UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE D'ORLÉANS

THÈSE présentée par :

Julie MACHAULT

soutenue le : **7 novembre 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Atmosphère

Paramètres mi` éralogiques et microtexturaux utilisables da` s les études de traçabilité des mi` erais métalliques

THÈSE dirigée par :

Luc BARBANSON	Maître de conférences, Université d'Orléans
Thierry AUGÉ	Ingénieur, BRGM d'Orléans

RAPPORTEURS :

Lakhlifi BADRA	Professeur, Université Moulay Ismaïl, Meknès, Maroc
Gaston GIULIANI	Directeur de recherche IRD (CRPG/CNRS), Nancy

---

JURY

Thierry AUGÉ	Ingénieur, BRGM d'Orléans
Lakhlifi BADRA	Professeur, Université Moulay Ismaïl, Meknès, Maroc
Luc BARBANSON	Maître de conférences, Université d'Orléans
Gaston GIULIANI	Directeur de recherche IRD (CRPG/CNRS), Nancy
Kalin KOUZMANOV	Maître-assistant, Université de Genève, Suisse
Eric MARCOUX	Professeur, Université d'Orléans (président du jury)

INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE D'ORLEANS, CNRS-UNIVERSITE D'ORLEANS

BUREAU DE RECHERCHES GEOLOGIQUES ET MINIERES D'ORLEANS

PARAMÈTRES MINÉRALOGIQUES ET MICROTEXTURAUX UTILISABLES DANS LES ÉTUDES DE TRAÇABILITÉ DES MINERAIS MÉTALLIQUES

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Julie MACHAULT

Sous la direction de Luc Barbanson, Maître de conférences à l'Université d'Orléans

et de Thierry Augé, Ingénieur au BRGM d'Orléans

A mes parents

« La confiance ? Connais pas !... Je n'ai confiance dans les gens qu'autant que je sais et qu'autant qu'ils savent que je peux les contrôler ! »

Edouard Bourdet (1887-1945), 1934, *Les temps difficiles*, acte IV

REMERCIEMENTS

Mes plus vifs remerciements s'adressent tout d'abord à mes deux directeurs de thèse : Thierry Augé et Luc Barbanson qui ont su m'accorder leur confiance et m'apporter leur expérience. Grâce à cette étude, ils m'ont fait découvrir le monde de la métallogénie. Merci Luc pour m'avoir initié aux règles de l'échantillonnage à travers l'œuvre du grand Pierre Gy, et aussi pour avoir su donner une orientation originale et attractive à cette étude.

Je souhaite aussi exprimer des remerciements particuliers à Jean-Jacques Orgeval qui m'a fait bénéficier de ses connaissances et compétences et aussi de ses relations pour obtenir des échantillons d'Oural. Par son aide, ses encouragements et son amitié, il m'a apporté un soutien constant tout au long de ce travail.

J'adresse un grand merci à Alexandre Felicio de la société SOMINCOR pour sa précieuse collaboration et sa disponibilité pour réaliser l'échantillonnage de la chaîne de traitement de Neves Corvo et me fournir les informations nécessaires à l'établissement du paramètre « perte de mémoire ».

Je remercie profondément Valery Maslennikov pour m'avoir procuré entre autres un échantillon du fumeur noir Rainbow, type d'échantillon rare qu'il n'est pas aisé d'obtenir par ailleurs.

Je n'oublie pas que ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans une collaboration BRGM-ISTO et le financement de la convention n°20080034766 de la Région Centre. J'exprime ma parfaite reconnaissance à leurs représentants et dirigeants.

Je tiens également à remercier vivement Lakhlifi Badra et Gaston Giuliani d'avoir accepté de rapporter cette thèse ainsi que les autres membres du jury : Eric Marcoux, son président, Thierry Augé, Luc Barbanson et Kalin Kouzmanov de m'avoir fait l'honneur d'évaluer mon travail, d'apprécier son originalité, sa qualité et son apport dans la recherche appliquée à la certification et la traçabilité des minerais métalliques au niveau international.

Je remercie également toutes les personnes qui ont assuré la mise en oeuvre technique des différentes analyses réalisées à l'ISTO et au BRGM, Sylvain Janiec pour la préparation des sections polies, Claire Beny pour le MEB et Guillaume Wille pour la microsonde électronique.

Je tiens à remercier Martine Bodusseau, Stéphane Bouquet, Marlène Giffault, Claudine Groisy, Catherine Leroy et Marie-Noëlle Pailhès pour leur assistance au cours des nombreuses démarches administratives. Merci aux services informatiques de l'ISTO et du BRGM pour leur aide et leur efficacité.

Un grand merci pour leur soutien et cordialité à tous les enseignants et/ou chercheurs que j'ai pu côtoyer au cours de ces années. Je tiens également à remercier pour leur convivialité tous mes collègues, doctorants ou docteurs rencontrés au cours de ces années de thèse.
Je remercie tout particulièrement Flavien Choulet qui pendant ces années a su me soutenir dans les moments joyeux comme dans les moments plus difficiles. Merci pour son aide et ses conseils qui ont été précieux dans l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également Estelle Piquet, ma binôme durant les années universitaires communes, pour son soutien, son entrain communicatif et son aide.

Enfin, je remercie ma famille et surtout mes parents de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenu tout au long de mon parcours universitaire. Merci de m'avoir donné la passion des voyages, de la nature, des volcans et de la géologie depuis ma petite enfance... Je leur dédie ce travail.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION 29

CHAPITRE 2 : TRAÇABILITÉ DES MINERAIS : DÉFINITION ET MÉTHODE 33

2.1 LES MARCHÉS NON OFFICIELS DES MÉTAUX 35

2.1.1 DONNÉES SUR L'IMPORTANCE ÉCONOMIQUE DE QUELQUES MÉTAUX 35

2.1.1.1 L'or 35

2.1.1.2 L'argent 37

2.1.1.3 Le cuivre 38

2.1.1.4 Le plomb 39

2.1.1.5 Le zinc 40

2.1.1.6 Part de la production non officielle 41

2.1.2 INCIDENCES SOCIÈTALES DES EXPLOITATIONS NON CONTRÔLÉES 42

2.1.2.1 Le financement des guerres 42

2.1.2.2 Dégâts sur les infrastructures des pays en voie de développement 43

2.1.2.3 L'exploitation des enfants 45

2.1.2.4 La pénibilité des conditions de travail 45

2.1.2.5 Les atteintes à l'environnement 46

2.1.3 NÉCESSITÉ D'UNE RÉGULATION DES MARCHÉS DES MATIÈRES PREMIÈRES 48

2.2 RÉGULATION DES MARCHÉS DES MATIÈRES PREMIÈRES : LES SOLUTIONS APPORTÉES 48

2.2.1 LE DIAMANT 49

2.2.2 L'ÉMERAUDE 51

2.2.3 LE « COLTAN » 53

2.2.4 LA TRAÇABILITÉ COMME ÉLÉMENT D'AMÉLIORATION DES PROCÉDÉS DE TRAITEMENT : LE CAS DES MINERAIS DE FER 55

2.2.5 CONCLUSION 57

2.3 LE CAS DES MÉTAUX DE BASE 58

2.3.1 VALORISATION D'UN MINERAI 58

2.3.2 DESCRIPTION DE LA CHAÎNE DE TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE 59

2.3.3 LES CARACTÉRISTIQUES DES CONCENTRÉS DES MÉTAUX DE BASE DU POINT DE VUE DE LEUR TRAÇABILITÉ 61

2.3.4 CONCLUSION 62

2.4 DÉFINITION DE LA TRAÇABILITÉ 63

2.4.1 INTÉRÊTS DE LA TRAÇABILITÉ 63
2.4.2 CONTRAINTES DE LA TRAÇABILITÉ 64
2.4.3 CONCLUSION 65
2.5 MÉTHODOLOGIE 66
2.5.1 CARACTÉRISATION DU TOUT-VENANT ET DU CONCENTRÉ 67
2.5.1.1 Composition minéralogique 67
2.5.1.2 Microtextures 68
2.5.1.3 Pseudo-séquence paragénétique 69
2.5.1.4 Composition chimique 69
2.5.1.5 Autres paramètres 69
2.5.1.6 Masses échantillonnées 70
2.5.1.6.1 Définition, concepts fondamentaux et limites de la théorie de l'échantillonnage 70
2.5.1.6.2 Notion d'erreur de mesure d'une grandeur 72
2.5.1.6.3 Erreurs d'échantillonnage 73
2.5.1.6.4 Théorie de l'échantillonnage des matières morcelées 74
2.5.1.6.5 Conclusion 75
2.5.2 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA SPHALÉRITE ET LA CHALCOPYRITE 75
2.5.2.1 Microsonde électronique 75
2.5.2.2 Sélection des analyses 80
2.5.2.3 Comparaison de deux échantillons 81
2.5.2.3.1 Test de Kolmogorov-Smirnov 82
2.5.2.3.2 Test de Colin-White 83
2.5.3 PRISE EN COMPTE DU TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE 85
2.5.3.1 Évaluation de la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un processus minéralurgique 85
2.5.3.1.1 Processus minéralurgiques comme « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant 86
2.5.3.1.2 Processus minéralurgique parfaitement inefficace 87
2.5.3.1.3 Mesure de la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant 88
2.5.3.1.4 Cinétique de flottation et « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un traitement minéralurgique 89
2.5.3.1.5 Cinétique de flottation, exposant de Liapunov et « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un traitement minéralurgique 93
2.5.3.2 Conclusions et perspectives 96
2.5.4 CARTE D'IDENTITÉ 97
2.5.5 FAISABILITÉ DE LA MÉTHODE 97

CHAPITRE 3 : LES AMAS SULFURÉS VOLCANOGÈNES (VMS) 99

3.1 HISTORIQUE DES AMAS SULFURÉS VOLCANOGÈNES 101

3.2 GITES DU VOLCANISME SOUS-MARIN 103

3.3 CLASSIFICATION DES AMAS SULFURÉS VOLCANOGÈNES 105

3.3.1 CLASSIFICATION DES VMS SELON LA TENEUR EN MÉTAUX DE BASE 105

3.3.2 CLASSIFICATION DES VMS SELON LA TENEUR EN OR 106

3.3.3 CLASSIFICATION DES VMS SELON LA LITHOLOGIE DE LA ROCHE-HÔTE 106

3.4 DESCRIPTION DES DIFFÉRENTS TYPES D'AMAS SULFURÉS VOLCANOGÈNES 109

3.4.1 VMS DE TYPE BIMODAL MAFIQUE 109

3.4.2 VMS DE TYPE MAFIQUE 109

3.4.3 VMS DE TYPE MAFIQUE SILICOCLASTIQUE (PÉLITIQUE MAFIQUE) 111

3.4.4 VMS DE TYPE BIMODAL FELSIQUE 111

3.4.5 VMS DE TYPE SILICOCLASTIQUE FELSIQUE 112

3.5 DISTRIBUTION GÉOGRAPHIQUE DES AMAS SULFURÉS VOLCANOGÈNES 114

3.6 DISTRIBUTION TEMPORELLE DES AMAS SULFURÉS VOLCANOGÈNES 115

3.7 FORMATION DES AMAS SULFURÉS VOLCANOGÈNES 115

CHAPITRE 4 : LES GISEMENTS DE LA PROVINCE SUD-IBÉRIQUE 119

4.1 PRÉSENTATION DES GISEMENTS : CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET MINÉRALISATIONS 121

4.1.1 CONTEXTE GÉOLOGIQUE DE LA PROVINCE SUD-IBÉRIQUE 121

4.1.2 LES GISEMENTS 128

4.1.2.1 Neves Corvo 129

4.1.2.1.1 Géologie de Neves Corvo 129

4.1.2.1.2 Minéralisations de Neves Corvo 131

4.1.2.2 Tharsis 137

4.1.2.2.1 Géologie de Tharsis 137

4.1.2.2.2 Minéralisations de Tharsis 140

4.2 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS DE NEVES CORVO 141

4.2.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 141

4.2.2 MICROTEXTURES 141

4.2.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 156

4.2.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE 157

4.2.5 COMPARAISON AVEC D'AUTRES ANALYSES 160

4.3 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ETABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS DE THARSIS 164
4.3.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 164
4.3.2 MICROTEXTURES 164
4.3.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 173
4.3.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE 175
4.3.5 COMPARAISON AVEC D'AUTRES ANALYSES 178
4.4 COMPARAISON DES GISEMENTS DE THARSIS ET DE NEVES CORVO 179
4.4.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 179
4.4.2 MICROTEXTURES 181
4.4.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 184
4.4.4 ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE184
4.4.4.1 Microsonde électronique 185
4.4.4.2 Test de Kolmogorov-Smirnov 188
4.4.4.3 Test de Colin-White 190
4.4.4.4 Conclusion 191
4.5 LE TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE DE NEVES CORVO 193
4.5.1 CARACTÉRISATION DU TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE 193
4.5.2 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE ET MICROTEXTURES 194
4.5.3 ÉVALUATION DE LA « PERTE DE MÉMOIRE » DES CARACTÉRISTIQUES DU TOUT-VENANT LORS D'UN TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE 196
4.5.3.1 « Perte de mémoire » expérimentale (PM_{exp}) 196
4.5.3.2 « Perte de mémoire » et cinétique de flottation (PM_k) 199
4.5.3.3 « Perte de mémoire » selon le formalisme de Liapunov 201
4.5.3.4 « Perte de mémoire » selon le formalisme de Liapunov et cinétique de flottation 204
4.5.3.5 Conclusion 206
4.6 CARTE D'IDENTITÉ 208

