE
L'OR EN FONCTION DE LA
MINERALOGIE**

**VI. BIOLIXIVIATION - CYANURATION STATIQUE DES
MINÉRAIS SULFURÉS : BILAN DE L'AVANCEMENT DE
L'OXYDATION ET DE L'EXTRACTION DE L'OR
EN FONCTION DE LA MINÉRALOGIE**

Au chapitre III, il a été observé d'abord que l'avancement de la biooxydation d'un minéral à pyrite - arsénopyrite dépend surtout : (i) de la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite], (ii) de la présence d'hétérogénéités physiques ou chimiques au sein des grains de sulfures, et (iii) de la cristallinité des sulfures. Il a été ensuite constaté au chapitre V que la libération de l'or par oxydation des minerais sulfurés dépend : (i) de l'avancement de l'oxydation du sulfure porteur de l'or, (ii) de la distribution de l'or dans les sulfures, et (iii) de la présence d'hétérogénéités physiques ou chimiques au sein des grains porteurs d'or.

La libération de l'or par biolixiviation d'un minéral sulfure doit donc dépendre de l'ensemble de ces paramètres, qui déterminent à la fois l'avancement de la biolixiviation et la libération de l'or, et ceci doit être valable aussi bien pour la lixiviation en système agité qu'en système statique. Néanmoins, peu de certitudes existent au sujet de l'influence réelle de ces paramètres minéralogiques sur l'extraction de l'or par un procédé combiné de biolixiviation - cyanuration statique.

L'objectif de ce chapitre est donc de montrer l'influence de la composition minéralogique des concentrés sulfurés et minerais reconstitués respectifs sur l'avancement de la biolixiviation des sulfures. Enfin, un bilan entre l'avancement de la biooxydation des sulfures porteurs et le rendement d'extraction de l'or par cyanuration y est présenté.

Pour ce faire, l'étude préalable de la biolixiviation des quatre concentrés aurifères en systèmes agités a été nécessaire pour mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lors de la lixiviation des systèmes mixtes en colonnes et pour comparer les rendements obtenus par les deux systèmes.

VI. 1. BIOLIXIVIATION EN SYSTEMES AGITES

La biooxydation des concentrés sulfurés en réacteur montre une évolution des paramètres biologiques et chimiques similaire à celle observée lors de l'oxydation bactérienne des systèmes mixtes à espèces minérales pures (chapitre III § III.3.1). Une faible diminution initiale du nombre de bactéries en suspension est constatée pour les quatre concentrés (figure VI.1.a). L'absence apparente d'une fixation rapide des bactéries aux particules minérales est expliquée par (i) la présence d'arsénopyrite et de zones marginales riches en arsenic dans les grains de pyrite, qui stimule la croissance rapide des bactéries en suspension, et (ii) la présence résiduelle de tensioactifs utilisés lors de la flottation des concentrés, qui doit inhiber l'adhésion des bactéries aux surfaces minérales. C'est surtout le premier facteur qui doit influencer cette évolution puisque plus le concentré contient d'arsénopyrite (rapport [arsénopyrite] / [pyrite] plus important), plus la croissance des bactéries en suspension est accélérée (figure VI.1.a).

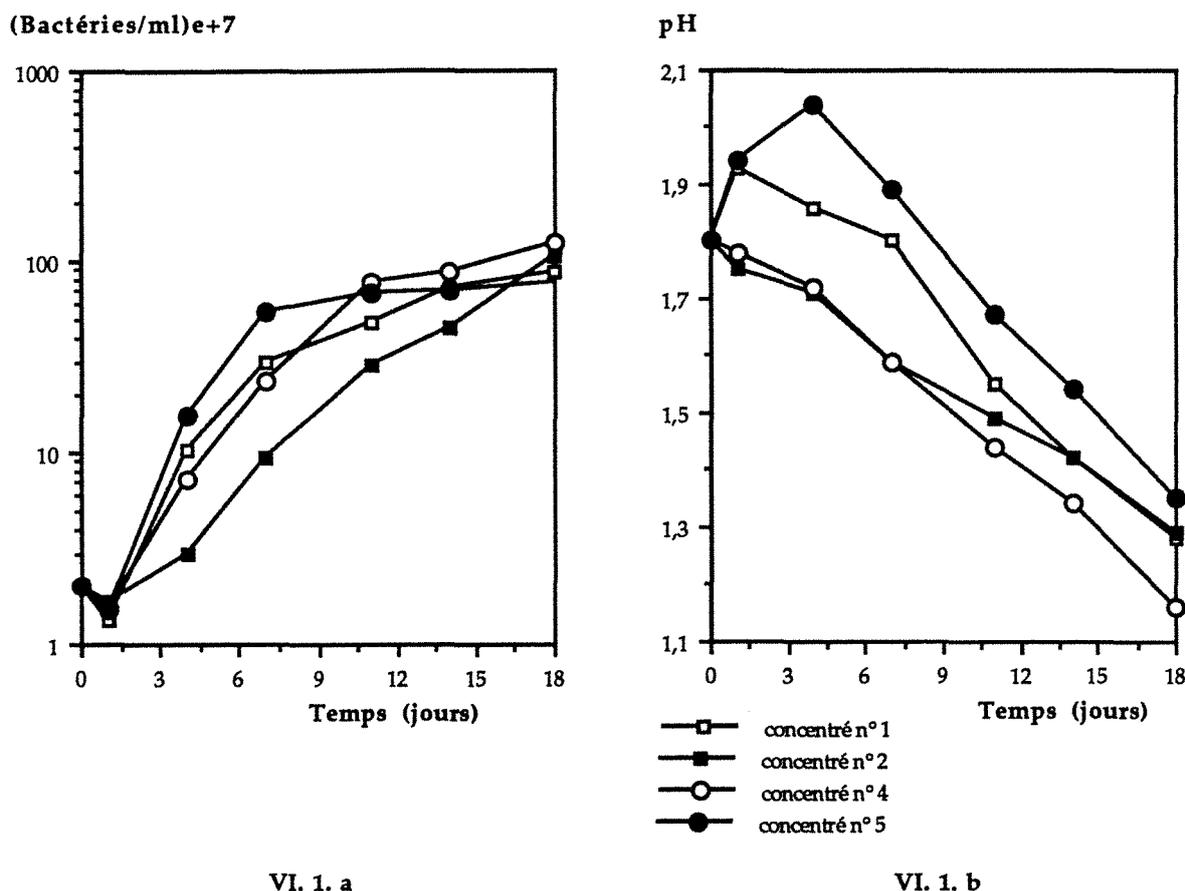


Figure VI. 1. Evolution de la croissance des bactéries en suspension et du pH au cours de l'oxydation bactérienne des quatre concentrés sulfurés en systèmes agités ($T=30^{\circ}\text{C}$, inoculum= 10^7 bactéries. ml^{-1} , pulpe à 2%). Seuls les premiers 18 jours d'attaque sont montrés dans cette figure.

L'évolution du pH au cours de la biolixiviation reflète aussi l'influence de la composition du concentré (figure VI.1.b). En effet, l'oxydation des concentrés à plus faible valeur de [arsénopyrite] / [pyrite] (concentrés n° 2 et n° 4) entraîne une constante augmentation de l'acidité de la solution, étant celle-ci similaire à celle enregistrée pour la biooxydation d'une pyrite pure (figure III.1.a). Par contre, une augmentation du pH de la solution est constatée au début de l'oxydation des concentrés à plus forte valeur de [arsénopyrite] / [pyrite] (concentrés n° 1 et n° 5), reflétant ainsi l'influence de l'arsénopyrite.

En ce qui concerne l'oxydation des sulfures, il est constaté que plus la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] est grande, plus la vitesse de solubilisation de l'arsenic est importante lors de la biolixiviation (figure VI.2.b). En effet, l'oxydation bactérienne du concentré n° 5 conduit à une mise en solution rapide de l'arsenic et à une lente solubilisation du fer (figure VI.2.a). L'arsénopyrite est ainsi préférentiellement oxydée par rapport à la pyrite.

Des concentrations de Fe^{III} et d' As^{V} en solution supérieures à 1500 mg.l^{-1} et des valeurs de pH supérieures ou proches de 2,0 au cours de la biolixiviation du concentré n° 5, entraînent la précipitation d'arséniates ferriques aussi bien sur la surface des grains que sous forme de particules en suspension de taille $< 5 \mu\text{m}$. La formation de ces précipités est accompagnée d'une acidité croissante de la solution (figure VI.1.b).

La solubilisation de l'arsenic est aussi accélérée par rapport à celle du fer pour les concentrés n° 1 et n° 4, mais à une vitesse plus faible par rapport au concentré n° 5 (figure VI.2). L'augmentation initiale du pH et la mise en solution rapide de Fe^{III} et d' As^{V} lors de l'oxydation du concentré n° 1 conduit aussi à la néoformation d'arséniates ferriques, dont la quantité précipitée est inférieure à celle du concentré n° 5. Dans le cas du concentré n° 4, la concentration en solution plus importante du Fe^{III} par rapport à celle d' As^{V} favorise la faible précipitation d'une phase différente, plus probablement d'un mélange d'arséniates et sulfates ferriques.

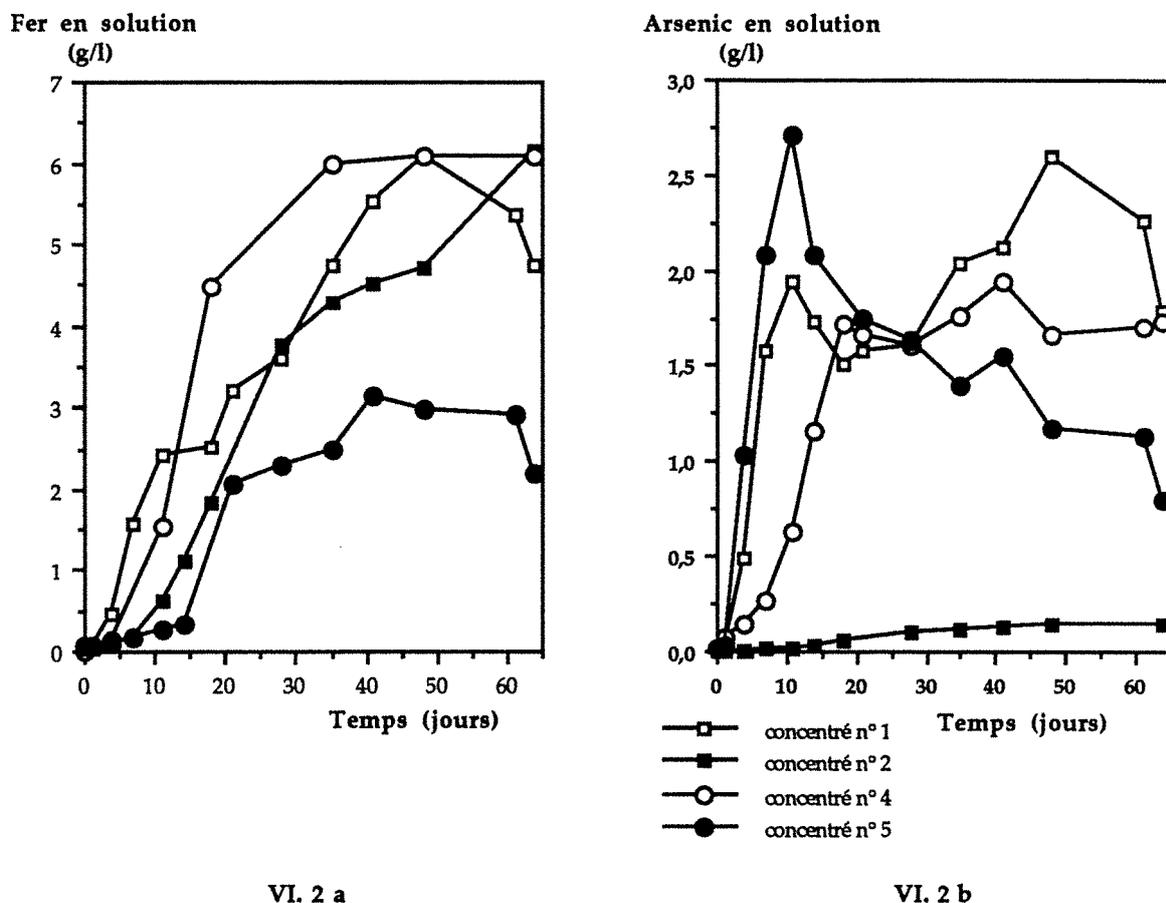


Figure VI. 2. Comparaison des cinétiques de solubilisation du fer et de l'arsenic au cours de la biolixiviation des quatre concentrés sulfurés ($T=30^{\circ}\text{C}$, inoculum= 10^7 bactéries. ml^{-1} , pulpe à 2%).

En fait, la composition du précipité est différente suivant le rapport $[\text{Fe}^{\text{III}}] / [\text{As}^{\text{V}}]$ (Krause et Ettel, 1989). Si $[\text{Fe}^{\text{III}}] / [\text{As}^{\text{V}}] = 1,0$, c'est FeAsO_4 qui se forme. Par contre, si $1 < [\text{Fe}^{\text{III}}] / [\text{As}^{\text{V}}] < 4$, ce sont des arséniates ferriques basiques qui se forment ($\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$), 100 à 1000 fois moins solubles que FeAsO_4 . Dans ce dernier cas, Robins (1988) considère plutôt la formation d'un arséniate ferrique hydraté $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH} < 2,0$ et $[\text{As}_{\text{solution}}] > 150 \text{ mg.l}^{-1}$, et d'un hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec arsenic adsorbé à $\text{pH} > 2,0$ et $[\text{As}_{\text{solution}}] < 150 \text{ mg.l}^{-1}$.

L'avancement de l'oxydation bactérienne du concentré n° 2 n'est pas influencé par la présence de l'arsénopyrite ([arsénopyrite] / [pyrite] = 0), mais par la présence des hétérogénéités physiques et chimiques au sein des grains du sulfure. Bien que les zones marginales riches en arsenic et les zones poreuses ou à faible cristallinité soient préférentiellement oxydées (figure 6, planche II), le

pourcentage de solubilisation du fer et de l'arsenic est similaire au cours de la cinétique de biolixiviation. Néanmoins, l'oxydation totale du sulfure porteur est plus lente par rapport à celle des trois autres concentrés.

Concentré	% Sulfures		Rapport [Aspy]/[Py]	% solubilisé par biolixiviation		Formation de précipités
	pyrite	arsénopyrite		Fe	As	
n° 1	28,9	24,3	0,84	98,2	100,0	++
n° 2	59,1	0,0	0,0	88,6	94,9	0
n° 4	63,9	19,7	0,31	≈95,0	≈98,0	+
n° 5	17,8	23,7	1,33	≈65,0	100,0	++++

Tableau VI. 1. Solubilisation du fer et de l'arsenic par biolixiviation en systèmes agités des quatre concentrés aurifères sulfurés (T=30°C, pulpe minérale à 2%, inoculum = 1.10^7 bactéries.ml⁻¹).

L'avancement de la biolixiviation des sulfures porteurs de l'or observé en systèmes agités confirme les prévisions établies par l'oxydation chimique (§ V.5). L'oxydation de l'arsénopyrite porteuse de l'or des concentrés n° 4 et n° 5 est largement favorisée, ainsi que celle des zones marginales riches en arsenic du concentré n° 2 (figure VI.3). Des prévisions sur la récupération de l'or par cyanuration peuvent alors s'établir à l'aide de graphiques de corrélation similaires à ceux de la figure V.3. En effet, des récupérations élevées de l'or sont attendues après biolixiviation des quatre concentrés aurifères (figure VI.3). Cependant, le recouvrement de l'or par les précipités néoformés pourrait limiter son extraction. Marion *et al.* (1991d) ont démontré que les récupérations de l'or obtenues par un procédé combiné de biolixiviation - cyanuration en système agité sont généralement inférieures à celles attendues, en présence des précipités dans la pulpe.

VI. 2. BIOLIXIVIATION EN SYSTEMES STATIQUES

Les expériences de biolixiviation en colonnes de laboratoire ont été réalisées sur des minerais reconstitués à environ 2% de pyrite + arsénopyrite (dilution des concentrés sulfurés dans du sable). Cette étude a permis d'évaluer les cinétiques de dissolution en fonction de leur minéralogie.

VI. 2. 1. Minerai reconstitué n° 2 : à 1,94% de pyrite (riche en arsenic), en absence d'arsénopyrite (dilution du concentré n° 2 dans du sable)

Les courbes de dissolution du fer et de l'arsenic suivent une augmentation constante : 42,59% du fer sont en solution après 60 jours d'attaque, tandis que pour l'arsenic cette valeur atteint 81,74%. La vitesse de solubilisation est ralentie à partir de 50 jours, mais aucune formation de précipités apparaît. La solubilisation de l'arsenic plus rapide que celle du fer est attribuée à l'oxydation préférentielle des zones marginales riches en arsenic dans les grains de pyrite (Marion *et al.*, 1991c). En ce qui concerne la

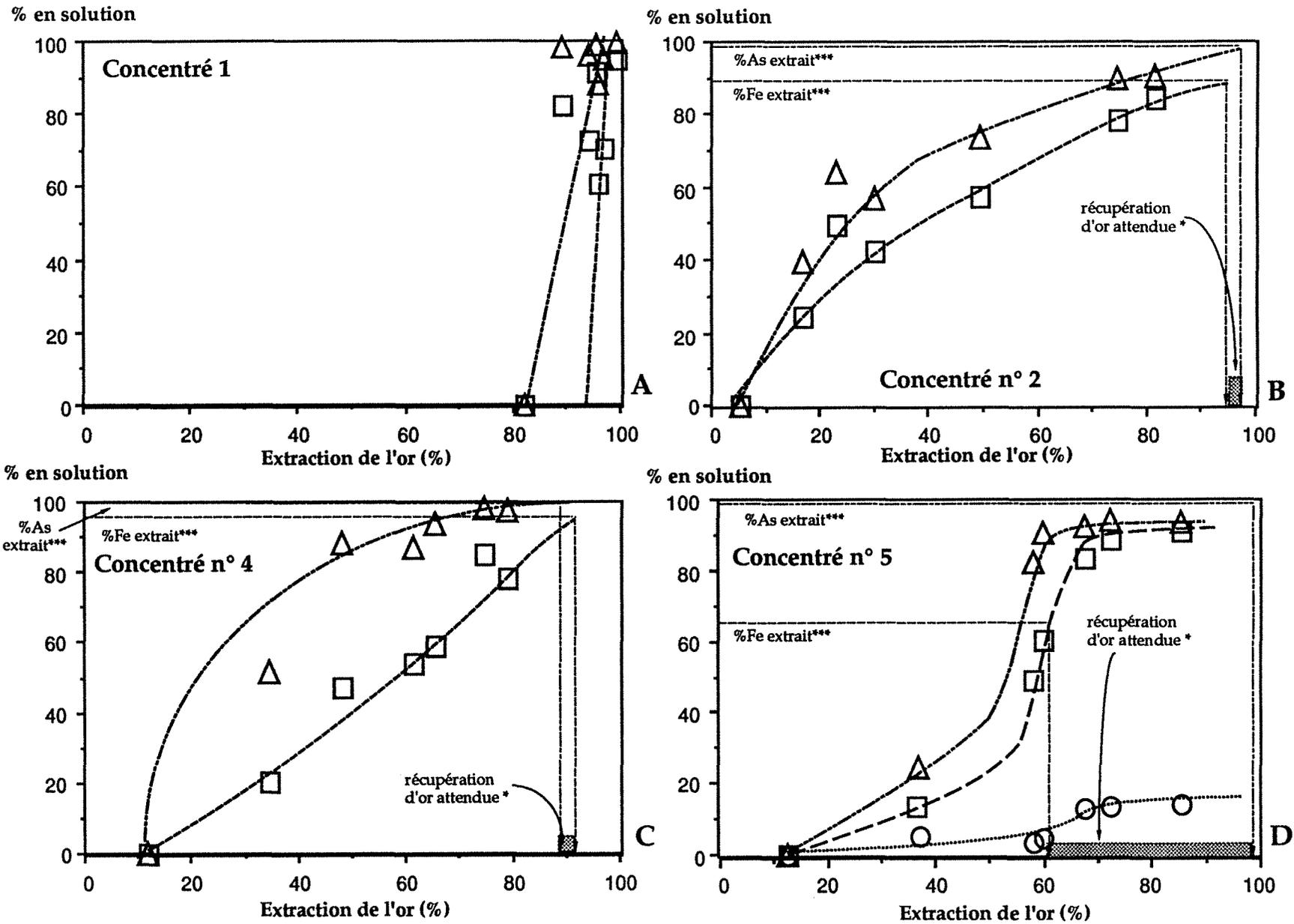


Figure VI. 3. Prévisions sur l'extraction de l'or en fonction de la solubilisation du fer, de l'arsenic et de l'antimoine par oxydation bactérienne des concentrés sulfurés aurifères en systèmes agités : comparaison avec la lixiviation chimique par HNO₃ à 2,5N

* récupération estimée en fonction de l'avancement de la biolixiviation

□ FER △ ARSENIC ○ ANTIMOINE

croissance bactérienne (figure VI.4.a), l'évolution du pH (figure VI.4.b) et du potentiel d'oxydoréduction, le comportement de ce minerai aurifère est similaire à celui d'un minerai reconstitué avec de la pyrite pure, dont les principales caractéristiques sont : (i) une fixation importante des bactéries sur le substrat minéral après inoculation, (ii) une diminution croissante du pH, et (iii) une augmentation rapide du potentiel d'oxydoréduction de la solution percolante - valeurs comprises entre 570 et 600 mV/ECS. Bien qu'une grande partie des zones riches en arsenic soit solubilisée, seulement 42,5% de la pyrite totale sont oxydés (tableau VI.2). Ces faibles valeurs d'oxydation peuvent entraîner des faibles valeurs de récupération de l'or : environ 40% de l'or d'après la figure VI.5.B.

Minerai reconstitué	% Sulfures		Rapport [Aspy]/[Py]	% oxydé par biolixiviation		Formation de précipités
	pyrite	arsénopyrite		pyrite	arsénopyrite	
n° 2	1,94	0,0	0,0	42,5	-	0
n° 4	1,45	0,45	0,31	56,0	94,2	+
n° 1	1,03	0,87	0,84	35,2	99,5	++
n° 1	1,03	0,87	0,84	48,9	96,5	++
n° 5	0,84	1,12	1,33	38,7	100,0	++++
n° 5	0,84	1,12	1,33	49,8	100,0	++++

Tableau VI. 2. Avancement de l'oxydation bactérienne des quatre minerais aurifères sulfurés reconstitués en colonnes percolées (T=30°C, débit=90 l.h⁻¹.m⁻², inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai, environ 2% pyrite + arsénopyrite dans le minerai).

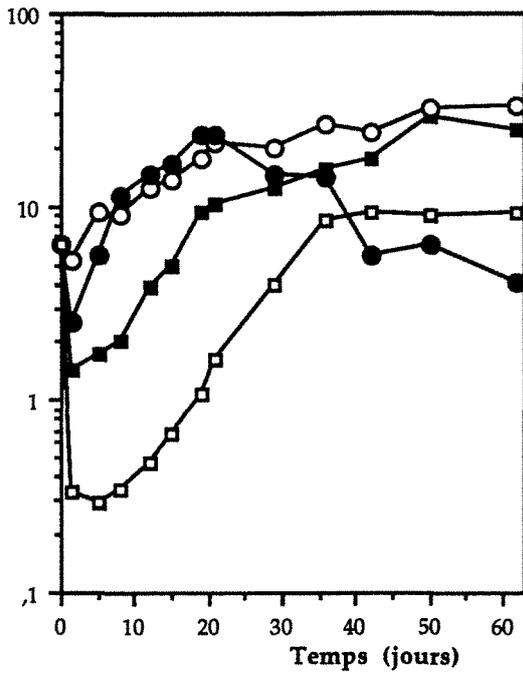
VI. 2. 2. Minerai reconstitué n° 4 : à 1,45% de pyrite et 0,45% d'arsénopyrite (dilution du concentré n° 4 dans du sable : rapport [arsénopyrite]/[pyrite] = 0,31)

Les solubilisations du fer et de l'arsenic sont respectivement de 63,42% et 90,82% après 60 jours de biolixiviation statique (figure VI.4). L'oxydation de l'arsénopyrite est donc favorisée en présence de pyrite et des bactéries, telle qu'il l'a été déjà constaté lors de la biooxydation en réacteur. Le nombre de bactéries fixées au substrat minéral est faible après inoculation de la colonne. Les courbes d'évolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction sont très similaires à celles du minerai pyriteux précédent et du minerai à pyrite pure. Le phénomène de précipitation apparaît très faible lors de l'attaque bactérienne de ce minerai reconstitué, et il n'existe que sous la forme d'une fine pellicule déposée sur la surface des grains. Puisque 94% de l'arsénopyrite et 56% de la pyrite sont oxydés au bout de 60 jours de biolixiviation, une récupération de l'or d'environ 65% est attendue après cyanuration du résidu biolixivié (figure VI.5.C).

VI. 2. 3. Minerai reconstitué n° 1 : à 1,03% de pyrite et 0,87% d'arsénopyrite (dilution du concentré n° 1 dans du sable : rapport [arsénopyrite]/[pyrite] = 0,84)

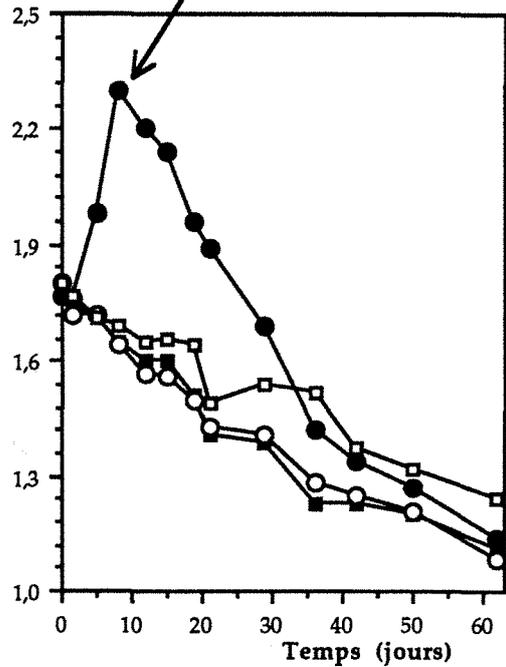
La teneur plus grande en arsénopyrite contribue à la mise en solution initiale plus rapide du fer et de l'arsenic. Cependant, la cinétique de solubilisation est fortement ralentie dès le 20^{ème} jour. Après 60 jours d'attaque bactérienne, 61,5% du fer et 98,6% de l'arsenic sont en solution. Ceci indique bien une

(Bactéries/ml)e+7



VI. 4. a

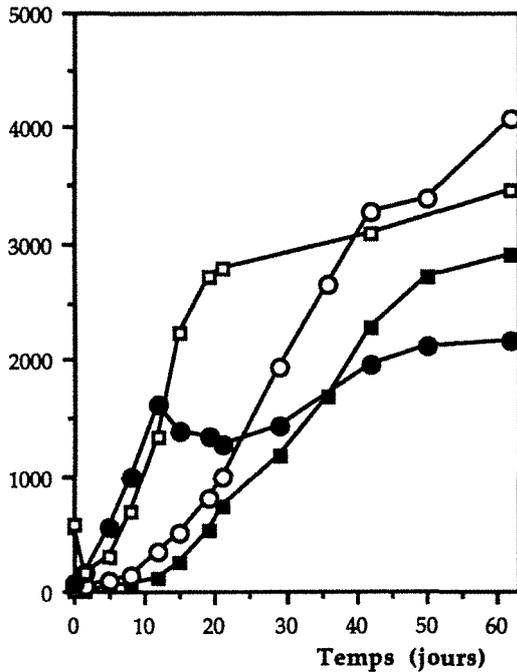
pH
FORMATION DE PRECIPITES
A L'INTERIEUR DE LA COLONNE



- mineral n° 1 (1,03% Py + 0,87% Aspy)
- mineral n° 2 (1,94% Py)
- mineral n° 4 (1,45% Py + 0,45% Aspy)
- mineral n° 5 (0,84% Py + 1,12% Aspy)

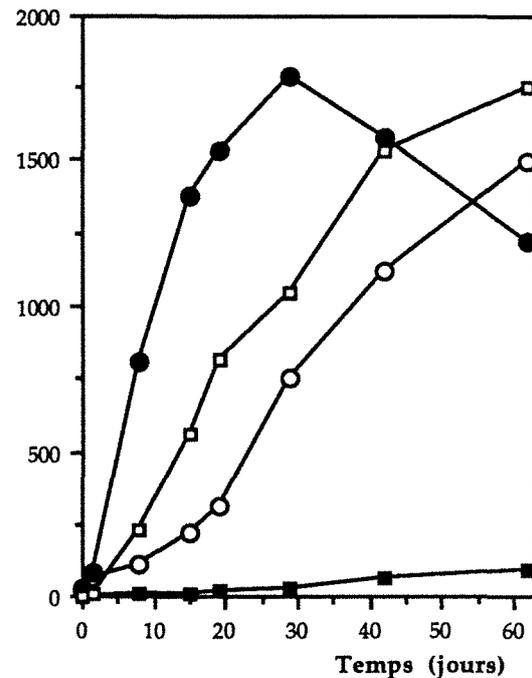
VI. 4. b

Fer en solution
(mg/l)



VI. 4. c

Arsenic en solution
(mg/l)



VI. 4. d

Figure VI. 4. Evolution du pH, de la croissance des bactéries en suspension, et de la solubilisation de Fer et d'Arsenic au cours de la biolixiviation de minerais sulfurés aurifères en colonnes percolées de laboratoire (T=30°C, débit=90 l.h⁻¹.m⁻², inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerais, 306g de minerais, environ 2% pyrite + arsénopyrite dans le minerais).

oxydation quasi-totale de l'arsénopyrite (99,5%) et l'oxydation partielle de la pyrite (35,21%). Par contre, la courbe de croissance des bactéries en suspension manifeste la forte adhésion des bactéries aux grains dès le départ, suivie d'une "longue" phase exponentielle de croissance (figure VI.4.a). La courbe d'évolution du pH montre bien l'effet tampon produit par la présence de l'arsenic en solution, tandis que celle du potentiel d'oxydoréduction (à des valeurs non supérieures de 500 mV/ECS) reflète la complexité chimique de la solution (Lindström *et al.*, 1992). Même si la formation de précipités n'est pas très évidente sur la surface des grains à l'intérieur de la colonne, les analyses des résidus font apparaître leur présence (environ 40% de l'arsenic oxydé n'est plus en solution, figure VI.4.c et surtout tableau VI.3). La distribution de ces précipités semble être assez homogène dans le profil de la colonne, avec une production plus importante de précipités (soufre élémentaire et arsénates ferriques) quand on augmente la teneur en sulfures dans le minerai au départ (tableaux VI.3 et VI.4).