CHAPITRE 5 : LES GISEMENTS DE LA PROVINCE D'OURAL 211

5.1 PRÉSENTATION DES GISEMENTS : CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET MINÉRALISATIONS 213
5.1.1 CONTEXTE GÉOLOGIQUE DE LA PROVINCE D'OURAL 213
5.1.2 LES GISEMENTS 218
5.1.2.1 Alexandrinka 218
5.1.2.2 Sibay 219

5.1.2.3 Ivanovka 220
5.1.2.4 Dergamish 221
5.1.2.5 Yaman Kasy 223
5.1.2.6 Mauk 224
5.1.2.7 Safyanovka 224
5.1.2.8 Classement des amas sulfurés du sud de l'Oural 225
5.2 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS D'ALEXANDRINKA 228
5.2.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 228
5.2.2 MICROTEXTURES 229
5.2.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 235
5.2.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE 235
5.3 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS DE SIBAY 239
5.3.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 239
5.3.2 MICROTEXTURES 240
5.3.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 244
5.3.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE 244
5.4 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS D'IVANOVKA 247
5.4.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 247
5.4.2 MICROTEXTURES 247
5.4.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 248
5.4.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE ET LA CHALCOPYRITE 248
5.5 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS DE DERGAMISH 250
5.5.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 250
5.5.2 MICROTEXTURES 251
5.5.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 254
5.5.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE ET LA CHALCOPYRITE 254
5.6 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS DE YAMAN KASY 256
5.6.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 256
5.6.2 MICROTEXTURES 257

5.6.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 261

5.6.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE 262

5.7 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS DE MAUK 264

5.7.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 264

5.7.2 MICROTEXTURES 265

5.7.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 265

5.7.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE 267

5.8 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS DE SAFYANOVKA 269

5.8.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 269

5.8.2 MICROTEXTURES 269

5.8.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 273

5.8.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE ET LA CHALCOPYRITE 274

5.9 COMPARAISON DES DIFFÉRENTS GISEMENTS D'OURAL 275

5.9.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 276

5.9.2 MICROTEXTURES 278

5.9.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 281

5.9.4 RELATION ENTRE LA TEXTURE DES PYRITES ET LE DOMAINE STRUCTURAL DES GISEMENTS 281

5.9.5 ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE282

5.9.5.1 Microsonde électronique 282

5.9.5.2 Test de Kolmogorov-Smirnov 288

5.9.5.3 Test de Colin-White 291

5.9.5.4 Conclusion 293

5.10 CARTE D'IDENTITÉ 297

CHAPITRE 6 : LE CAS DE RAINBOW 305

6.1 PRÉSENTATION DU GISEMENT : CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET MINÉRALISATIONS307

6.2 ÉTUDES MICROTEXTURALES ET MINÉRALOGIQUES MENÉES POUR ÉTABLIR LA TRAÇABILITÉ DU FUMEUR NOIR DE RAINBOW 308

6.2.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 308

6.2.2 MICROTEXTURES 309

6.2.3 PSEUDO-SÉQUENCE PARAGÉNÉTIQUE 313

6.2.4 DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE ET LA CHALCOPYRITE 313
6.2.5 CONCLUSION 315
6.3 CARTE D'IDENTITÉ 316

CHAPITRE 7 :FAISABILITÉ DE LA TRAÇABILITÉ DES CONCENTRÉS DES AMAS SULFURÉS 317

7.1 COMPARAISON DES GISEMENTS AU SEIN D'UNE MÊME PROVINCE 319
7.1.1 LA PROVINCE SUD-IBÉRIQUE 319
7.1.2 LA PROVINCE DE L'OURAL 321
7.2 COMPARAISON DES GISEMENTS ENTRE PROVINCES DIFFÉRENTES 323
7.2.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 323
7.2.2 MICROTEXTURES 324
7.2.3 ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE, LA CHALCOPYRITE ET LA SPHALÉRITE326
7.2.3.1 Teneurs en éléments mineurs 326
7.2.3.2 Tests statistiques: Kolmogorov-Smirnov et Colin-White 330
7.3 COMPARAISON AVEC UN FUMEUR NOIR ACTUEL 333
7.3.1 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE 334
7.3.2 MICROTEXTURES 334
7.3.3 ÉLÉMENTS MINEURS DANS LA PYRITE ET LA CHALCOPYRITE 335
7.3.3.1 Teneurs en éléments mineurs 336
7.3.3.2 Tests statistiques: Kolmogorov-Smirnov et Colin-White 339
7.4 PRISE EN COMPTE DU TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE 345
7.5 FAISABILITÉ DE LA TRAÇABILITÉ DES MINERAIS ET CONCENTRÉ DES METAUX DE BASE 346
7.6 MISE EN PARALLÈLE DE NOTRE MÉTHODE AVEC LES AUTRES MÉTHODES DE TRAÇABILITÉ 348

CHAPITRE 8 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 351

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 357

ANNEXES

ANNEXES DU CHAPITRE 2 **375**

A.2.1 Certificat d'origine du « Processus de Kimberley » 377

A.2.2 Détermination de la composition minéralogique par analyse d'images 378

A.2.3 Standards et raies utilisés à la microsonde électronique 382

A.2.4 Conditions analytiques et limites de détection des éléments analysés 383

A.2.5 Tables de Colin-White 384

ANNEXES DU CHAPITRE 4 **SUR CD**

A.4.1 Analyses chimiques de Neves Corvo

A.4.2 Analyses chimiques de Tharsis

A.4.3 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les pyrites de Neves Corvo et Tharsis

A.4.4 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les chalcopyrites de Neves Corvo et Tharsis

A.4.5 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les sphalérites de Neves Corvo et Tharsis

A.4.6 Calcul du test de Colin-White pour les pyrites de Neves Corvo et Tharsis

A.4.7 Calcul du test de Colin-White pour les chalcopyrites de Neves Corvo et Tharsis

A.4.8 Calcul du test de Colin-White pour les sphalérites de Neves Corvo et Tharsis

ANNEXES DU CHAPITRE 5 **SUR CD**

A.5.1 Analyses chimiques d'Alexandrinka

A.5.2 Analyses chimiques de Sibay

A.5.3 Analyses chimiques d'Ivanovka

A.5.4 Analyses chimiques de Dergamish

A.5.5 Analyses chimiques de Yaman Kasy

A.5.6 Analyses chimiques de Mauk

A.5.7 Analyses chimiques de Safyanovka

A.5.8 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les pyrites des gisements d'Oural

A.5.9 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les chalcopyrites des gisements d'Oural

A.5.10 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les sphalérites des gisements d'Oural

A.5.11 Calcul du test de Colin-White pour les pyrites des gisements d'Oural

A.5.12 Calcul du test de Colin-White pour les chalcopyrites des gisements d'Oural

A.5.13 Calcul du test de Colin-White pour les sphalérites des gisements d'Oural

ANNEXES DU CHAPITRE 6 **SUR CD**

A.6.1 Analyses chimiques de Rainbow

ANNEXES DU CHAPITRE 7 **SUR CD**

A.7.1 Analyses chimiques des provinces de la Ceinture Sud-Ibérique (IPB) et d'Oural

A.7.2 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les pyrites des provinces IPB-Oural

A.7.3 Calcul du test de Colin-White pour les pyrites des provinces IPB-Oural

A.7.4 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les chalcopyrites des provinces IPB-Oural

A.7.5 Calcul du test de Colin-White pour les chalcopyrites des provinces IPB-Oural

A.7.6 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les sphalérites des provinces IPB-Oural

A.7.7 Calcul du test de Colin-White pour les sphalérites des provinces IPB-Oural

A.7.8 Analyses chimiques des provinces d'IPB, d'Oural et de Rainbow

A.7.9 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les pyrites des provinces Oural-Rainbow

A.7.10 Calcul du test de Colin-White pour les pyrites des provinces Oural-Rainbow

A.7.11 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les pyrites des provinces IPB-Rainbow

A.7.12 Calcul du test de Colin-White pour les pyrites des provinces IPB-Rainbow

A.7.13 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les chalcopyrites des provinces Oural-Rainbow

A.7.14 Calcul du test de Colin-White pour les chalcopyrites des provinces Oural-Rainbow

A.7.15 Calcul du test de Kolmogorov-Smirnov pour les chalcopyrites des provinces IPB-Rainbow

A.7.16 Calcul du test de Colin-White pour les chalcopyrites des provinces IPB-Rainbow

TABLE DES FIGURES

FIGURES DU CHAPITRE 2

2.1 Cours de l'or en dollars par once entre 2005 et 2012. 36

2.2 Cours de l'argent en dollars par once entre 2005 et 2012. 37

2.3 A) Production mondiale du cuivre en millions de tonne par an entre 1900 et 2004 ; B) Cours du cuivre en dollars par tonne entre 1989 et 2012. 39

2.4 Cours du plomb en dollars par tonne entre 1989 et 2012. 40

2.5 A) Production mondiale du zinc en millions de tonne par an entre 1900 et 2005 ; B) Cours du zinc en dollars par tonne entre 1989 et 2012. 41

2.6 A) Une fosse de 20 m de profondeur sur le bord de la route barricadée par la population locale; B) Un canal d'eau utilisé par les mineurs pour laver le minerai. 44

2.7 En Guyane, la pollution des cours d'eau s'étend sur des dizaines de kilomètres en aval des sites d'orpaillage. 47

2.8 Carte de la production de diamants bruts naturels en poids en 2001. 49

2.9 Carte d'identité des valeurs moyennes des $\delta^{18}O$ des émeraudes naturelles de qualité supérieure qui sont échangées sur le marché international des gemmes. 52

2.10 Organigramme illustrant la discrimination des concentrés de tantale (0.9-1.0 Ga) d'Afrique centrale et du Sud. 55

2.11 Procédures permettant d'obtenir un niveau de traçabilité suffisant dans une chaîne de traitement. 57

2.12 Schéma simplifié montrant les étapes majeures d'une chaîne de traitement. 60

2.13 Organigramme de la méthodologie utilisée. 66

2.14 Charte de comparaison d'estimation de pourcentage conventionnelle. 68

2.15 Spectre de rayons X à la microsonde électronique. 76

2.16 Analyse d'une phase minérale dont le volume analysé est pollué par une autre phase minérale. 77

2.17 Graphique montrant la droite de régression linéaire de reproductibilité du cuivre réalisée pendant un programme microsonde « pyrite ». 79

2.18 Graphique montrant la droite de régression linéaire de non reproductibilité de l'Indium réalisée pendant un programme microsonde « pyrite ». 80

2.19 Représentation graphique de la « perte de mémoire » PMexp en fonction du temps de résidence. 87

FIGURES DU CHAPITRE 3

3.1 Projet « Solwara 1 », première mine de cuivre sous-marine exploitée par Nautilus Minerals. 102

3.2 Coupe d'un système hydrothermal sous-marin. 104

3.3 Classification des amas sulfurés volcanogènes mondiaux selon la teneur en métaux de base. 105

3.4 Classification des amas sulfurés volcanogènes basée sur leur contenu relatif en métaux de base (Cu + Zn + Pb) en fonction de leur contenu en métaux précieux (Au, Ag). 106

3.5 Séquences lithologiques en fonction des types de VMS. 107

3.6 Coupes idéalisées des différents types de VMS. 110

3.7 Tonnages et teneurs dans le monde. 111

3.8 Principaux gisements mondiaux de types VMS et fumeurs noirs. 113

3.9 Variations du nombre de VMS en fonction de l'âge. 114

3.10 Circulation des fluides au niveau d'une cheminée hydrothermale. 116

3.11 Caractéristiques typiques d'une cheminée hydrothermale d'un VMS. 117

FIGURES DU CHAPITRE 4

4.1 Les différents domaines de la zone sud-portugaise. 121

4.2 Formation des sulfures massifs de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique. 123

4.3 Colonne stratigraphique générale de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique. 126

4.4 Comparaison des coupes lithologiques de Neves Corvo et Tharsis. 127

4.5 Carte de localisation des gisements de Neves Corvo et Tharsis. 128

4.6 Répartition des différents types de minerai à Neves Corvo. 129

4.7 Coupe géologique simplifiée de Neves Corvo. 130

4.8 Répartition des différents types de minéralisation de Neves Corvo. 132

4.9 Coupe géologique de Tharsis. 138

4.10 Carte géologique de la zone de Tharsis. 139

4.11 Intérêt de l'attaque à l'acide nitrique. 143

4.12 Pyrites automorphes. 144

4.13 Pyrites collomorphes associées à la chalcopyrite, à la sphalérite, aux agglomérats de pyrites et aux pyrites automorphes. 145