Profondeur	quantités dans le résidu solide			
	Sulfures		Précipités	
	Pyrite	Arsénopyrite	FeAsO ₄	S°
	$\frac{([Py\text{ résidu}] / [Py]_{\text{initial}}) \times 100}{}$	$\frac{([Aspy\text{ résidu}] / [Aspy]_{\text{initial}}) \times 100}{}$	$\frac{([FeAsO_4] / [Py+Aspy]_{\text{initial}}) \times 100}{}$	$\frac{([S^\circ] / [Soufre\ de\ sulfures]_{\text{initial}}) \times 100}{}$
0 - 10 cm**	14,60	0	2,83	<0,5
10 - 20 cm**	20,85	0	2,45	<0,5
20 - 30 cm**	9,12	0	2,28	<0,5
TOTAL	44,57	0	7,55	<1,00

Tableau VI.3. Analyse du résidu d'un minerai sulfuré reconstitué à 1,03% de pyrite et 0,87% d'arsénopyrite en fin de biolixiviation statique.

Biolixiviation en colonne percolée en présence de *Thiobacillus ferrooxidans* pendant 80j : T=30°C, débit = 50 l.h⁻¹.m⁻², inoculum = 2.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, colonne avec 3,672kg de minerai reconstitué à partir du concentré n° 1.

**=chaque fraction du lit minéral reconstitué correspond au même poids sec

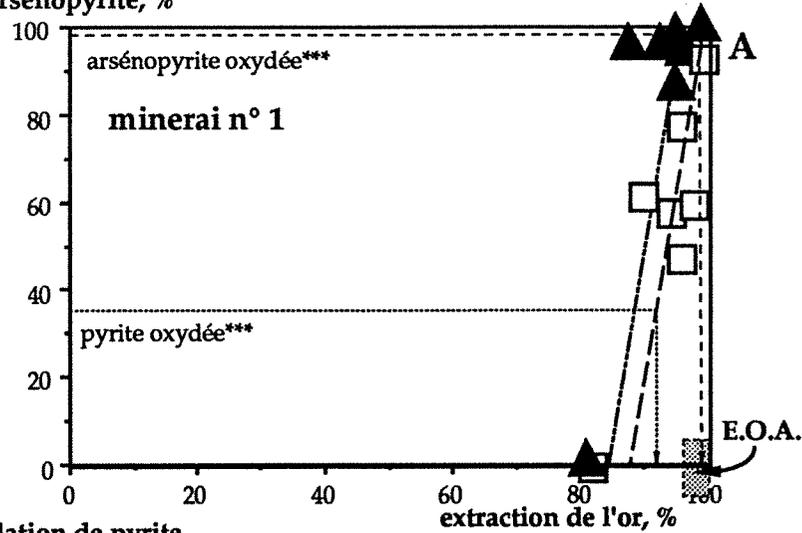
Profondeur	quantités dans le résidu solide			
	Sulfures		Précipités	
	Pyrite	Arsénopyrite	FeAsO ₄	S°
	$\frac{([Py\text{ résidu}] / [Py]_{\text{initial}}) \times 100}{}$	$\frac{([Aspy\text{ résidu}] / [Aspy]_{\text{initial}}) \times 100}{}$	$\frac{([FeAsO_4] / [Py+Aspy]_{\text{initial}}) \times 100}{}$	$\frac{([S^\circ] / [Soufre\ de\ sulfures]_{\text{initial}}) \times 100}{}$
0 - 10 cm	17,49	6,88	5,23	2,98
10 - 20 cm	15,20	17,84	4,79	3,42
20 - 30 cm	13,96	18,69	5,02	2,68
TOTAL	46,65	43,41	15,05	9,08

Tableau VI. 4. Analyse du résidu d'un minerai sulfuré reconstitué à 3,46% de pyrite et 2,91% d'arsénopyrite en fin de biolixiviation statique.

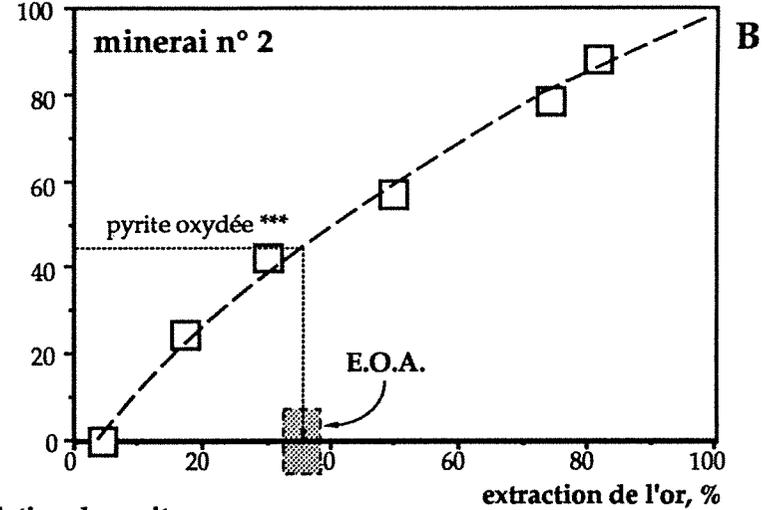
Biolixiviation en colonne percolée en présence de *Thiobacillus ferrooxidans* pendant 80j : T=30°C, débit = 50 l.h⁻¹.m⁻², inoculum = 2.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, colonne avec 3,672kg de minerai reconstitué à partir du concentré n° 1.

**=chaque fraction du lit minéral reconstitué correspond au même poids sec

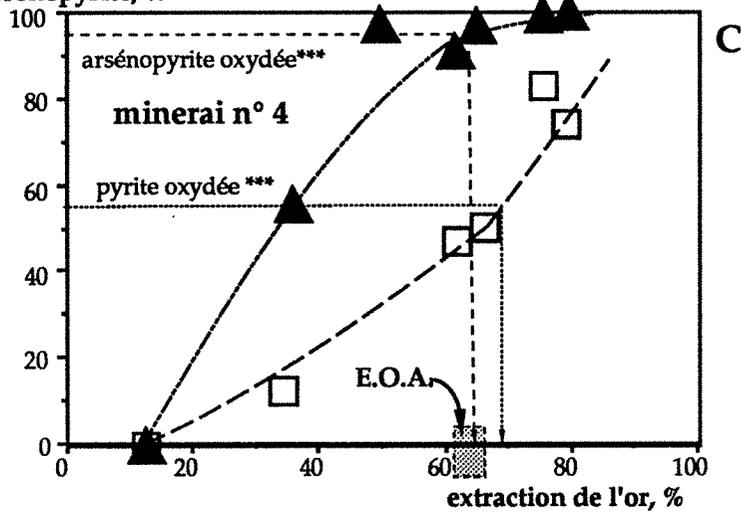
oxydation de pyrite et d'arsénopyrite, %



oxydation de pyrite, %



oxydation de pyrite et d'arsénopyrite, %



oxydation de pyrite et d'arsénopyrite, %

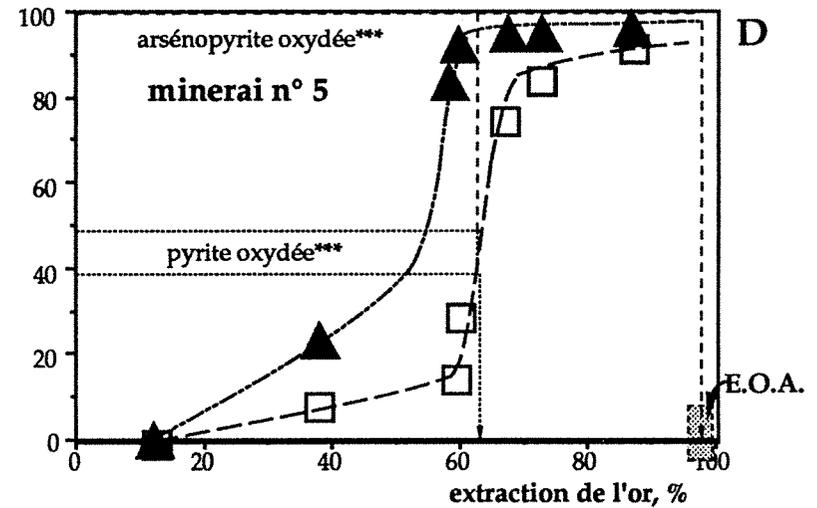


Figure VI. 5. Prévisions sur l'extraction de l'or par cyanuration en fonction de l'oxydation chimique acide par HNO_3 et de l'avancement de la biolixiviation statique des minerais sulfurés reconstitués (□ pyrite, ▲ arsénopyrite).

 Extraction de l'Or Attendue en fonction de l'avancement de la biolixiviation E.O.A.

*** % extrait par biolixiviation statique des minerais sulfurés reconstitués

VI. 2. 4. Minerai reconstitué n° 5 : à 0,84% de pyrite et 1,12% d'arsénopyrite (dilution du concentré 5 dans du sable : rapport [arsénopyrite]/[pyrite] = 1,33).

La solubilisation de l'arsenic est très rapide, et dès le 30ème jour pratiquement toute l'arsénopyrite est déjà oxydée. C'est le résultat de l'oxydation préférentielle de l'arsénopyrite en présence des bactéries et de la pyrite. Des concentrations de Fe^{III} et As^V en solution supérieures à 1500 $mg.l^{-1}$, et des valeurs de pH supérieures de 2,0 entraînent la formation de soufre élémentaire et d'arséniates ferriques précipités à l'intérieur de la colonne, surtout dans la partie supérieure de celle-ci.

Les précipités néoformés recouvrent complètement la surface des grains minéraux, en constituant la couche indurée caractéristique de la biolixiviation statique de l'arsénopyrite dans la partie supérieure de la colonne (voir § III.3.2). Une forte et constante diminution du nombre de bactéries en suspension est constatée à partir de la formation de précipités (figure VI.5.a). Le tableau VI.5 montre à titre d'exemple que la biolixiviation totale de l'arsénopyrite entraîne la formation abondante de précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire, voir § III.3.2). La distribution des précipités à l'intérieur de la colonne n'est pas homogène : la couche supérieure de 10cm (pour une profondeur totale du profil de 30cm) contient 11,2 $mg FeAsO_4.g^{-1}$ de minerai, et 1,2 $mg S^0.g^{-1}$ de minerai, tandis qu'en bas de la colonne les valeurs de la concentration correspondent à 4,31 et 1,6 respectivement. L'oxydation totale de l'arsénopyrite porteuse de l'or (tableau VI.2) doit entraîner une récupération de l'or très élevée (d'environ 95%, figure VI.3.d). Cependant il reste à évaluer l'influence des arséniates ferriques et du soufre élémentaire, précipités abondamment à l'intérieur du profil minéral.

Profondeur	quantités dans le résidu solide			
	Sulfures		Précipités	
	Pyrite	Arsénopyrite	$FeAsO_4$	S^0
	$\frac{([Py\ résidu] / [Py]_{initial}) \times 100}{}$	$\frac{([Aspy\ résidu] / [Aspy]_{initial}) \times 100}{}$	$\frac{([FeAsO_4] / [Py+Aspy]_{initial}) \times 100}{}$	$\frac{([S^0] / [Soufre\ de\ sulfures]_{initial}) \times 100}{}$
0 - 10 cm	9,81	0	23,29	4,60
10 - 20 cm	17,85	0	11,01	5,75
20 - 30 cm	18,41	0	11,15	6,13
TOTAL	46,07	0	45,45	16,47

Tableau VI. 5. Analyse du résidu d'un minerai sulfuré reconstitué à 0,84% de pyrite et 1,12% d'arsénopyrite en fin de biolixiviation statique.

Biolixiviation en colonne percolée en présence de *Thiobacillus ferrooxidans* pendant 80j : T=30°C, débit = 50 $l.h^{-1}.m^{-2}$, inoculum = 2.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, colonne avec 3,672kg de minerai reconstitué à partir du concentré n° 5.

**=chaque fraction du lit minéral reconstitué correspond au même poids sec

VI. 3. LE STATUT CHIMIQUE DE L'OR LIBÉRÉ PAR BIOLIXIVIATION DES SULFURES PORTEURS

D'après Plyusnin *et al.* (1981), l'oxydation des sulfures porteurs d'or entraîne la libération de l'or "invisible" sous forme de fines particules d'or métallique de taille <1 μm qui restent disséminées au sein des particules de sulfures oxydés. La spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au a permis d'obtenir et de comparer des spectres correspondant à l'état chimique initial de l'or dans le concentré n° 5 et l'état

obtenu après l'étape de biolixiviation (figure VI.6). Malgré la mauvaise résolution du spectre, due à un phénomène d'absorption non spécifique des photons γ jusqu'à présent mal compris, l'or contenu dans ce concentré est typiquement combiné à l'arsénopyrite et est accompagné d'un peu d'or métallique (12,5%, voir chapitre V § V.4).

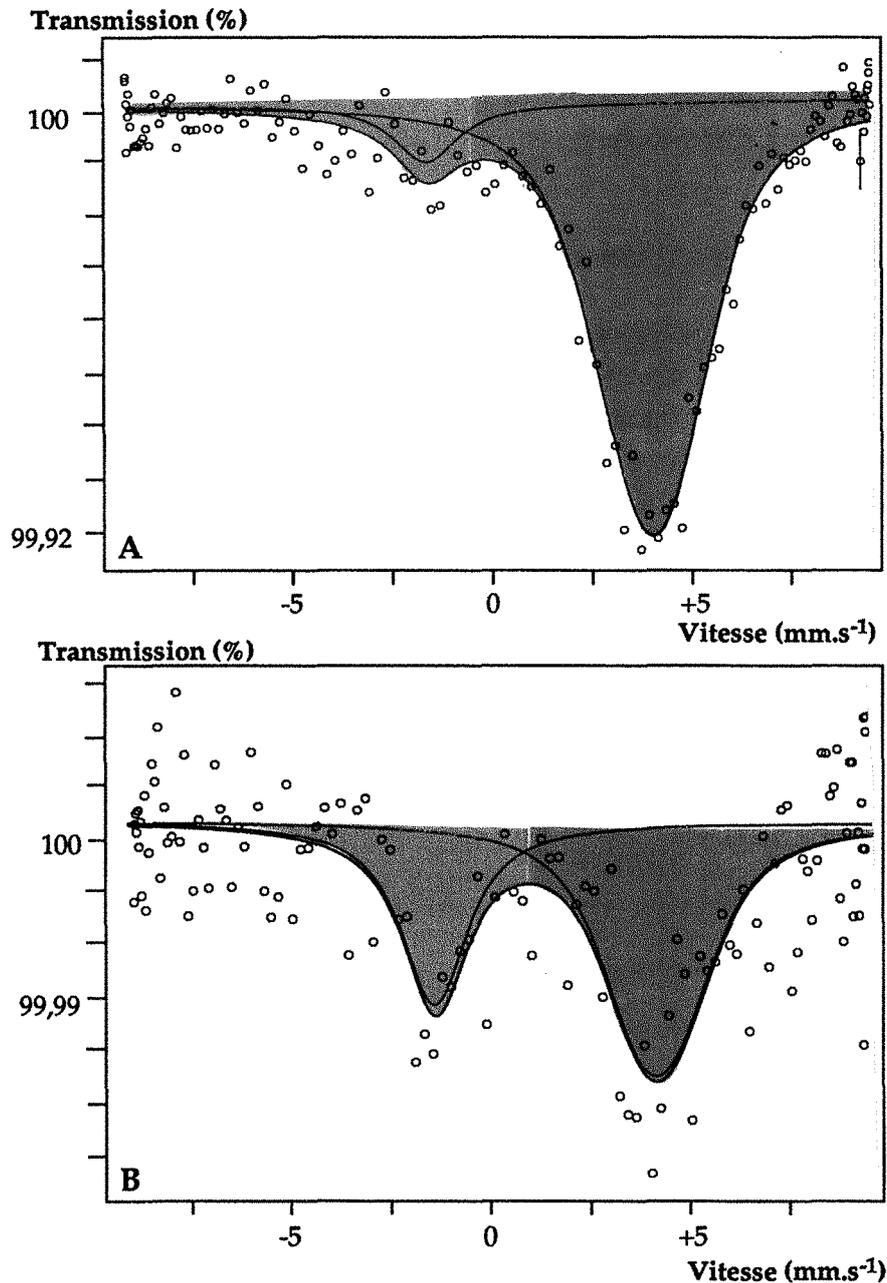


Figure VI. 6. Spectre Mössbauer (^{197}Au) du concentré n° 5 de départ (A) et du même concentré ayant subi une biolixiviation partielle (B). Le spectre A montre une composante dominante d'or chimiquement combiné à l'arsénopyrite (vert) et une composante à faible intensité d'or métallique (jaune). (Le spectre B a été obtenu après biooxydation en réacteur pendant 30 jours, sur échantillon congelé après récupération par centrifugation à 18000 t.p.m. et mise à congélation à -20°C sous azote).

La biolixiviation partielle conduit à la transformation d'une partie de l'or chimiquement combiné en or métallique, la fraction restante étant chimiquement combinée à l'arsénopyrite non oxydée : l'estimation quantitative donne 56% d'or combiné et donc 44% d'or métallique dont 31,5% d'or converti par biooxydation. Ces résultats sont confirmés par le rendement de cyanuration dynamique qui est de 45%. Le passage de l'or d'un état microdispersé (combiné probablement au sein du réseau de l'arsénopyrite) à un état métallique (obligatoirement finement divisé), exclut donc un possible transport en solution. Il peut être la cause d'une mobilité et d'une redistribution de l'or dans les colonnes. Nous avons donc porté une attention particulière au profil de concentration des colonnes, comme nous l'avons fait pour les phases précipités de l'arsenic, fer et soufre (voir § VI.2.3 et VI.2.4). En effet, en cas de migration, on peut craindre des pertes en or dans l'ensemble du dispositif de lixiviation.

VI. 4. DISTRIBUTION DE L'OR LIBRE ET LIBÉRÉ À L'INTÉRIEUR DES COLONNES

Des expériences de biolixiviation en grandes colonnes de laboratoire ($\approx 3,5\text{kg}$ de minerai reconstitué) nous ont permis d'évaluer la distribution de l'or métallique déjà libre et de celui libéré par l'attaque bactérienne des sulfures. Dans les trois cas étudiés, les solutions de biolixiviation ne contiennent pas d'or ($\leq 0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ après filtration de la solution à $0,2\mu\text{m}$) et la distribution est très homogène au long du profil (tableaux VI.6, VI.7, et VI.8). Aucune migration de l'or n'est donc observée, que l'or soit initialement métallique ou chimiquement combiné au sulfure avant biolixiviation. Ce résultat doit être comparé aux migrations d'or observés dans des profils naturels, où la mobilité est liée à un pH plus élevé (et donc des complexations possibles par l'ion thiosulfate par exemple).

Profondeur	Distribution de l'or dans le résidu biolixivié, % ⁽¹⁾	Distribution de l'or dans le résidu biolixivié dépourvu des précipités, % ⁽²⁾	([restant dans le résidu de biolixiviation] / [teneur initiale]) x 100		([FeAsO ₄ précipité dans le résidu] / [pyrite + arsénopyrite] initial) x 100	([S élémentaire précipité dans le résidu] / [Soufre de sulfures] initial) x 100
			pyrite	arsénopyrite		
0 - 10 cm ⁽³⁾	29,4	32,4	9,8	0	23,9	4,6
10 - 20 cm ⁽³⁾	31,3	31,9	17,9	0	11,0	5,8
20 - 30 cm ⁽³⁾	30,3	32,3	18,4	0	11,2	6,1
Total	91,0	96,6	46,1	0	46,1	16,5

Tableau VI. 6. Distribution de l'or, des sulfures majeurs et des précipités néoformés (quantités par tranche) dans une colonne en fin de biolixiviation : minerai reconstitué à 0,84% pyrite + 1,12% arsénopyrite aurifère, à partir du concentré n° 5, [arsénopyrite] / [pyrite] = 1,331, 87,5% d'or combiné (Biolixiviation en colonne en présence de *Thiobacillus ferrooxidans* pendant 60j : T=30°C, débit = 50 l.h⁻¹.m⁻², inoculum = 2.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai).

⁽¹⁾ Récupération de l'or du résidu biolixivié par cyanuration en flacon agité pendant 48h : [CN⁻]_{initial} = 0,1 M.l⁻¹, pulpe à 20% de solides.

⁽²⁾ Récupération de l'or par cyanuration en flacon agité après solubilisation des précipités formés au cours de la biooxydation (lavage à l'HCl 3N + méthanol)

⁽³⁾ chaque fraction du lit de minéral correspond au même poids sec.

Profondeur	Distribution de l'or dans le résidu biolixivié, % ⁽¹⁾	Distribution de l'or dans le résidu biolixivié dépourvu des précipités, % ⁽²⁾	([restant dans le résidu de biolixiviation] / [teneur initiale]) x 100		([FeAsO ₄ précipité dans le résidu] / [pyrite + arsénopyrite] initial) x 100	([S élémentaire précipité dans le résidu] / [Soufre de sulfures] initial) x 100
			pyrite	arsénopyrite		
0 - 10 cm ⁽³⁾	33,0	32,4	14,6	0	2,8	<0,5
10 - 20 cm ⁽³⁾	31,8	32,6	20,9	0	2,5	<0,5
20 - 30 cm ⁽³⁾	32,8	31,8	9,1	0	2,3	<0,5
Total	97,6	96,8	44,6	0	7,6	<1,5

Tableau VI. 7. Distribution de l'or, des sulfures majeurs et des précipités néoformés (quantités par tranche) dans une colonne en fin de biolixiviation : minerai reconstitué à 1,03% pyrite + 0,87% arsénopyrite, à partir du concentré n° 1, [arsénopyrite] / [pyrite] = 0,841, 100% d'or métallique (Biolixiviation en colonne en présence de *Thiobacillus ferrooxidans* pendant 60j : T=30°C, débit = 50 l.h⁻¹.m⁻², inoculum = 2.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai).

- (1) Récupération de l'or du résidu biolixivié par cyanuration en flacon agité pendant 48h : [CN⁻]_{initial} = 0,1 M.l⁻¹, pulpe à 20% de solides.
 (2) Récupération de l'or par cyanuration en flacon agité après solubilisation des précipités formés au cours de la biooxydation (lavage à l'HCl 3N + méthanol)
 (3) chaque fraction du lit de minéral correspond au même poids sec.

Profondeur	Distribution de l'or dans le résidu biolixivié, % ⁽¹⁾	Distribution de l'or dans le résidu biolixivié dépourvu des précipités, % ⁽²⁾	([restant dans le résidu de biolixiviation] / [teneur initiale]) x 100		([FeAsO ₄ précipité dans le résidu] / [pyrite + arsénopyrite] initial) x 100	([S élémentaire précipité dans le résidu] / [Soufre de sulfures] initial) x 100
			pyrite	arsénopyrite		
0 - 10 cm ⁽³⁾	31,9	31,7	17,5	6,9	5,2	3,0
10 - 20 cm ⁽³⁾	31,9	31,7	15,2	17,8	4,8	3,4
20 - 30 cm ⁽³⁾	30,7	31,4	14,0	18,7	5,0	2,7
Total	94,5	94,8	46,7	43,4	15,0	9,1

Tableau VI. 8. Distribution de l'or, des sulfures majeurs et des précipités néoformés (quantités par tranches) dans une colonne en fin de biolixiviation : minerai reconstitué à 3,46% pyrite + 2,91% arsénopyrite, à partir du concentré n° 1, [arsénopyrite] / [pyrite] = 0,841, 100% d'or métallique (Biolixiviation en colonne en présence de *Thiobacillus ferrooxidans* pendant 60j : T=30°C, débit = 50 l.h⁻¹.m⁻², inoculum = 2.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai).

- (1) Récupération de l'or du résidu biolixivié par cyanuration en flacon agité pendant 48h : [CN⁻]_{initial} = 0,1 M.l⁻¹, pulpe à 20% de solides.
 (2) Récupération de l'or par cyanuration en flacon agité après solubilisation des précipités formés au cours de la biooxydation (lavage à l'HCl 3N + méthanol)
 (3) chaque fraction du lit de minéral correspond au même poids sec.

VI. 5. RÉCUPÉRATION DE L'OR EN FONCTION DE L'AVANCEMENT DE LA BIOLIXIVIATION ET LA MINÉRALOGIE DU MINÉRAI

Les résultats obtenus après cyanuration (tableau VI. 9) des résidus de biolixiviation statique de minerais sulfurés aurifères reconstitués (voir § VI.2) nous montrent que :

Pour le minerai reconstitué à 1,94% de pyrite aurifère riche en arsenic (à partir du concentré n° 2), l'extraction de l'or après biooxydation et cyanuration statiques est de 37,7%. Cette valeur correspond exactement à la valeur attendue de la récupération de l'or, estimée en fonction de l'avancement de la biooxydation de la pyrite (figure VI.7.B). En fait, la faible récupération de l'or obtenue est expliquée par : (i) l'oxydation incomplète ($\approx 80\%$) des zones riches en arsenic, qui contiennent la fraction chimiquement combinée de l'or; et (ii) la faible oxydation du reste de la pyrite, qui contient la fraction finement disséminée de l'or métallique.

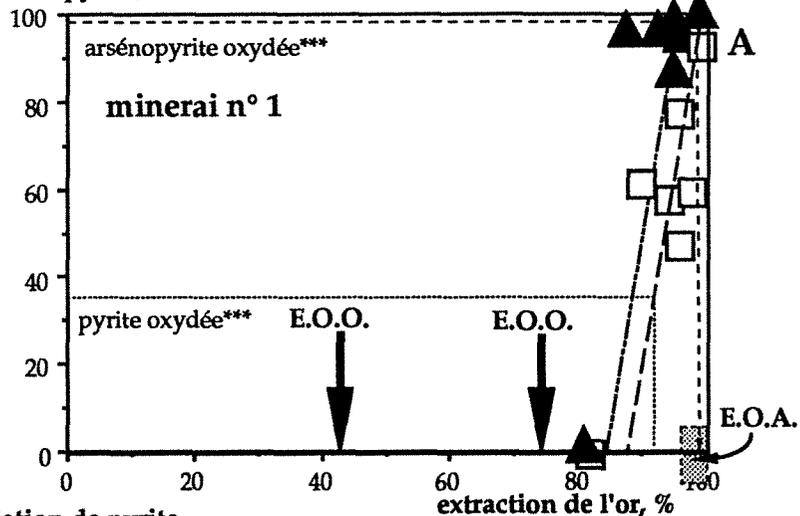
Dans le cas où le minerai est reconstitué à 1,45% pyrite et 0,45% arsénopyrite (à partir du concentré n° 4, rapport [arsénopyrite] / [pyrite] = 0,309), la récupération de l'or obtenue (66,7%) est plus satisfaisante. Bien que l'oxydation incomplète de l'arsénopyrite (porteur de l'or "invisible") suffise à expliquer le relativement faible rendement de récupération obtenu (d'après la figure VI.7.C), ce résultat semble confirmer la possible distribution d'une fraction de l'or "invisible" dans la pyrite (malgré le spectre Mössbauer qui montre un seul pic d'or "invisible" associé à l'arsénopyrite).

concentré n°	Sulfures porteurs %		Rapport [Aspy]/ [Py]	Or combiné %	% oxydé par biolixiviation statique		Formation de précipités	Récupération de l'or par cyanuration statique (%)		Récupération de l'or par cyanuration dynamique
	Py	Aspy			Py	Aspy		obtenue	attendue	
2	1,94	0	-	78	42,5	-	0	37,7	35 à 60	n.d.
4	1,45	0,45	0,309	94,6	56,0	94,2	+	66,7	60 à 70	n.d.
1	1,03	0,87	0,841	0	35,2	99,5	++	42,6	99,6	56,8
1	1,03	0,87	0,841	0	48,9	96,5	++	74,2	99,6	80,3
5	0,84	1,12	1,331	87,5	38,7	100	++++	27,9	65 à 95	n.d.
5	0,84	1,12	1,331	87,5	49,8	100	++++	92,2	65 à 95	96,2

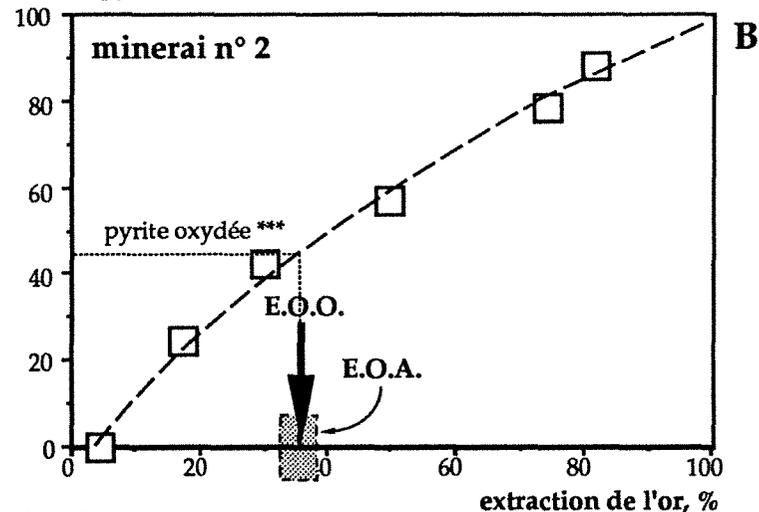
Tableau VI. 9. Extraction de l'or après biolixiviation statique des quatre minerais sulfurés aurifères reconstitués.
n.d. = non déterminé.

Pour le minerai reconstitué à 1,03% pyrite et 0,87% arsénopyrite (à partir du concentré n° 1, rapport [arsénopyrite] / [pyrite] = 0,841), la récupération de l'or obtenue n'est pas seulement non reproductible mais aussi au dessous de la valeur attendue (figure VI.7.A). Puisque ce concentré ne contient que de l'or métallique, sa libération ne dépend pas de l'avancement de l'attaque des sulfures, mais des phénomènes qui ont lieu lors de la cyanuration. Dans ces conditions, les faibles récupérations de l'or obtenues peuvent être expliquées par la présence de précipités (soufre élémentaire et oxyhydroxydes ferriques) qui peuvent enrober la surface des grains d'or libre. De plus, des travaux

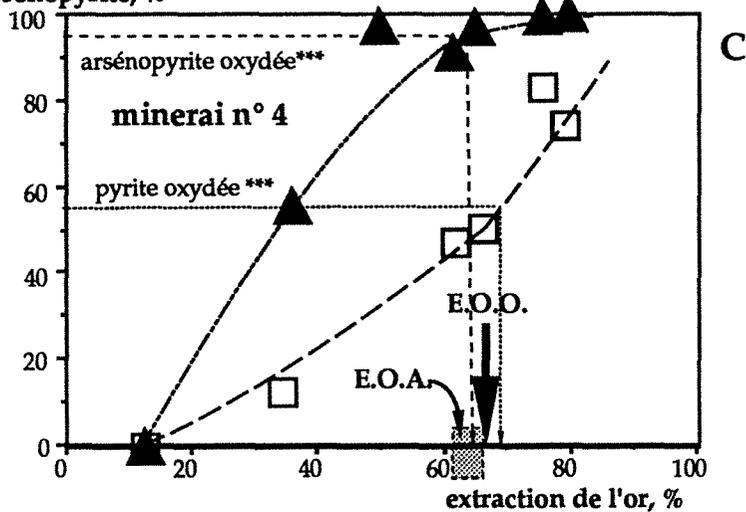
oxydation de pyrite et d'arsénoxyrite, %



oxydation de pyrite, %



oxydation de pyrite et d'arsénoxyrite, %



oxydation de pyrite et d'arsénoxyrite, %

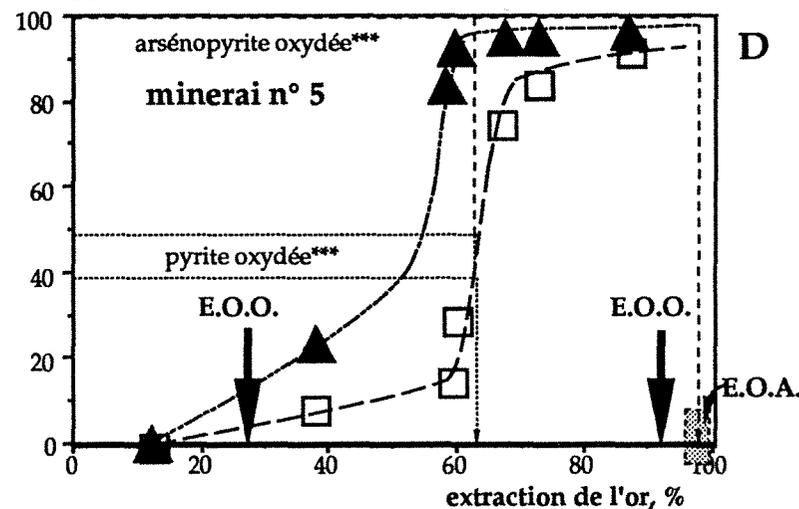


Figure VI. 7. Extraction de l'or par cyanuration en fonction de l'oxydation chimique acide par HNO_3 (□ pyrite, ▲ arsénoxyrite), en comparaison avec les récupérations de l'or attendue et obtenue après biolixiviation statique des minerais sulfurés reconstitués.

E.O.O.



Extraction de l'Or Obtenue par cyanuration statique après biolixiviation

E.O.A.



Extraction de l'Or Attendue en fonction de l'avancement de la biolixiviation

*** % extrait par biolixiviation statique des minerais sulfurés reconstitués

réalisés par Lorenzen et van Deventer (1992), montrent que la présence de pyrite peut réduire la récupération de l'or métallique lors de la cyanuration (i) par l'effet d'une interaction galvanique en présence de contact direct entre les grains de pyrite et d'or métallique (40% de diminution du rendement d'extraction de l'or), et (ii) par la formation d'un précipité sur la surface des grains d'or (27% de diminution du rendement d'extraction de l'or). En effet, au cours de la biolixiviation de ce minerai, l'arsénopyrite est presque complètement oxydée tandis que plus de 50% de la pyrite est restée dans le résidu (tableau VI.9).

Dans le cas extrême, pour le minerai à 0,84% pyrite et 1,12% arsénopyrite (à partir du concentré n° 5, rapport [arsénopyrite] / [pyrite] = 1,331), l'extraction de l'or est aussi non reproductible, avec une valeur (27,9%) largement inférieure à la valeur attendue (65 à 95%). Le résultat obtenu lors d'une deuxième série d'expériences est par contre, en accord avec l'extraction attendue. Vu que l'oxydation bactérienne de l'arsénopyrite (aurifère à or chimiquement combiné) était complète et rapide (§ VI.2.4) on devait attendre des bonnes récupérations de l'or. Le dernier résultat a confirmé cette prévision (figure VI.7.D). La faible récupération obtenue pour la première expérience n'a pas pu jusqu'à présent recevoir d'explications satisfaisantes si ce n'est que la dissolution - réformation de précipités dans la colonne lors de la remontée du pH doit être un phénomène relativement difficile à maîtriser. La présence de précipités n'entraîne pas automatiquement des mauvais résultats, mais il est probable que leur nouvelle distribution (aux échelles macro- et microscopiques) puisse, dans certains cas, devenir un obstacle à la circulation des solutions cyanurées et au contact de celles-ci avec les grains d'or.

Le rôle néfaste des précipités sur l'extraction de l'or est surtout démontré pour le minerai reconstitué n° 5, pour lequel la formation de précipités lors de la biolixiviation est la plus importante. L'élimination des précipités en préalable à la cyanuration (par dissolution du fer et de l'arsenic avec HCl, suivie d'un lavage et de la dissolution du soufre élémentaire avec du méthanol), a entraîné des récupérations en accord avec les valeurs attendues (entre 88 et 92%).

VI. 6. CONCLUSIONS

Il a été confirmé qu'en dehors de l'influence des populations bactériennes et des paramètres opératoires impliqués dans la biooxydation statique des sulfures, l'avancement de la biolixiviation des minerais sulfurés est influencé par leur minéralogie (hétérogénéités chimiques et cristallines à l'échelle du grain) et particulièrement par leur rapport [arsénopyrite] / [pyrite].

Le rapport [arsénopyrite] / [pyrite] détermine, d'une part, la vitesse de solubilisation de l'espèce contenant l'or et donc la vitesse de libération de l'or, et d'autre part, l'éventuelle formation de précipités qui peuvent recouvrir les surfaces minérales. En fait, la libération de l'or "invisible" est proportionnelle à l'avancement de l'oxydation bactérienne du sulfure porteur, sauf si celle-ci entraîne la formation de précipités.

L'or libéré par l'oxydation des sulfures porteurs, reste sous forme métallique à l'intérieur du lit de minerai biotraité. La distribution homogène de l'or métallique libre et libéré dans les profils de biolixiviation statique, a mis en évidence l'absence de migrations de l'or à l'intérieur du lit aux échelles de temps et d'espace considérés pour les expériences.

Une valeur de [arsénopyrite] / [pyrite] comprise entre 0,3 et 0,5 favorise significativement la vitesse de solubilisation de l'arsénopyrite (espèce pouvant contenir de l'or chimiquement combiné). Pour un minerai où tout l'or non cyanurable est associé à l'arsénopyrite et avec une valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] entre 0,3 et 0,5, l'oxydation du sulfure porteur par voie bactérienne permettra une récupération optimale de l'or. Par contre, des valeurs de [arsénopyrite] / [pyrite] < 0,3 ralentissent fortement les cinétiques d'oxydation des sulfures. Dans le cas où l'or est associé à la pyrite, sa libération est largement retardée par rapport à celui qui est associé à l'arsénopyrite.

La formation de précipités (mélange fin d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire) qui est déjà observée pour le rapport [arsénopyrite] / [pyrite] > 0,5, devient importante à des valeurs de [arsénopyrite] / [pyrite] > 1,3. Ces précipités recouvrent les surfaces minérales surtout dans la partie supérieure de la colonne. Pour un minerai où tout l'or "invisible" est associé à l'arsénopyrite et avec une valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] > 1,3, la biolixiviation du sulfure porteur de l'or sera accélérée, mais la récupération de l'or dépendra de l'intensité du recouvrement des particules d'or par les précipités.

**ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE
LES SOLUTIONS ET LES RESIDUS DE
BIOLIXIVIATION DE MINERAIS
SULFURES ET LE REACTIF DE
COMPLEXATION DE L'OR**

VII. ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LES SOLUTIONS ET LES RESIDUS DE BIOLIXIVIATION DE MINERAIS SULFURES ET LE REACTIF DE COMPLEXATION DE L'OR

Il a été montré qu'au cours de la biolixiviation statique de minerais sulfurés à pyrite et arsénopyrite, des arséniates ferriques et du soufre élémentaire sont précipités à l'intérieur du profil minéral. En fait, plus la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] dans le minerai de départ est grande, plus les précipités néoformés recouvrent les surfaces minérales. En fin de biolixiviation, ils peuvent enrober la plupart des grains minéraux, surtout dans la partie supérieure du profil. Les solutions alcalines de cyanure utilisées pour lixivier l'or entrent alors en réaction avec ces précipités ou avec leurs produits néoformés par l'ajustement du résidu biolixivié à pH alcalin (pH = 10,5 - 11,0, nécessaire pour la mise en place de la cyanuration). Des travaux réalisés par d'autres auteurs ont montré une réaction du cyanure libre avec les résidus obtenus par biolixiviation de concentrés à pyrite et arsénopyrite en systèmes agités. Ces auteurs ont attribué la réaction du cyanure libre à la présence des sulfures non-oxydés (Lindström *et al.*, 1992), du soufre élémentaire (Barret *et al.*, 1988) et des arséniates ferriques (Komnitsas and Pooley, 1990), mais, à notre connaissance, aucun travail n'a véritablement démontré l'influence de chaque espèce sur la réactivité du résidu biolixivié vis à vis du cyanure.

A la suite de ces résultats, l'intensité de la réaction du cyanure avec les résidus de biolixiviation statique a été mesurée, ceci en relation avec la teneur en fer, arsenic et soufre précipités (tableau VII.1). Il apparaît évident que plus la valeur de [arsénopyrite] / [pyrite] est grande, plus il y a d'arséniates ferriques, d'oxyhydroxydes ferriques et de soufre élémentaire précipités, et plus de cyanure libre est consommé.

Rapport [Aspy]/[Py]	% oxydé par biolixiviation		[(Q.précipité) / (Q.initiale)] * 100			[HCN+CN ⁻] / [CN] _{initial}
	Py	Aspy	Fe	As	S°	
0,000	22,65	-	<0,05	<0,10	1,94	0,974
0,111	23,55	38,92	0,05	0,10	2,07	0,909
0,250	29,25	61,70	0,09	0,20	3,34	0,915
0,429	30,12	58,55	0,30	0,61	3,62	0,823
0,666	24,29	49,63	0,34	0,46	5,26	0,830
0,818	33,09	53,60	0,46	0,50	6,88	0,810
1,500	21,68	40,34	0,37	0,31	8,00	0,735
4,000	< 20,0	50,65	3,74	2,53	12,26	0,656

Tableau VII. 1. Avancement de la biolixiviation, quantité de précipités néoformés et consommation du cyanure après biolixiviation statique de minerais sulfurés en fonction du rapport [Aspy]/[Py].

A la suite de ces résultats, l'interaction entre les éléments solubilisés et précipités formés au cours de la biolixiviation de sulfures et le cyanure (NaCN) - agent complexant de l'or - a été évaluée par le suivi des teneurs du complexant libre en solution ($\text{HCN} + \text{CN}^-$). Pour ce faire, des cinétiques de disparition du cyanure libre en solution ont été suivies au cours de la cyanuration en réacteur (voir dispositif expérimental en chapitre II § II.5) d'espèces minérales pures et de différents produits bruts, biooxydés et synthétiques. Les résultats acquis sont regroupés ci-dessous :

VII. 1. REACTION AVEC LES SULFURES MAJEURS NON OXYDES

La pyrite et l'arsénopyrite n'ayant pas subi un procédé d'oxydation ont une légère réactivité avec le cyanure (figure VII.1), ce qui est en accord avec d'autres résultats publiés (Hedley et Tabachnick, 1958, Marion *et al.*, 1990).

Dans le cas du concentré n° 1, dont les sulfures majeurs sont la pyrite (28,9%) et l'arsénopyrite (24,3%), la réactivité est aussi légère (figure VII.2). La faible teneur en sulfures "consommateurs" de cyanure, tels que la chalcopyrrite (0,08%), la galène (0,19%) ou la stibine (<0,10%) ne paraît pas jouer de rôle significatif. Les ions S^{2-} solubilisés lors de la mise en milieu alcalin de la pyrite et la présence du soufre élémentaire sur la surface de l'arsénopyrite peuvent expliquer les faibles consommations observées, par la formation de CNS^- (Lorenzen et van Deventer, 1992).

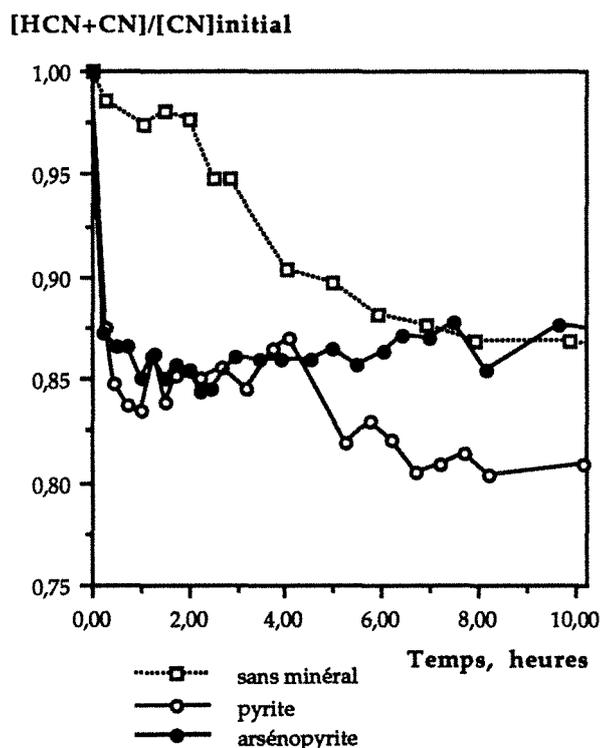


Figure VII. 1. Réactivité du cyanure avec la pyrite et l'arsénopyrite (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μm , volume du réacteur = 1,4 l, $[\text{CN}]_{\text{initial}} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).

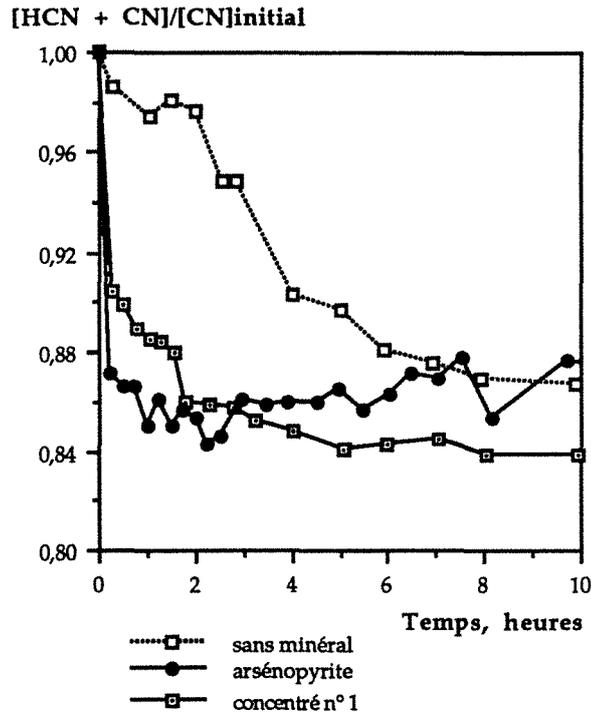


Figure VII. 2. Réactivité du cyanure avec l'arsénopyrite et le concentré n° 1 (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μ m, volume du réacteur = 1,4 l, $[CN]_{initial} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).

VII. 2. REACTION AVEC LA PYRITE BIOOXYDEE

Aucune réaction est observée en présence de solutions et du résidu solide de biolixiviation d'une pyrite "pure". La neutralisation du pH, en préalable à l'ajout du réactif (passage de pH 1,3 à 10,5) favorise la précipitation d'une grande partie des ions Fe^{II} et Fe^{III} en solution sous forme d'oxyhydroxydes de fer et elle empêche la perte du cyanure par formation de complexes du type ferrou ou ferricyanure. Les oxyhydroxydes de fer précipités peuvent aussi empêcher toute réaction du cyanure avec le sulfure restant ou avec les produits de surface néoformés, comme le soufre élémentaire. Dans le cas du résidu de pyrite biolixiviée, filtrée et lavée, une faible réaction est de nouveau observée, comme dans le cas de la pyrite non biooxydée : la réaction avec le soufre pelliculaire précipité sur la surface (Mustin *et al.*, 1992) et la réaction avec S^{2-} libéré peuvent en être les causes (figure VII.3).

Ce résultat confirme la très faible perte du cyanure observée en présence du résidu de biolixiviation en colonne d'un minerai reconstitué contenant 2% pyrite (minerai à $[Aspy]/[Py] = 0$ du tableau VII.1). La réactivité des minerais sulfurés biolixiviés avec le cyanure n'est donc attribuable qu'aux produits de biolixiviation de l'arsénopyrite.

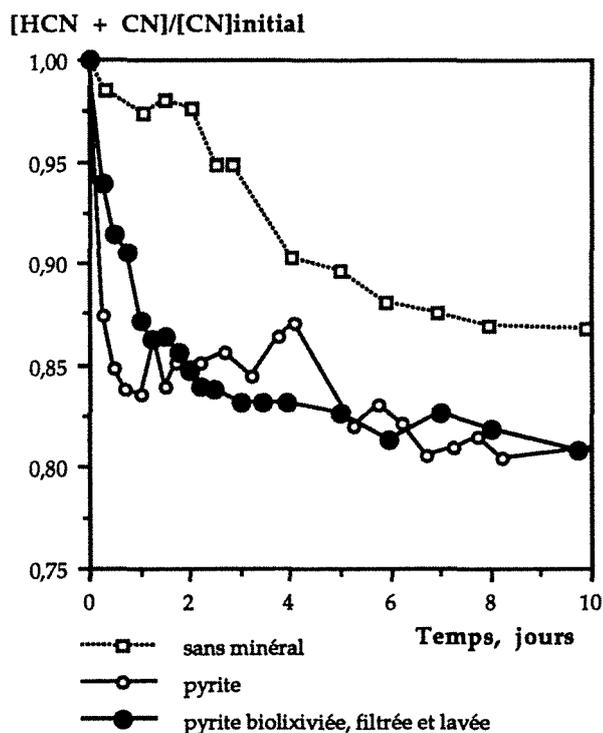


Figure VII. 3. Réactivité du cyanure avec la pyrite et les produits de sa biolixiviation (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μ m, volume du réacteur = 1,4 l, $[CN]_{initial} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).

VII. 3. REACTION AVEC LES RESIDUS DE BIOLIXIVATION DE L'ARSENOPYRITE

La figure VII.4 montre la réactivité du cyanure avec l'arsénopyrite et son résidu de biolixiviation. Il a été déjà montré que l'arsénopyrite non-oxydée a une légère réactivité initiale avec le cyanure ce qui est en accord avec des résultats publiés (Marion *et al.*, 1990). Une perte importante du réactif est par contre observée en présence des phases solides et solubles formées au cours de la biolixiviation de l'arsénopyrite (figure VII.4). D'une part, la perte de cyanure libre d'environ 50% après 24heures, par réaction avec le résidu sec, filtré et lavé, ne peut être attribuée qu'aux espèces solides formées lors de la biolixiviation. D'autre part, la perte rapide d'environ 70% de cyanure libre après 1heure de réaction avec le résidu biolixivié "frais" (solide + solution) indique aussi l'influence des ions en solution. Même si au cours de la neutralisation du pH, une grande partie du fer solubilisé précipite sous forme d'oxyhydroxydes, il reste toujours du Fe^{II} (plus important lors de la biolixiviation de l'arsénopyrite que lors de la biooxydation de la pyrite) et un peu de Fe^{III} en solution pour complexer le cyanure sous forme ferrocyanure $Fe(CN)_6^{4-}$ et éventuellement, ferricyanure $Fe(CN)_6^{3-}$ ou ferrocyanure ferrique $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$. L'élimination de la solution de biolixiviation, suivie du lavage du résidu solide est donc au moins nécessaire en préalable à la neutralisation du pH et à la cyanuration du résidu solide biolixivié.

Lors de la neutralisation du pH, les arsénates ferriques précipités se transforment en oxyhydroxydes ferriques amorphes et en arsenic passé en solution. La figure VII.5 permet de comparer les cinétiques de réaction pour chaque espèce issue de la biolixiviation de l'arsénopyrite. Chaque espèce solide a été préparée par voie chimique et leur pureté a été contrôlée par diffraction de rayons-X, par

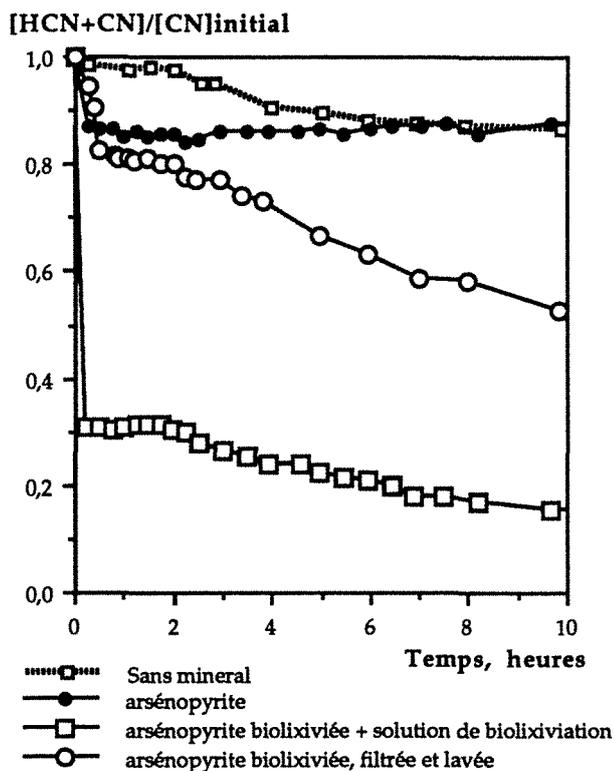


Figure VII. 4. Réactivité du cyanure avec l'arsénoxyrite et les produits de sa biolixiviation (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μ m, volume du réacteur = 1,4 l, $[CN]_{initial} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).

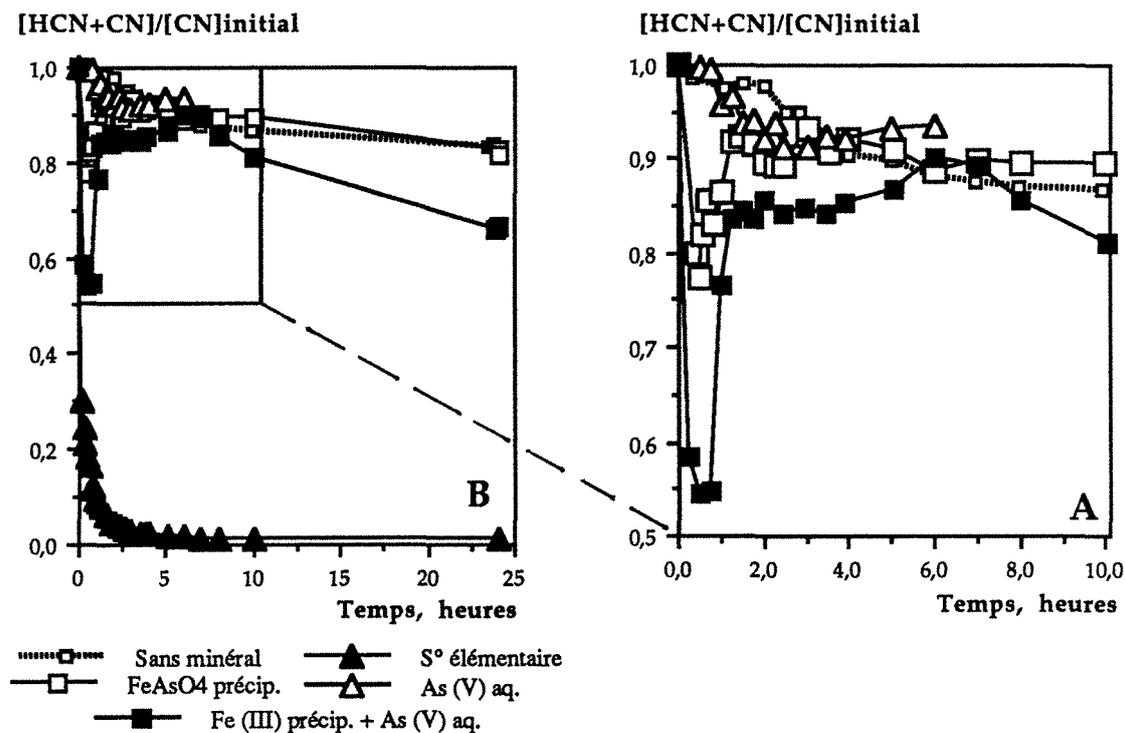


Figure VII. 5. Réactivité du cyanure avec les espèces solubles et solides issues de la biolixiviation de l'arsénoxyrite (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μ m, volume du réacteur = 1,4 l, $[CN]_{initial} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).

spectrométrie de rayons-X en dispersion d'énergie couplée au M.E.B. et/ou par spectroscopie infrarouge.

L'As^V en solution montre un caractère inerte vis à vis du cyanure (figure VII.5.A). Un comportement similaire est obtenu pour l'As^{III} en solution (cette réaction n'est pas montrée dans cette figure). Les précipités amorphes d'arséniates ferriques et d'oxyhydroxydes ferriques provoquent une faible mais réversible perte initiale de cyanure libre en solution (figure VII.5.A). Osseo-Asare *et al.* (1984) ont démontré que des ions ferriques peuvent être temporairement libérés des oxyhydroxydes de fer, entraînant ainsi la perte des ions CN⁻ par formation de complexes du type ferricyanure. L'hydrolyse de ces derniers complexes est cependant possible, libérant à nouveau du CN⁻ en solution.

Le soufre élémentaire a, par contre, une réaction rapide avec le cyanure, consommant 90% de celui-ci après 1heure de réaction par formation de thiocyanate CNS⁻ (figure VII.5.B). Cette réactivité a été mesurée pour un produit synthétique dont la cristallinité doit être voisine de celle du produit formé par bioxydation. Les résultats montrés dans la figure VII.5 démontrent que, parmi les phases solides précipités, le soufre élémentaire est le responsable majeur de la perte du cyanure libre en solution.

La figure VII.6 permet de comparer la réactivité d'un résidu de biolixiviation d'arsénopyrite contenant 2,95g de soufre élémentaire et celle mesurée pour la même masse de soufre élémentaire synthétique.

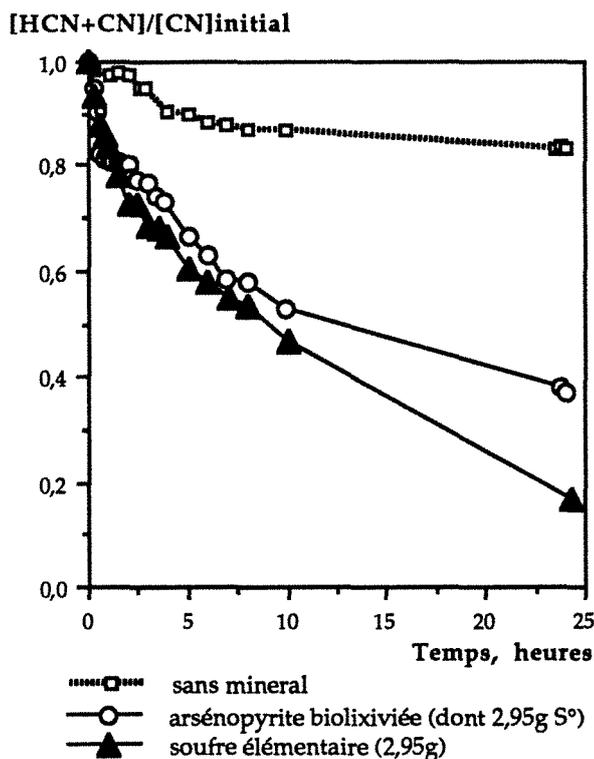


Figure VII. 6. Réactivité du cyanure avec l'arsénopyrite biolixiviée et le soufre élémentaire (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100µm, volume du réacteur = 1,4 l, [CN]_{initial} = 0,1 M.l⁻¹, longueur de la membrane = 123cm).

L'intensité de la réaction vis à vis du cyanure est similaire pour les deux produits. La réactivité légèrement plus importante pour le produit synthétique peut être attribuée à sa complète accessibilité à la solution de cyanure, tandis que dans le cas du résidu biolixivié, tout le soufre n'est pas en contact direct avec la solution de cyanure puisqu'il constitue un mélange intime avec les autres espèces néoformés (d'après les observations au M.E.B.).

Des valeurs similaires ont été obtenues pour le résidu de biolixiviation du concentré n°1 (figure VII.7). La présence d'arsénopyrite dans ce concentré (24,3%) favorise la précipitation de soufre élémentaire au cours de la biolixiviation (1,5% de soufre élémentaire dans ce résidu en fin de biolixiviation).

La perte de cyanure libre en solution va donc dépendre de l'abondance du soufre élémentaire précipité : plus il y a de soufre élémentaire précipité sur la surface des grains, plus le cyanure libre est consommé par formation de thiocyanate.

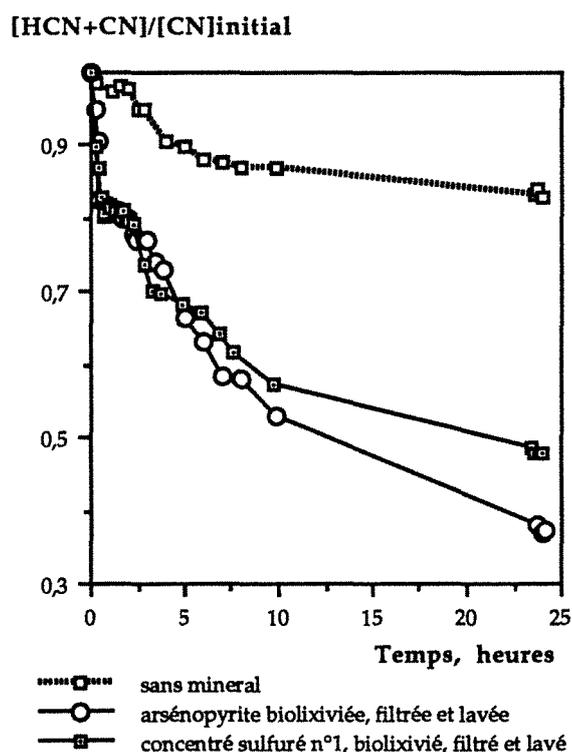


Figure VII. 7. Réactivité du cyanure avec l'arsénopyrite et le concentré n° 1 biolixiviés (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μ m, volume du réacteur = 1,4 l, $[CN]_{initial} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).

VII. 4. REACTIVITE AVEC LES RESIDUS DE BIOLIXIVIATION STATIQUE DES MINERAIS SULFURES

Dans les systèmes statiques, la perte de cyanure libre en solution va donc principalement dépendre de l'abondance et de la répartition spatiale du soufre élémentaire précipité lors de la biolixiviation des minerais sulfurés.

Le tableau VII.2 montre l'intensité de la réaction du cyanure avec les résidus de biolixiviation en colonnes de minerais sulfurés reconstitués, ceci en relation avec la répartition spatiale du soufre élémentaire néoformé.