4.14 Agglomérats de pyrites. 146

4.15 Evolution des pyrites framboïdales de Neves Corvo. 148

4.16 Différentes générations de sphalérite. 150

4.17 Evolution des sphalérites associées à la pyrite du tout-venant de Neves Corvo. 151

4.18 Evolution des sphalérites associées à la chalcopyrite du tout-venant de Neves Corvo. 152

4.19 Chalcopyrites du tout-venant de Neves Corvo. 153

4.20 Stannite du tout-venant de Neves Corvo. 154

4.21 Arsénopyrites du tout-venant de Neves Corvo. 155

4.22 Cassitérite du tout-venant de Neves Corvo. 156

4.23 Graphique illustrant les rapports entre nos analyses chimiques de pyrite du tout-venant de Neves Corvo et les analyses de référence. 161

4.24 Graphique illustrant les rapports entre nos analyses chimiques de chalcopyrite du tout-venant de Neves Corvo et les analyses de référence. 162

4.25 Graphique illustrant les rapports entre nos analyses chimiques de sphalérite du tout-venant de Neves Corvo et les analyses de référence. 164

4.26 Pyrites automorphes et agglomérat de pyrites du tout-venant de Tharsis. 166

4.27 Evolution des pyrites framboïdales de Tharsis. 167

4.28 Arsénopyrite de Tharsis. 168

4.29 Sphalérite, chalcopyrite et galène de Tharsis. 169

4.30 Evolution des sphalérites de Tharsis. 171

4.31 Cobaltite de Tharsis. 172

4.32 Inclusions de bismuthinite, de tellurobismutite et d'or dans l'arsénopyrite. 173

4.33 Fracturation et remplissage par la chalcopyrite et la sphalérite. 174

4.34 Graphique illustrant la différence entre nos analyses chimiques de sphalérite du tout-venant de Tharsis et l'analyse de référence. 179

4.35 Evolution des pyrites framboïdales de Neves Corvo et de Tharsis. 182

4.36 Evolution des sphalérites associées à la pyrite et à la chalcopyrite du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 183

4.37 Graphiques illustrant le rapport des teneurs en éléments des pyrites, des chalcopyrites et des chalcopyrites du tout-venant entre Tharsis et Neves Corvo. 187

4.38 Schéma simplifié du traitement minéralurgique du tout-venant de Neves Corvo. 193

4.39 Les différents stades de l'évolution des pyrites framboïdales tels qu'ils apparaissent dans les produits du traitement minéralurgique de Neves Corvo. 195

4.40 Comparaison des résultats pour le fer, le cuivre et le zinc obtenus au ©Niton et de ceux obtenus au XRF du laboratoire de la mine de Neves Corvo. 197

4.41 Représentation graphique de la « perte de mémoire » du cuivre, du zinc et du fer au cours du traitement minéralurgique à Neves Corvo. 198

4.42 Représentation graphique de : A) la cinétique d'ordre 1 et de B) la cinétique d'ordre 2 du cuivre au cours de la flottation (S4, S5, S6) durant le traitement minéralurgique de Neves Corvo. 200

4.43 Représentation graphique « exponentielle » de la « perte de mémoire » du cuivre en prenant en compte toutes les étapes du process. 201

4.44 Représentation graphique « exponentielle » de la variation de T_i/T_{TV} en fonction du temps de résidence minimal « perte de mémoire » du cuivre en ne prenant en compte que le tout-venant et le concentré. 202

4.45 Représentation graphique de la comparaison entre les « pertes de mémoire » expérimentale et calculée selon le formalisme de Liapunov pour le cuivre au cours du traitement minéralurgique à Neves Corvo. 203

4.46 Représentation graphique « exponentielle » de la « perte de mémoire » du cuivre au cours du process de Neves Corvo. 203

4.47 Représentation graphique de la cinétique d'ordre 1 du cuivre au cours du la flottation durant le process de Neves Corvo. 204

4.48 Représentation graphique de la cinétique d'ordre 2 du cuivre au cours de la flottation durant le process de Neves Corvo. 205

4.49 Arborescence des caractéristiques des tout-venants de Neves Corvo et de Tharsis permettant de différencier un gisement par rapport à l'autre. 209

FIGURES DU CHAPITRE 5

5.1 A) Localisation de la chaîne de l'Oural ; B) Schéma structural de la partie Sud de l'Oural avec localisation des principaux VMS. 213

5.2 Localisation des différents types de VMS d'Oural en fonction des conditions géodynamiques a) dans une phase divergente ; b) dans une phase convergente. 214

5.3 Schéma structural de la partie Sud de l'Oural avec localisation des gisements étudiés. 217

5.4 Coupe simplifiée du gisement d'Alexandrinka. 218

5.5 Coupe simplifiée du gisement de Sibay. 220

5.6 Coupe du gisement d'Ivanovka. 221

5.7 Bloc diagramme schématique du gisement de Dergamish. 222

5.8 Carte et coupe géologique simplifiées du gisement de Yaman Kasy. 223

5.9 Coupe simplifiée du gisement de Mauk. 224

5.10 Coupe simplifiée du gisement de Safyanovka. 225

5.11 Classement des gisements de type VMS du Sud de l'Oural en fonction du degré de remaniement du monticule de sulfure. 226

5.12 Textures de pyrite du tout-venant d'Alexandrinka. 229

5.13 Evolution des pyrites framboïdales d'Alexandrinka. 231

5.14 Chalcopyrites et sphalérites du tout-venant d'Alexandrinka. 232

5.15 Evolution des sphalérites associées à la pyrite du tout-venant d'Alexandrinka. 233

5.16 Evolution des sphalérites associées à la chalcopyrite du tout-venant d'Alexandrinka. 233

5.17 Barytine et galène du tout-venant d'Alexandrinka. 234

5.18 Textures des pyrites du tout-venant de Sibay. 240

5.19 Evolution des pyrites framboïdales de Sibay. 241

5.20 Sphalérite, chalcopyrite, galène et pyrrhotite du tout-venant de Sibay. 242

5.21 Minéraux se trouvant dans le tout-venant d'Ivanovka : A) Pyrrhotite, avec inclusions de barytine, entourée de chalcopyrite ; B) Pyrite automorphe et chalcopyrite. 247

5.22 Textures des pyrites du tout-venant de Dergamish. 251

5.23 Evolution des pyrites framboïdales de Dergamish. 252

5.24 Sphalérites et chalcopyrites du tout-venant de Dergamish. 253

5.25 Textures des pyrites du tout-venant de Yaman Kasy. 257

5.26 Evolution des pyrites framboïdales de Yaman Kasy. 258

5.27 Sphalérites et chalcopyrites du tout-venant de Yaman Kasy. 260

5.28 Evolution des sphalérites associées à la pyrite du tout-venant de Yaman Kasy. 261

5.29 Galène du tout-venant de Yaman Kasy. 262

5.30 Pyrite automorphe, sphalérite et chalcopyrite du tout-venant de Mauk. 266

5.31 Textures des pyrites du tout-venant de Safyanovka. 270

5.32 Evolution des pyrites framboïdales de Safyanovka. 271

5.33 Chalcopyrite, galène et covellite du tout-venant de Safyanovka. 273

5.34 Evolution des pyrites framboïdales des gisements d'Alexandrinka, de Yaman Kasy, de Dergamish, de Safyanovka et de Sibay. 279

5.35 Evolution des sphalérites associées à la pyrite et à la chalcopyrite du tout-venant d'Alexandrinka et de Yaman Kasy. 280

5.36 Graphiques illustrant le rapport des teneurs en élément des pyrites du tout-venant entre les sept gisements de la province de l'Oural. 286

5.37 Graphiques illustrant le rapport des teneurs en élément des chalcopyrites du tout-venant entre les sept gisements de la province de l'Oural. 287

5.38 Graphiques illustrant le rapport des teneurs en élément des sphalérites du tout-venant entre les gisements d'Alexandrinka, de Sibay, de Yaman Kasy et de Mauk de la province de l'Oural. 288

5.39 Arborescence des caractéristiques des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka permettant de différencier un gisement par rapport à l'autre. 299-303

FIGURES DU CHAPITRE 6

6.1 Localisation du champ d'évents de Rainbow. 307

6.2 Textures des pyrites de Rainbow. 309

6.3 Evolution des pyrites framboïdales de Rainbow. 311

6.4 Sphalérite et chalcopyrite de Rainbow. 312

6.5 Arborescence des caractéristiques du fumeur de Rainbow : Carte d'identité de Rainbow. 316

FIGURES DU CHAPITRE 7

7.1 Paramètres permettant de discriminer Neves Corvo de Tharsis. 320

7.2 Paramètres permettant de discriminer les sept gisements étudiés de la province d'Oural. 322

7.3 Graphiques illustrant le rapport des teneurs en éléments de : A) la pyrite, B) la chalcopyrite et C) la sphalérite du tout-venant entre la province Sud-Ibérique et la province d'Oural. 329

7.4 Paramètres permettant de discriminer la province Sud-Ibérique (IPB) de la province d'Oural. 332

7.5 Graphiques illustrant le rapport des teneurs en éléments de A) la pyrite et B) de la chalcopyrite du tout-venant entre le fumeur noir Rainbow, la province d'Oural et la province Sud-Ibérique. 338

7.6 Paramètres permettant de différencier la province Sud-Ibérique, la province d'Oural et le fumeur noir Rainbow. 343

TABLE DES TABLEAUX

TABLEAUX DU CHAPITRE 2

2.1 Tableau de synthèse du nombre d'échantillons et d'analyses effectuées. 71

2.2 Qualification de la distribution des éléments analysés en fonction des valeurs du coefficient de variation. 81

2.3 Nombre d'analyses nécessaires en fonction du nombre de classes. 83

TABLEAUX DU CHAPITRE 3

3.1 Synthèse des classifications des VMS. 108

TABLEAUX DU CHAPITRE 4

4.1 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Neves Corvo. 142

4.2 Compositions chimiques moyennes des pyrites du tout-venant de Neves Corvo. 158

4.3 Compositions chimiques moyennes des chalcopyrites du tout-venant de Neves Corvo. 159

4.4 Compositions chimiques moyennes des sphalérites du tout-venant de Neves Corvo. 159

4.5 Comparaison des compositions chimiques des pyrites du tout-venant de Neves Corvo. 160

4.6 Comparaison des compositions chimiques des chalcopyrites du tout-venant de Neves Corvo. 162

4.7 Comparaison des compositions chimiques des sphalérites du tout-venant de Neves Corvo. 163

4.8 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Tharsis. 165

4.9 Compositions chimiques moyennes des pyrites présentes dans le tout-venant de Tharsis. 175

4.10 Compositions chimiques moyennes des chalcopyrites du tout-venant de Tharsis. 176

4.11 Compositions chimiques moyennes des sphalérites du tout-venant de Tharsis. 177

4.12 Comparaison des compositions chimiques des sphalérites du tout-venant de Tharsis. 178

4.13 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Tharsis et de Neves Corvo. 180

4.14 Textures des pyrites à Tharsis et Neves Corvo. 181

4.15 Compositions chimiques moyennes des pyrites, chalcopyrites et sphalérites présentes dans le tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 185

4.16 Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les pyrites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 188

4.17 Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les chalcopyrites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 189

4.18 Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les sphalérites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 189

4.19 Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les sphalérites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 190

4.20 Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les chalcopyrites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 190

4.21 Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les sphalérites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 191

4.22 Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites, chalcopyrites et sphalérites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. 191

4.23 Distribution des éléments mineurs de la pyrite, de la chalcopyrite et de la sphalérite des tout-venants de Neves Corvo et de Tharsis. 192

4.24 Minéraux détectés dans les échantillons prélevés à différentes étapes du traitement minéralurgique. 194

4.25 Teneurs moyennes en cuivre, zinc et fer au ©Niton et au analyses XRF et les valeurs correspondant au paramètre « perte de mémoire » pour chaque étape du traitement minéralurgique de Neves Corvo. 196

4.26 Synthèse des résultats de la « perte de mémoire » expérimentale et de la « perte de mémoire » associée à la cinétique de flottation. 200

4.27 Synthèse des résultats de la « perte de mémoire ». 206

TABLEAUX DU CHAPITRE 5

5.1 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Alexandrinka. 228

5.2 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka. 236

5.3 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka. 237

5.4 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka. 238

5.5 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Sibay. 239

5.6 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Sibay. 245

5.7 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Sibay. 246

5.8 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant de Sibay. 246

5.9 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Ivanovka. 247

5.10 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant d'Ivanovka. 249

5.11 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant d'Ivanovka. 250

5.12 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Dergamish. 250

5.13 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Dergamish. 255

5.14 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Dergamish. 256

5.15 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Yaman Kasy. 256

5.16 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Yaman Kasy. 263

5.17 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Yaman Kasy. 263

5.18 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant de Yaman Kasy. 264

5.19 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Mauk. 265

5.20 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Mauk. 267

5.21 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Mauk. 268

5.22 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant de Mauk. 268

5.23 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Safyanovka. 269

5.24 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Safyanovka. 274

5.25 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Safyanovka. 275

5.26 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Alexandrinka, Sibay, Ivanovka, Dergamish, Yaman Kasy, Mauk et Safyanovka. 276-277

5.27 Textures des pyrites à Alexandrinka, Sibay, Ivanovka, Dergamish, Yaman Kasy, Mauk et Safyanovka. 278

5.28 Mise en parallèle de l'environnement tectonique, de l'âge et des différentes textures de pyrite dans les différents gisements d'Oural étudiés. 281