Profondeur (cm)	$\frac{[\text{HCN} + \text{CN}^-]}{[\text{CN}] \text{ initial}}$		Soufre élémentaire dans le résidu de biolixiviation %
	résidu de biolixiviation	résidu de biolixiviation dépourvu des précipités*	

Minerai reconstitué à 0,84% pyrite + 1,12% arsénopyrite			
0 - 10 **	0,184	0,872	0,12
10 - 20 **	0,328	0,889	0,15
20 - 30 **	0,344	0,896	0,16
30 - 32 ***	0,777	0,995	n.d.
Moyenne	0,344	0,899	0,14
Perte Totale Calculée = 16,07 kg NaCN / Tonne minerai biolixivié			

Minerai reconstitué à 1,03% pyrite + 0,87% arsénopyrite			
0 - 10 **	0,886	1,001	< 0,01
10 - 20 **	0,947	1,009	< 0,01
20 - 30 **	0,906	0,936	< 0,01
30 - 32 ***	1,067	1,047	n.d.
Moyenne	0,931	0,990	< 0,01
Perte Totale Calculée = 1,88 kg NaCN / Tonne minerai biolixivié			

Minerai reconstitué à 3,46% pyrite + 2,91% arsénopyrite			
0 - 10 **	0,184	0,885	0,20
10 - 20 **	0,201	0,957	0,23
20 - 30 **	0,204	0,902	0,18
30 - 32 ***	0,906	1,022	n.d.
Moyenne	0,282	0,927	0,20
Perte Totale Calculée = 17,60 kg NaCN / Tonne minerai biolixivié			

Tableau VII. 2. Consommation du cyanure libre par les résidus de biolixiviation en colonnes de minerais sulfurés aurifères reconstitués (voir aussi tableaux VI.3 à VI.8).

Les essais de cyanuration ont été réalisés en flacon agité pendant 48h : $[\text{CN initial}] = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, 20% solides.

* lavage du résidu de biolixiviation par HCl 3N puis méthanol

** chaque fraction du lit de minerai reconstitué correspond au même poids sec

*** couche de sable inférieure

n.d. = non déterminé

Il apparaît évident que plus il y a de soufre élémentaire précipité sur la surface des grains, plus de cyanure libre est consommé par formation de thiocyanate. Par ailleurs, si on élimine les précipités de la surface des grains (par dissolution à l'HCl 3N puis au méthanol) la réaction du cyanure avec le soufre élémentaire devient très réduite. La faible réaction encore observée ($\frac{[\text{HCN} + \text{CN}^-]}{[\text{CN}]_{\text{initial}}} \approx 0,90$) est attribuée à la présence de stibine dans le résidu biolixivié du minerai reconstitué à 0,84% de pyrite et

1,12% d'arsénopyrite (à partir du concentré n° 5) et à la présence de Fe^{II} , Fe^{III} et S^{2-} restant en solution dans le cas du résidu biolixivié et lavé du minerai reconstitué à 3,46% de pyrite + 2,91% d'arsénopyrite (à partir du concentré n° 1). Enfin, des teneurs moyennes de soufre élémentaire entre 0,14 et 0,20% dans les résidus de biolixiviation entraînent une perte totale de NaCN entre 16,1 et 17,6 kg par tonne de minerai biolixivié. D'après ces valeurs et d'après la stœchiométrie de la réaction du soufre élémentaire avec le cyanure, les pertes totales de cyanure obtenues ne correspondent qu'à la formation de CNS^- mais aussi probablement à la formation de ferrocyanures, ferricyanures ou ferrocyanures ferriques due à la présence des ions ferreux et ferrique en solution dans les eaux interstitielles acides résiduelles, ainsi qu'à la formation de HCN, malgré le lavage des résidus solides après biolixiviation.

VII. 5. CYANURATION DIRECTE EN COLONNE : ASPECTS CINETIQUES

A partir de ces résultats, on a réalisé des expériences pour déterminer la consommation de cyanure au cours de la cyanuration statique d'un minerai sulfuré biolixivié. En présence de précipités et au bout de 12 jours de lixiviation, on constate une perte de 50% de cyanure libre par rapport à la concentration initiale (figure VII.8). La consommation de cyanure est de nouveau favorisée par la présence des précipités et donc par la présence du soufre élémentaire.

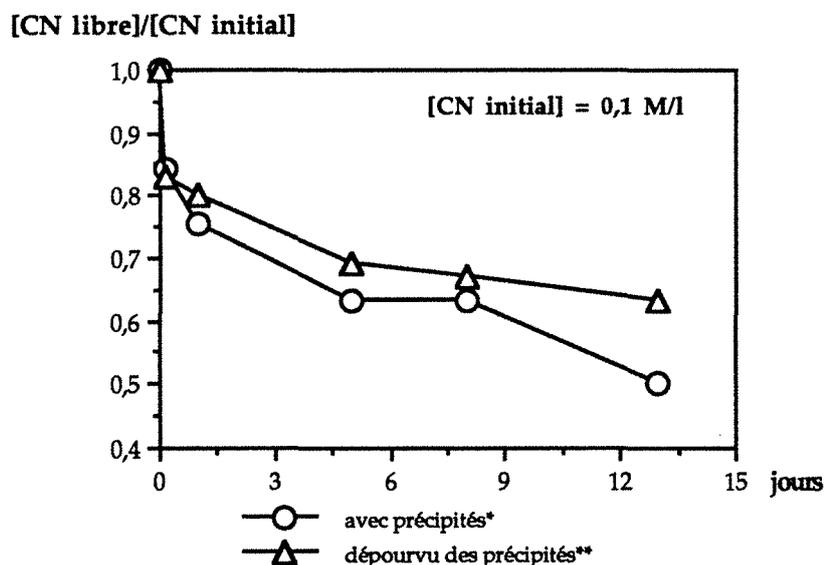


Figure VII. 8. Consommation de cyanure au cours de la cyanuration statique d'un minerai sulfuré biolixivié (reconstitué à 0,84% pyrite + 1,12% arsénopyrite à partir du concentré n° 5).

* lavage du lit minéral par arrosage d'une solution de H_2SO_4 à pH 1,40

** lavage du lit minéral par arrosage d'une solution HCl 3N, rinçage à l'eau, puis lavage au méthanol

Après élimination des précipités de biolixiviation, préalablement à la cyanuration, la consommation de cyanure libre diminue, mais elle est toujours importante au bout de 12 jours ($[\text{CN libre}]/[\text{CN initial}] = 0,65$). Dans ce dernier cas, on peut considérer le rôle cyanicide de la stibine présente dans le minerai. La stibine n'a pas ou peu été oxydée par voie bactérienne (d'après l'observation du résidu de biolixiviation au M.E.B.). Hedley et Tabachnick (1958) et Marion *et al.*

(1990), rapportent des consommations importantes de cyanure en présence de stibine par formation de thiocyanate. La spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb montre une apparition importante de Sb^{III} et Sb^{V} lorsqu'on fait la cyanuration directe du concentré n° 5 (Marion et Wagner, *résultats non publiés*).

Cependant une telle opération de dissolution de l'arséniate ferrique et du soufre élémentaire précipités lors de la biolixiviation de minerais sulfurés n'est pas faisable à l'échelle industrielle. On pourrait éviter la précipitation par diminution de la concentration de Fe^{III} , Fe^{II} et SO_4^{2-} en solution, en renouvelant le lixiviat, mais ceci entraîne alors un ralentissement des cinétiques d'oxydation des sulfures (désamorçage de l'attaque chimique par le Fe^{III}).

VII. 6. CONCLUSIONS

Une faible réaction du cyanure est observée avec les sulfures porteurs non oxydés (pyrite et arsénopyrite) : la mise en solution d'ions S^{2-} lors de la remise des sulfures à pH alcalin peut expliquer la consommation du cyanure par formation de CNS^- .

Les résidus de biolixiviation d'un minerai ou d'un concentré contenant de l'arsénopyrite à l'origine, réagissent rapidement avec le cyanure libre (formation de CNS^- par réaction avec le soufre élémentaire précipité) : un résidu d'arsénopyrite biolixivié contenant 5,6% de soufre élémentaire, consomme jusqu'à 89% du cyanure libre!, tandis que le concentré n° 1 biolixivié, contenant 1,5% de soufre élémentaire, ne consomme que 42%. Aucune réaction n'est constatée avec les arséniates ferriques coprecipités avec le soufre élémentaire lors de la biooxydation des sulfures, ni avec leurs produits néoformés lors de la neutralisation. Par contre, le lavage des résidus à pH acide avant cyanuration est recommandé, pour éviter l'influence du fer dissout.

Dans les systèmes de biolixiviation-cyanuration statiques, la consommation en cyanure libre dépendra de la quantité de soufre élémentaire précipité lors de la biolixiviation des sulfures, ceci étant lié à la minéralogie du minerai traité (teneur en sulfures, rapport [arsénopyrite] / [pyrite], ...) et de la présence de solutions acides interstitielles résiduelles chargées en ions ferreux et ferrique non éliminées par le lavage du minerai biolixivié. Des pertes totales entre 16,1 et 17,6kg NaCN.tonne^{-1} de minerai ont été mesurées pour des résidus de biolixiviation contenant en moyenne entre 0,14 et 0,20% de soufre élémentaire.

***CONCLUSION
GENERALE ET
PERSPECTIVES***

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les objectifs visés à l'origine de ce travail portaient sur la mise en œuvre, le contrôle et les applications d'une oxydation bactérienne autotrophe par *Thiobacillus ferrooxidans* réalisée dans des conditions d'une lixiviation statique sur des minerais aurifères sulfurés réfractaires. Le programme de recherche comportait trois étapes concernant (i) la mise en œuvre de techniques permettant la caractérisation et le choix des matières premières minérales et des bactéries, (ii) la mise en place d'expériences de biolixiviation de concentrés et minerais sulfurés, reconstitués et tout-venants, essentiellement en colonnes percolées, et (iii) la caractérisation des produits solides et solubles formés lors de l'attaque bactérienne des sulfures, ainsi que leur réaction avec l'agent complexant de l'or. La réalisation de ce programme a conduit à divers résultats dont les principaux peuvent être résumés en trois grandes rubriques.

I. Ces résultats soulignent d'abord l'importance des propriétés des minerais et l'intérêt du suivi des différentes populations bactériennes :

- ① L'utilisation d'une démarche analytique qui combine les analyses à la microsonde électronique et à la microsonde ionique, ainsi que les observations au microscope électronique à balayage et au microscope métallographique, ont permis de déterminer les caractéristiques chimiques et minéralogiques ayant une influence sur l'oxydation bactérienne des minerais et concentrés sulfurés aurifères. La présence d'hétérogénéités chimiques au sein des grains de pyrite et d'arsénopyrite, produites par des enrichissements en arsenic, contribuent au développement de sites préférentiels de corrosion bactérienne. L'or sous forme chimiquement combinée à la pyrite et/ou à l'arsénopyrite, étant surtout concentré dans les zones enrichies en arsenic, est ainsi libéré en favorisant une récupération optimale du métal précieux, même pour une faible oxydation des sulfures.
- ② Dans les systèmes de biooxydation de minerais sulfurés par *Thiobacillus ferrooxidans* en lit statique, on distingue trois catégories de bactéries en fonction de leur adhésion aux surfaces minérales : (a) bactéries libres en suspension, (b) bactéries faiblement fixées et/ou libres dans les eaux interstitielles, et (c) bactéries fortement fixées. Au moins 75% des bactéries restent fixées aux surfaces minérales au cours de la lixiviation du minerai, quel que soit le substrat. La distribution des bactéries fixées est assez homogène tout au long du profil minéral (entre 10^5 et 10^6 bactéries.mg⁻¹ de solide). Cependant, la mise en solution du fer et du soufre lors de la biolixiviation statique est fortement liée à la croissance et à l'activité des bactéries libres dans les eaux interstitielles du lit de lixiviation. Les résultats obtenus indiquent que ces bactéries seraient au moins un bon indicateur de l'activité globale de l'oxydation des sulfures (pyrite et arsénopyrite) en systèmes statiques. Les bactéries libres dans les eaux interstitielles constituent jusqu'à 25% des bactéries totales en fin de

biolixiviation. Le nombre de bactéries libres en suspension semble aussi être un bon indicateur de l'activité oxydante des bactéries car leur nombre suit la courbe d'oxydation des sulfures.

- ③ L'oxydation bactérienne de l'arsénopyrite est caractérisée par la formation d'une phase superficielle de composition similaire à la scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui se développe dès le début du cycle d'oxydation. Ensuite, les fortes concentrations en Fe^{III} et As^{V} favorisent la précipitation progressive d'un composé amorphe d'arséniate ferrique très hydraté $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x > 4$). Le développement de ces phases précipitées d'arséniate ferrique suit l'apparition croissante d'une phase superficielle soufrée (soufre élémentaire) qui en fin de cycle de biolixiviation se trouve "amalgamée" avec les précipités d'arséniate. Les résidus biooxydés d'arsénopyrite contiennent entre 3 et 9% de soufre élémentaire en fin de biolixiviation pour une pulpe minérale à 2% d'arsénopyrite.
- ④ Une oxydation préférentielle de l'arsénopyrite est obtenue en présence de pyrite ce qui entraîne une formation rapide de phases superficielles et précipitées d'arséniate ferriques et de soufre élémentaire. Bien que la formation de précipités conduise au ralentissement des cinétiques oxydatives, la présence de pyrite favorise une continuité de la biolixiviation des sulfures par voie chimique puisque l'oxydation de la pyrite dégage un excédent de Fe^{III} soluble.

II. L'avancement de la biolixiviation des minerais sulfurés par voie statique est le résultat de l'interaction de l'ensemble de paramètres biologiques, minéralogiques, physico-chimiques et opératoires impliqués dans l'oxydation des sulfures par Thiobacillus ferrooxidans et dont l'influence se manifeste par les résultats suivants :

- ⑤ Des inoculum compris entre $5 \cdot 10^7$ et $1 \cdot 10^9$ bactéries.g⁻¹ de substrat solide sont nécessaires pour accélérer l'attaque bactérienne des sulfures. Une bonne adaptation de la souche utilisée au substrat minéral reste indispensable pour diminuer les effets non-négligeables d'une compétitivité entre les bactéries apportées et les microorganismes autochtones. Par ailleurs, pour maintenir les vitesses de croissance bactérienne et de solubilisation du fer, il faut assurer un apport suffisant en nutriments tout au long de la cinétique d'oxydation. Le mode de régulation en nutriments reste cependant difficile à maîtriser car d'une part, l'apport continu de composés nutritifs dans la solution lixivante chargée en Fe^{III} entraîne leur précipitation sous forme de sulfates et/ou phosphates ferriques, en augmentant ainsi sensiblement la consommation en nutriments; et d'autre part, le renouvellement de la solution nutritive entraîne le ralentissement de l'oxydation chimique des sulfures en diminuant la concentration de Fe^{III} en solution après remplacement du milieu nutritif.
- ⑥ L'avancement de la dissolution et de l'altération des minerais sulfurés est aussi influencé par les caractéristiques propres du minerai : hétérogénéités chimiques et cristallines à l'échelle du grain, valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] et teneur en sulfures. Plus la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] est grande, plus la vitesse de solubilisation de l'arsénopyrite (espèce contenant de l'or chimiquement combiné) est importante. Cependant, des valeurs du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] > 1,00 entraînent la formation abondante d'arséniate ferriques et de soufre élémentaire, qui recouvrent les surfaces minérales y compris celles de l'or, surtout dans la partie

supérieure de la colonne. Des valeurs supérieures à 5% de sulfures (pyrite + arsénopyrite) dans le minerai, ralentissent fortement les cinétiques d'oxydation bactérienne. Plus la quantité de sulfures est grande, plus d'arséniate ferrique et/ou de jarosite et/ou de soufre élémentaire sont précipités. En présence de précipités, la croissance et l'activité des bactéries liées aux eaux interstitielles sont sensiblement diminuées.

- ⑦ Les premiers résultats obtenus en laboratoire et à l'échelle pilote permettent de choisir des conditions opératoires précises pour assurer une oxydation optimale des sulfures porteurs de l'or. Les paramètres opératoires impliqués dans la biolixiviation statique des minerais sulfurés comportent, tout d'abord, les paramètres propres de la constitution du lit minéral, puis ceux qui sont une fonction du mode opératoire et du contrôle des solutions percolantes (régulation du pH, débit d'arrosage, percolation et/ou ennoyage,...).

En premier lieu et étant donné que les sulfures doivent être accessibles aux bactéries et aux solutions lixiviantes, une diminution assez poussée de la taille des particules suivie d'un bouletage acide sont nécessaires pour la plupart des minerais sulfurés, afin de favoriser les rendements d'oxydation des sulfures en lits percolés.

En ce qui concerne l'arrosage, un débit d'environ $100 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ est nécessaire pour augmenter significativement le rendement d'oxydation des sulfures. La valeur moyenne utilisée pour les installations de lixiviation chimique en tas (environ $30 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) est trop faible et diminue sensiblement la dissolution du fer. Bien que le système d'arrosage par percolation-ennoyage en cycles semble favoriser légèrement l'attaque des sulfures par voie statique, les difficultés techniques qui peuvent être rencontrées pour sa mise en œuvre sont autant de contraintes qui privilégient l'utilisation d'un système percolé en continu. Dans tous les cas de systèmes ennoyés, une percolation initiale dans de bonnes conditions de drainage reste obligatoire pour aérer le milieu et accélérer ainsi la croissance bactérienne et la mise en solution du fer et/ou de l'arsenic.

Enfin, si la régulation du pH (1,80) des solutions lixiviantes accélère la croissance initiale des bactéries et la solubilisation du fer, la formation de précipités à des fortes concentrations en Fe^{III} et SO_4^{2-} en solution (précipitation de jarosites), ralentit fortement l'oxydation des sulfures.

III. Le suivi des cinétiques de biolixiviation de minerais sulfurés aurifères reconstitués a permis d'établir des bilans d'avancement de l'oxydation bactérienne des sulfures porteurs de l'or et de les comparer aux rendements de solubilisation de l'or dans les systèmes statiques :

- ⑧ L'or libéré par l'oxydation des sulfures porteurs reste sous forme métallique à l'intérieur du lit de minerai biotraité, avec une distribution homogène dans le profil minéral percolé. Aucune migration de l'or n'est observée pour les dispositifs expérimentaux utilisés. La libération de l'or "invisible" est proportionnelle à l'avancement de l'oxydation bactérienne du sulfure porteur, sauf si celle-ci entraîne la formation de précipités. Pour des minerais où tout l'or "invisible" est associé à l'arsénopyrite et avec une valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] égale ou supérieure à 0,25, l'oxydation du sulfure porteur par voie bactérienne sera accélérée et permettra une récupération optimale de l'or.

Cependant, à des valeurs du rapport [arsénopyrite] / [pyrite] > 1,00 la récupération de l'or dépendra de l'intensité du recouvrement des particules du métal précieux par les précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire) et de la réactivité de ceux-ci avec l'agent complexant de l'or.

- ④ Dans les systèmes de biolixiviation-cyanuration statiques, la consommation en cyanure libre dépend de la quantité de soufre élémentaire formé lors de la biolixiviation des sulfures. La réactivité vis à vis du cyanure des arséniates ferriques précipités, de l'arsenic en solution et des oxyhydroxydes de fer précipités est négligeable par rapport à celle du soufre élémentaire. Des pertes totales entre 16 et 17,6kg NaCN.tonne⁻¹ de minerai ont été mesurées pour des résidus de biolixiviation contenant en moyenne entre 0,14 et 0,20% de soufre élémentaire (minerais à 0,84% arsénopyrite + 1,12% pyrite et à 3,46% arsénopyrite + 2,91% pyrite, respectivement).

PERSPECTIVES

Ces résultats montrent que dans les dispositifs de lixiviation statique les bactéries Thiobacillus ferrooxidans sont en majorité étroitement fixées à la surface du minéral et que les bactéries peu fixées ou dans les eaux interstitielles et libres en suspension dans les eaux de percolation (beaucoup moins nombreuses) sont des bons indicateurs de l'activité biooxydante. Le rôle de ces différentes classes de bactéries est encore à préciser mais leur croissance et leur activité sont liées à divers paramètres minéralogiques et opératoires. L'oxydation des minerais sulfurés aurifères réfractaires par voie bactérienne en lit statique est possible et techniquement envisageable. Cependant, le passage d'une telle opération à une exploitation industrielle exige encore des travaux pour évaluer sa faisabilité sur le plan technico-économique.

Dans cette perspective de développement industriel, les travaux envisagés devront porter d'abord, sur l'étude de la biolixiviation de minerais aurifères réfractaires tout-venants en pilote semi-industriel. L'avancement des cinétiques d'oxydation doit être évalué en fonction de la maille de libération des sulfures porteurs et de la granulométrie de broyage nécessaire pour obtenir un compromis entre l'accessibilité des sulfures et le bouletage du minerai broyé.

En ce qui concerne les perspectives à caractère fondamentale, trois volets de recherche doivent être ciblés : En premier lieu, la recherche doit porter sur la quantification de l'activité oxydante pour chaque catégorie de bactérie (bactéries libres en suspension, bactéries libres dans les eaux interstitielles et bactéries fixées) dans un milieu poreux hétérogène. En effet, la mise en place d'une méthode qui permette de mesurer et de suivre l'activité des bactéries acidophiles qui oxydent le fer *in situ* est nécessaire. Deuxièmement, l'étude de la colonisation des bactéries introduites dans les systèmes poreux hétérogènes avec l'inoculum et leur compétition avec les bactéries autochtones apportées par le minerai. Le troisième volet doit concerner l'utilisation des bactéries autochtones oxydant le fer afin de diminuer la compétition avec les bactéries apportées et d'améliorer par conséquent les rendements d'oxydation des sulfures.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adam, K., Stefanakis, M. and Kontopoulos, A., 1989. Bacterial oxidation of the Olympias arsenical pyrite concentrate. *S.M.E. Annual Meeting*, Las Vegas, U.S.A. : 8p.
- Ahonen, L. and Tuovinen, O. H., 1989. Effect of temperature on the microbiological leaching of sulfide ore material in percolators containing chalcopyrite, pentlandite, sphalerite and pyrrhotite as main minerals. *Biotechnology Letters*, 11 (5) : 331-336.
- Ahonen, L. and Tuovinen, O. H., 1992. Bacterial Oxidation of Sulfide Minerals in Column Leaching Experiments at Suboptimal Temperatures. *Appl. Environm. Microbiol.*, 58 (2) : 600-606.
- Ahonen, L., Hietanen, P. and Tuovinen, O. H., 1990. Temperature Relationships of Iron-Oxidizing Bacteria. In Karavaiko, G. I., Rossi, G. and Avakyan, Z. A. (Editors) : "*International Seminar on Dump and Underground Bacterial Leaching of Metals from Ores*". Centre for International Projects, USSR State Committee for Environmental Protection, Moscow : 21-28.
- Anonyme, 1989. Goldstrike Mine. *Mining Magazine*, 161 (4) : 269-272.
- Atkins, A. S., 1978. Studies on the oxidation of Sulphide minerals (Pyrite) in the presence of Bacteria. In Murr, E. L., Torma, A. E. and Brierley, J. A. (Editors) : "*Metallurgical Applications and Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*". Academic Press : 403-426.
- Atkins, A. S., Pooley, F. D. and Townsley, C. C., 1986. Comparative mineral sulphide leaching in shake flasks, percolation columns, and pachuca reactors using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Process Biochemistry*, Feb., 1986 : 3-10.
- Attia, Y. A. and El-Zeky, M., 1989. Bioleaching of Gold Pyrite Tailings with adapted Bacteria. *Hydrometallurgy*, 22 : 291-300.
- Attia, Y. A. and El-Zeky, M., 1990. Effects of galvanic interactions of sulfide on extraction of precious metals from refractory complex sulfides by bioleaching. *Int. J. Min. Proc.*, 30 : 99-111.
- Auck, Y. T. and Wadsworth, M. E., 1973. Physical and Chemical Factors in Copper Dump Leaching. In Evans, D. J. I. and Shoemaker, R. S. (Editor) : "*International Symposium On Hydrometallurgy*", A.I.M.E., New York : 645-700.
- Bache, J. J., 1982. Les gisements d'or dans le monde : Essais de typologie quantitative. *Mémoire B.R.G.M. n° 118* : 101p.
- Bakken, B. M., Hochella, M. F., Marchal, A. F. and Turner, A. M., 1989. High resolution microscopy of Gold in unoxidised ore from the Carlin mine, Nevada. *Economic Geology*, 84 : 171-179.
- Barret, J., Hughes, M. N., Ewart, K., Nobar, A. M., O'Reardon, D. J. and Poole, R. K., 1988. The Biooxidation of Gold-Bearing Arsenical Minerals. In "*New Technology and Gold Mining*", W. A. School of Mines, Kalgoorlie : 275-278.
- Barret, J., Hughes, M. N., Ewart, K. and Robert., 1988. The Isolation and Characterization of a Moderately Thermophilic Mixed Culture of Autotrophic Bacteria : Application to the Oxidation of Refractory Gold Concentrates. In "*Perth International Gold Conference 1988*", Golden, Colorado, U.S.A., Randol International : 148-150.

- Bartlett, R. W., 1973. A combined pore diffusion and chalcopyrite dissolution kinetics model for in situ leaching of a fragmented copper porphyry. In *Int. Symp. on Hydrometallurgy*, A. I. M. E., New York : 331-374.
- Basaran, A. H. and Tuovinen, O. H., 1987. Iron Pyrite Oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* : Sulfur intermediates, soluble end products and changes in biomass. *Coal Preparation*, 5 : 39-55.
- Belin, D. D., Bartlett, R. W. and Prisbrey, K. A., 1991. The Influence of Mineralogy on Biocuring Refractory Gold Ores in Heaps. In *Proceedings 1991 SME Annual Meeting*, Colorado, U.S.A.
- Bennett, J. C. and Tributsch, H., 1978. Bacterial Leaching Patterns on Pyrite Crystal Surfaces. *Journal of Bacteriology*, 134 (1) : 310-317.
- Benzaazoua, M., 1992. Caractérisation de l'or contenu dans les sulfures (pyrites et arsénopyrites) par microscopie électronique en transmission. D.E.A. de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie, INPL.
- Berezowsky, R. M. G. S., Collins, M. J., Kerfoot, D. G. E. and Torres, N., 1991. The Commercial Status of Pressure Leaching Technology. *Journal of Metals*, February 1991 : 9-15.
- Berger, B. R., 1986a. Descriptive model of carbonated hosted Au-Ag, In Cox, D. P. and Singer, D. A. (Editors) : "*Mineral Deposit Models*". *U.S. Geolog. Surv. Bull.* 1693 : 175.
- Berger, B. R., 1986b. Descriptive model of hot-spring Au-Ag, In Cox, D. P. and Singer, D. A. (Editors) : "*Mineral Deposit Models*". *U.S. Geolog. Surv. Bull.* 1693 : 143-144.
- Berger, B. R. and Singer, D. A., 1992. Grade and Tonnage Model of Hot Spring Au-Ag, In Bliss, J. D. (Editor) : "*Developments in Mineral Deposit Modeling*". *U.S. Geolog. Surv. Bull.* 2004 : 23-25.
- Berry, V. K. and Murr, L. E., 1978. Direct observations of Bacteria and Quantitative Studies of their catalytic role in the leaching of low-grade, copper-bearing waste. In Murr, E. L., Torma, A. E. and Brierley, J. A. (Editors) : "*Metallurgical applications and bacterial leaching and related microbiological phenomena*". Academic Press : 103-136.
- Berthelin, J., 1987. Des bactéries pour extraire des métaux. *La Recherche*, 18 (188) : 720-724.
- Bhappu, R. B., Johnson, P. H., Brierley, J. A. and Reynolds, D. H., 1969. Theoretical and practical studies on dump leaching. *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*, 244 : 307-320.
- Bhatti, T. M., Malik, K. A. and Khalid, A. M., 1989. Microbial Leaching of Low-Grade Sandstone Uranium Ores : Column Leaching Studies. In Malik, K. A., Naqvi, S. H. M. and Aleem, M. I. H. (Editors) : "*Proc. Int. Symp. Biotechnology for Energy*", Publ. NIAB/NIBGE, Faisalabad, Pakistan : 329-340.
- Blet, V., Marion, P., Pons, M. N. and Rouillier, M. C., 1989. Développement de Capteurs à Membrane Gazeuse pour des Espèces Sensibles au pH. 2ème Congrès Français de Génie des Procédés, Toulouse, France, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 3 (7) : 291-295.
- Boyle, R. W., 1979. The Geochemistry of Gold and its Deposits. *Géol. Surv. Canada*, 280 : 584p.
- Braddock, J. F., Luong, H. V. and Brown, J. E., 1984. Growth kinetics of *Thiobacillus ferrooxidans* isolated from Arsenic Mine Drainage. *Appl. Environm. Microbiol.*, 48 (1) : 48-55.
- Bryunesteyn, A., 1989. Mineral biotechnology. *Journal of Biotechnology*, 11 : 1-10.

- Buckley, A. N. and Walker, G. W., 1988-89. The Surface Composition of Arsenopyrite Exposed to Oxidizing Environments. *Applied Surface Science*, 35 : 227-240.
- Cabri, L. J., Chryssoulis, S. L., de Villiers, J. P. R., Laflamme, J. H. G. and Busek, P. R., 1989. The nature of "invisible" gold in arsenopyrite. *Canadian Mineralogist*, 27 : 356-362.
- Cabri, L. J., 1992. The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products. *Mineralogical Magazine*, 56 (384) : 289-308.
- Carlson, L., Lindström, E. B., Hallberg, K. B. and Tuovinen, O. H., 1992. Solid-Phase Products of Bacterial Oxidation of Arsenical Pyrite. *Appl. Environm. Microbiol.*, 58 (3) : 1046-1049.
- Castillo, J., Herrera, M., Herrera, L., Neuburg, H., Vargas, T., Wiertz, J. and Badilla-Ohlbaum, R., 1987. Kinetic Column Leaching Model for Copper-Containing Ores. In Norris, P. R. and Kelly, D. P. (Editors) : "*Biohydrometallurgy*". *Proceedings of the Int. Symp. Warwick, U.K.* : 211-221.
- Cathelineau, M., Boiron, M. C., Holliger, P., Marion, P. and Denis, M., 1989. Gold-rich arsenopyrites : crystal-chemistry, location and state, physical and chemical conditions of crystallization. In Keys, R., Ramsay, R. and Groves, D. (Editors) : "*The Geology of Gold Deposits : The Perspective in 1988*", *Economic Geology*, Monograph 6 : 328-341.
- Chander, S. and Briceno, A., 1987. Kinetics of Pyrite Oxidation. *Min. Met. Proc.* August 1987 : 171-176.
- Chen, J. R., Chao, E. C. T., Minkin, J. A., Back, J. M., Bagby, W. C., Rivers, M. L., Sutton, S. R., Gordon, B. M., Hanson, A. L. and Jones, K. W., 1987. Determination of the Occurrence of Gold in an Unoxidized Carlin-Type ore Sample using Synchrotron Radiation. *Nucl. Instrum. Meth.* : 24p.
- Chryssoulis, S. L. and Cabri, L. J., 1990. Significance of gold mineralogical balances in mineral processing. *Trans. Instn. Min. Metall.* (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.), 99 : C1-C10.
- Classen, R., 1991. Mineralogical controls on the bacterial oxidation of refractory barbeton gold ores. In Cardoso Duarte & Lawrence (Editors) : "*Biohydrometallurgy'91*" Book of Proceedings. Forbitec, Portugal : 5.4.60-5.4.61.
- Collinet-Latit, M. N., 1989. Lixiviation bactérienne par *Thiobacillus ferrooxidans* et *Thiobacillus thiooxidans* d'un concentré de flottation arsenopyriteux aurifère (refractaire à la cyanuration directe). Thèse Docteur Université de Provence Aix-Marseille I.
- Collinet, M. N. and Morin, D., 1990. Characterization of arsenopyrite oxidizing *Thiobacillus*. Tolerance to arsenite, arsenate, ferrous and ferric iron. *Antonie van Leeuwenhoek*, 57 : 237-244.
- Cook, N. J. and Chryssoulis, S. L., 1990. Concentrations of "invisible gold" in the common sulfides. *Canadian Mineralogist*, 28 : 1-16.
- Davis, G. B. and Ritchie, A. I. M., 1986. A model of oxidation in pyritic mine wastes : part 1 : equations and approximate solution. *Appl. Math. Modelling*, 10 : 314-329.
- Davis, G. B. and Ritchie, A. I. M., 1987. A model of oxidation in pyritic mine wastes : part 3 : import of particle size distribution. *Appl. Math. Modelling*, 11 : 417-422.
- de Donato, P., 1987. Etude des mécanismes d'adsorption du n-amylxanthate de potassium sur la galène et la pyrite. Thèse de doctorat d'Université, INPL, Nancy : 205p.

- de Donato, P., Mustin, C., Benoit, R. and Erre, R., 1993a. Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite. *Applied Surface Science* : in press.
- de Donato, P., Mustin, C., Benoit, R. and Erre, R., 1993b. Surface Oxidized Species. A Key Factor in the Study of Bioleaching Processes. Part I : An approach to spatial distribution of iron and sulphur species present on pyrite surface. In "*Biohydrometallurgy'93*" Book of Proceedings. Jackson Hole, Wyoming, U.S.A. : in press.
- Demopoulos, G. P. and Papangelakis, V. G., 1989. Recent Advances in Refractory Gold Processig. *C.I.M. Bulletin*, Nov. 1989 : 85-91.
- DiSpirito, A. A., Silver, M., Voss, L. and Tuovinen, O. H., 1982. Flagella and pili of iron-oxidizing thiobacilli isolated from a uranium mine in northern Ontario, Canada. *Appl. Environm. Microbiol.*, 43 : 1193-1200.
- DiSpirito, A. A., Dugan, P. R. and Tuovinen, O. H., 1983. Sorption of *Thiobacillus ferrooxidans* to Particulate Material. *Biotechnol. Bioeng.*, 25: 1169-1173.
- Dry, M. J. and Coetzee, C. F. B., 1986. The Recovery of Gold from Refractory Ores. In "*GOLD 100, Proceedings of the International Conference on Gold*", Volume 2 : Extractive Metallurgy of Gold. SAIMM : Johannesburg, South Africa : 259-273.
- Dziurla, M. A., 1991. Etude des réactions à l'interface bactérie-minéral, au cours de différentes phases de la lixiviation de minéraux sulfurés par *Thiobacillus ferrooxidans*.. Rapport du Centre de Pédologie Biologique - C.N.R.S. Nancy : 23p.
- Dziurla, M. A., 1992. Etude des réactions à l'interface bactérie-minéral, au cours de différentes phases de la lixiviation de minéraux sulfurés par *Thiobacillus ferrooxidans*.. Rapport du Centre de Pédologie Biologique - C.N.R.S. Nancy : 14p.
- Dziurla, M. A., Monroy, M., Lam, B. T., Picquot, S. and Berthelin, J., 1992. A Method to Estimate the Acidophilic (*Thiobacillus ferrooxidans*) Attached to Pyrite and their Comparison to non-adhering Bacteria on Solid Media. In *Proceed. Sixth Int. Symp. on Microbial Ecology* (ISME - 6), Barcelona : 288.
- Edvardsson, U., 1988. The use of a rotating barrel to determine bacterial leaching of arsenopyrite/pyrite concentrates. *Biorecovery*, 1 : 43-50.
- Ewart, D. E. and Hughes, M. N., 1991. The Extraction of Metals from Ores using Bacteria. *Advances in Inorganic Chemistry*, 36 : 103-135.
- Feather, C. E. and Koen, G. M., 1978. The significance of the mineralogical and surface characteristics of gold grains in the recovery process. *Journ. South Afric. Inst. Min. Metall.* : 223-234.
- Ferreira, P. M., Knott-Craig, K. and Boydell, D. W., 1989. Roasting of Refractory Au Concentrates at New Consort. *Enginn. & Min. Journ.*, Dec. 1989 : 26-32.
- Ferroni, G. D., Leduc, L. G. and Todd, M., 1986. Isolation and Temperature Characterization of Psychrotrophic Strains of *Thiobacillus ferrooxidans* from the Environment of a Uranium Mine. *Journal of General and Applied Microbiology*, 32 : 169-175.
- Fleet, M. E., MacLean, P. J. and Barbier, J., 1989 : Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from strata-bound and stratiform gold deposits : an indicator of ore fluid evolution. In Keays, R., Ramsay, R. and Groves, D. (Editors) : "*The Geology of Gold Deposits : The Perspective in 1988*", *Economic Geology Monograph* 6 : 356-362.

- Fleming, C. A., 1992. Hydrometallurgy of precious metals recovery. In Cooper, W. C. and Dreisinger, D. B. (Editors) : "*Hydrometallurgy, Theory and Practice*". *Hydrometallurgy*, 30 (1-3) : 127-162.
- Friedl, J., Wagner, F. E., Sawiki, J. A., Harris, D. C., Mandarino, J. A. and Marion, P., 1992. ^{197}Au , ^{57}Fe and ^{121}Sb Mössbauer study of gold minerals and ores. *Hyperfine Interactions*, 70 : 945-948.
- Gasparri, Cl., 1983. The Mineralogy of Gold and its significance in metal extraction. *CIM Bull.*, 851 : 144-153.
- Gilbert, S. R., Bounds, C. O. and Ice, R. R., 1988. Comparative economics of bacterial oxidation and roasting as a pre-treatment step for gold recovery from an auriferous pyrite concentrate. *CIM Bulletin*, 81 (910) : 89-94.
- González, Ch. J. L., 1987. Influence des conditions de potentiel et de complexation sur les mécanismes de flottation des minéraux sulfurés : Application à la séparation arsenopyrite / pyrite. Thèse Université Nancy I, Docteur d'Etat ès-Sciences Physiques : 174 p.
- Grishin, S. I., Bigham, J. M. and Tuovinen, O. H., 1988. Characterization of Jarosite Formed upon Bacterial Oxidation of Ferrous Sulfate in a Packed-Bed Reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (12) : 3101-3106.
- Grishin, S. I. and Tuovinen, O. H., 1989. Scanning electron microscopic examination of *Thiobacillus ferrooxidans* on different support matrix materials in packed bed and fluidized bed bioreactors. *Applied Microbiology Biotechnology*, 31 : 505-511.
- Groudev, S. N., 1981. Oxidation of Arsenopyrite by pure and mixed cultures of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. *Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, 34 (8) : 1139-1142.
- Groudev, S. N. and Groudeva, V. I., 1988. Bacterial leaching of Sulphides Concentrates. In Durand, G., Bobichon, L., and Florent, J. (Editors) : "*8th Intern. Biotechnology Symp.*" Proceedings, vol. II, Paris : 1146-1157.
- Guay, M. J., 1980. How Carlin treats gold ores by Double Oxidation. *World Mining* : 47-49.
- Hackl, R. P. and Wright, F. R., 1989. Scaleup Experiences in Bio-oxidation of Refractory Gold Ores and Concentrates. In *RANDOL - Sacramento 89* : 58-62.
- Hackl, R. P., 1990. Operating a commercial-scale bioleach reactor at the Congress gold property. *Mining Engineering*, (Dec.,1990) : 1325-1326.
- Hansford, G. S. and Drossou, M., 1987. A Propagating-Pore Model for the Batch Bioleach Kinetics of Refractory Gold-Bearing Pyrite. In Norris, P. R. and Kelly, D. P., (Editors). "*Biohydrometallurgy*", Proceedings of the Intern. Symp. Warwick. Great Britain : 345-358.
- Hansford, G.S. and Miller, D. M., 1991. Biooxidation of a gold-bearing pyrite-arsenopyrite concentrate. In Cardoso Duarte & Lawrence (Editors) : "*Biohydrometallurgy'91*". Book of Proceedings. Forbitec, Portugal : 5.1.55.
- Haque, K. E., 1987. Gold Leaching from Refractory Ores : Literature Survey. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2 : 235-253.
- Haque, K. E., 1992. The Role of Oxygen in Cyanide Leaching of Gold Ore. *CIM Bulletin*, 85 (963) : 31-38.

Références Bibliographiques

- Harris, L. and Krol, L. G., 1989. Newmont's Mines and Mills along the Carlin Trend. *Mining Magazine*, Oct., 1989 : 279-288.
- Harries, J. R. and Ritchie, A. I. M., 1981. The Use of Temperature Profiles to Estimate the Pyritic Oxidation Rate in a Waste Rock Dump from an Opencut Mine. *Water, Air and Soil*, 15 : 405-423.
- Harris, D. C., 1990. The Mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. *Mineral. Deposita*, 25 : S3-S7.
- Harris, L. and Krol, L. G., 1989. Newmont's Mines and Mills along the Carlin Trend. *Mining Magazine*, October 1989 : 279-288.
- Harris, L. and Brierley, J. A., 1989. Biotechnology. *Mining Magazine*, (october 1989) : 301-303.
- Harrison, A. P. Jr., 1978. Microbial succession and mineral leaching in an artificial coal spoil. *Appl. Environm. Microbiol.*, 36 : 861-869.
- Harrison, A. P. Jr., 1982. Genomic and Physiological Diversity amongst strains of *Thiobacillus ferrooxidans* and genomic comparison with *Thiobacillus thiooxidans*. *Arch. Microbiol.*, 131 : 68-76.
- Harrison, A. P. Jr., 1984. The acidophilic thiobacilli and other acidophilic bacteria that share their habitat. *Ann. Rev. Microbiol.*, 36 : 861-869.
- Hausen, D. M., 1981. Process mineralogy of select refractory Carlin-type gold ores. *CIM Bulletin*, 78 (881) : 84-94.
- Hedley, N. and Tabachnick, H., 1958. Chemistry of cyanidation : *Mineral Dressing Notes of American Cyanamid Company*. No. 23. New York, U.S.A. : 54p.
- Holmes, D. S., 1988. Biotechnology in the Mining and Metals Processing Industries : Challenges and Opportunities. *Minerals and Metall. Processing*, 5 (2) : 49-56.
- Hutchins, S. R., Davidson, M. S., Brierley, J. A. and Brierley, C.A., 1986. Microorganisms in Reclamation of Metals. *Ann. Rev. Microbiol.*, 40 : 311-336.
- Hutchins, S. R., Brierley, J. A. and Brierley, C. A., 1988. Microbial pretreatment of refractory sulfide and carbonaceous ores improves the economics of gold recovery. *Mining Engineering*, April 1988: 249-252.
- Ingledeu, J. W., 1982. *Thiobacillus ferrooxidans*. The Bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph. *Biochimica et Biophysica Acta*, 683 : 89-117.
- Ingledeu, J. W., 1986. Ferrous Iron Oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. In Ehrlich, H. L. and Holmes, D. S. (Editors) : "Biotechnology for the Mining, Metal-Refining, and fossil Fuel Processing Industries". *Biotechnology and Bioengineering Symp.* No. 16, John Wiley & Sons. New York : 23-34.
- Ivarson, K. C., Ross, G. J. and Miles, N. M., 1979. The Microbiological formation of Basic Ferric Sulfates : II. Crystallization in Presence of Potassium-, Ammonium-, and Sodium-Salts. *Soil Sci. Soc. Am.*, 43 : 908-912.

- Jara, J. O. and Bustos, A. A., 1992. Effect of oxygen on gold cyanidation : laboratory results. In Cooper, W. C. and Dreisinger, D. B. (Editors) : "*Hydrometallurgy, Theory and Practice*". *Hydrometallurgy*, 30 (1-3) : 195-210.
- Jha, M. C., 1987. Refractoriness of Certain Gold Ores to Cyanidation : Probable Causes and Possible Solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2 : 331-352.
- Johnson, B. D., Macvicar, J. H. M. and Rolfe, S., 1987. A new solid medium for the isolation and enumeration of *Thiobacillus ferrooxidans* and acidophilic heterotrophic bacteria. *Journal of Microbiological Methods*, 7 : 9-18.
- Karamanev, D. G. and Nikolov, L., 1988. Influence of some physicochemical parameters on bacterial activity of biofilm : Ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol. Bioeng.*, 31 : 295-299.
- Karavaiko, G. I., Chuchalin, L. K., Pivovarova, T. A., Yemel'Yanov, B. A. and Dorofeyev, A. G., 1986. Microbiological Leaching of Metals from Arsenopyrite containing Concentrates. In Lawrence, R. W., Branion, R. M. and Ebner, H. G.. (Editors) : "*Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*". *Process Metallurgy* No. 4 . Elsevier : 115-126.
- Karavaiko, G. I., Golovacheva, R. S., Pivovarova, T. A., Tzaplina, I. A. and Vartanjan, N. S., 1988. Thermophilic bacteria of the genus *Sulfobacillus*. In Norris, P. R. and Kelly, D. P., (Editors). "*Biohydrometallurgy*" : Proceedings of the Intern. Symp. Warwick. Great Britain : 29-42.
- Kelly, B. C. and Tuovinen, O. H., 1988. Microbiological Oxidations of Minerals in Mine Tailings. In W. Salomons and U. Förstner (Editors) : "*Chemistry and Biology of Solid Waste : Dredged Material and Mine Tailings*". Springer-Verlag, Berlin : 33-53.
- King, J. A. and Knight, D. A., 1992. Autoclave operations at Porgera, *Hydrometallurgy*, 29 : 493-511.
- Komnitsas, C. and Pooley, F. D., 1990. Bacterial oxidation of an arsenical gold sulphide concentrate from Olympias, Greece. *Minerals Engineering*, 3 (3/4) : 295-306.
- Kongolo, M., 1991. Interactions de l'amyloxanthate de potassium avec la galène et la pyrite finement broyées : conséquence sur la flottation. Thèse de doctorat d'Etat, INPL, Nancy : 407p.
- Konishi, Y., Asai, S. and Katoh, H., 1990. Bacterial dissolution of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Bioprocess Engineering*, 5 : 231-237.
- Koslides, T. and Ciminelli, V. S. T., 1992. Pressure oxidation of arsenopyrite and pyrite in alkaline solutions. In Cooper, W. C. and Dreisinger, D. B. (Editors) : "*Hydrometallurgy, Theory and Practice*". *Hydrometallurgy*, 30 (1-3) : 87-106.
- Krause, E. and Ettel, V. A., 1989. Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy*. Elsevier, 22 : 311-337.
- Labbé, F., 1992. Etudes par Spectroscopie RAMAN de la lixiviation bactérienne des pyrites et des arsénopyrites. Université de Nancy I - Rapport de Stage au CREGU : 46p.
- Ladeira, E. A., 1991. Genesis of gold in Quadrilatero Ferrifero : A remarkable case of permanency recycling and inheritance - A tribute to Djalma Guimarães, Pierre Routhier and Hans Ramberg, In Ladeira, E. A. (Editor) : "*Brazil Gold'91*". Balkema, Rotterdam : 11-30.
- Lawrence, R. W., 1990. Biotreatment of Gold Ores. In Ehrlich, H. L. and Brierley, C. L. (Editors) : "*Microbial Mineral Recovery*" : McGraw-Hill, Inc., New York : 127-148.

- Lawrence, R. W. and Marchant, P. B., 1987. Comparison of mesophilic and thermophilic oxidation for the treatment of refractory gold ores and concentrates. In Norris, P. R. and Kelly, D. P. (Editors) : "Biohydrometallurgy, Proc. Intern. Symp., Warwick", Science et Technology Letters, Kew (U.K.) : 525-527.
- Lawrence, R. W. and Bruynesteyn, A., 1983. Biological pre-oxidation to enhance gold and silver recovery from refractory piritic ores and concentrates. *CIM Bulletin*, 76 (857): 107-110.
- Libaude, J., 1992. Lixiviation en Tas des Minerais d'Or. *Mines et Carrières - Industrie Minérale*, 74 : 89-95.
- Lindström, B. E., Gunneriusson, E. and Tuovinen, O. H., 1992. Bacterial Oxidation of Refractory Sulfide Ores for Gold Recovery. *Critical Reviews in Biotechnology*, 12 (1/2) : 133-155.
- Liu, X., Lindström, B. E. and Peterson, S., 1991. Bioleaching of refractory arsenical pyrite concentrates to enhance gold extraction. *Scand. J. Metallurgy*, 20 : 346-350.
- Lorenzen, L. and van Deventer, J. S. J., 1992. Electrochemical interactions between gold and its associated minerals during cyanidation. *Hydrometallurgy*. Elsevier., 30 (1/2) : 177-194.
- Lundgren, D. and Tano, T., 1978. Structure-Function Relationships of Thiobacillus relative to Ferrous-Iron and Sulfide Oxidations. In Murr, E. L., Torma, A. E. and Brierley, J. A. (Editors) : "Metallurgical Applications and Bacterial Leaching and Related Microbiological" Phenomena. Academic Press : 152-166.
- Marion, P., 1988. Caractérisation de minerais sulfurés aurifères : mise en oeuvre de méthodes classiques et nouvelles. Thesis ès Sciences, INPL, Nancy : 401p.
- Marion, P., 1992. On-line monitoring of cyanide concentration via a gas membrane system in extractive metallurgical processes. In Joussemet, R. (Editor), *Seminaire 1991 "Mecanismes et Procédés"*. Laboratoire "Environnement et Minéralurgie". Nancy : 15-19.
- Marion, P., Regnard, J. R. et Wagner, F. E., 1986. Etude de l'état chimique de l'or dans des sulfures aurifères par spectroscopie Mössbauer de ¹⁹⁷Au : premiers résultats. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 302, II (8) : 571-574.
- Marion, P., Rouillier, M. C., Blet, V. and Pons, M. N., 1990. On-line monitoring of cyanide concentration via a gas membrane system in extractive metallurgical processes. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 238 : 117-127.
- Marion, P., Holliger, P., Boiron, M. C., Cathelineau, M. and Wagner, F., 1991.a. New improvements in the characterization of refractory gold in pyrites : An electron microprobe, Mössbauer spectrometry and ion microprobe study. In E. A. Ladeira (Editor) : "Brazil Gold '91", Balkena, Rotterdam : 389-395.
- Marion, P., Monroy, M., Holliger, P., Boiron, M. C., Cathelineau, M., Wagner, F. and Friedl, J., 1991.b. Gold-bearing pyrites : a combined ion microprobe and Mössbauer spectrometry approach. In Pagel & Leroy (Editors) : "Source, Transport and Deposition of Metals", Balkena, Rotterdam : 677-680.
- Marion, P., Mustin, C., Monroy, M. and Berthelin, J., 1991.c. Effect of auriferous sulfide minerals structure and composition on their bacterial weathering. In Pagel & Leroy (Editors) : "Source, Transport and Deposition of Metals", Balkena, Rotterdam : 561-564.

- Marion, P., Monroy, M., Berthelin, J., and Mustin, C., 1991.d. Mineralogical factors governing the recovery of gold in a biooxidation-cyanidation process. In Cardoso Duarte & Lawrence (Editors) : "*Biohydrometallurgy'91*". Book of Proceedings. Forbitec, Portugal : 5.57.
- Mason, P. G., 1990. Energy Requirements for the Pressure Oxidation of Gold - Bearing Sulfides. *Journal of Metals*. Sept., 1990 : 15-18.
- McFarland, C. E. and Kirshenbaum, N. W., 1991. The Cortez Story : 125 years of evaluation and innovation. *Minerals and Metallurgical Processing*, 8 (2) : 57-64.
- McNulty, T. P. and Thompson, D. L., 1990. Economics of Bioleaching. In Ehrlich, H. L. and Brierley, C. L. (Editors) : "*Microbial Mineral Recovery*" : McGraw-Hill, Inc. - New York : 171-182.
- McQuinston, F. W. and Shoemaker, R. S., 1980. Gold and Silver Cyanidation Plant Practice. A.I.M.E., New York, U.S.A. : Tome 2.
- Monroy, M., Picquot, S., Berthelin, J., Marion, P. et Videau, G., 1991. Biolixiviation statique des minerais sulfurés aurifères : I. Etude de l'activité bactérienne; II. Bilans de l'avancement de la biodégradation et récupération de l'or en relation avec la minéralogie des minerais sulfurés. *Communications Journées Valorisation des Ressources Minérales 1991*, Ministère Français de la Recherche et de l'Espace : 287-312.
- Monroy, M., Berthelin, J., Marion, Ph., Rouillier, M. C. et Videau, G., 1992. Biolixiviation statique des minerais sulfurés aurifères : bilan d'avancement de la biodégradation et récupération de l'or en relation avec la minéralogie. In Joussemet, R. (Editor), *Seminaire 1991 "Mecanismes et Procédés"*. Laboratoire "Environnement et Minéralurgie". Nancy : 27-34.
- Monroy, M., Berthelin, J., Marion, P., Videau, G., Rodriguez, B., Rouillier, M. C., Lam, B. T. et Picquot, S., 1992. Utilisation des Techniques Biohydrometallurgiques pour la Mise en Valeur par Lixiviation Statique de Petits Gisements Aurifères Sulfurés Réfractaires. Rapport C.P.B. - M.R.T. N° 89-R-06704, Nancy : 93p.
- Monroy, M., Marion, P., Berthelin, J. and Videau, G., 1993. Heap-bioleaching of simulated refractory sulfide gold ores by *Thiobacillus ferrooxidans* : a laboratory approach on the influence of mineralogy. In *Biohydrometallurgy'93*. Book of Proceedings. Jackson Hole, Wyoming, U.S.A. : in press.
- Morin, D., Collinet, M. N., Ollivier, P., El-Kaliobi, F. and Livesey-Goldblatt, E., 1987. Etude de la lixiviation bactérienne de concentré sulfuré arsenié d'or refractaire en pilote de laboratoire. *Congrès de l'Industrie Minérale*. Marrakech 1987.
- Morin, D. et Ollivier, P., 1991. Réacteurs Dynamiques de Biolixiviation : Colonne à liquide et gaz moteurs & Réacteurs Mécaniquement Agités. *Communications Journées Valorisation des Ressources Minérales 1991*, Ministère Français de la Recherche et de l'Espace : 313-367.
- Mozier, D. L., Singer, D. A., Bagby, W. C., Menzie, W. D., 1992. Grade and Tonnage Model of Sediment-Hosted Au-Ag, In Bliss, J. D. (Editor) : "*Developments in Mineral Deposit Modeling*". U.S. *Geolog. Surv. Bull.* 2004 : 26-28.
- Murr, L. E. and Berry, B. K., 1976. Direct observations of Selective Attachment of Bacteria on Low-Grade Sulfide Ores and Other Mineral Surfaces. *Hydrometallurgy*, 2 : 11-24.
- Murthy, D. S. R., 1990. Microbially enhanced thiourea leaching of gold and silver from lead-zinc sulphide flotation tailings. *Hydrometallurgy*, 25 : 51-60.

Références Bibliographiques

- Murthy, K. S. N. and Natarajan, K. A., 1992. The role of surface attachment of *Thiobacillus ferrooxidans* on the biooxidation of pyrite. *Minerals & Metallurgical Processing*, 9 (1) : 20-24.
- Mustin, C., 1992. Approche physico-chimique et modélisation de l'oxydation bactérienne de la pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* : Rôle déterminant de la phase minérale. Thèse Université de Nancy I, Nancy : 222p.
- Mustin, C., Marion, Ph., Berthelin, J., de Donato, Ph. et Monroy, M., 1991. Une technique originale pour suivre l'oxydation bactérienne d'une pyrite : les électrodes en sachets. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 312, Série II, 1991 : 1197-1203.
- Mustin, C., Berthelin, J., Marion, Ph. and de Donato, Ph., 1992. Electrochemical and Physical Weathering of Pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environm. Microbiol.*, 58 : 1175-1182.
- Mustin, C., de Donato, Ph., Berthelin, J. and Marion, Ph., 1993. Surface sulphur as promoting agent of pyrite leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*. *FEM'S Microb. Rev.*: in press.
- Mustin, C., de Donato, P. and Berthelin, J., 1993. Surface Oxidized Species. A Key Factor in the Study of Bioleaching Processes. Part II : Investigation of superficial oxidized species developed during the bacterial oxidation of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. In *Biohydrometallurgy'93*. Book of Proceedings. Jackson Hole, Wyoming, U.S.A. : in press.
- Nagy, I., Mrkusic, P. and McCulloch, H. W., 1966. Chemical Treatment of Refractory Gold Ores. Literature Survey. *National Institute for Metallurgy*, Report No. 38, Randburg, South Africa : 87p.
- Natarajan, K. A., 1990. Electrochemical aspects of Bioleaching of Base-Metals sulfides. In Ehrlich, H. L. and Brierley, C. L. (Editors) : "*Microbial Mineral Recovery*" McGraw-Hill, Inc., New York : 79-106.
- Nicolau, M. and Kokonis, D., 1980. Geology and development of Olympias Mine, eastern Chalkidiki, Macedonia, Greece. In Jones, M. J. (Editor) : "*Complex Sulphide Ores*", I.M.M. Conference Proceedings, London 1980 : 260-270.
- Norris, P. R., 1988. Bacterial Diversity in Reactor Mineral Leaching. In Durand, G., Bobichon, L. and Florent, J., (Editors) : "*8th International Biotechnology Symposium*" *Proceedings*, Vol. II : Société Française de Microbiologie, Paris : 1119-1130.
- Norris, P. R., 1990. Acidophilic Bacteria and their Activity in Mineral Sulfide Oxidation. In Ehrlich, H. L. and Brierley, C. L. (Editors) : "*Microbial Mineral Recovery*" : McGraw-Hill, Inc. - New York : 3-28.
- Norris, P. R. and Barr, D. W., 1985. Growth and iron oxidation by acidophilic moderate thermophiles. *FEMS Microbiology Letters*, 28 : 221-224.
- Olson, G. J. and Kelly, R. M., 1986. Microbiological Metal Transformations : biotechnological Applications and potential. *Biotechnology Progress*, 2 (1) : 1-15.
- Osseo-Assare, K., Xue, T. and Ciminelli, S. T., 1984a. Solution Chemistry of Cyanide Leaching Systems. Kudryk, V., Corrigan, D. A. and Liang, W. W. (Editors) : "*Precious Metals : Mining, Extraction and Processing*". TMS-AIME, Warrendale, U.S.A. : 173-196.
- Osseo-Assare, K., Afenya, P. M. and Abotsi, G. M. K., 1984b. Carbonaceous Matter in Gold Ores : Isolation, Characterization and Adsorption Behavior in Aurocyanide Solutions. Kudryk, V.,

- Corrigan, D. A. and Liang, W. W. (Editors) : "Precious Metals : Mining, Extraction and Processing". TMS-AIME, Warrendale, U.S.A. : 125-144.
- Panin, V. V., Karavaiko, G. I. and Polkin, S. I., 1985. Mechanism and Kinetics of Bacterial Oxidation of Sulphide Minerals. In Karavaiko, G. I. and Groudev, N. S. (Editors) : "International Seminar on Modern Aspects of Microbiological Hydrometallurgy and International Training Course on Microbiological Leaching of Metals from Ores". Cent. Intern. Projects GKNT, Moscow : 197-215.
- Pantelis, G. and Ritchie, A. I. M., 1991. Macroscopic transport mechanisms as a rate-limiting factor in dump leaching of pyritic ores. *Appl. Math. Modelling*, 15 : 136-143.
- Papangelakis, V. G. and Demopoulos, G. P., 1990. Acid Pressure Oxidation of Arsenopyrite : Part I, Reaction Chemistry. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 29 (1) : 1-12.
- Papangelakis, V. G. and Demopoulos, G. P., 1990. Acid Pressure Oxidation of Arsenopyrite : Part II, Reaction Kinetics. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 29 (1) : 13-20.
- Picquot, S. et Berthelin, J., 1991. Méthodes pour le suivi de la croissance et de l'activité de *Thiobacillus ferrooxidans*. Rapport Centre de Pédologie Biologique - C.N.R.S., Nancy : 43p.
- Pivovarova, T. A. and Golovacheva, R. S., 1985. Microorganisms Important for Hydrometallurgy : Cytology, Physiology, and Biochemistry, In Karavaiko, G. I. and Groudev, S. N. (Editors) : "International Seminar on Modern Aspects of Microbiological Hydrometallurgy and International Training Course on Microbiological Leaching of Metals from Ores". Cent. Intern. Projects, GKNT, Moscow : 259-265.
- Plyusnin, A. M., Pogrelnyak, F., Mironov, A. G. and Zhmodik, S. M., 1981. The behavior of gold in the oxidation of Gold-bearing Sulfides. *Geokhimiya*, 6 : 841-949.
- Pol'kin, S. I., Adamov, E. V., Panin, V. V., Karavaiko, G. I., Yudina, I. N., Aaslanukov, R. Ya. and Grishin, S. I., 1985. Bacterial Leaching of Metals in Tanks. Non Ferrous Concentrate Treatment. Technology and Flow Sheets. In Karavaiko, G. I. and Groudev, N. S. (Editors) : "International Seminar on Modern Aspects of Microbiological Hydrometallurgy and International Training Course on Microbiological Leaching of Metals from Ores". Cent. Intern. Projects GKNT, Moscow : 239-258.
- Puhakka, J. and Tuovinen, O. H., 1986. Biological leaching of Sulfide Minerals with the Use of Shake Flask, Aerated Column, Air-Lift Reactor, and Percolation Techniques. *Acta Biotechnol.*, 6 (4) : 345-354.
- Radtke, A. S., 1985. Geology of the Carlin Gold Deposits, Nevada, *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1267 : 124 p.
- Radtke, A. S. and Scheiner, B. J., 1970. Studies on Hydrothermal Gold Deposition I. Carlin Gold Deposit, Nevada : The Role of Carbonaceous Materials in Gold Deposition. *Economic Geology*, 65 : 87 - 102.
- Radtke, A. S., Rye, R. O. and Dickson, F. W., 1980. Geology and stable isotope studies of the Carlin Gold Deposit, Nevada. *Economic Geology*, 75 : 641-672.
- Remond, G., Batel, A. et Marion, P., 1992. Mise au point de méthodes analytiques pour la localisation et le dosage de l'or dans des produits dérivés de minerais d'or à faible teneur. *Communications Journées Valorisation des Ressources Minérales 1991*, Ministère Français de la Recherche et de l'Espace : 56-88.