5.29 Compositions chimiques moyennes (Tmoy en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. 283

5.30 Compositions chimiques moyennes (Tmoy en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. 284

5.31 Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Yaman Kasy et de Mauk. 285

5.32 Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les pyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka.289

5.33 Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les chalcopyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. 290

5.34 Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les sphalérites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay et de Yaman Kasy. 291

5.35 Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les pyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka.291

5.36 Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les chalcopyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka.292

5.37 Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les sphalérites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay et de Yaman Kasy. 293

5.38 Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. 294

5.39 Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les chalcopyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. 295

5.40 Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les sphalérites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay et de Yaman Kasy. 295

5.41 Distribution des éléments mineurs de la pyrite des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. 296

5.42 Distribution des éléments mineurs de la chalcopyrite des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovk, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. 297

5.43 Distribution des éléments mineurs de la sphalérite des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay et de Yaman Kasy. 297

TABLEAUX DU CHAPITRE 6

6.1 Composition minéralogique des minéraux opaques du fumeur noir de Rainbow. 308

6.2 Compositions chimiques moyennes des pyrites présentes dans le fumeur noir de Rainbow. 314

6.3 Compositions chimiques moyennes des chalcopyrites du fumeur noir de Rainbow. 315

6.4 Distribution des éléments mineurs de la pyrite et de la chalcopyrite du fumeur de Rainbow. 315

TABLEAUX DU CHAPITRE 7

7.1 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Oural et de la province Sud-Ibérique (IPB). 324

7.2 Textures des pyrites dans la province Sud-Ibérique (IPB) et dans la province d'Oural. 325

7.3 Textures des chalcopyrites dans la province Sud-Ibérique (IPB) et dans la province d'Oural. 325

7.4 Textures des sphalérites dans la province Sud-Ibérique (IPB et dans la province d'Oural. 325

7.5 Compositions chimiques moyennes des pyrites, des chalcopyrites et des sphalérites présentes dans le tout-venant de la province d'Oural et de Sud-Ibérique (IPB). 326

7.6 Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites, chalcopyrites et sphalérites du tout-venant de la province d'Oural et de la province Sud-Ibérique (IPB). 330

7.7 Distribution des éléments mineurs de la pyrite, de la chalcopyrite et de la sphalérite des tout-venants de la province d'Oural et de la province Sud-Ibérique (IPB). 331

7.8 Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Oural, de la province Sud-Ibérique (IPB) et du fumeur noir Rainbow. 333

7.9 Textures des pyrites dans la province Sud-Ibérique (IPB), dans la province d'Oural et dans le fumeur noir de Rainbow. 334

7.10 Textures des chalcopyrites dans la province Sud-Ibérique (IPB), dans la province d'Oural et dans le fumeur noir de Rainbow. 335

7.11 Textures des sphalérites dans la province Sud-Ibérique (IPB), dans la province d'Oural et dans le fumeur noir de Rainbow. 335

7.12 Compositions chimiques moyennes des pyrites et chalcopyrites présentes dans le tout-venant des provinces d'Oural et Sud-Ibérique (IPB) et du fumeur noir Rainbow. 336

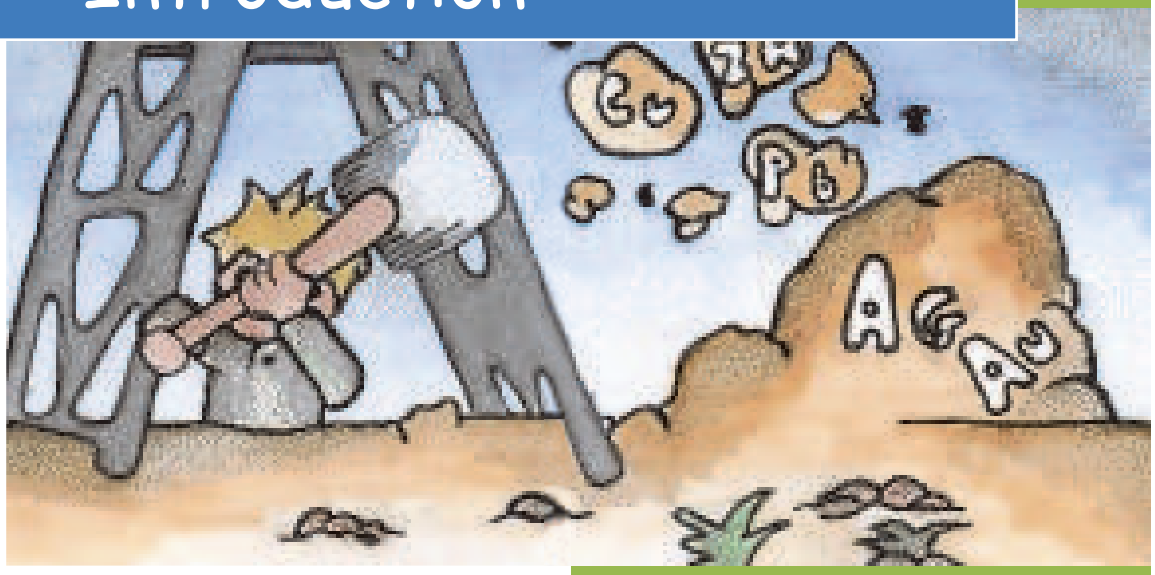
7.13 Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites et les chalcopyrites du tout-venant de la province d'Oural et du fumeur noir de Rainbow. 339

7.14 Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites et les chalcopyrites du tout-venant de la province Sud-Ibérique (IPB) et du fumeur noir de Rainbow. 340

7.15 Distribution des éléments mineurs de la pyrite et de la chalcopyrite des tout-venants de la province d'Oural, de la province Sud-Ibérique (IPB) et du fumeur noir Rainbow. 342

Chapitre 1

Introduction



L'exploitation des métaux et leur commercialisation ont des conséquences sur l'économie, la société (guerres, dégâts sur les infrastructures, exploitation des enfants, mauvaises conditions de travail) et l'environnement. Les marchés des métaux constituent un enjeu majeur pour le développement économique. Le cours des métaux en forte hausse apparaît comme une opportunité pour des acteurs économiques cherchant un enrichissement sans trop de risques financiers. Des intervenants peu scrupuleux en profitent pour détourner ces richesses pour des causes peu louables en provoquant de graves dommages sociétaux et environnementaux. L'inquiétude est particulièrement vive dans les pays développés, soucieux de sécuriser leurs approvisionnements face à la forte demande en téléphones portables, tablettes numériques, panneaux solaires, batteries, … C'est aussi une préoccupation croissante pour le « consommateur-citoyen », qui veut par exemple être sûr que le produit ne fait pas intervenir d'éléments contraires à son éthique ou à sa morale, comme par exemple le travail des enfants, la destruction des ressources non renouvelables, une pollution non traitée, … Face aux marchés parallèles de certaines ressources minérales, des solutions ont tenté d'être apportées notamment sur le diamant avec le Processus de Kimberley, l'émeraude (Giuliani et al., 1998 a et b), le saphir (Giuliani et al., 2005), le rubis (Giuliani et al., 2005) et le « coltan » (Melcher et al., 2008 a et b) afin de retrouver le lieu d'origine d'extraction de ces ressources. Un problème similaire se pose parfois lors des opérations de traitement des minerais lorsque plusieurs sources d'alimentation sont utilisées (Kvarntröm et Oghazi, 2008). La traçabilité joue un rôle important pour connaître les éléments composant ces produits et quelles opérations ont été effectuées sur ces composants. On doit pouvoir identifier l'origine et reconstituer le parcours d'un concentré depuis sa production jusqu'à sa commercialisation finale.

Il existe très peu d'études sur la traçabilité des métaux de base. La production des métaux de base est caractérisée par le tout-venant et une chaîne de traitement minéralurgique complexe précédant un traitement métallurgique (nous ne traiterons ici que la partie de la chaîne allant du tout-venant au concentré). C'est pour cela que la traçabilité des minerais de métaux implique que pour chaque province mais également pour chaque gisement, les minéraux utiles aient, dans le cas idéal, une signature unique. De même, il faut que les caractéristiques du traitement minéralurgique donnent une certaine signature au concentré. Nous devons vérifier si le concentré garde la signature du tout-venant et donc du gisement. Nous avons limité notre étude à un seul type de gisement : les amas sulfurés volcanogènes afin de raisonner à processus métallogénique constant. Nous avons choisi 10 gisements provenant de 3 sites différents : la province Sud-Ibérique, la province d'Oural et le fumeur noir Rainbow.

L'objectif de ce travail est d'établir des paramètres permettant la réalisation d'une carte d'identité pour chaque gisement et permettant de le discriminer d'un autre gisement. Pour cela, nous allons essayer de mettre en place une méthode de traçabilité ayant un coût d'analyse faible et faisant appel à des techniques d'un accès facile. Le but ultime de cette étude, qui s'insère dans une étude globale visant à créer une carte d'identité des minerais, serait de constituer une banque de données regroupant les caractéristiques de chaque gisement, de chaque usine de traitement minéralurgique et d'assurer un suivi dans le temps de ces caractéristiques.

Le **chapitre 2** est consacré à la définition de la traçabilité. Nous allons montrer que la traçabilité peut être utile pour lutter contre les marchés non officiels des métaux qui peuvent avoir des conséquences sur l'économie, la société et l'environnement. De plus, nous allons examiner les réponses qui ont déjà été apportées au problème de la traçabilité. Face aux marchés parallèles de certaines ressources minérales, des solutions ont été élaborées notamment sur le diamant avec le Processus de Kimberley, l'émeraude et le « coltan » afin de retrouver le lieu d'extraction de ces ressources. En ce qui concerne le traitement du tout-venant une démarche de « traçabilité » a été proposée pour des minerais de fer. Nous définirons la traçabilité pour les métaux de base et proposerons une méthode permettant de tracer le tout-venant et le concentré. Ceci implique donc de prendre en compte le traitement minéralurgique. Les différents paramètres utiles à une bonne traçabilité vont permettre d'établir une carte d'identité de chaque minerai étudié.

Le **chapitre 3** présente une revue des connaissances des amas sulfurés volcanogènes (VMS). Nous replacerons les échantillons sélectionnés pour cette étude dans la typologie des VMS.

Les **chapitres 4 à 6** sont consacrés à l'étude des paramètres permettant la réalisation de la carte d'identité de chaque gisement étudié (Neves Corvo, Tharsis, Alexandrinka, Yaman Kasy, Mauk, Safyanovka, Ivanovka, Dergamish, Sibay, Rainbow). Nous comparerons également les paramètres des différents sites étudiés (province Sud-Ibérique, province d'Oural et fumeur noir Rainbow). Dans ces différents chapitres, nous présenterons les gisements et leur contexte géologique puis nous insisterons sur les études microtexturales, minéralogiques et géochimiques menées pour établir la traçabilité des minerais de chaque gisement. Nous comparerons le contenu en éléments mineurs dans les minéraux cibles (pyrite, chalcopyrite et sphalérite) entre les différents gisements en s'appuyant sur les tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et Colin-White. De même, nous présenterons une caractérisation du traitement minéralurgique de Neves Corvo à partir du paramètre « perte de mémoire ».

Le **chapitre 7** présente la synthèse des résultats et la comparaison des gisements au sein d'une même province, entre provinces différentes et avec un fumeur noir actuel. De plus, nous examinerons la faisabilité de notre méthode de traçabilité des minerais métalliques.

Enfin, ce travail constitue une contribution significative à la mise en place d'un système de traçabilité des minerais utilisant des paramètres minéralogiques et microtexturaux. En effet, il peut être montré qu'il est possible d'identifier une signature unique pour chaque minerai étudié et pour chaque gisement.

Chapitre 2

Traçabilité des minerais : définition et méthode

2.1 Les marchés non officiels des métaux

2.2 Régulations des marchés des matières premières : les solutions apportées

2.3 Le cas des métaux de base

2.4 Définition de la traçabilité

2.5 Méthodologie

Dans ce chapitre, nous ferons le point sur les marchés non officiels des métaux et examinerons les réponses déjà apportées au problème de la traçabilité de ces produits. Il sera proposé une définition de la traçabilité adaptée à la production des métaux de base et une méthode permettant de tracer le tout-venant et le concentré.

2.1 Les marchés non officiels des métaux

Le marché des métaux est fonction du développement économique mondial, mais aussi de considérations géopolitiques et plus récemment spéculatives (selon Hocart, 2011, Ecole thématique du CNRS – Ressources minérales : Nouvelles frontières à Orléans ; 60% de la hausse du prix des métaux sont dus à la spéculation). Par ailleurs, l'exploitation légale et/ou illégale des métaux a des conséquences sur l'économie, la société (guerres, dégâts sur les infrastructures, exploitation des enfants, mauvaises conditions de travail) et l'environnement des pays où sont localisées les mines.

2.1.1 Données sur l'importance économique de quelques métaux

Les métaux constituent un enjeu majeur pour le développement économique à l'échelle mondiale. Les tensions qui s'exercent sur les marchés rendent les cours des métaux volatils. Nous étudierons le cas de cinq métaux : l'or, l'argent, le cuivre, le plomb et le zinc.

2.1.1.1 L'or

L'or représente un petit marché en volume : l'or physique négocié annuellement au niveau mondial, n'excède que rarement 5 000 tonnes (estimation délivrée par le World Gold Council dans son document trimestriel Gold demand trends). On estime que le total de minerai extrait jusqu'à aujourd'hui est de 145 000 tonnes (de la Préhistoire à 2011), dont 12 000 tonnes seraient conservées dans les coffres des banques centrales (sous forme de lingots, médailles, bijoux, …), le reste ayant disparu au fil du temps. Les réserves d'or sont trente fois moins importantes que celles d'argent. Non renouvelables du fait de leur origine, les réserves d'or connues se chiffrent à environ 51 000 tonnes. Aujourd'hui, on extrait environ 2,5 kt d'or par an (Pernot, 2004). Les principaux pays producteurs sont la Chine, l'Australie, les Etats-Unis, l'Afrique du Sud et la Russie.

La production mondiale d'or baisse depuis 2001. Cette baisse de production est due notamment à des investissements miniers trop faibles. L'avenir de la production d'or est marqué par deux caractéristiques : 1) une concentration d'or de plus en plus faible dans les gisements et ; 2) une hausse des coûts de production inéluctable. En 2009, le coût moyen de production d'une once d'or s'élevait à plus de 500 dollars (comptoir national de l'or).

Figure 2.1: Cours de l'or en dollars par once entre 2005 et 2012 (d'après 24hGold).

Depuis la fin des années 90, le cours de l'or est en hausse (Fig. 2.1). Il enregistre, trimestre après trimestre, des taux historiques dus à l'affaiblissement du dollar américain. En juin 2012, l'or était à 1572 $US/once (24hGold).

Selon le World Gold Council, l'or provient de plusieurs sources distinctes :

- 60% des quelques 3,6 kt d'or utilisées annuellement (2004-2008) viennent de la production des mines, il s'agit donc d'or « neuf » ;

- 28% proviennent du recyclage, par exemple la fonte de vieux bijoux ;

- 12% proviennent de déstockage net des banques centrales.

L'or ainsi disponible sert à :

- 66% dans l'orfèvrerie et la bijouterie ;

- 20% pour la production de pièces et de lingots, qui sont achetés par les banques et par les particuliers ;
- 14% dans différents domaines industriels : dentisterie, électronique…

2.1.1.2 L'argent

L'argent est un métal très abondant (valeur du Clarke = 0,1 g/t), mais également très consommé, en raison de ses usages industriels multiples (notamment pour les panneaux solaires).

La production annuelle d'argent est de l'ordre de 21 000 tonnes en 2007, et augmente d'1 ou 2% chaque année. 4 000 tonnes d'argent proviennent du recyclage. La production s'équilibre donc à peu près avec la demande industrielle qui est de 27 000 tonnes. De plus, l'argent est également utilisé en joaillerie, en orfèvrerie, en électronique, en recouvrement d' « argenterie » et de miroirs et en finance (Mineralinfo, World Mining and Metals Yearbook, Annuaire statistique mondial des minerais et métaux, 2008).

L'argent est extrait :

- de mines dont il est le principal métal (46%) ;

- de mines d'autres métaux dont l'argent est un sous-produit (32% des mines de plomb et/ou zinc, 26% de mines de cuivre, 8% de mines d'or). Six pays ont produit les deux tiers de l'argent extrait dans le monde en 2004 : Pérou, Mexique, Australie, Chine, Pologne et Chili.

Figure 2.2: Cours de l'argent en dollars par once entre 2005 et 2012 (d'après 24hGold).

Comme l'or, l'argent s'inscrit dans un marché haussier décennal (Fig. 2.2). En juin 2012, l'argent était à 27 $US/once (24hGold).

Le cours de l'argent est très volatil et il peut connaître des corrections brutales, comme ce fut le cas fin 2008 début 2009 (Fig. 2.2).

2.1.1.3 Le cuivre

L'essentiel du minerai de cuivre est extrait sous forme de sulfure, dans de grandes mines à ciel ouvert exploitant des porphyres cuprifères caractérisés par de faibles teneurs (0,4 à 1%) et de forts tonnages (environ 500 millions de tonnes, Cox et Singer, 1988) (Sillitoe, 2010). On utilise le cuivre depuis au moins 10 000 ans. La quantité totale de cuivre sur Terre est importante. La teneur moyenne en cuivre des roches de la croûte terrestre est d'environ 68 g/t, ce qui correspond à environ 5 millions d'années de réserve au taux d'extraction actuel. En 2005, le Chili était le premier producteur mondial de cuivre avec au moins un tiers de la production mondiale, suivi par les Etats-Unis, l'Indonésie et le Pérou (d'après le British Geological Survey). La production de cuivre augmente depuis 1950. Elle atteint 15,9 millions de tonnes par an en 2010 (USGS) (Fig. 2.3 A).

Toutefois, seule une petite partie de ces réserves est économiquement viable, étant donnés les prix et les technologies actuels. Les diverses estimations d'épuisement des réserves de cuivre disponibles pour l'extraction vont de 25 à 60 ans. Actuellement, le recyclage est une des principales sources de cuivre (Brown, 2006).

Le cours du cuivre qui est une des mesures de la disponibilité en approvisionnement en cuivre par rapport à la demande mondiale, a quintuplé au cours des 60 dernières années ; faible en 1999, passant de 1322 $US par tonne en juin 1999 à 8267 $US par tonne en mai 2006, et chutant à partir de cette date à 5291 $US par tonne en février 2007. Il est ensuite remonté à 7716 $US par tonne en avril 2007 puis chuta à 3329 $US par tonne au début de février 2009 (Fig. 2.3 B). En juin 2012, le cuivre était à 7604 $US/tonne (LME).

Les propriétés du cuivre (haute conductibilité électrique, résistance à la corrosion, recyclabilité) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée dans les domaines suivants : électricité, électronique, télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), construction (tuyauterie, couverture), architecture, transports (composants électro-mécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), machines-outils, produits d'équipement (plateformes pétrolières), produits de consommation courante (ustensiles de cuisine), mais aussi comme composant des alliages des pièces de monnaie comme l'euro.

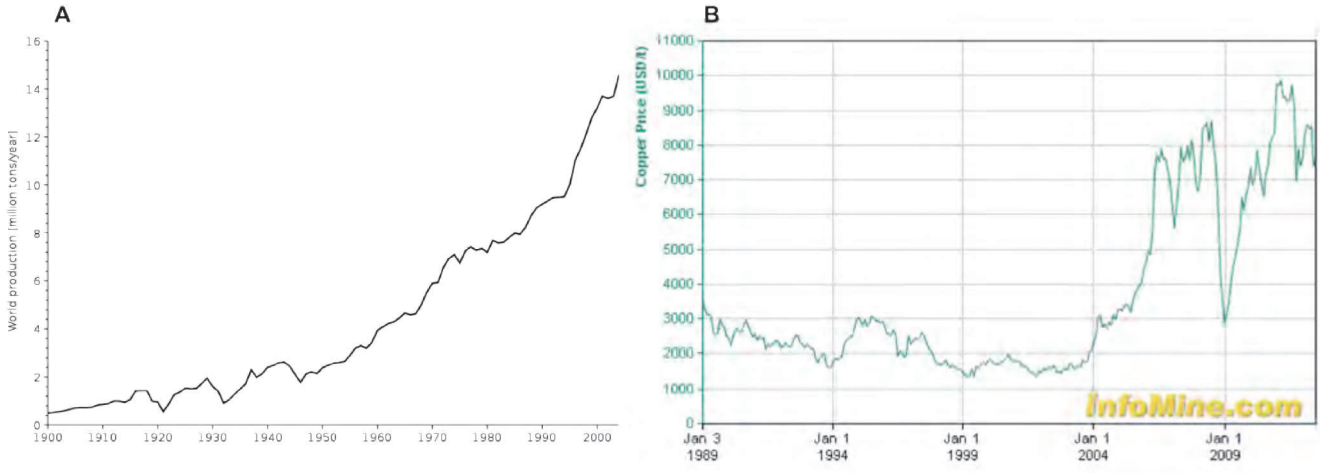


Figure 2.3: A) Production mondiale du cuivre en millions de tonne par an entre 1900 et 2004 (d'après l'USGS) ; B) Cours du cuivre en dollars par tonne entre 1989 et 2012 (d'après InfoMine).

2.1.1.4 Le plomb

Le plomb est présent sous diverses formes dans tous les compartiments environnementaux (hydrosphère, stratosphère, biosphère, atmosphère, mais surtout dans la croûte terrestre et le sol). Une infime partie du plomb de notre environnement est issue de la décomposition radioactive (désintégration de l'uranium). Le plomb natif et pur est rare. On l'extrait actuellement de minerai associé au zinc (la sphalérite), à l'argent (le plus abondamment) et au cuivre. La principale source minérale est la galène (PbS) qui en contient 86,6 % en masse. Les plus grands gisements sont aux États-Unis, en Australie, en Chine et au Canada.

Le plomb est un métal dont le prix de vente est très cyclique. La consommation mondiale de plomb ne cesse d'augmenter depuis le Moyen Age. Depuis deux décennies, elle a tendance à stagner dans les pays développés car ceux-ci ont pris conscience des dangers liés à sa toxicité. Ils ont cherché des substituts au plomb et ont mis en place un certain nombre de normes liées à son utilisation, ce qui aurait dû faire baisser son prix. La demande mondiale a grimpé de 2% par an jusqu'en 2004. Le taux de croissance a atteint 20% par an environ en 2007. La chambre syndicale du plomb voit d'une façon positive cette hausse car, elle pourrait encourager un meilleur recyclage des batteries. Les pays en voie de développement continuent de l'utiliser et leur consommation de plomb ne cesse d'augmenter faute de moyens de substitution. C'est le métal dont le prix a le plus augmenté en 2007, face à la demande chinoise de batteries et à un marché qui s'est refermé et qui est contrôlé par quelques grands groupes. De plus, les rachats et/ou fermetures d'usines, les usines en difficulté pour cause de pollution et de problèmes sanitaires, la fermeture en Australie en 2007 de la mine Magellan (3% de la production mondiale, plus grande mine du monde (Anonymous, 2007)), suivie d'une explosion dans une raffinerie du Missouri ont encore fait grimper les prix. En 6 mois, le prix du plomb a doublé, il a été multiplié par sept en 4 ans, atteignant un record en octobre

2007 (3 665 dollars la tonne contre 500 dollars la tonne en 2003). Le 26 juin 2007, son prix dépassait celui de l'aluminium avant de dépasser celui du zinc. En juin 2012, le cours du plomb s'établit à 1796 $US/tonne (Fig. 2.4) (LME).

Figure 2.4: Cours du plomb en dollars par tonne entre 1989 et 2012 (d'après InfoMine).

En 2010, sur les 6,8 millions de tonnes de production, 4,1 millions proviennent de concentrés miniers (USGS) et 2,7 millions du recyclage. Le recyclage est devenu maintenant la première source de plomb.

2.1.1.5 Le zinc

Les principaux gisements de minerais de zinc se situent en Chine et en Australie. La production de zinc augmente depuis 1970 et atteint 12 millions de tonnes en 2010 (USGS). La consommation mondiale de zinc en 2004 a été de l'ordre de 10 millions de tonnes (Fig. 2.5 A). Son prix de vente est cyclique : entre 1994 et 2005, il a varié entre 725 et 1760 $US par tonne. En 2006, il a dépassé les 4 000 $US par tonne (Fig. 2.5 B). En juin 2012, le cours du zinc s'établit à 1843 $US/tonne (LME).

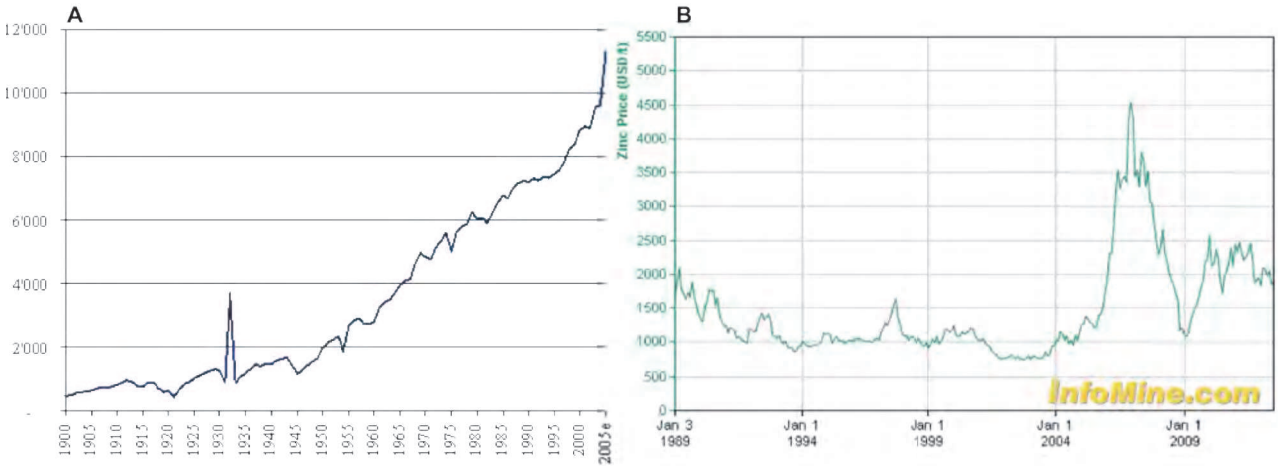


Figure 2.5: A) Production mondiale du zinc en millions de tonne par an entre 1900 et 2005 (d'après l'USGS) ; B) Cours du zinc en dollars par tonne entre 1989 et 2012 (d'après InfoMine).