- Richards, J. P., Chappell, B. W., Mc Culloch, M. T., and McDougall, I., 1991. The Porgera Gold Deposit, Papua New Guinea, 1 : Association with alkalic magmatism in a continent-island-arc collision zone, In Ladeira E. A. (Editor) : "Brazil Gold '91". Balkena, Rotterdam : 11-30.
- Richardson, S. and Vaughan, D. J., 1989. Arsenopyrite : a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineralogical Magazine*, 53 : 223-229.
- Ritcey, G. M., 1989. Tailings Management : Problems and Solutions in the Mining Industry. *Process Metallurgy 6*, Elsevier Science Pub. , The Netherlands : 950p.
- Robins, R. G., 1988. Arsenic Hydrometallurgy. In Reddy, G. R., Hendrix, J. L., and Queneau, P. B., (Editors) : Arsenic Metallurgy, Fundamentals and Applications : A.I.M.E., New York : 215-247.
- Rossi, C. and Castro, L., 1991. Biooxidation in columns of a Refractory Gold Ore. In Cardoso Duarte & Lawrence (Editors) : *Biohydrometallurgy'91*. Book of Proceedings. Forbitec, Portugal : 5.7.65-5.7.66.
- Rouas, C., 1987. Production de solutions de sulfate ferrique par *Thiobacillus ferrooxidans* à partir de pyrite : application à la lixiviation d'un minerai d'uranium. Thèse Université d'Aix - Marseille I : 164p.
- Roy Chaudhury, G., Sukla, L. B., Das, R. P., Sharma, R. S. and Bhanawar, S. C., 1991. Percolation bacterial leaching of Rajpura Dariba ore in small columns. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 19 : 269-272.
- Sanmugasunderam, V., 1986. Bacterially Assisted Column Leaching. In Ehrlich, H. L. and Holmes, D. S. (Editors) : "Biotechnology for the Mining, Metal-Refining, and Fossil Fuel Processing Industries". *Biotechnology and Bioengineering* No. 16, John Wiley & Sons, New York : 73-81.
- Silver, M., 1978. Metabolic Mechanisms of Iron-Oxidizing Thiobacilli. In Murr, E. L., Torma, A. E. and Brierley, J. A. (Editors) : Metallurgical Applications and Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena, Academic Press : 3-17.
- Silverman, M. P., 1967. Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation. *Journal of Bacteriology*, 94 (4) : 1046-1051.
- Solari, J. A., Huerta, G., Escobar, B., Vargas, T., Badilla-Ohlbaum, R. and Rubio, J., 1992. Interfacial phenomena affecting the adhesion of *Thiobacillus ferrooxidans* to sulphide mineral surfaces. *Colloids and Surfaces*, 69 : 159-166.
- Solomons, M. and Dixon, K., 1983. The Determination of Total Cyanide in Solutions Containing Uranium and Gold. Report M67, Mintek, Randburg : 8p.
- Spencer, P. A., Budden, J. R. and Barrett, J., 1991. Pilot-plant bio-oxidation of gold-bearing arsenopyrite concentrates. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C : Mineral. Process. Extr. Metall.)*, 100 : C21-C24.
- Southam, G. and Beveridge, T. J., 1992. Enumeration of *Thiobacilli* within pH-Neutral and Acidic Mine Tailings and their Role in the Development of Secondary Mineral Soils. *Appl. Environm. Microbiol.*, 58 (6) : 1904-1912.
- Southwood, M. J. and Southwood, A. J., 1986. Mineralogical observations on the Bacterial leaching of Auriferous Pyrite : A New Mathematical model and implications for the release of Gold. In

- Lawrence, R. W., Branion, R. M. and Ebner, H. G., (Editors) : *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy. Process Metallurgy* No. 4, Elsevier : 98-113.
- St. John, J., 1984. *Les Métaux Précieux. Editions Time-Life*, Amsterdam : 176p.
- Thomas, K. G., 1991. Alkaline and Acidic Autoclaving of Refractory Gold Ores. *Journal of Metals*, Feb., 1991 : 16-19.
- Torma, A. E., 1988. A review of Gold Biohydrometallurgy. In Durand, G., Bobichon, L., and Florent, J., (Editors) : 8th Intern. Biotechnology Symp. Proceedings, vol. II : 1158-1168.
- Torma, A. E., 1989a. The Microbiological Extraction of less common Metals. *Journal of Metals*, June 1989 : 32-36.
- Torma, A. E., 1989b. Microbiological Metal Extraction Processes. In Malik, K. A., Naqvi, S. H. M. and Aleen, M. I. H. (Editors) : Proc. Int. Symp. Biotechnology for Energy, Pub. NIAB/NIBGE, Faisalabad, Pakistan : 263-312.
- Tuovinen, O. H., 1990. Biological Fundamentals of Mineral Leaching Processes. In Ehrlich, H. L. and Brierley, C. L. (Editors) : *Microbial Mineral Recovery* : McGraw-Hill, Inc. - New York : 55-78.
- van Aswegen, P. C., Godfrey, M. W., Miller, D. M. and Haines, A. K., 1991. Developments and innovations in bacterial oxidation of refractory ores. *Minerals and Metallurgical Processing* (november 1991) : 188-191.
- van Aswegen, P. C., Haines, A. K. and Marais, H. J., 1988. Design and Operation of a Commercial Bacterial Oxidation Plant at Fairview. *Proceedings Randol Perth Gold 88* : 144-147.
- van Grinsven, J. J. M. and van Riemsdijk, W. H., 1992. Evaluation of batch and column techniques to measure weathering rates in soils. *Geoderma*, Elsevier, 52 : 41-57.
- van Loosdrecht, M. C. M., Lyklema, J., Norde, W. and Zehnder, A. J. B., 1989. Bacterial Adhesion : A Physicochemical Approach. *Microbial Ecology*, 17 : 1-15.
- Vearncombe, J. R., Barley, M. E., Eisenlohr, B. N., Groves, D. I., Houstoun, S. M., Skwarnecki, M. S., Grigson, M. W., Partington, G. A., 1989. Structural Controls of Mesothermal Gold Mineralization : Examples from the Archean Terranes of Southern Africa and Western Australia, *Economic Geology* Mon. 6 : 124-134.
- Videau, G. et Roche, M., 1989. Développement industriel d'un nouveau procédé d'agglomération de minerai uranifère par boulettage avant traitement par lixiviation en tas (voie acide) : application au minerai très argileux de Nord-Aquitaine. *Congrès de l'Industrie Minérale, Ales* (France) : 26p.
- Wagner, F. E., Marion, P. and Regnard, J. R., 1986. Mössbauer Study of the Chemical State of Gold in Gold Ores. *Gold 100. Proceedings of the International Conference on Gold*. Vol. 2 : Extractive Metallurgy of Gold. Johannesburg (RSA) : 435-443.
- Wagner, F. E., Swash, P. M. and Marion, P., 1989. A ^{197}Au and ^{57}Fe Mössbauer study of the roasting of refractory gold ores. *Hyperfine Interactions*, 46 : 681-688.
- Wagner, F. E., Sawicki, J. A., Friedl, J., Mandarino, J. A. and Harris, D. H., 1992. Mössbauer Spectroscopy of the Ag - Au Chalcogenides Petzite, Fischesserite and Uytendogaardtite. *Canadian Mineralogist*, 30 : 327-333.

Références Bibliographiques

- Wagner, F. E., Sawicki, J. A., Friedl, J., Mandarino, J. A., Harris, D. H. and Cabri, L. J., 1993. ^{197}Au Mössbauer Study of the Gold - Silver Ditellurides Sylvanite, Krennerite and Calaverite. *Canadian Mineralogist*, in press.
- Wang, X. and Forssberg, K. S. E., 1990. The Chemistry of Cyanide - Metal Complexes in Relation to Hydrometallurgical Processes of Precious Metal. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 6 : 81-125.
- Wells, J. D. and Mullens, T. E., 1983. Gold-bearing arsenian pyrite determined by microprobe analysis, Cortez and Carlin Gold Mines, Nevada. *Economic Geology*, 68 : 187-201.
- Yehn, Y. T., Godshalk, J. R., Olson, G. J. and Kelly, R. M., 1987. Use of Epifluorescence Microscopy for Characterizing the Activity of *Thiobacillus ferrooxidans* on Iron Pyrite. *Biotechnology and Bioengineering*, 30 : 138-146.

ANNEXE I

ANNEXE I

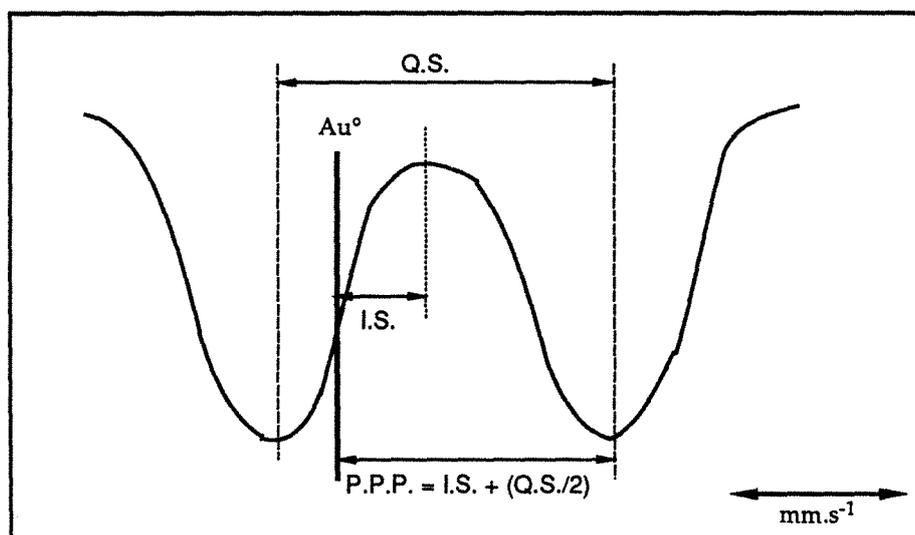
A. I. 1. Minéraux Aurifères
(d'après Harris, 1990)

Minéral	
Or métallique	Au
Electrum	Au,Ag
Alliage Au, Cu	Au,Cu
Calaverite	AuTe ₂
Krennerite	Au _{0,2} Ag _{0,8} Te ₂
Sylvanite	AuAgTe ₄
Kostovite	AuCuTe ₄
Montbrayite	(Au,Sb) ₂ Te ₃
Petzite	Ag ₃ AuTe ₂
Uytenbogaardtite	Ag ₃ AuS ₂
Liujiyinitite	Ag ₃ AuS ₂
Fischesserite	Ag ₃ AuSe ₂
Penzhinite	Ag ₄ Au(S,Se) ₄
Petrovskaitite	AgAu(S,Se)
Nagyagitite	Pb ₅ Au(Te,Sb) ₄ S ₅₋₈
Criddleite	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀
Aurostibite	AuSb ₂
Maldonite	Au ₂ Bi
Auricuprite	Cu ₃ Au
Tetraauricuprite	CuAu
Amalgame aurifère	Au ₂ Hg ₃
Rozhkovite	(Cu,Pd) ₃ Au ₂
Weishanite	(Au,Ag) ₃ Hg ₂
Zvyagintsevite	(Pd,Pt,Au) ₃ (Pb,Sn) ₂
Bogdonovite	Au ₅ (Cu,Fe) ₃ (Te,Pb) ₂
Bezmertnovite	Au ₄ Cu.nTeO ₂
Bilibinskite	Au ₃ Cu ₂ Pb.nTeO ₂
Muthmannite	(Au,Ag)Te
<i>espèce sans nom</i>	Au _{0,75} Hg _{0,25}
<i>espèce sans nom</i>	AuPb ₂
<i>espèce sans nom</i>	AuPb ₂ BiTe ₂ S ₃

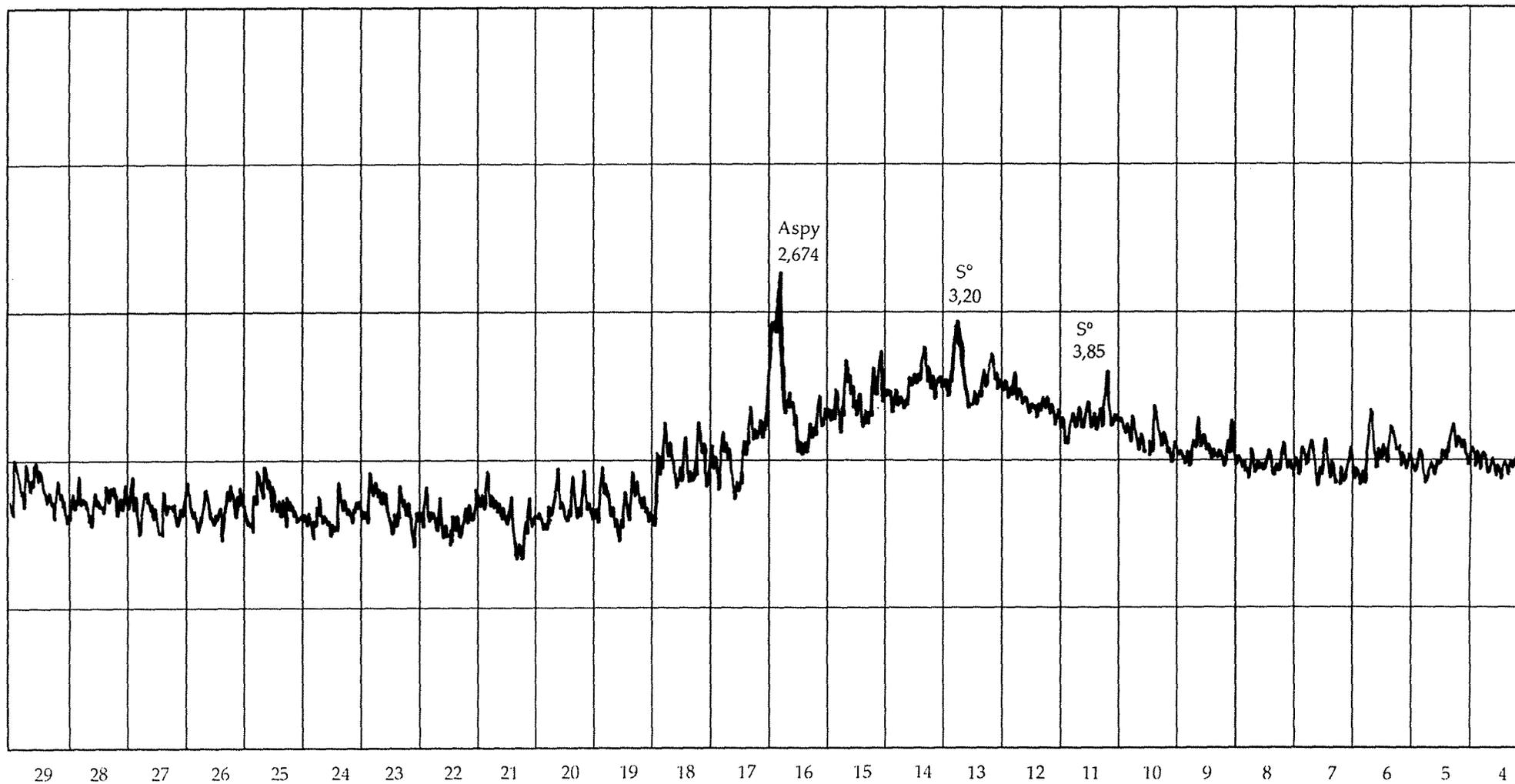
A. I. 2. Paramètres obtenus par spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au de quelques minéraux aurifères et de plusieurs échantillons différents contenant de l'or combiné à la pyrite ou à l'arsénopyrite (d'après Marion, 1988, Wagner *et al.*, 1992, Friedl *et al.*, 1992, Wagner *et al.*, 1993)

Minéral		Paramètres Mössbauer		
		I. S. ⁽¹⁾ mm.s ⁻¹	Q. S. ⁽²⁾ mm.s ⁻¹	P. P. P. ⁽³⁾ mm.s ⁻¹
Or métallique	Au	-1,22	-	-
Electrum	Au _{0,01} Ag _{0,99}	+0,68	-	-
Alliage Au, Cu	Au _{0,01} Cu _{0,99}	+2,76	-	-
Calaverite	AuTe ₂	+1,34	2,40	+2,54
Krennerite	Au _{0,2} Ag _{0,8} Te ₂	+1,57	2,74	+2,94
Sylvanite	AuAgTe ₄	+1,68	2,78	+3,07
Kostovite	AuCuTe ₄	+1,61	2,56	+2,89
Montbrayite	(Au,Sb) ₂ Te ₃	+1,48	2,31	+2,63
Petzite	Ag ₃ AuTe ₂	+1,19	4,56	+3,47
Fischesserite	Ag ₃ AuSe ₂	+1,20	4,96	+3,68
Uytenbogaardtite	Ag ₃ AuS ₂	+1,59	5,36	+4,27
Nagyagite	Pb ₅ Au(Te,Sb) ₄ S ₈₋₈	+1,67	3,56	+3,45
Aurostibite	AuSb ₂	+2,33	-	-
Criddleite	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀	+2,36	-	-
Maldonite	Au ₂ Bi	+0,07	3,31	+1,72
Or réfractaire associé à la pyrite		+2,49	-	-
Or réfractaire associé à la pyrite		+3,13	-	-
Or réfractaire associé à la pyrite		+3,49	-	-
Or réfractaire associé à la pyrite		+4,01	-	-
Or réfractaire associé à l'arsénopyrite		+3,28	-	-
Or réfractaire associé à l'arsénopyrite		+3,53	-	-
Or réfractaire associé à l'arsénopyrite		+3,62	-	-
Or réfractaire associé à l'arsénopyrite		+3,62	-	-

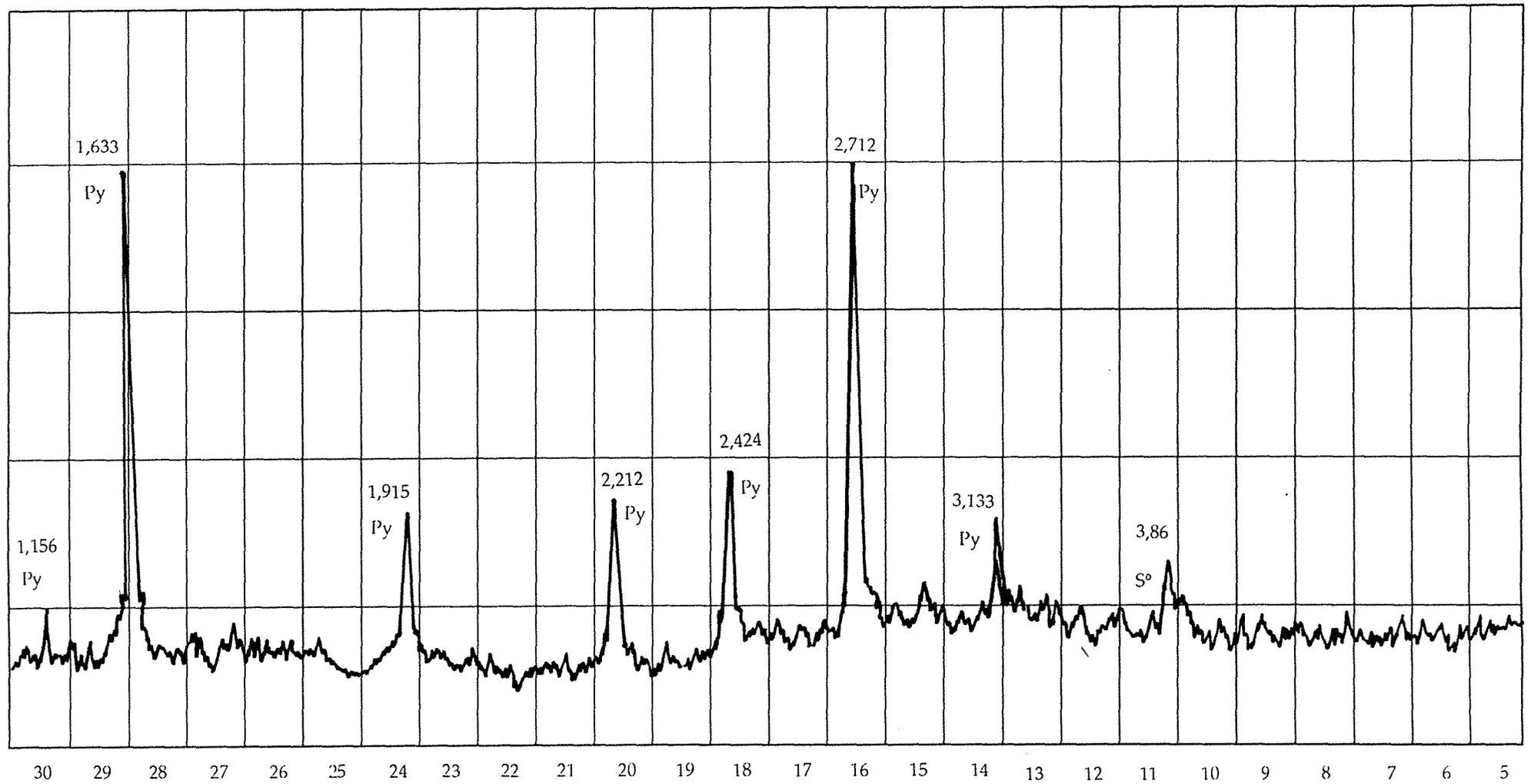
- I.S. = déplacement isomérique par rapport à l'or métallique dans source de platine et au centre du doublet
 Q.S. = écartement quadropolaire
 P.P.P. = position du pic correspondant à la partie la plus positive du doublet par rapport à l'or métallique



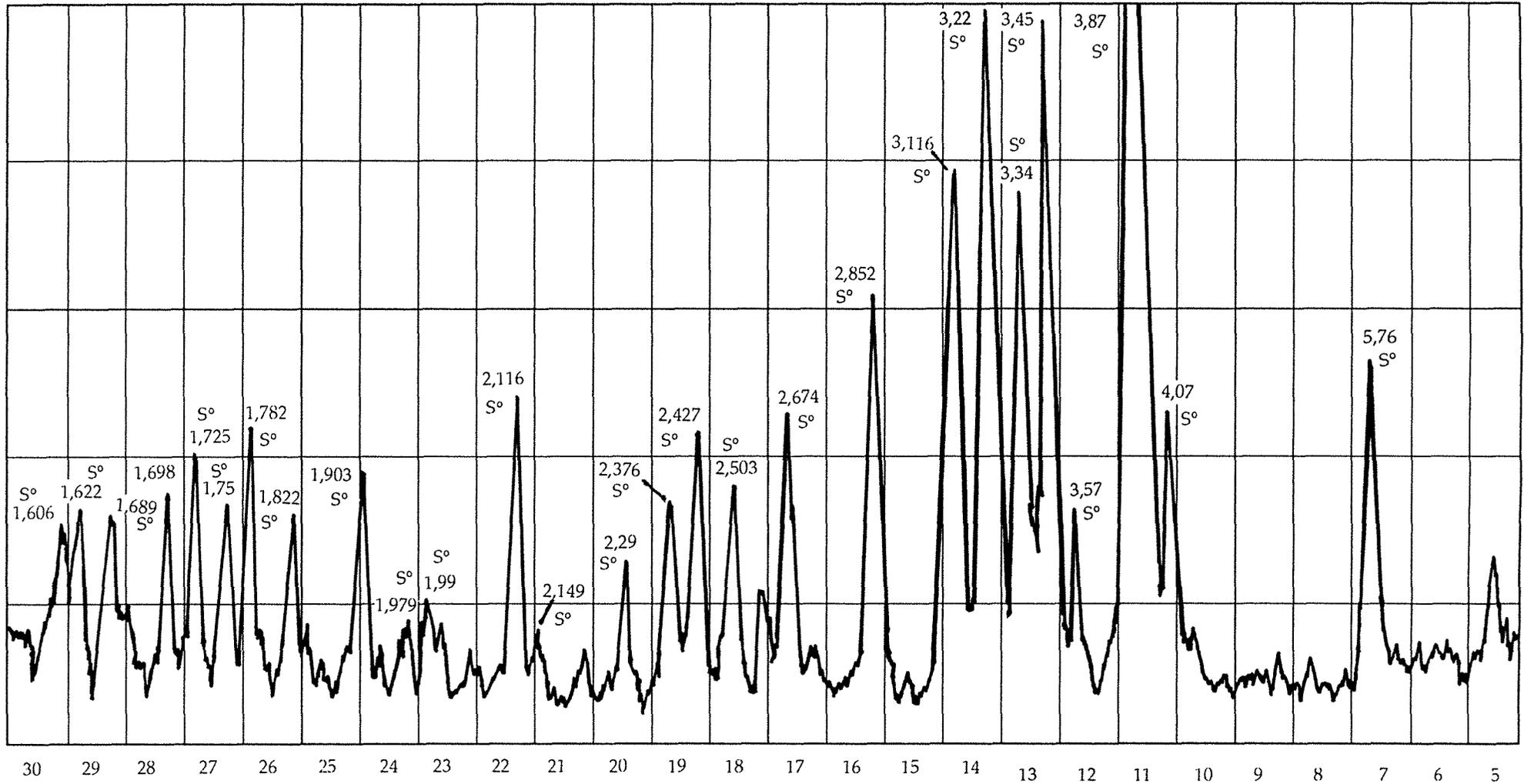
A. I. 3.
Diffractogrammes de rayons - X



Arsénopyrite biolixiviée
Biolixiviation en cuve agitée pendant 60 jours



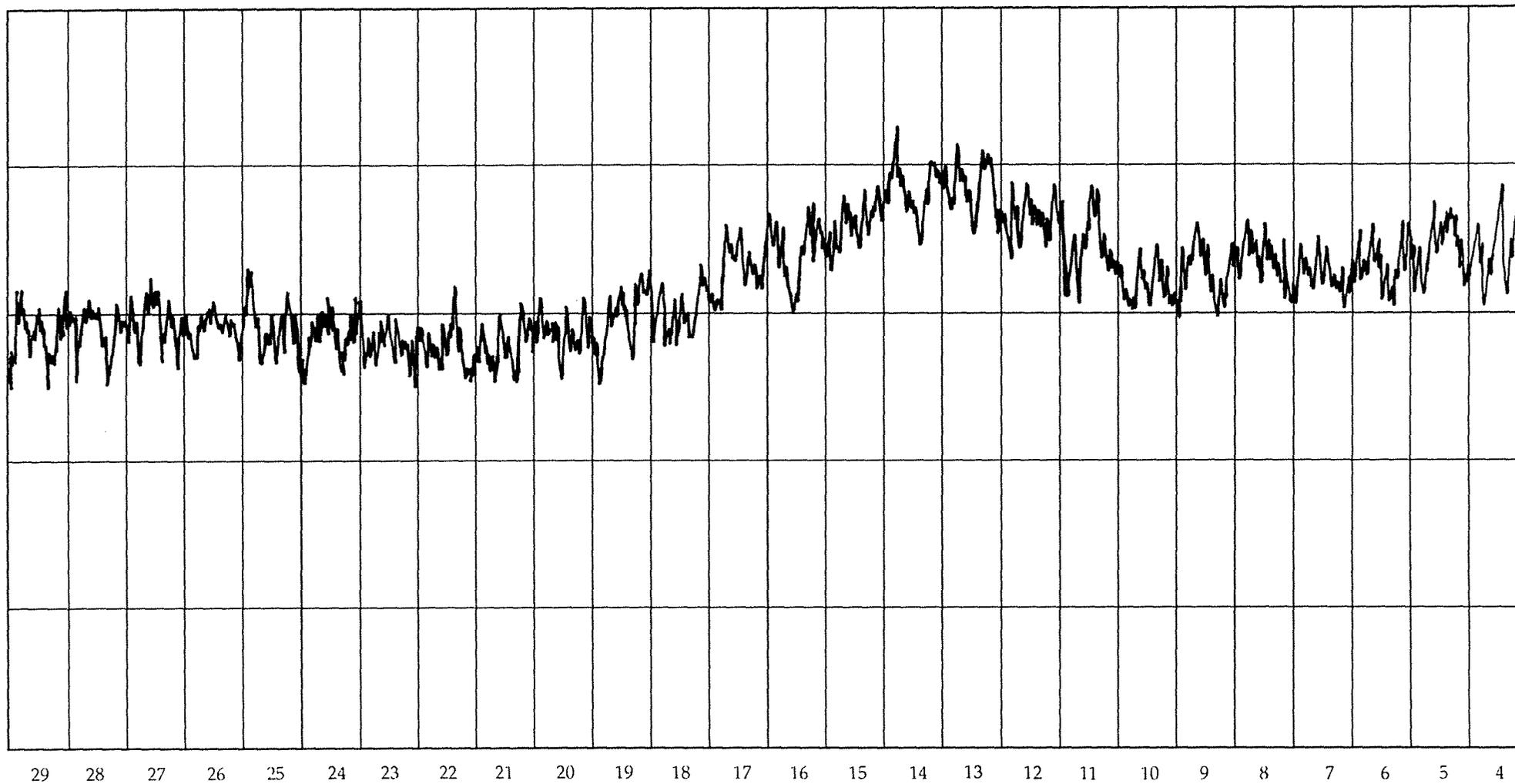
Résidu biolixivié d'un mélange pyrite + arsénopyrite ($[Aspy]/[Py] = 1,0$)
Biolixiviation en cuve agitée pendant 60 jours



Soufre élémentaire synthétique*

* diffractogramme R-X réalisé après 10 jours de la préparation du soufre synthétique
(l'expérience de cyanuration du soufre synthétique a été réalisée après 12 heures de sa préparation)

213



Arséniate ferrique synthétique

Arsène I

Annexe I

ANNEXE II

**ANNEXE II. METHODES DE SUIVI
DES POPULATIONS BACTERIENNES**

A. II. 1. MÉTHODE POUR LE DOSAGE DES PROTÉINES D'UNE SUSPENSION BACTÉRIENNE

La méthode de dosage des protéines a été choisie pour suivre la croissance bactérienne au cours des expériences de biolixiviation réalisées en pilote industriel, ceci en fonction du matériel et de l'équipement disponibles en site minier. La méthode de dosage choisie correspond à une modification de la méthode de Lowry, qui permet une estimation du nombre de bactéries en suspension à des concentrations supérieures de 1.10^8 bactéries.ml⁻¹.