Le zinc exploité dans le monde est utilisé à :

- 47% pour la galvanisation (dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier pour le protéger de la corrosion). L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, … ;
- 19% pour le laiton, alliage de cuivre et de zinc, et le bronze, alliage de cuivre et d'étain, auquel on ajoute parfois du zinc ;
- 14% pour les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles,…) ;
- 9% pour les produits chimiques ;
- 11% pour les autres utilisations (dont les plaques et pièces pour toitures).

2.1.1.6 Part de la production non officielle

Il est très difficile d'établir des chiffres fiables sur la production liée à l'activité minière non officielle des métaux. Cette activité, pourtant réelle, peut peser très lourd dans les économies locales, voire nationales. Nous donnerons quelques exemples :

- La production artisanale de diamant en République Centrafricaine représente 40% des exportations en 1994 (Keita, 2001) ;
- Le Rwanda et l'Ouganda sont devenus des exportateurs importants de matières premières dont ils n'ont que des quantités limitées ou qu'ils ne possèdent pas du tout.

L'armée rwandaise aurait obtenu 250 millions de dollars de 1998 à 2000 du trafic illégal du « coltan » (enquête de l'Observatoire des ressources naturelles en Afrique australe – SARW) ;

- La production des exploitations aurifères artisanales du Mali, évaluée par des sources bancaires, en 2000 est de 2,5 tonnes d'or (Keita, 2001) ;
- Les petites exploitations minières traditionnelles, illégales et incontrôlées produisent 15% de l'or du Ghana (Kuma et Yendaw, 2010) ;
- Le BRGM a estimé la production africaine totale d'or artisanale à 42 tonnes ce qui correspond à 300 millions $US (Keita, 2001).

2.1.2 Incidences sociétales des exploitations non contrôlées

La tendance haussière des cours des métaux constitue une opportunité pour des acteurs économiques cherchant un enrichissement à risques financiers réduits. Des intervenants peu scrupuleux en profitent pour détourner ces richesses pour des causes peu louables en causant de graves dommages sociétaux et environnementaux notamment dans les pays en voie de développement. Il en résulte des conflits armés, des dégâts sur les infrastructures, des conditions de travail extrêmement pénibles allant jusqu'au travail des enfants et des atteintes graves à l'environnement qui entoure la mine.

2.1.2.1 Le financement des guerres

Concernant les conflits armés, nous prendrons l'exemple de l'exploitation du « coltan » en République Démocratique du Congo (RDC). La RDC et l'Afrique centrale produisent 10% de la production mondiale de tantale en 2002-2005 (USGS, 2010 Minerals Yearbook).

Le « coltan » (colombo-tantalite, principal minerai de niobium et de tantale) est un minéral exploité pour assurer la fabrication des condensateurs et des résistances de téléphones portables, de consoles de jeux-vidéo et d'appareils électro-ménagers. La demande en « coltan » monte en flèche au rythme de la croissance technologique. Les Etats-Unis, le Japon et l'Europe de l'Ouest sont les plus grands consommateurs de tantale dans le monde (BRGM, consortium de recherche pour les métaux de haute technologie).

L'exploitation de « coltan » finance le conflit armé en RDC (Global Witness ; Rapport de l'ONU S/2010/596), l'un des plus meurtriers depuis la Seconde Guerre mondiale avec plus de 5 millions de morts (International Rescue Committee, 2008). Un rapport (S/2010/596)

présenté en 2001 au Conseil de sécurité de l'ONU dénonce les grandes quantités de ce minerai illégalement extraites du sol de la RDC et transportées en contrebande, en accord avec des entrepreneurs occidentaux, par des éléments des armées de l'Ouganda, du Burundi, du Rwanda et de la RDC et le Mouvement national de libération du Congo. Toutes ces organisations occupaient la province orientale et la région du Kivu, à l'Est du pays. Ces trois états voisins ont attaqué la République du Zaïre de Mobutu (RDC) en 1996. Le 2 Août 1998, le Rwanda et l'Ouganda attaquent la RDC et créent des mouvements rebelles. Le Rwanda et l'Ouganda sont devenus des exportateurs importants de matières premières qu'ils ne possèdent pas ou qu'ils possèdent en faibles quantités.

Ces exploitations minières illégales mettent en péril la vie quotidienne des congolais. Des troupes des armées illégales, ont attaqué les villages et anéanti des communautés entières afin de gagner et maintenir le contrôle des régions riches en « coltan ». Les mines artisanales sont souvent la seule source de revenu des villages dans les régions isolées. Alors que le travailleur moyen congolais gagne 10 $ par mois, le mineur de « coltan » gagne en moyenne de 10 à 50 $ par semaine. Un grand nombre d'entreprises internationales a importé du « coltan » de la RDC via le Rwanda pour une utilisation en Asie, en Europe et aux États-Unis. Comme tant d'autres ressources, une fois que le « coltan » atteint les marchés internationaux, il est impossible de retracer son cheminement jusqu'aux mines d'où il provient. Du fait de la difficulté de contrôler la légalité des opérations minières menées dans la région, plusieurs fabricants d'électroniques ont décidé de boycotter officiellement le « coltan » venant d'Afrique centrale, préférant s'approvisionner en Australie.

2.1.2.2 Dégâts sur les infrastructures des pays en voie de développement

Pour illustrer les dégâts sur les infrastructures, nous prendrons l'exemple de l'or au Ghana.

Les petites exploitations minières traditionnelles, illégales et incontrôlées se déplacent d'un endroit à l'autre pour creuser et laver l'or avec des impacts significatifs sur les milieux terrestre et aquatique. Le nombre de personnes travaillant dans ces exploitations est estimé entre 100 000 et 500 000. Il est également estimé que ces exploitations produisent 15% de l'or du Ghana (Kuma et Yendaw, 2010). Il a été rapporté qu'environ 15 000 hectares de terre (réserves forestières, terres fertiles) ont été potentiellement affectés par les petites exploitations illégales. Ce chiffre augmente quotidiennement (Kuma et Yendaw, 2010).

Dans les années 90, il est apparu que le Ghana possédait des richesses minières, notamment en or. Cette prise de conscience, couplée au prix mondial élevé de l'or ont incité un certain nombre de personnes, notamment les jeunes, à se détourner de l'agriculture vivrière saisonnière pour exploiter les mines d'or (Kuma et Yendaw, 2010).

Une évolution très inquiétante de ces petites mines illégales est apparue lorsqu'elles ont commencé à affecter la route (sur plusieurs kilomètres le long de la route et jusqu'à 30-300 m de part et d'autre). De plus, la disparition du système ferroviaire au Ghana renforce l'importance de cette route principale. Cette route est traditionnellement utilisée pour transporter la population et les biens courants de consommation et de construction (fuel, bétail, bois, cacao, …) (Kuma et Yendaw, 2010).

La détérioration de la route par les petites exploitations minières illégales prend diverses formes (Kuma et Yendaw, 2010):

1) Le long de la route, on peut voir des huttes qui couvrent et protègent les puits peu profonds qui donnent un accès aux travaux souterrains des mines. Il est très probable que ce travail sous-terrain traverse la route. Les inondations peuvent provoquer des problèmes d'affaiblissement des roches environnantes qui entraînent de possibles éboulements voire des effondrements de la route, facilités par les vibrations des véhicules lourds (jusqu'à 60 tonnes) passant sur la route ;

2) De plus, certaines zones du bord de route ont été exploitées à des profondeurs de plus de 20 m. Cette fouille constitue un danger pour les piétons. La population locale a dû clôturer les parties les plus dangereuses avec du bambou pour empêcher les accidents (Fig. 2.6 A) ;

3) Un camp de travailleurs de plus de 200 personnes s'est construit le long de la route. L'emplacement du camp est dangereux compte tenu de la circulation relativement intense sur la route et des risques d'accident ;

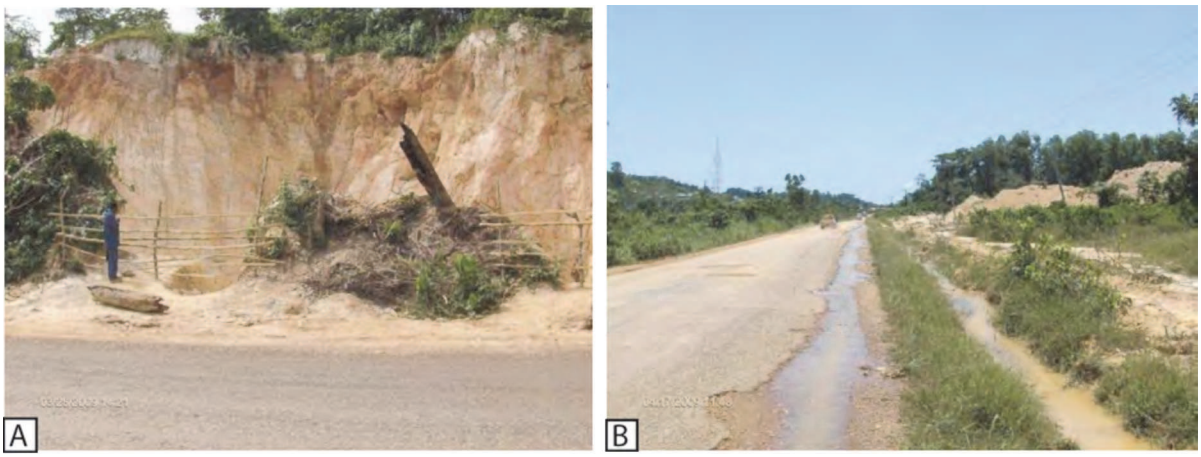


*Figure 2.6 : A) Une fosse de 20 m de profondeur sur le bord de la route barricadée par la population locale; B) Un canal d'eau utilisé par les mineurs pour laver le minerai (*Kuma et Yendaw, 2010*).*

4) Des canaux ont été installés pour le transport de l'eau jusqu'aux zones de travail pour laver le minerai (Fig. 2.6 B). Les ruisseaux et les rivières sont envasés et contaminés par divers produits chimiques ;

5) Les poteaux électriques et téléphoniques situés le long de la route sont instables en raison des travaux miniers illégaux. De plus, il a un risque de départ de feu et de coupure d'électricité ;

6) Certains mineurs utilisent de lourdes machines (d'excavation ou de lavage). Ces pièces d'équipement se trouvent sur ou au bord de la route. Elles deviennent donc une menace pour les automobilistes et les cyclistes. De plus, lors de leur déplacement, ces gros engins endommagent la route.

2.1.2.3 L'exploitation des enfants

Le travail des enfants est la participation de personnes mineures à des activités à finalité économique (Recommandation n°138 de l'Organisation Internationale du Travail concernant l'âge minimal d'admission à l'emploi et au travail, 1973). Le travail des enfants fait également référence à tout travail ou activité qui les prive de leur enfance et de leurs études. En effet, ce sont des activités qui portent préjudice à la santé physique et mentale des enfants et qui entravent leur bon développement.

Les enfants travaillant dans les mines effectuent un « travail dangereux » qui de façon générale peut « compromettre la santé ou la sécurité physique ou morale d'un enfant » (Recommandation n°182 de l'Organisation Internationale du Travail concernant les pires formes de travail des enfants, 1999).

Selon, l'Organisation Internationale du Travail (OIT), plus de 300 millions d'enfants âgés de 5 à 17 ans travailleraient dans le monde en 2004 (Frank Hagemann, Yacouba Diallo, Alex Etienne et Farhad Mehran, Global Child Labour Trends 2000-2004, Bureau international du travail, Genève, avril 2006).

2.1.2.4 La pénibilité des conditions de travail

Dans certains pays, il n'existe pas de texte réglementant le travail. Dans ce cas, les mineurs peuvent travailler jusqu'à 7 jours sur 7. A cela, on peut ajouter les mauvaises conditions de travail qui comprennent le peu d'espace de travail, l'environnement malsain (humidité, obscurité, chaleur, mauvaise ventilation, promiscuité), l'absence de cabinet d'aisance, l'absence d'aération, l'ambiance sonore inadéquate, l'insécurité (accidents), l'inadaptation des instruments de travail (vétustes et dangereux), le degré d'empoussiérage, la position figée, l'absence de pause, l'absence d'équipements de protection (lunettes, gants, chaussures) et la situation économique des mineurs (bas salaires). De plus, il n'y a pas de suivi médical.

La tanzanite $Ca_2\ Al_3(SiO_4)_3OH$ (variété de zoïsite avec des traces de vanadium) est souvent trouvée sous forme de gemme transparente. Ce minéral est remarquable du fait de son fort pléochroïsme, présentant selon l'orientation du cristal des éclats de couleur bleu violet foncé à bleu violet très clair très appréciés en joaillerie. En Tanzanie, les conditions de travail sont pénibles et dangereuses. Tout d'abord parce que la descente dans les galeries est particulièrement dangereuse : la descente dans les puits situés à 200 m à la verticale se fait par une échelle rendue glissante par le graphite (Delautre, 2007). Au fond de la mine, l'environnement est très poussiéreux, la température atteint 50 degrés et la ventilation est inexistante ou insuffisante (Delautre, 2007). L'environnement est bruyant (marteaux-piqueurs, burins, dynamite...) et dangereux (tirs provoquant un effondrement des galeries) et les protections quasi inexistantes. De plus, de nombreux mineurs sont morts suite à des inondations des travaux miniers. On peut notamment citer les pluies torrentielles d'avril 1998 et de mars 2010 qui ont entrainé l'inondation des galeries piégeant ainsi les mineurs au fond (Delautre, 2007).

2.1.2.5 Les atteintes à l'environnement

Pour évoquer les dommages à l'environnement en cours d'exploitation, nous prendrons l'exemple actuel de l'exploitation de l'or en Guyane et en Equateur ; d'étain en Bolivie et de « coltan » en RDC.

Dans les mines artisanales, l'or est traité par amalgamation au mercure. Après avoir été broyé et tamisé, le minerai est combiné au mercure qui forme avec l'or un amalgame compact qu'on appelle « gâteau » ou « tourteau ». Cet amalgame est chauffé et l'or est récupéré. L'utilisation de mercure dans des conditions artisanales présente un danger non seulement pour ceux qui procèdent à l'opération, mais aussi pour leur entourage. On sait que l'exposition chronique au mercure entraîne divers troubles neurologiques, dont une vision floue, des tremblements, des malaises et des « pertes de mémoire ». C'est par exemple le cas en Equateur (étude de cas réalisée par Lisa Waldick de la Division des communications du Centre de Recherches pour le Développement International) et en Guyane (de Lacerda, 1995). En 2008, les exploitations artisanales représentent 65% des exploitations (rapport n°726 du sénat, 2010-2011) en forêt guyanaise. De plus, 87 hectares de forêt étaient encore détruits en 2010 (rapport n°726 du sénat, 2010-2011). Les cours d'eau sont également touchés sur 530 km cumulés (fin 2010) par le rejet de mercure (Fig. 2.7) (rapport n°726 du sénat, 2010-2011).

En Equateur, de plus en plus, les mineurs apportent leurs sacs de minerai d'or brut à l'une des 100 usines de transformation qui longent le fleuve Puyango. Ces usines emploient une technique d'extraction mécanisée et plus efficace que les méthodes artisanales qui fait aussi appel au mercure. Ce procédé laisse des résidus boueux qui contiennent un mélange de plomb, de mercure et de manganèse. Éventuellement déversés dans le réseau fluvial, ces résidus polluent l'eau et peuvent entraîner la disparition de toute vie aquatique dans la région.

Figure 2.7 : En Guyane, la pollution des cours d'eau s'étend sur des dizaines de kilomètres en aval des sites d'orpaillage (WWF Guyane).

Non seulement cette contamination nuit à la santé des populations vivant à proximité des installations, mais elle est aussi néfaste pour les paysans qui pratiquent une agriculture de subsistance dans des collectivités éloignées, près de la frontière péruvienne. Les habitants du bassin inférieur sont largement tributaires du fleuve, surtout durant la saison sèche. Ils consomment l'eau du fleuve sans traitement préalable et le poisson. De plus, les gens croient qu'en raison du cours rapide de l'eau, ils sont protégés contre la pollution.

En Bolivie, l'érosion éolienne des terrils de la mine d'étain près d'Ouro et le déplacement des minerais, par camions ou trains non bâchés, voire en taxis ou voitures individuelles, des mines vers les usines de traitement et fonderies, situées hors de la ville, dispersent dans l'atmosphère les éléments traces métalliques sous forme de particules souvent très fines, les plus toxiques, sur des distances assez importantes (Courcoux, 2010). Dans certains quartiers, l'habitat est précaire. Les toits de tôle, sans faux plafond, permettent la pénétration d'importantes quantités de poussières à l'intérieur des logements, avec des risques accrus d'exposition.

La RDC renferme plus de 50 % des forêts d'Afrique (Programme des Nations Unies pour l'environnement, 2011). Les exploitations minières illégales mettent en péril l'écosystème forestier de la région. Pour extraire le « coltan », les rebelles ont décimé de vastes zones de forêts, détruit l'habitat du gorille de montagne ce qui a réduit de presque moitié la population de gorilles de la RDC (WWF).

Dans les pays où les préoccupations environnementales ne sont pas prises pleinement en compte, les pollutions liées à l'activité minière sont souvent sous-estimées par la plupart des acteurs, y compris institutionnels, car, d'une part leurs effets ne sont pas immédiatement perceptibles, et d'autre part, une identité forte s'est construite autour de la mine (activité lucrative, traditions, mode de vie, carnaval, etc.). De plus, l'absence de politiques d'aménagement du territoire et d'information réelle sur les dangers, permet la coexistence de zones d'habitation et de certaines activités industrielles avec les déchets miniers.

2.1.3 Nécessité d'une régulation des marchés des matières premières

L'inquiétude est particulièrement vive dans les pays développés, soucieux de sécuriser leurs approvisionnements face à la forte demande en téléphones portables, tablettes numériques, technologies vertes (éoliennes, panneaux solaires, batteries des véhicules électriques)… Les marchés en pleine croissance nécessitent l'utilisation de métaux difficilement exploitables (Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, July 2010).

Une des principales menaces qui pèsent sur la croissance d'un pays est la hausse du prix des matières premières. L'absence d'informations concernant les stocks et l'identité des vendeurs rend difficile une prévision de l'évolution des prix à moyen terme.

La volatilité démesurée de certains marchés témoigne de la difficulté de « sécuriser » les approvisionnements (quantité et prix): une chute récente du cours de l'argent de 13 % en douze minutes, une baisse de 7 % du cours du gaz en quatorze secondes (Le Figaro, juin 2011).

2.2 Régulations des marchés des matières premières : les solutions apportées

Face aux marchés parallèles de certaines ressources minérales, des solutions ont été proposées notamment concernant le diamant avec le Processus de Kimberley, l'émeraude et le « coltan ». Par ailleurs, la détermination de la provenance d'un minerai est un problème qui peut concerner les minéralurgistes et les métallurgistes, non seulement à cause du bénéfice lié à la présence d'éléments valorisants, mais également à cause des difficultés de traitement induites par les caractéristiques d'un minerai. C'est par exemple le cas de certains minerais de fer suédois.

2.2.1 Le diamant

Les diamants bruts, en tant que ressources naturelles rares et précieuses (Fig. 2.8), furent utilisés par des mouvements rebelles pour financer des guerres contre des gouvernements légitimes. Le commerce illicite de ces pierres a alimenté des conflits dans plusieurs pays africains (Côte d'Ivoire, Sierra Leone, Angola, …). Afin d'enrayer ce marché parallèle, divers gouvernements, ONG (Global Witness, Human Rights Watch) ainsi que l'industrie du diamant représentée par le Conseil Mondial du Diamant, ont élaboré conjointement une initiative mandatée par l'ONU appelée le Système de Certification du Processus de Kimberley (ou plus simplement Processus de Kimberley). Lancé en 2003, après deux années de négociation, le processus de Kimberley exige des gouvernements participants qu'ils certifient qu'aucun « diamant de sang » n'est introduit dans les chargements de diamants bruts, et ce en effectuant des contrôles à chaque étape de la transformation de ces derniers, de la mine jusqu'à la vente au détail (Diamondfacts). Depuis, 77 pays ont signé un pacte de garantie sur l'origine des diamants. Une chaîne de contrôle et de certification est mise en place par le pays producteur, avec la supervision d'experts internationaux. Les pays importateurs s'engagent de leur côté à ne pas mettre sur le marché des diamants non certifiés (Kimberley Process).

Même s'il est mandaté par l'ONU (Résolution 1459 des Nations Unies), le Processus de Kimberley n'est pas véritablement une organisation internationale. Il repose seulement sur la contribution des participants. Chaque pays participant doit faire respecter les règles décrites par le Processus au sein de son territoire national. Les Etats participants doivent répondre à certaines « conditions minimales » qu'ils doivent transposer dans leur droit national. Ils sont également tenus de prévoir des contrôles des exportations, des importations et des échanges nationaux de diamants bruts (Kimberley Process).

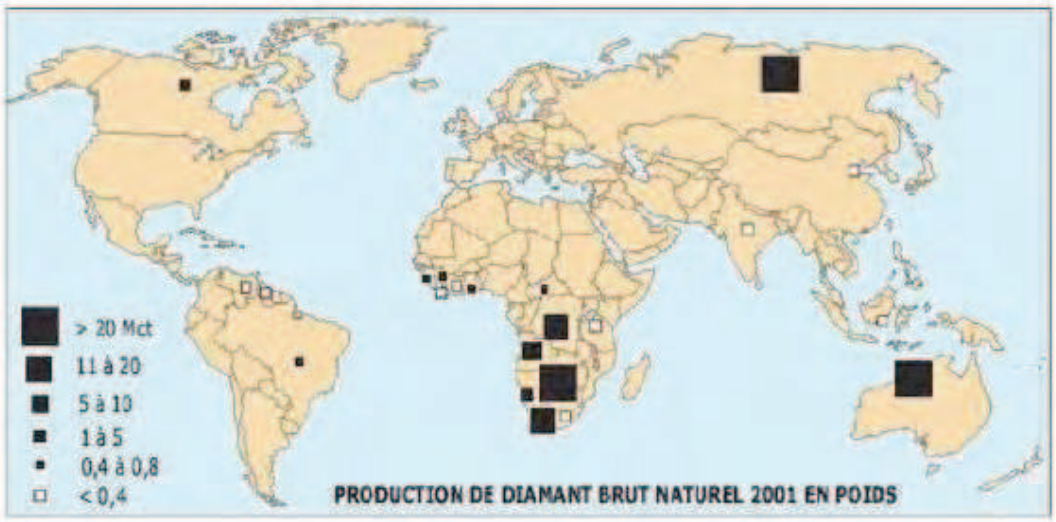


Figure 2.8 : Carte de la production de diamants bruts naturels en poids en 2001 (d'après Diamants infos).

Le processus de Kimberley est composé d'un système international de règles visant à assurer la transparence des activités liées à la production, à la taille et au commerce des diamants. Tout diamant doit être accompagné d'un certificat d'origine (Annexe 2.1), délivré par les autorités officielles du pays exportateur, qu'il soit producteur ou non. Le document doit être accompagné d'une évaluation de la valeur du brut, faite par un organisme indépendant choisi par le gouvernement local, qui confirme également l'origine. De plus, ce système est complété par une banque de données mondiale informatisée qui assure que les quantités exportées et importées de diamants correspondent et que l'emballage des diamants n'est pas altéré (Mondy et Deschênes, 2001). Les représentants des pays membres du Processus se réunissent deux fois par an pour réétudier le Processus de Kimberley et adopter toute une série de mesures visant à le renforcer et l'améliorer (Kimberley Process).

Une fois extraits, les diamants bruts sont transportés vers les bureaux diamantaires gouvernementaux où ils font l'objet d'une première expertise afin d'identifier leur provenance et de s'assurer qu'ils ne servent pas à financer un conflit armé. Les diamants sont ensuite scellés dans un conteneur inviolable et accompagnés d'un certificat du Processus de Kimberley validé par le gouvernement du pays d'origine, tous deux dotés d'un numéro de série unique. Seuls les pays membres sont donc autorisés à exporter des diamants bruts et les diamants ne peuvent être légalement importés que dans l'un des pays signataires du Processus. Une fois les diamants importés, les douanes du pays importateur, conformément à ses procédures nationales, contrôlent le certificat et les sceaux apposés sur le conteneur. Tous les diamants bruts non scellés ou dépourvus d'un certificat du Processus de Kimberley validé sont retournés au pays exportateur ou saisis par les services des douanes (Diamondfacts).

Après l'importation légale d'un diamant, celui-ci est prêt à être vendu, taillé, poli et monté en bijou. Plusieurs entreprises peuvent être impliquées dans ce processus. Chaque fois qu'un diamant change de mains, il doit être accompagné de factures avec garanties déclarant qu'il provient d'un pays en paix. C'est ce qu'on appelle le « système de garanties ». Tous les acheteurs et vendeurs de diamants bruts et taillés doivent faire apparaître la déclaration suivante sur toutes leurs factures : « Les diamants ici facturés ont été achetés auprès de sources légitimes non impliquées dans le financement de conflits armés et en conformité avec les Résolutions des Nations Unies. Le soussigné garantit ainsi que ces diamants ne servent pas à financer un conflit armé, du moins à sa connaissance et/ou d'après les garanties écrites délivrées par le fournisseur de ces diamants » (World Diamond Council).

Les fabricants et/ou fournisseurs, puis les détaillants doivent faire contrôler les déclarations du « système de garanties » apparaissant sur leurs factures de vente et d'achat et conserver ces archives pendant 5 ans. Enfin, les détaillants doivent par la suite s'assurer que les diamants qu'ils ont en stock et qu'ils vendent sont accompagnés de cette même garantie. Les consommateurs peuvent être certains que les diamants qu'ils acquièrent n'ont pas servi à financer un conflit en demandant à leur détaillant des garanties prouvant qu'ils n'achètent pas un « diamant de guerre » (Diamondfacts).

Le non-respect de ces principes déclenchera une enquête qui pourra se solder par une expulsion des diverses institutions en cause de l'industrie du diamant (Diamondfacts).