Protocole utilisé : il comporte deux étapes : d'abord, une lyse alcaline des bactéries, suivie du dosage de la solution protéique. L'étude comparative de différentes techniques de lyse des bactéries (par l'action d'une sonde à ultra-sons, par l'action du chloroforme, par l'action de l'acide déoxycholique, par l'action de l'acétone, par l'action de la soude,...) et de différentes méthodes de dosage de la solution protéique (par la méthode de Bradford, par la méthode de Lowry,...) a permis d'adopter le protocole analytique suivant :

1. Lyse des bactéries : lyse alcaline (NaOH 4N) à chaud. Après d'avoir ajouté 1,5ml de NaOH 4N à 1ml de la suspension bactérienne*, laisser la suspension pendant 15 minutes dans un bain-marie bouillant. Refroidir dans un bain glacé et ajouter ensuite 1ml HCl 4N. Cette technique correspond à la meilleure lyse observée de toutes les méthodes testées pour des concentrations bactériennes se situant aux environs de 10^8 . Aux concentrations $\geq 10^9$, il est nécessaire de diluer la suspension bactérienne car la lyse est moins efficace.

* les solutions de biolixiviation, récupérées du fermenteur ou des colonnes, sont filtrées à $5,0\mu\text{m}$ avant la lyse alcaline.

2. Dosage de la solution protéique : méthode de Lowry adaptée. Le lysat ainsi obtenu est centrifugé pendant 10min à 5000 rpm pour éliminer les déchets cellulaires non solubles. Après centrifugation prélever 1ml du surnageant (solution protéique) et ajouter 5ml d'une solution A+B** (mélange réalisé extemporanément). Attendre 10mn. Ensuite, ajouter 500 μl de réactif de Folin Ciocalteu dilué 2X, agiter immédiatement et vigoureusement. Laisser reposer au moins 30mn et lire par la suite l'absorbance à 750nm.

** Solution A+B = 25ml de solution A + 0,5ml de solution B

A = Na₂CO₃ 2% dans H₂O distillée

B = CuSO₄, 5H₂O 0,5% dans une solution de Tartrate de K et Na 1%

(Préparer extemporanément)

Ce même protocole a été utilisé pour le dosage d'une série de dilutions en cascade obtenues à partir d'une solution mère de *Thiobacillus ferrooxidans* (2×10^{10} bactéries.ml⁻¹), et ainsi obtenir la courbe étalon qui relie la lecture de la densité optique à 750nm et le nombre "estimé" de bactéries. Préalablement, une courbe d'étalonnage a été tracée à partir de concentrations connues d'une protéine standard (Protéine Standard 2 - BIORAD : *Serum Albumine Bovine* (S.A.B.) Fraction , Référence No. 5 000 007 de BIORAD S.A.)

Finalement, un échantillon de la même suspension bactérienne, filtrée à 0,2µm (pour éliminer les particules minérales et les bactéries), subit le même protocole analytique afin d'obtenir un témoin (blanc) de lecture de la solution.

A. II. 2. MÉTHODE POUR ESTIMER LE NOMBRE DE BACTÉRIES FIXÉES AUX SURFACES MINÉRALES

Une méthode de désorption mise au point au *Centre de Pédologie Biologique* (Picquot et Berthelin, 1991, Dziurla, 1991, Dziurla *et al.*, 1992) nous a permis d'estimer le nombre de bactéries fixées sur la surface minérale, et de comparer leur viabilité et leur état énergétique avec ceux des bactéries en suspension. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de l'adhésion des bactéries au cours des cinétiques de biolixiviation, et de constater l'influence de l'état de surface du minéral et l'influence de la fixation elle-même sur l'avancée de la lixiviation.

Protocole proposé. L'étude comparative de différents traitements de désorption - en fonction du réactif (Tween, Urée, ...), de la concentration en Tween (0,1%, 1,0% et 10,0%), et du type de traitement (Ultrasons, Vortex, traitements successifs,...) - a permis d'établir le protocole suivant:

1. Prélèvement d'une fraction du substrat minéral (pyrite ou arsénopyrite "pures", ou sulfures + gangue) à l'aide d'une spatule (entre 300 et 1000mg) et disposition de l'échantillon dans un tube en polypropylène préalablement taré (tube eppendorf pour les granulométries $\approx 100\mu\text{m}$). Deux à trois essais (répétitions) sont réalisés par prélèvement.
2. Cette fraction minérale est lavée avec du milieu de culture (fractions de 1 à 3ml) en agitant vigoureusement en vortex. Ce lavage est poursuivi de façon à avoir dans la dernière fraction de lavage une concentration bactérienne $\leq 1.10^6$ bactéries.ml⁻¹. La totalité de la solution de lavage est alors filtrée sur un préfiltre en fibre de verre 1,0µm de diamètre de pores* (MSI, U.S.A.). La concentration des bactéries en suspension est déterminée par comptage microscopique en cellule de Thoma pour les concentrations $> 1.10^6$ bactéries.ml⁻¹ et par dénombrement en milieux solides pour les concentrations $< 1.10^6$ bactéries.ml⁻¹. L'ensemble des bactéries obtenues par lavages correspond aux **bactéries faiblement fixées et libres dans les eaux interstitielles du lit minéral biolixivié.**
3. La fraction minérale lavée, disposée encore dans le tube, subit ensuite deux traitements successifs de 10mn par 1 à 3ml de Tween 80 à 10%. Deux mélanges au vortex sont réalisés : l'un après ajout du Tween, l'autre au cours du contact avec le tensioactif. La fraction minérale ainsi traitée est finalement lavée par 3 à 6ml de milieu de culture. L'ensemble de la solution récupérée du traitement au Tween est filtrée sur un préfiltre en fibre de verre 1,0µm de diamètre de pores. Les bactéries

"désorbées" sont dénombrées au microscope en cellule de Thoma. Cette catégorie correspond aux bactéries fixées à la surface minérale.

Les concentrations ainsi obtenues pour les deux catégories de bactéries sont rapportées au poids sec de minéral traité.

* Des essais de filtration réalisés ont confirmé que le préfiltre utilisé (en fibre de verre 1,0 μ m de diamètre de pores), permet le passage de la totalité des Thiobacilles.

A. II. 3. MÉTHODE POUR DÉTERMINER L'ÉTAT ÉNERGÉTIQUE DES BACTÉRIES

La mesure de l'ATP par bioluminescence permet de définir l'état énergétique des bactéries (période stationnaire ou de croissance exponentielle). Elle peut également donner une idée de la concentration bactérienne à partir de courbes d'étalonnage réalisées aux différents stades de la croissance.

Etalonnage du luminomètre : L' étalonnage de l'appareil (Dynatech, France) a été réalisé avec de l'ATP standard fourni dans un kit de dosage Lumac. Ce dosage ne nécessite pas l'action du réactif d'extraction de l'ATP (NRB^R) et du bain à ultra-sons. Pour obtenir la courbe d'étalonnage, une solution "mère" a été préparée à partir de l'ATP lyophilisé repris avec 1ml de H₂O distillée stérile puis diluée dans le tampon Tris-EDTA. Les dosages sont réalisés en trois exemplaires minimum (plus si l'écart entre les valeurs est trop significatif). Il est préférable d'utiliser de l'ATP standard (10 μ g) fraîchement reconstitué avec un volume minimal d'eau bidistillée stérile pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. Les plus faibles concentrations ($\leq 1\mu$ g/ml) doivent être préparées juste avant le dosage car elles sont instables à température ambiante.

Protocole proposé : Différents protocoles ont été testés en raison de la faible stabilité de l'ATP en solution à température ambiante. Le protocole retenu (L. Zelles, I. Scheunert and F. Korte, 1985. ATP-Measurements in soil: a combination between the TCA and NRB^R extraction methods. *Chemosphere*, 14 (1) : 139-148) est décrit ci-dessous :

1. La suspension bactérienne se trouvant à pH acide, il est nécessaire de la diluer dans un tampon Tris (50mM) - EDTA (4mM) à pH de 7,75
2. 100 μ l d'échantillon + 900 μ l Tris-EDTA 1/10
3. Vortexer vigoureusement
4. 100 μ l de la dilution +100 μ l de NRB^R (il faut prévoir de le sortir du frigo 1/4 h avant le dosage afin qu'il n'y ait pas de variations de température)
5. Laissez agir 10 à 15 secondes dans le bain à ultra-sons
6. Placez le tube dans le luminomètre pré-réglé
7. Injectez 100 μ l de Lumit PM^R (Luciférase+luciférine) reconstitué avec le tampon Lumit^R et conservé à l'abri de la lumière (Prévoir également de le sortir à l'avance).
8. Déclenchez immédiatement l'appareil (intégration 10 sec)

La valeur obtenue (U.L) correspond à une quantité d'ATP estimée d'après la courbe d'étalonnage établie précédemment.

Remarques : Le Lumit PM^R est stable 8h à température ambiante après reconstitution. Il peut être congelé, immédiatement après sa solubilisation dans le tampon Lumit^R, pendant 4 semaines à -22°C (une seule fois). Sa stabilité après décongélation n'est plus que de 6h. Sous forme lyophilisée, il se conserve 1 an à 4°C. Il vaut mieux le conserver à l'abri de la lumière. Dans notre cas l'extraction au TCA proposée dans le protocole initial de Zelles *et al.*, 1985 a été jugée inutile puisque les bactéries se trouvent dans un milieu liquide non favorable à l'A.T.P. libre.

Mesure de l'ATP au cours de la biolixiviation de sulfures par *Thiobacillus ferrooxidans* : La mesure d'ATP s'est avérée impossible sur les bactéries en suspension dans le milieu de lixiviation: Une précipitation de sulfate ferrique est visible dans l'essai. Toutes les valeurs obtenues sont nulles ou proches de zéro. Plusieurs hypothèses sont envisageables: l'enzyme est inhibée dans ce milieu, l'ATP est détruit, l'extraction au NRB n'est plus efficace ou bien encore, les photons émis sont absorbés. Cette mesure n'est donc possible que sur des bactéries lavées dans le milieu de culture (M₂ ou M₁).

Dosage de l'ATP. Etat énergétique des différents inoculum : La mesure de l'ATP permet de définir l'état énergétique des bactéries (phase de croissance exponentielle ou période stationnaire) dans un système de biolixiviation. Cette mesure nous a permis donc de caractériser les bactéries qui sont utilisées pour ensemercer les différentes expériences de biolixiviation.

Les mesures sont réalisées sur des bactéries récupérées des expériences de biolixiviation en réacteur, après filtration, concentration et lavage (3 lavages avec du M₁) par centrifugation, et remise en milieu M₁ stéril.

BACTERIES POUR L'INOCULATION DES EXPERIENCES DE BIOLIXIVATION EN REACTEUR ET EN COLONNE (Bactéries supposées en pleine phase de croissance):

Inoculum	ng ATP/Bactérie
Bactéries adaptées à l'arsénopyrite	$3,2 \times 10^{-7} \pm 1,4 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 1	$5,9 \times 10^{-8} \pm 0,6 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 2	$1,8 \times 10^{-7} \pm 0,2 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 4	$2,9 \times 10^{-7} \pm 0,2 \times 10^{-7}$
Bactéries adaptées au concentré n° 5	$5,0 \times 10^{-8} \pm 0,7 \times 10^{-8}$

Le suivi de la croissance bactérienne par dénombrement direct à la cellule de Thoma indique que les bactéries adaptées à l'arsénopyrite et aux concentrés n° 2 et n° 4 correspondent effectivement à des bactéries en pleine phase de croissance exponentielle, tandis que celles adaptées aux concentrés n° 1 et n° 5 correspondent à des bactéries au début de la période stationnaire.

BACTERIES EN PERIODE STATIONNAIRE (30jours): Mêmes culots bactériens, restés pendant 30jours en milieu M₁, sous agitation à T=30°C.

Inoculum	ng ATP/Bactérie
Bactéries adaptées à l'arsénopyrite	$2,5 \times 10^{-8} \pm 0,5 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 1	$2,1 \times 10^{-8} \pm 0,5 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 2	$6,7 \times 10^{-7} \pm 2,1 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 5	$2,5 \times 10^{-8} \pm 1,1 \times 10^{-8}$

BACTERIES RECUPEREES APRES 14 JOURS DE L'INOCULATION: Bactéries récupérées en pleine phase de croissance (réacteurs de biolixiviation des concentrés sulfurés aurifères).

Inoculum	ng ATP/Bactérie
Bactéries adaptées à la pyrite	$1,3 \times 10^{-7} \pm 2,2 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées à l'arsénopyrite	$5,0 \times 10^{-7} \pm 9,9 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 1	$2,3 \times 10^{-7} \pm 2,0 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 2	$3,4 \times 10^{-7} \pm 7,2 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 4	$5,0 \times 10^{-7} \pm 3,1 \times 10^{-8}$
Bactéries adaptées au concentré n° 5	$1,1 \times 10^{-7} \pm 0,2 \times 10^{-8}$

Annexe II

LISTE DES FIGURES

- Figure I. 1.** Schéma d'un circuit C. I. P. pour le traitement de minerais aurifères non réfractaires en cuves agitées
- Figure I. 2.** Schéma du procédé de lixiviation en tas de minerais aurifères
- Figure I. 3.** Schéma d'un procédé de biolixiviation dynamique (d'après van Aswegen *et al.*, 1991).
- Figure II. 1.** Evolution de la croissance des bactéries en suspension et de la solubilisation du fer en fonction de la concentration initiale en azote dans le milieu nutritif, pour deux apports bactériens différents, au cours de la biolixiviation d'une pyrite "pure" en réacteur (T=30°C, 2% de pyrite 32-53µm).
- Figure II. 2.** Techniques utilisées pour le suivi des populations bactériennes dans les systèmes de biolixiviation.
- Figure II. 3.** Lois de Beer-Lambert de la concentration en protéine pour la densité optique mesurée à $\lambda = 750\text{nm}$ (dosage des protéines dans NaOH/HCl 4N par la méthode de Lowry).
- Figure II. 4.** Evolution du nombre des bactéries en suspension et de la concentration des protéines dans le lixiviat (après lyse des bactéries en suspension) au cours de la biolixiviation d'une pyrite "pure" en réacteur agité (T=30°C, 2% [poids] solides, pyrite 32-53µm).
- Figure II. 5.** Distribution granulométrique des échantillons utilisés pour les essais de biolixiviation (% cumulé).
- Figure II. 6.** Coupe schématique du réacteur à turbine utilisé pour les expériences de biolixiviation de sulfures en laboratoire.
- Figure II. 7.** Coupe schématique du réacteur à hélice (de grande capacité) utilisé pour les expériences de biolixiviation de sulfures en laboratoire.
- Figure II. 8.** Dispositif expérimental pour les colonnes percolées (PC = petite colonne en verre) de laboratoire.
- Figure II. 9.** L'installation de laboratoire pour les colonnes percolées (GC = grandes colonnes de laboratoire en P.V.C.).
- Figure II. 10.** Principe de la méthode utilisée pour le suivi de la concentration de cyanure libre en solution à l'aide d'une membrane microporeuse.
- Figure II. 11.** Dispositif expérimental utilisé pour le suivi de la consommation de cyanure par les produits bruts, synthétiques et biolixiviés.
- Figure III. 1.** Evolution du nombre de bactéries en suspension, du pH et des teneurs en fer et soufre en solution au cours de la biooxydation d'une pyrite "pure" par *Thiobacillus ferrooxidans*, en réacteur de laboratoire : fraction 32-53µm.
- Figure III. 2.** Courbes d'évolution des bactéries, des protéines en solution (protéines totales après lyse des bactéries en suspension) et du fer en solution au cours de la biooxydation d'une pyrite pure en réacteur agité : fraction 32-53µm.

Liste des Figures

- Figure III. 3.** Suivi des populations bactériennes (fixées et libres) au cours de la biooxydation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite, en colonne de laboratoire ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure III. 4.** Distribution des trois catégories de bactéries au cours de la biooxydation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite, en colonne de laboratoire ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure III. 5.** Evolution de la solubilisation du fer et de la croissance des trois catégories de bactéries (bactéries libres dans la solution percolante, bactéries faiblement fixées et libres dans les eaux interstitielles, et bactéries fortement fixées) au cours de la biooxydation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite, en colonne de laboratoire ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure III. 6.** Evolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction au cours de la biooxydation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit = $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure III. 7.** Distribution et évolution des bactéries à l'intérieur du lit de minerai en fonction du temps, au cours de la biooxydation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite, en colonne de laboratoire ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite $<2\text{mm}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure III. 8.** Evolution des populations bactériennes au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2%, $T=30^{\circ}\text{C}$).
- Figure III. 9.** Evolution des populations bactériennes au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2%, $T=30^{\circ}\text{C}$).
- Figure III.. 10.** Evolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2%, $T=30^{\circ}\text{C}$).
- Figure III. 11.** Solubilisation du fer, du sulfate et de l'arsenic au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2%, $T=30^{\circ}\text{C}$).
- Figure III. 12.** Pourcentage d'oxydation totale (quantité en solution + quantité précipitée) du fer et de l'arsenic au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2% $T=30^{\circ}\text{C}$).
- Figure III. 13.** Evolution du fer total et du fer ferreux en solution au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μm , pulpe à 2% $T=30^{\circ}\text{C}$).
- Figure III. 14.** Distribution de la taille des particules d'arsénopyrite et des produits solides néoformés au cours de la biolixiviation en réacteur (fraction 53 - 80 μm , pulpe à 2%, $T = 30^{\circ}\text{C}$).
- Figure III. 15.** Evolution des spectres infra-rouge en réflexion diffuse au cours du cycle de biolixiviation de l'arsénopyrite (fraction 53 - 80 μm).
- Figure III. 16.** Spectres infra-rouge en réflexion diffuse : (a) de arséniate ferrique synthétique, (b) de scorodite, (c) de pharmacosiderite et (d) d'arsenic natif dont la surface est oxydée en scorodite.
- Figure III. 17.** Evolution des spectres infra-rouge en transmission au cours du cycle de biolixiviation de l'arsénopyrite (fraction 53 - 80 μm).

Liste des Figures

- Figure III. 18. Evolution du film de soufre superficiel quantifié par chromatographie liquide et spectroscopie U.V. au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μ m, pulpe à 2%, T=30°C).
- Figure III. 19. Evolution du fer, de l'arsenic et du soufre superficiels et précipités, néoformés au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite (53-80 μ m, pulpe à 2%, T=30°C).
- Figure III. 20. Comparaison des cinétiques de biolixiviation en colonne percolée de minerais reconstitués avec une pyrite "pure" ou une arsénopyrite "pure" (T=30°C, débit=90 l.h⁻¹.m⁻², granulométrie pyrite et arsénopyrite <2mm, inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).
- Figure III. 21. Comparaison des cinétiques de biooxydation en réacteur de laboratoire d'une pyrite "pure" et du concentré n° 4 (63,94% pyrite + 19,73% arsénopyrite) (T=30°C, 32 - 53 μ m, inoculum=5.10⁷ bactéries.ml⁻¹, pulpe minérale à 2%).
- Figure III. 22. Solubilisation du fer au cours de la biolixiviation en réacteur d'une arsénopyrite et d'un mélange arsénopyrite + pyrite (53-80 μ m, pulpe à 2%, T=30°C).
- Figure III. 23. Analyse granulométrique par analyseur d'images du résidu biolixivié d'un mélange 50% pyrite + 50% arsénopyrite (granulométrie initiale = 53 - 80 μ m).
- Figure III. 24. Evolution du fer total et du fer ferreux au cours de la biolixiviation en réacteur d'un mélange arsénopyrite + pyrite (53-80 μ m, pulpe à 2%, T=30°C).
- Figure III. 25. Analyse granulométrique des pulpes minérales après 30 jours de biolixiviation en réacteur d'une pyrite "pure" et d'un concentré sulfuré contenant à l'origine 63,9% de pyrite et 19,7% d'arsénopyrite (granulométrie initiale = 53 - 80 μ m).
- Figure III. 26. Evolution des spectres infra-rouge en réflexion diffuse au cours du cycle de biolixiviation d'un mélange 50% pyrite + 50% arsénopyrite (fraction 32 - 53 μ m).
- Figure III. 27. Comparaison des cinétiques de biolixiviation en colonne percolée de minerais reconstitués avec différentes proportions de pyrite et d'arsénopyrite (T=30°C, débit=90 l.h⁻¹.m⁻², granulométrie pyrite et arsénopyrite <2mm, inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).
- Figure III. 28. Analyse par dispersion d'énergie couplée au M.E.B. du précipité formé lors de la biolixiviation en colonne d'un minerai reconstitué avec un rapport [arsénopyrite] / [pyrite] = 1,33. (Cette analyse correspond au précipité qui encapsule la particule minérale (sable) de la figure, planche I).
- Figure III. 29. Influence des précipités néoformés sur la distribution des bactéries fixées et des bactéries faiblement fixées ou associées aux eaux interstitielles dans le profil de la colonne en fin de biolixiviation de minerais reconstitués (T=30°C, débit = 50 l.h⁻¹.m⁻², inoculum=2.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 3,5kg de minerai, ≈2% de pyrite + arsénopyrite dans le minerai).
- Figure IV. 1. Evolution de la croissance des bactéries en suspension, du pH et de la solubilisation du fer au cours de la biolixiviation d'un minerai reconstitué à 2% pyrite : expérience "témoin" (T=30°C, granulométrie pyrite < 2mm, granulométrie du sable 110 - 150 μ m, inoculum initial = 5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, débit = 90 l.h⁻¹.m⁻², 306g de minerai).
- Figure IV. 2. Influence de la Température sur la croissance et l'activité de *Thiobacillus ferrooxidans* au cours de la biolixiviation en colonnes percolées d'un minerai reconstitué avec "pyrite pure" (débit=90 l.h⁻¹.m⁻², granulométrie pyrite <2mm, inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).
- Figure IV. 3. Influence de la granulométrie du sulfure libéré sur la croissance et l'activité de *Thiobacillus ferrooxidans* au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minerai reconstitué

Liste des Figures

avec 2% de "pyrite pure" ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).

- Figure IV. 4.** Influence de la libération des sulfures et de la granulométrie sur la croissance et l'activité de *Thiobacillus ferrooxidans* au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minerai sulfuré (tout-venant et reconstitué, $T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 3,5kg de minerai, 6,37% Py+Aspy).
- Figure IV. 5.** Influence de l'Inoculum sur la croissance et l'activité oxydante de *Thiobacillus ferrooxidans*, au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minerai reconstitué avec 2% de "pyrite pure" ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite <2mm, 306g de minerai).
- Figure IV. 6.** Influence du débit d'arrosage sur la croissance et l'activité oxydante de *Thiobacillus ferrooxidans*, au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minerai reconstitué avec 2% de "pyrite pure" ($T=30^{\circ}\text{C}$, granulométrie pyrite <2mm, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure IV. 7.** Influence de la régulation du pH : biolixiviation en colonnes percolées de minerais reconstitués avec une pyrite pure ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, granulométrie pyrite <2mm, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure IV. 8.** Influence du pourcentage de sulfures sur la croissance et l'activité oxydante de *Thiobacillus ferrooxydans*, au cours de la biolixiviation en colonnes percolées, d'un minerai reconstitué avec un concentré sulfuré ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $50 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, inoculum= 2.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 3,5kg de minerai).
- Figure IV. 9.** Influence du mode opératoire (percolation et ennoyage) sur la biolixiviation en colonnes de laboratoire, d'un minerai reconstitué avec 2% de pyrite pure ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ granulométrie pyrite <2mm, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure IV. 10.** Influence du mode opératoire (percolation et ennoyage) sur la biolixiviation en colonnes de laboratoire, d'un minerai reconstitué avec 2% de pyrite pure ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ granulométrie pyrite <2mm, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai).
- Figure IV. 11.** Evolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré tout-venant, $T\approx 17^{\circ}\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, minerai <8mm non bouletté).
- Figure IV. 12.** Suivi des populations bactériennes (fixées et libres) au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré tout-venant, $T\approx 17^{\circ}\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, minerai <8mm non bouletté).
- Figure IV. 13.** Evolution de la solubilisation du fer et de la croissance des trois catégories de bactéries, au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré tout-venant, $T\approx 17^{\circ}\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, minerai <8mm non bouletté).
- Figure IV. 14.** Distribution et évolution des bactéries à l'intérieur du lit de minerai, au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré tout-venant, $T\approx 17^{\circ}\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, minerai <8mm non bouletté).
- Figure IV. 15.** Evolution du pH et de la mise en solution du fer et de l'arsenic au cours de la biolixiviation d'un minerai sulfuré de granulométrie < 8mm, bouletté et non bouletté, en colonne percolée pilote (120kg d'un minerai sulfuré, $T\approx 17^{\circ}\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$).
- Figure IV. 16.** Evolution du pH et de la mise en solution du fer et de l'arsenic au cours de la biolixiviation en colonne percolée pilote d'un minerai sulfuré concassé à deux granulométries différentes et bouletté (< 8mm, et < 2mm) et ensuite bouletté (120kg d'un minerai sulfuré, $T\approx 17^{\circ}\text{C}$, débit = $20 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

Liste des Figures

- Figure V. 1. Techniques d'analyse minérale utilisées pour la caractérisation des minerais et concentrés sulfurés aurifères.
- Figure V. 2. Spectres Mössbauer (^{197}Au) des quatre concentrés aurifères sulfurés de départ.
- Figure V. 3. Extraction de l'or par cyanuration en fonction de l'oxydation chimique acide par HNO_3 (□ pyrite, ▲ arsénopyrite).
- Figure VI. 1. Evolution de la croissance des bactéries en suspension et du pH au cours de l'oxydation bactérienne des quatre concentrés sulfurés en systèmes agités ($T=30^\circ\text{C}$, inoculum= 10^7 bactéries. ml^{-1} , pulpe à 2%).
- Figure VI. 2. Comparaison des cinétiques de solubilisation du fer et de l'arsenic au cours de la biolixiviation des quatre concentrés sulfurés ($T=30^\circ\text{C}$, inoculum= 10^7 bactéries. ml^{-1} , pulpe à 2%).
- Figure VI. 3. Prévisions sur l'extraction de l'or en fonction de la solubilisation du fer, de l'arsenic et de l'antimoine par oxydation bactérienne des concentrés sulfurés aurifères en systèmes agités : comparaison avec la lixiviation chimique par HNO_3 à 2,5N.
- Figure VI. 4. Evolution du pH, de la croissance des bactéries en suspension, et de la solubilisation de Fer et d'Arsenic au cours de la biolixiviation de minerais sulfurés aurifères en colonnes percolées de laboratoire ($T=30^\circ\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, inoculum= 5.10^7 bactéries. g^{-1} de minerai, 306g de minerai, environ 2% pyrite + arsénopyrite dans le minerai).
- Figure VI. 5. Prévisions sur l'extraction de l'or par cyanuration en fonction de l'oxydation chimique acide par HNO_3 et de l'avancement de la biolixiviation statique des minerais sulfurés reconstitués (□ pyrite, ▲ arsénopyrite).
- Figure VI. 6. Spectre Mössbauer (^{197}Au) du concentré n° 5 de départ (A) et du même concentré ayant subi une biolixiviation partielle (B). Le spectre A montre une composante dominante d'or combiné à l'arsénopyrite (vert) et une composante à faible intensité d'or métallique (jaune). (Le spectre B a été obtenu après biooxydation en réacteur pendant 30 jours, sur échantillon congelé après récupération par centrifugation à 18000 t.p.m. et mise à congélation à -20°C sous azote).
- Figure VI. 7. Extraction de l'or par cyanuration en fonction de l'oxydation chimique acide par HNO_3 (□ pyrite, ▲ arsénopyrite), en comparaison avec les récupérations de l'or obtenue et attendue après biolixiviation statique des minerais sulfurés reconstitués.
- Figure VII. 1. Réactivité du cyanure avec la pyrite et l'arsénopyrite (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μm , volume du réacteur = 1,4 l, $[\text{CN}]_{\text{initial}} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).
- Figure VII. 2. Réactivité du cyanure avec l'arsénopyrite et le concentré n° 1 (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μm , volume du réacteur = 1,4 l, $[\text{CN}]_{\text{initial}} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).
- Figure VII. 3. Réactivité du cyanure avec la pyrite et les produits de sa biolixiviation (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μm , volume du réacteur = 1,4 l, $[\text{CN}]_{\text{initial}} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).
- Figure VII. 4. Réactivité du cyanure avec l'arsénopyrite et les produits de sa biolixiviation (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μm , volume du réacteur = 1,4 l, $[\text{CN}]_{\text{initial}} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).
- Figure VII. 5. Réactivité du cyanure avec les espèces solubles et solides issues de la biolixiviation de l'arsénopyrite (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μm , volume du réacteur = 1,4 l, $[\text{CN}]_{\text{initial}} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).

Liste des Figures

- Figure VII. 6. Réactivité du cyanure avec l'arsénopyrite biolixiviée et le soufre élémentaire (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μ m, volume du réacteur = 1,4 l, $[CN]_{initial} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).
- Figure VII. 7. Réactivité du cyanure avec l'arsénopyrite et le concentré n° 1 biolixiviés (masse de solides = 40g, granulométrie 50 - 100 μ m, volume du réacteur = 1,4 l, $[CN]_{initial} = 0,1 \text{ M.l}^{-1}$, longueur de la membrane = 123cm).
- Figure VII. 8. Consommation de cyanure au cours de la cyanuration statique d'un minerai sulfuré biolixivié (reconstitué à 0,84% pyrite + 1,12% arsénopyrite à partir du concentré n° 5).

FIGURES EN PLANCHES

- Figure P I. 1 Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) fixées à la surface d'un grain de pyrite provenant d'une expérience de biolixiviation en colonne. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- Figure P I. 2 Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) fixées à la surface d'un grain de pyrite provenant d'une expérience de biolixiviation en colonne. L'activité oxydante des bactéries est montrée par la présence des figures de corrosion. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- Figure P I. 3 Figures de corrosion en fin de cycle d'oxydation bactérienne d'un grain de pyrite provenant d'une expérience de biolixiviation en colonne. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- Figure P I. 4 Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) enrobées par l'amalgame de précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire) formés au cours de l'oxydation bactérienne d'une arsénopyrite en cuve agitée. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- Figure P I. 5 Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) enrobées par l'amalgame de précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire) en fin de cycle doxydation bactérienne d'une arsénopyrite en colonne de percolation. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- Figure P I. 6 Bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) enrobées par l'amalgame de précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire) en fin de cycle doxydation bactérienne d'un minerai reconstitué à pyrite - arsénopyrite en colonne de percolation. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- Figure P I. 7 Particule minérale (sable) encapsulée par le précipité formé lors de la biolixiviation en colonne d'un minerai reconstitué avec un rapport [arsénopyrite] / [pyrite] = 1,3. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- Figure P I. 8 Grain d'arsénopyrite en fin de cycle de biolixiviation en colonne du minerai reconstitué n° 1. L'oxydation bactérienne est contrôlée par la composition chimique au sein du grain. Image par électrons secondaires au M.E.B.
- Figure P II. 1 Evolution de l'arsénopyrite observée au microscope électronique à balayage au cours de l'oxydation bactérienne. 4 jours de biolixiviation : apparition de fissures.
- Figure P II. 2 Evolution de l'arsénopyrite observée au microscope électronique à balayage au cours de l'oxydation bactérienne. 11 jours de biolixiviation : apparition de petits trous.
- Figure P II. 3 Evolution de l'arsénopyrite observée au microscope électronique à balayage au cours de l'oxydation bactérienne. 11 jours de biolixiviation : développement d'une phase superficielle amalgamée d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire.

Liste des Figures

- Figure P II. 4** Evolution de l'arsénopyrite observée au microscope électronique à balayage au cours de l'oxydation bactérienne. 10 à 20 jours de biolixiviation : apparition des orientations cristallines (macles) par le développement de la corrosion.
- Figure P II. 5** Evolution de l'arsénopyrite observée au microscope électronique à balayage au cours de l'oxydation bactérienne. 10 à 20 jours de biolixiviation : combinaison du développement d'une porosité intragranulaire importante et de la corrosion contrôlée par les orientations cristallines.
- Figure P II. 6** Evolution de l'arsénopyrite observée au microscope électronique à balayage au cours de l'oxydation bactérienne. 10 à 20 jours de biolixiviation : pores ovoïdes développés par une corrosion contrôlée par l'orientation cristalline de l'arsénopyrite.
- Figure P II. 7** Evolution de l'arsénopyrite observée au microscope électronique à balayage au cours de l'oxydation bactérienne. 30 jours de biolixiviation : diminution de la taille des grains d'arsénopyrite et formation des précipités (arséniates ferriques et soufre élémentaire).
- Figure P II. 8** Mélange pyrite - arsénopyrite après 30 jours de biolixiviation en cuve agitée : les grains de pyrite ont été protégés galvaniquement par l'arsénopyrite, dont la diminution de taille est très évidente.
- Figure P III. 1.** Grain de pyrite poreuse avec de fines inclusions disséminées ($< 5\mu\text{m}$) d'or natif et de proustite (Ag_3AsS_3) et de concentrations complexes en arsenic. Image du concentré n° 2 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- Figure P III. 2.** Grain de pyrite avec une forte zonation chimique en fonction de la concentration en arsenic. Image du concentré n° 4 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- Figure P III. 3.** Grain d'arsénopyrite avec une zonation suivant des bandes de surcroissance et contenant une inclusion d'or métallique (Au^0). Image du concentré n° 1 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- Figure P III. 4.** Grain d'arsénopyrite aurifère avec une zonation suivant des bandes de surcroissance. Image du concentré n° 5 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- Figure P III. 5.** Grain de pyrite aurifère constitué par un "noyau" de pyrite entouré par une deuxième phase de pyrite plus riche en arsenic de texture collomorphe. Image du concentré n° 2 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- Figure P III. 6.** Figures de corrosion développées sur la phase de pyrite plus riche en arsenic de texture collomorphe du même grain de pyrite montré dans l'image P III.5. Image du concentré n° 2 par électrons rétrodiffusés au M. E. B.
- Figure P III. 7.** Particule d'or métallique (Au^0) libérée par l'oxydation bactérienne d'une pyrite aurifère similaire à celle de l'image P III. 1. Image du concentré n° 2 par électrons secondaires au M. E. B.
- Figure P III. 8.** Image après dissolution de la particule d'or de l'image P III. 7 à l'aide du cyanure. Image du concentré n° 2 par électrons secondaires au M. E. B.

Liste des Figures

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I. 1.** Types de minéralisations auxquelles sont associées les minerais sulfurés aurifères réfractaires, ainsi que les principaux dépôts types.
- Tableau I. 2.** Principales opérations minières pour le traitement des minerais aurifères sulfurés
- Tableau I. 3.** Constants de stabilité des complexes d'Au^(I) et d'Au^(III) (D'après Fleming, 1992).
- Tableau I. 4.** Caractéristiques des principales bactéries acidophiles oxydatrices du fer et du soufre (sources : Norris, 1990, Ritcey, 1989, Pivovarova et Golovacheva, 1985).
- Tableau I. 5.** Tolérance de *Thiobacillus ferrooxidans* aux métaux (d'après Ritcey, 1989).
- Tableau I. 6.** Etudes de lixiviation bactérienne réalisées en laboratoire et à l'échelle pilote pour l'extraction de l'or à partir de concentrés sulfurés aurifères.
- Tableau II.1.** Composition chimique de la pyrite et de l'arsénopyrite "pures" utilisées comme modèles pour les expériences de biolixiviation.
- Tableau II.2.** Composition chimique des concentrés aurifères sulfurés utilisés pour les expériences de biolixiviation en réacteur et pour reconstituer les minerais sulfurés (n.d. = non déterminé).
- Tableau II. 3.** Composition chimique du minerai tout-venant et des minerais reconstitués utilisés pour les expériences de biolixiviation en colonne (n.d. = non déterminé).
- Tableau III. 1.** Concentration en A.T.P. des populations bactériennes (*T. ferrooxidans*) au cours de la biolixiviation en colonne d'un minerai reconstitué à 2% pyrite (T=30°C, débit = 90 l.h⁻¹.m⁻², granulométrie pyrite <2mm, inoculum=5.10⁷ bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai).
- Tableau III. 2.** Description synthétique des différentes étapes d'oxydation d'une arsénopyrite par *Thiobacillus ferrooxidans*.
- Tableau III. 3.** Reconstitution des résidus biolixiviés par analyse d'images, après 30 jours d'attaque bactérienne en réacteur (53-80µm, pulpe à 2%, T=30°C).
- Tableau III. 4.** Influence de la valeur du rapport [Aspy] / [Py] sur l'avancement de la biolixiviation de la pyrite et l'arsénopyrite en systèmes statiques et sur la précipitation d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire.
- Tableau IV. 1.** Influence du pourcentage initial de sulfures du minerai sur l'avancement de la biolixiviation et la formation de précipités.
- Tableau IV. 2.** Détermination du nombre des bactéries totales et des bactéries oxydatrices du fer pour les bactéries libres (dans la solution percolante par ml de solution, et dans les eaux interstitielles par mg de minerai) et des bactéries totales pour les bactéries adhérentes aux surfaces minérales par mg de minerai, dans les colonnes pilote en fin de biolixiviation.
- Tableau V. 1.** Minéralogie des concentrés aurifères sulfurés utilisés pour les expériences de biolixiviation en colonnes et en réacteurs.

Liste des Tableaux

- Tableau V. 2.** Pourcentage de sulfures majeurs dans le minerai et les concentrés sulfurés aurifères : composition chimique des minéraux (les pourcentages sont des %masse).
- Tableau V. 3.** Teneur en or et pourcentage d'or réfractaire et cyanurable contenus dans le minerai et les concentrés sulfurés aurifères.
- Tableau VI. 1.** Solubilisation du fer et de l'arsenic par biolixiviation en systèmes agités des quatre concentrés aurifères sulfurés ($T=30^{\circ}\text{C}$, pulpe minérale à 2%, inoculum= 1.10^7 bactéries.ml⁻¹).
- Tableau VI. 2.** Avancement de l'oxydation bactérienne des quatre minerais aurifères sulfurés reconstitués en colonnes percolées ($T=30^{\circ}\text{C}$, débit= $90 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, inoculum= 5.10^7 bactéries.g⁻¹ de minerai, 306g de minerai, environ 2% pyrite + arsénopyrite dans le minerai).
- Tableau VI.3.** Analyse du résidu d'un minerai sulfuré reconstitué à 1,03% de pyrite et 0,87% d'arsénopyrite en fin de biolixiviation statique.
- Tableau VI. 4.** Analyse du résidu d'un minerai sulfuré reconstitué à 3,46% de pyrite et 2,91% d'arsénopyrite en fin de biolixiviation statique.
- Tableau VI. 5.** Analyse du résidu d'un minerai sulfuré reconstitué à 0,84% de pyrite et 1,12% d'arsénopyrite en fin de biolixiviation statique.
- Tableau VI. 6.** Distribution de l'or, des sulfures majeurs et des précipités néoformés (quantités par tranche) dans une colonne en fin de biolixiviation : minerai reconstitué à 0,84% pyrite + 1,12% arsénopyrite aurifère, à partir du concentré n° 5, [arsénopyrite] / [pyrite] = 1,331, 87,5% d'or combiné (Biolixiviation en colonne en présence de *Thiobacillus ferrooxidans* pendant 60j)
- Tableau VI. 7.** Distribution de l'or, des sulfures majeurs et des précipités néoformés (quantités par tranche) dans une colonne en fin de biolixiviation : minerai reconstitué à 1,03% pyrite + 0,87% arsénopyrite, à partir du concentré n° 1, [arsénopyrite] / [pyrite] = 0,841, 100% d'or métallique
- Tableau VI. 8.** Distribution de l'or, des sulfures majeurs et des précipités néoformés (quantités par tranches) dans une colonne en fin de biolixiviation : minerai reconstitué à 3,46% pyrite + 2,91% arsénopyrite, à partir du concentré n° 1, [arsénopyrite] / [pyrite] = 0,841, 100% d'or métallique
- Tableau VI. 9.** Extraction de l'or après biolixiviation statique des quatre minerais sulfurés aurifères reconstitués.
- Tableau VII. 1.** Avancement de la biolixiviation, quantité de précipités néoformés et consommation du cyanure après biolixiviation statique de minerais sulfurés en fonction du rapport [Aspy]/[Py].
- Tableau VII. 2.** Consommation du cyanure libre par les résidus de biolixiviation en colonnes de minerais sulfurés aurifères reconstitués (voir aussi tableaux VI.3 à VI.8).

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I :
ETAT DES CONNAISSANCES SUR LE TRAITEMENT DES
MINERAIS SULFURES AURIFERES REFRACTAIRES

I. 1. MINERAIS AURIFÈRES RÉFRACTAIRES	8
① Nature du minéral porteur de l'or	8
② Nature des minéraux accompagnateurs	9
③ Présence de matière carbonée	10
④ Formation de films sur la surface des particules d'or	10
⑤ Or physiquement emprisonné dans une gangue siliceuse	11
⑥ Or "invisible" associé aux minerais sulfurés (minerais sulfurés aurifères réfractaires)	11
I. 1. 1. Minerais sulfurés aurifères réfractaires	11
I. 1. 1. 1. Arsénopyrites et pyrites aurifères	12
I. 2. PRÉTRAITEMENTS POUR L'OXYDATION DES SULFURES PORTEURS DE L'OR	15
I. 2. 1. Grillage oxydant	15
I. 2. 2. Fusion pour matte	17
I. 2. 3. Oxydation sous pression	17
I. 2. 4. Chloruration	19
I. 2. 5. Oxydation bactérienne	20
I. 3. DISSOLUTION COMPLEXANTE DE L'OR	21
I. 3. 1. Cyanuration dynamique (en cuves agitées)	22
I. 3. 2. Cyanuration statique (en tas)	23
I. 3. 3. Lixiviation de l'or par d'autres réactifs	26
I. 4. BIOLIXIVIATION DE MINERAIS SULFURES	27
I. 4. 1. Bactéries	27
I. 4. 1. 1. Bactéries mésophiles	29
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	29
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	30

<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	31
Cultures mixtes	31
I. 4. 1. 2. Bactéries thermophiles modérées	32
I. 3. 1. 3. Bactéries thermophiles extrêmes	32
I. 4. 2. Mécanismes réactionnels de l'oxydation bactérienne des sulfures	33
I. 4. 3. Biolixiviation de sulfures en systèmes agités	36
I. 4. 4. Biolixiviation de sulfures en systèmes statiques	39

<p>CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES</p>

II. I. BACTERIE, MILIEUX DE CULTURE ET METHODES POUR LE SUIVI DES POPULATIONS BACTERIENNES	45
II. 1. 1. Bactérie	45
II. 1. 2. Milieu de culture	46
II. 1. 3. Méthodes pour le suivi des populations bactériennes	46
II. 1. 3. 1. Détermination de la concentration des bactéries en suspension	46
II. 1. 3. 2. Estimation du nombre des bactéries fixées aux surfaces minérales	51
II. 1. 3. 3. Détermination de l'état énergétique des bactéries	51
II. 2. MINERAUX, CONCENTRES ET MINERAIS SULFURES	51
II. 2. 1. Substrats minéraux "purs"	52
II. 2. 2. Concentrés sulfurés aurifères	53
II. 3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	55
II. 3. 1. Dispositifs de Laboratoire	55
II. 3. 1. 1. Réacteurs	55
II. 3. 1. 2. Colonnes de percolation	56
II. 3. 2. Dispositifs en Pilote Industriel	59
II. 3. 2. 1. Culture agitée	59
II. 3. 2. 2. Colonnes percolées	59
II. 4. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	60
II. 4. 1. Etude de la biolixiviation de sulfures en laboratoire	60
II. 4. 1. 1. En systèmes agités	60
II. 4. 1. 2. En systèmes statiques	60
II. 4. 2. Etude de la biolixiviation de sulfures en pilote industriel	61
II. 4. 2. 1. En systèmes agités	61
II. 4. 2. 2. En systèmes statiques	61
II. 4. 3. Cyanuration en laboratoire	62
II. 4. 3. 1. Cyanuration dynamique des résidus de biolixiviation	62
II. 4. 3. 2. Cyanuration statique des résidus de biolixiviation	63

II. 5. METHODE POUR LE SUIVI DE LA CONCENTRATION EN CYANURE LIBRE	63
II. 5. 1. Principe de la méthode	63
II. 5. 2. Dispositif expérimental	64
II. 5. 3. Détermination spectrophotométrique de la concentration en cyanure	65
II. 5. 4. Substrats solides pour l'étude de l'interaction entre les résidus de biolixiviation et le cyanure	65
II. 6. ANALYSES COMPLEMENTAIRES ET TRADITIONNELLES	66
II. 6. 1. Analyses chimiques	66
II. 6. 1. 1. Analyses des solutions de biolixiviation	66
II. 6. 1. 2. Analyses de solides	66
II. 6. 2. Microscopie électronique à balayage et microsonde électronique	66
II. 6. 3. Spectroscopie Infrarouge	67
II. 6. 4. Spectroscopie Mössbauer de ¹⁹⁷ Au	67
II. 6. 5. Analyses granulométriques	68
II. 7. CONCLUSION	68

<p>CHAPITRE III : COMPORTEMENT DES BACTERIES ET INFLUENCE DE LA NATURE DU MINERAL AU COURS DE L' OXYDATION BACTERIENNE DE PYRITE ET D'ARSENOPYRITE PAR <i>Thiobacillus ferrooxidans</i></p>
--

III. 1. BIOLIXIVIATION DE LA PYRITE	72
III. 1. 2. Biolixiviation d'une pyrite "pure" par <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> en systèmes agités	72
III. 1. 2. Biolixiviation d'une pyrite "pure" (minerai reconstitué) par <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> dans les systèmes statiques	74
III. 2. BIOLIXIVIATION DE L'ARSENOPYRITE	81
III. 2. 1. Oxydation bactérienne de l'arsénopyrite en systèmes agités	81
Étude des phases précipités néoformées	88
III. 2. 2. Oxydation bactérienne de l'arsénopyrite en systèmes statiques	93
III. 3. BIOLIXIVIATION DE SYSTEMES MIXTES A PYRITE + ARSÉNOPYRITE	96
III. 3. 1. Biolixiviation de systèmes mixtes à pyrite + arsénopyrite en systèmes agités	96
III. 3. 2. Biolixiviation d'un système mixte pyrite-arsénopyrite par <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> en systèmes statiques	101

CHAPITRE IV :
ETUDE DES PARAMETRES IMPLIQUES DANS LA
BIOLIXIVIATION DE MINERAIS SULFURES A PYRITE -
ARSENOPYRITE EN COLONNES :
DEFINITION DES CONDITIONS OPERATOIRES

IV. 1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	111
IV. 2. INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE ET DE L'ACCESSIBILITÉ DES SULFURES	113
IV. 3. INFLUENCE DU NOMBRE INTIAL DE BACTÉRIES	115
IV. 4. INFLUENCE DU DÉBIT D'ARROSAGE	116
IV. 5. INFLUENCE DE LA RÉGULATION DU pH	117
IV. 6. INFLUENCE DE LA TENEUR EN SULFURES	119
IV. 7. INFLUENCE DU MODE OPÉRATOIRE : PERCOLATION OU ENNOYAGE	121
IV. 8. INFLUENCE DES POPULATIONS AUTOCHTONES SUR LA CROISSANCE ET L'ACTIVITE D'UN INOCULUM DE <i>T. ferrooxidans</i> DANS UN SYSTEME DE LIXIVIATION PILOTE	122
IV. 9. ETUDE DE LA CONSTITUTION DU LIT DE MINERAI DANS UN SYSTEME DE LIXIVIATION PILOTE : INFLUENCE DU BOULETTAGE	128
IV. 10. CONCLUSIONS	131

CHAPITRE V :
CARACTERISATION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES
MINERAIS ET CONCENTRES SULFURES AURIFERES

V. 1. MINERAI TOUT-VENANT ET CONCENTRE n° 1	139
V. 1. 1. Statut chimique et minéralogique de l'or	140
V. 1. 2. Oxydation chimique du concentré n° 1	140
V. 2. CONCENTRE n° 2	145

V. 2. 1. Statut chimique et minéralogique de l'or	145
V. 2. 2. Oxydation chimique du concentré n° 2	146
V. 3. CONCENTRE n° 4	146
V. 3. 1. Statut chimique et minéralogique de l'or	146
V. 3. 2. Oxydation chimique du concentré n° 4	147
V. 4. CONCENTRE n° 5	147
V. 4. 1. Statut chimique et minéralogique de l'or	147
V. 4. 2. Oxydation chimique du concentré n° 5	148
V. 5. PREVISIONS SUR L'AVANCEMENT DE LA BIOLIXIVIATION DES SULFURES PORTEURS DE L'OR ET LA RECUPERATION DE L'OR EN FONCTION DE LA MINERALOGIE DES CONCENTRES	148
V. 6. CONCLUSIONS	149

CHAPITRE VI :
**BIOLIXIVIATION - CYANURATION STATIQUE DES MINERAIS
SULFURES : BILAN DE L'AVANCEMENT DE
L'OXYDATION ET DE L'EXTRACTION DE L'OR
EN FONCTION DE LA MINERALOGIE**

VI. 1. BIOLIXIVIATION EN SYSTEMES AGITES	153
VI. 2. BIOLIXIVIATION EN SYSTEMES STATIQUES	159
VI. 2. 1. Minerai reconstitué n° 2 : à 1,94% de pyrite (riche en arsenic), en absence d'arsénopyrite (dilution du concentré n° 2 dans du sable)	159
VI. 2. 2. Minerai reconstitué n° 4 : à 1,45% de pyrite et 0,45% d'arsénopyrite (dilution du concentré n° 4 dans du sable : rapport [arsénopyrite]/[pyrite] = 0,31)	161
VI. 2. 3. Minerai reconstitué n° 1 : à 1,03% de pyrite et 0,87% d'arsénopyrite (dilution du concentré n° 1 dans du sable : rapport [arsénopyrite]/[pyrite] = 0,84)	161
VI. 2. 4. Minerai reconstitué n° 5 : à 0,84% de pyrite et 1,12% d'arsénopyrite (dilution du concentré 5 dans du sable : rapport [arsénopyrite]/[pyrite] = 1,33)	161
VI. 3. LE STATUT CHIMIQUE DE L'OR LIBÉRÉ PAR BIOLIXIVIATION DES SULFURES PORTEURS	164
VI. 4. DISTRIBUTION DE L'OR LIBRE ET LIBÉRÉ À L'INTÉRIEUR DES COLONNES	165

VI. 5. RÉCUPÉRATION DE L'OR EN FONCTION DE L'AVANCEMENT DE LA BIOLIXIVIATION ET LA MINÉRALOGIE DU MINÉRAI	167
---	-----

VI. 6. CONCLUSIONS	170
--------------------	-----

<p style="text-align: center;">CHAPITRE VII : ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LES SOLUTIONS ET LES RESIDUS DE BIOLIXIVIATION DE MINÉRAIS SULFURES ET LE REACTIF DE COMPLEXATION DE L'OR</p>
--

VII. 1. REACTION AVEC LES SULFURES MAJEURS NON OXYDES	174
---	-----

VII. 2. REACTION AVEC LA PYRITE BIOOXYDEE	175
---	-----

VII. 3. REACTION AVEC LES RESIDUS DE BIOLIXIVIATION DE L'ARSENOPYRITE	176
---	-----

VII. 4. REACTIVITE AVEC LES RESIDUS DE BIOLIXIVIATION STATIQUE DES MINÉRAIS SULFURES	179
--	-----

VII. 5. CYANURATION DIRECTE EN COLONNE : ASPECTS CINÉTIQUES	181
---	-----

VII. 6. CONCLUSIONS	182
---------------------	-----

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	185
-------------------------------------	-----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	191
-----------------------------	-----

ANNEXE I	207
----------	-----

ANNEXE II	217
-----------	-----

LISTE DES FIGURES	223
-------------------	-----

LISTE DES TABLEAUX	231
--------------------	-----

RESUME

Une étude en laboratoire des cinétiques de biolixiviation par *Thiobacillus ferrooxidans* de minerais sulfurés, tout-venants et reconstitués, en colonnes de percolation a permis de comparer l'influence et le rôle des paramètres biologiques, minéralogiques et opératoires sur l'oxydation de la pyrite et de l'arsénopyrite en vue d'utiliser un procédé de biolixiviation - cyanuration en tas pour extraire l'or des gisements sulfurés aurifères réfractaires à faible teneur et/ou à faible tonnage.

Les principaux paramètres biologiques qui contrôlent l'oxydation statique des sulfures sont : (1) la présence de populations autochtones dans le minerai et leur compétition avec des bactéries apportées, (2) le nombre initial de bactéries apportées (*Thiobacillus ferrooxidans*), et (3) la distribution des différentes catégories de bactéries dans le lit minéral (bactéries fixées, bactéries libres dans les eaux interstitielles et bactéries libres dans la solution percolante). La mise au point d'une méthode de désorption au tween a permis de déterminer qu'entre 80 et 90% des bactéries totales restent fixées au substrat minéral au cours du cycle de biolixiviation, avec un nombre et une distribution homogènes au long du profil. Le nombre de bactéries libres dans les eaux interstitielles est un bon indicateur de la biooxydation statique de pyrites et d'arsénopyrites.

Les paramètres opératoires impliqués dans l'oxydation bactérienne des sulfures aurifères en lit statique comportent les paramètres propres de la constitution du lit minéral, les paramètres qui sont une fonction du mode opératoire (régulation du pH, débit d'arrosage et percolation ou ennoyage), et les paramètres qui dépendent des conditions extérieures au système (température principalement).

Une étude détaillée des minerais et concentrés sulfurés aurifères et de leurs produits biooxydés par microscopie électronique à balayage, spectroscopie Mössbauer et analyse d'images a mis en évidence les quatre principaux paramètres minéralogiques qui ont une influence sur la biooxydation des sulfures aurifères et par conséquent la libération de l'or : (1) la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite], (2) la teneur en sulfures dans le minerai, (3) la composition chimique et la cristallinité des sulfures aurifères, et (4) la distribution et l'état chimique de l'or dans les sulfures.

La récupération de l'or par cyanuration statique est proportionnelle à l'avancement de la biolixiviation sauf si celle-ci entraîne la formation de précipités. L'amalgame d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire précipité est caractérisé grâce à l'utilisation conjointe de techniques spectroscopiques (SIRTF, UV et Diffraction - X) et de la microscopie électronique à balayage. Les précipités peuvent recouvrir les particules d'or libérées et provoquent la consommation rapide et constante du cyanure libre en solution. Le suivi des teneurs du complexant libre en solution à l'aide d'une membrane microporeuse a montré que la consommation en cyanure est due principalement à la présence de soufre élémentaire et non aux composés du fer ou de l'arsenic.

Les résultats obtenus en laboratoire prouvent qu'un procédé combiné de biolixiviation - cyanuration en tas est envisageable pour le traitement de minerais sulfurés aurifères réfractaires à faible teneur et/ou à faible tonnage.

Mots-clés : *Thiobacillus ferrooxidans*, Sulfures, Or, Minerais, Biolixiviation, Cyanure, Colonnes, Biohydrométallurgie.

ABSTRACT

A laboratory study in percolation columns containing sulfide ores (crude ores and simulated ores) allow to compare the influence and the role of biological, mineralogical and operational parameters governing pyrite and arsenopyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* in order to use a bioleaching - cyanidation process in heaps to remove precious metals from small or low - grade refractory sulfide gold ores.

The major **biological factors** governing the sulfide oxidation in percolation columns are : (1) the presence of indigenous bacteria and their competition with inoculated bacterial populations (*Thiobacillus ferrooxidans*), (2) the initial bacterial concentration, and (3) the temporal and spatial distribution of the three classes of bacteria (bacteria adhering strongly, bacteria located in the interstitial medium and non-adhering bacteria) in the percolation columns. A Tween treatment has allowed to estimate that 80 to 90% of bacteria are fixed to mineral surfaces throughout the bioleaching process. The distribution and the number of bacteria adhering strongly are homogeneous along the mineral profile and during all the bioleaching process. The number of bacteria located in the interstitial medium provided an indicator of the pyrite and arsenopyrite oxidation.

The **operational conditions** controlling gold-bearing sulfides biooxidation in heaps involve : (1) mineral properties and mineralogical own factors (sulfides ratio, particle size, ...), (2) factors which depend on the operational practice (pH regulation, flow - rate, ...), and (3) parameters depending on external conditions (temperature principally).

A detailed study by scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy and image analysis of gold-bearing sulfide concentrates and ores, and of their bacterial leaching residues has pointed out the **mineralogical factors** controlling the sulfide oxidation and the gold release : (1) [Arsenopyrite] / [Pyrite] ratio, (2) sulfide content of the ore, (3) chemical composition and cristallinity of gold-bearing sulfides, and (4) distribution and chemical state of gold within the sulfides.

Gold recoveries by cyanidation in columns are proportional to sulfide bioleaching except if the sulfide biooxidation promotes ferric arsenates and elemental sulfur precipitation. Precipitates characterization was possible by coupling spectroscopic methods (DRIFTS, X - R Diffraction, UV) and scanning electron microscopy. Effects of the presence of precipitates on gold extraction could be associated to coatings of the gold grains and to a fast cyanide consumption. The determination of free cyanide concentration via a microporous gas membrane has allowed to prove that the free cyanide loss is principally due to the elemental sulfur and not to iron or arsenic compounds.

This laboratory scale study proves the feasibility of refractory sulfide gold ores heap-leaching by a combined bioleaching - cyanidation process.

Key-Words : *Thiobacillus ferrooxidans*, Sulfides, Gold, Ores, Bioleaching, Cyanide, Columns, Biohydrometallurgy.



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur COLIN Fabrice, Directeur de Recherche, Université Aix-Marseille,
Monsieur HERBILLON Adrian, Professeur, Centre de Pédologie Biologique
Vandoeuvre.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MONROY FERNANDEZ Marcos Gustavo

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse
intitulée :

**"Biolixiviation - cyanuration de minerais sulfurés aurifères dans des dispositifs de
percolation : comportement des populations de thiobacillus ferroxidans et
influence de la minéralogie et des conditions opératoires"**

en vue de l'obtention du titre de :

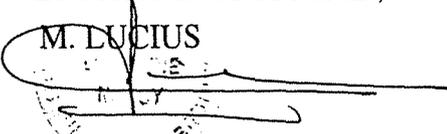
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GEOSCIENCES & MATIERES PREMIERES"**

Fait à Vandoeuvre le, **8 Juin 1993**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



RESUME

Une étude en laboratoire des cinétiques de biolixiviation par *Thiobacillus ferrooxidans* de minerais sulfurés, tout-venants et reconstitués, en colonnes de percolation a permis de comparer l'influence et le rôle des paramètres biologiques, minéralogiques et opératoires sur l'oxydation de la pyrite et de l'arsénopyrite en vue d'utiliser un procédé de biolixiviation - cyanuration en tas pour extraire l'or des gisements sulfurés aurifères réfractaires à faible teneur et/ou à faible tonnage.

Les principaux paramètres biologiques qui contrôlent l'oxydation statique des sulfures sont : (1) la présence de populations autochtones dans le minerai et leur compétition avec des bactéries apportées, (2) le nombre initial de bactéries apportées (*Thiobacillus ferrooxidans*), et (3) la distribution des différentes catégories de bactéries dans le lit minéral (bactéries fixées, bactéries libres dans les eaux interstitielles et bactéries libres dans la solution percolante). La mise au point d'une méthode de désorption au tween a permis de déterminer qu'entre 80 et 90% des bactéries totales restent fixées au substrat minéral au cours du cycle de biolixiviation, avec un nombre et une distribution homogènes au long du profil. Le nombre de bactéries libres dans les eaux interstitielles est un bon indicateur de la biooxydation statique de pyrites et d'arsénopyrites.

Les paramètres opératoires impliqués dans l'oxydation bactérienne des sulfures aurifères en lit statique comportent les paramètres propres de la constitution du lit minéral, les paramètres qui sont une fonction du mode opératoire (régulation du pH, débit d'arrosage et percolation ou ennoyage), et les paramètres qui dépendent des conditions extérieures au système (température principalement).

Une étude détaillée des minerais et concentrés sulfurés aurifères et de leurs produits biooxydés par microscopie électronique à balayage, spectroscopie Mössbauer et analyse d'images a mis en évidence les quatre principaux paramètres minéralogiques qui ont une influence sur la biooxydation des sulfures aurifères et par conséquent la libération de l'or : (1) la valeur du rapport [arsénopyrite] / [pyrite], (2) la teneur en sulfures dans le minerai, (3) la composition chimique et la cristallinité des sulfures aurifères, et (4) la distribution et l'état chimique de l'or dans les sulfures.

La récupération de l'or par cyanuration statique est proportionnelle à l'avancement de la biolixiviation sauf si celle-ci entraîne la formation de précipités. L'amalgame d'arséniates ferriques et de soufre élémentaire précipité est caractérisé grâce à l'utilisation conjointe de techniques spectroscopiques (SIRTF, UV et Diffraction - X) et de la microscopie électronique à balayage. Les précipités peuvent recouvrir les particules d'or libérées et provoquent la consommation rapide et constante du cyanure libre en solution. Le suivi des teneurs du complexant libre en solution à l'aide d'une membrane microporeuse a montré que la consommation en cyanure est due principalement à la présence de soufre élémentaire et non aux composés du fer ou de l'arsenic.

Les résultats obtenus en laboratoire prouvent qu'un procédé combiné de biolixiviation cyanuration en tas est envisageable pour le traitement de minerais sulfurés aurifères réfractaires à faible teneur et/ou à faible tonnage.

Mots-clés : *Thiobacillus ferrooxidans*, Sulfures, Or, Minerais, Biolixiviation, Cyanure, Colonnes, Biohydrométallurgie.