A sa création, le Processus de Kimberley a fait l'objet d'un grand nombre de critiques parmi lesquelles l'impossible traçabilité des diamants, la persistance d'une filière parallèle, le mode de fonctionnement du Processus basé sur le volontariat des Etats, le fait que ce soient les gouvernements locaux qui choisissent leurs experts évaluateurs et la fiabilité des contrôles internes. Mais à l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode scientifique permettant de déterminer avec certitude la provenance géographique individuelle des pierres, ce qui fait reposer le Processus uniquement sur un contrôle administratif des diamants. Le Processus de Kimberley a donc permis de donner naissance à un système international de vérification de la provenance des diamants, système connaissant certes de multiples défaillances, mais système qui a au moins le mérite d'exister et d'être à l'heure actuelle le plus abouti. De façon globale, il semble indéniable que la mise en place du Processus de Kimberley a permis de nombreuses avancées dans la lutte contre le trafic de « diamants de sang » (Kimberley Process). Un premier bilan après plusieurs années de fonctionnement apparaît comme étant positif. Non seulement, le Processus de Kimberley a mis un frein au commerce de « diamants de conflits » (on est passé de 15% dans les années 90 à 1% actuellement de « diamants de sang » dans le commerce international), mais il a aussi permis de stabiliser des pays fragiles et a soutenu leur développement. Alors qu'il compliquait la vie des délinquants, le Processus de Kimberley a ramené d'importantes quantités de diamants sur le marché légal. Cela a permis d'augmenter les recettes de gouvernements pauvres et les a aidé à soutenir le développement de leur pays. Par exemple, en Sierra Leone, les exportations légales ont été multipliées par 100 depuis la fin de la guerre en 2002, profitant ainsi à la population vivant de l'industrie du diamant (Kimberley Process).

2.2.2 L'émeraude

Le spécialiste porte un soin particulier à la vérification de la matière, de la couleur et de l'origine géographique et géologique de l'émeraude. L'évaluation de la conformité des émeraudes est rendue difficile par l'absence de particularités spécifiques et par l'habileté de l'homme à créer de manière industrielle une large diversité de cristaux synthétiques (Giuliani et al., 1998 a et b).

Pour identifier une émeraude naturelle d'une émeraude synthétique, des approches simples et non destructives de détermination de la substance et de la couleur (polariscope, dichroscope, réfractomètre, …) sont quelquefois insuffisantes. Il est donc essentiel d'employer des méthodes analytiques élaborées et onéreuses (résonnance magnétique nucléaire, spectrométrie Raman ou infra-rouge et fluorescence X). Seule la combinaison de plusieurs approches permet de déterminer la provenance du gemme (Giuliani et al., 1998 a et b).

L'évaluation des émeraudes naturelles dont l'origine géographique est validée par l'expert est rendue délicate par l'inexistence d'une base de données incorporant l'ensemble des propriétés physiques, chimiques, cristallographiques et minéralogiques. De plus, une émeraude peut

avoir des couleurs, des transparences et des propriétés physiques différentes au sein d'un même gisement. Le spécialiste désirant déterminer sans ambiguïté l'origine doit donc se méfier des particularités spécifiques d'une gemme. Pour améliorer son évaluation, il devra utiliser des méthodes permettant de déterminer des marqueurs atomiques et moléculaires essentiels à l'authentification (Giuliani et al., 1998 a et b).

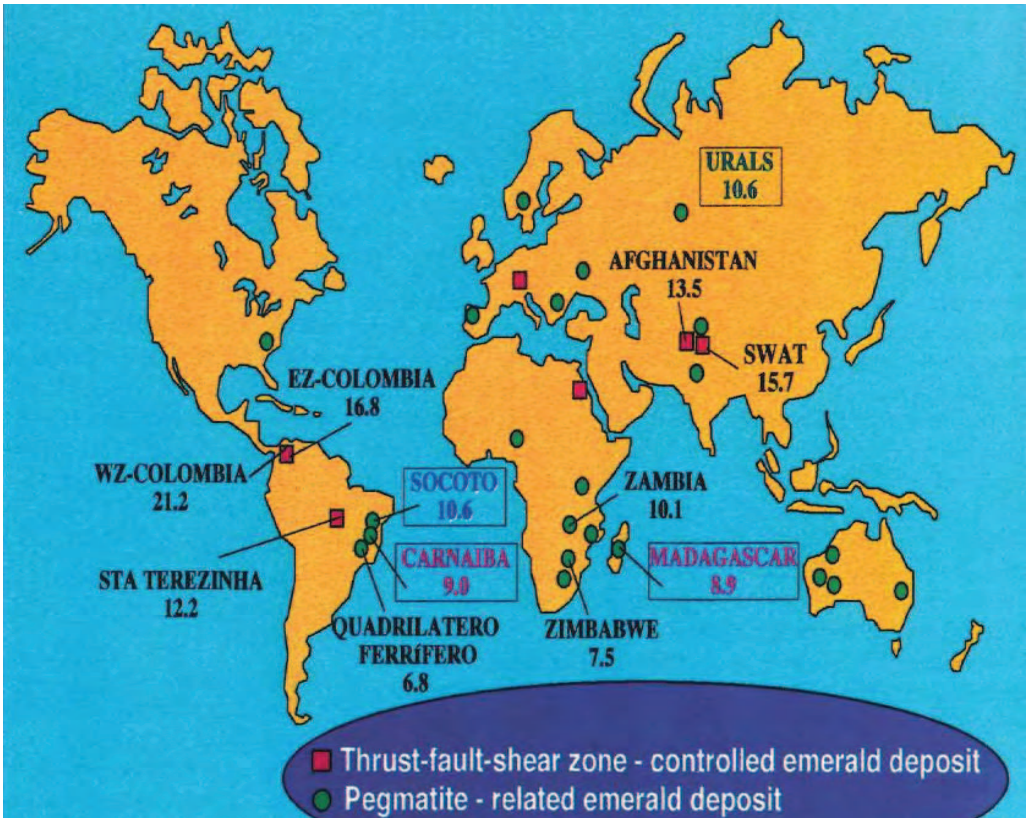


Figure 2.9: Carte d'identité des valeurs moyennes des $\delta^{18}O$ des émeraudes naturelles de qualité supérieure qui sont échangées sur le marché international des gemmes. Les émeraudes de Carnaiba (Brésil) et de Morafeno (Madagascar) ainsi que celles des Monts Oural (Russie) et de Socoto (Brésil) qui ont des $\delta^{18}O$ voisins, ne peuvent être authentifiées (Giuliani, et al., 1998 b).

Les analyses isotopiques de l'oxygène ($^{18}O/^{16}O$), élément majeur de l'émeraude, est une méthode quantitative et destructive réalisée par un spectromètre de masse à source gazeuse. Cette approche permet l'élaboration d'une carte d'identité isotopique $^{18}O/^{16}O$ de l'émeraude. L'utilisation de ces données va permettre de mieux comprendre la formation des gisements d'émeraude. La source du fluide hydrothermal à partir duquel l'émeraude a cristallisé en équilibre est établie avec certitude à partir des valeurs des $\delta^{18}O$ associées aux températures de genèse de l'émeraude. Les rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ aident à distinguer la provenance d'un grand nombre d'émeraudes de qualité supérieure ou à identifier les émeraudes synthétiques de type fondant anhydre et de type hydrothermal. L'analyse de beaucoup d'émeraudes d'origines diverses a permis de dresser une carte d'identité isotopique $^{18}O/^{16}O$ mondiale (Fig. 2.9). Les valeurs des $\delta^{18}O$ sont cohérentes et spécifiques de chaque gisement de l'échelle d'une veine minéralisée à celle d'un district minier. Les valeurs des $\delta^{18}O$ de la

plupart des émeraudes sont très différentes et les intervalles de valeurs distincts (Giuliani et al., 1998 a et b). La même étude a été menée sur le rubis et le saphir (Giuliani et al., 2005).

D'autres méthodes ont été explorées, notamment pour caractériser les rubis présentés sur des bijoux, des objets religieux ou des pièces de musée. Comme ces objets sont très fragiles et peuvent être de grandes dimensions, il a fallu utiliser une technique d'analyse appropriée à des objets de toutes tailles, non destructive et sans préparation : le PIXE (Emission de rayons X Induite par Particules chargées). Bien que cette technique implique un équipement sophistiqué par rapport aux méthodes conventionnelles, il délivre une sensibilité supérieure et une bien meilleure résolution spatiale. Il a pu être mis en évidence que l'analyse PIXE des oligo-éléments présents dans le rubis est un outil quantitatif pour la détermination de leur origine géologique (Calligaro et al., 1999).

2.2.3 Le « coltan »

Le « coltan », source de tantale importante, est un concentré principalement composé d'éléments du groupe des colombo-tantalites. Le tantale est un métal rare que ses caractéristiques rendent précieux dans de nombreuses applications de haute technologie et en médecine. L'utilisation du tantale a, par exemple, joué un rôle déterminant dans la réduction de la taille des téléphones portables.

Le groupe d'experts du Conseil de Sécurité des Nations Unies a recommandé l'élaboration d'un système de traçabilité assurant l'origine du « coltan ». Un tel système permettrait de distinguer un minerai produit dans les régions touchées par la guerre civile des autres sources. Une étude pilote qui combine les signatures minéralogiques, géochimiques et géochronologiques de la colombo-tantalite pour tracer l'origine des concentrés de minerai a été menée par Melcher et al., 2008 a et b.

Une approche méthodologique, reproductible, capable de distinguer l'origine du concentré du minerai de niobium et tantale a été développée. Les facteurs pris en considération sont les suivants (Melcher et al., 2008 a et b):

- la qualité (forte teneur en tantale) et la composition minéralogique du « coltan » sur le marché peuvent varier considérablement en fonction de l'équipement technique de traitement du minerai utilisé et de l'expérience des mineurs ;

- la composition minéralogique et chimique en Ta-Nb est extrêmement complexe. Elle est basée sur une large gamme de minéraux de la série colombo-tantalite. Ces minéraux sont capables d'intégrer un grand nombre d'éléments supplémentaires. Ces grandes variations offrent des possibilités de développer un système d'empreinte digitale.

L'approche méthodologique s'appuie sur une base de données minéralogiques, géochimiques et géochronologiques acquises sur des échantillons de « coltan » des zones de production africaines (environ 350 échantillons comprenant des cristaux individuels et des concentrés de minerai ont été étudiés). La plupart des échantillons proviennent de pegmatites à métaux rares et de leurs placers éluviaux et alluviaux, provenant notamment de granites à étain et de granites archéens à métaux rares (Melcher et al., 2008 a et b).

Les concentrés de « coltan » sont étudiés et analysés dans un mode pas à pas. L'objectif est de caractériser leur variabilité minéralogique et chimique. Les concentrations en éléments majeurs et traces sont obtenues par analyse de la fluorescence X et au spectromètre de masse (ICP-MS). La composition minéralogique des échantillons est déterminée par diffraction des rayons X. Les minéraux du groupe des colombo-tantalites et d'autres phases minérales à Ta-Nb sont analysés pour les éléments majeurs et traces à la microsonde électronique et au spectromètre de masse à ablation laser (LA-ICP-MS). La datation uranium-plomb est réalisée à la fois en utilisant la spectrométrie de masse à ionisation (TIMS), et au LA-ICP-MS (Melcher et al., 2008 a et b).

Certains minéraux constituant le « coltan » sont caractéristiques de certains dépôts, districts miniers, ou provinces de pegmatite et fournissent donc de précieux indices sur l'origine du concentré. Un ensemble de données quantitatives pour chaque concentré fait partie de l'empreinte digitale du lieu échantillonné. Cela comprend des associations de minéraux avec leur concentration relative et la taille des grains avec leurs relations d'intercroissance. La fréquence relative de ferro ou manganocolumbites et/ou tantalites varie considérablement d'un endroit à l'autre. Enfin, la présence ou l'absence d'autres minéraux peut donner des indices supplémentaires pour l'identification de l'origine (Melcher et al., 2008 a et b).

En outre, la chimie minérale reflète les paramètres intrinsèques des processus de formation du minerai ainsi que la source des fluides et les relations avec la roche hôte. L'approche classique en utilisant des analyses par microsonde électronique des principaux éléments permet une classification grossière du type de pegmatite, mais peut aussi être utilisée pour discriminer des dépôts et des districts. La gamme de composition au sein des concentrés est grande, et permet donc d'avoir des tendances distinctes (Melcher et al., 2008 a et b).

On peut constater qu'il y a des variations régionales et locales dans la composition du « coltan ». Elles sont dues à des différences d'âge, de composition minéralogique et chimique des pegmatites hôtes. La zonation des cristaux du groupe colombo-tantalite reflète l'évolution chimique des pegmatites. Cela permet la distinction des lieux, même dans les districts et provinces de même âge géologique. Chaque dépôt de tantale a ses caractéristiques uniques (Melcher et al., 2008 a et b).

On peut donc déterminer les empreintes digitales du « coltan » (Fig. 2.10) et trouver le lieu d'origine. L'empreinte digitale du « coltan » peut aider à l'établissement d'un instrument de contrôle dans une certification envisagée de la chaîne de production au commerce du « coltan » (Melcher et al., 2008 a et b).

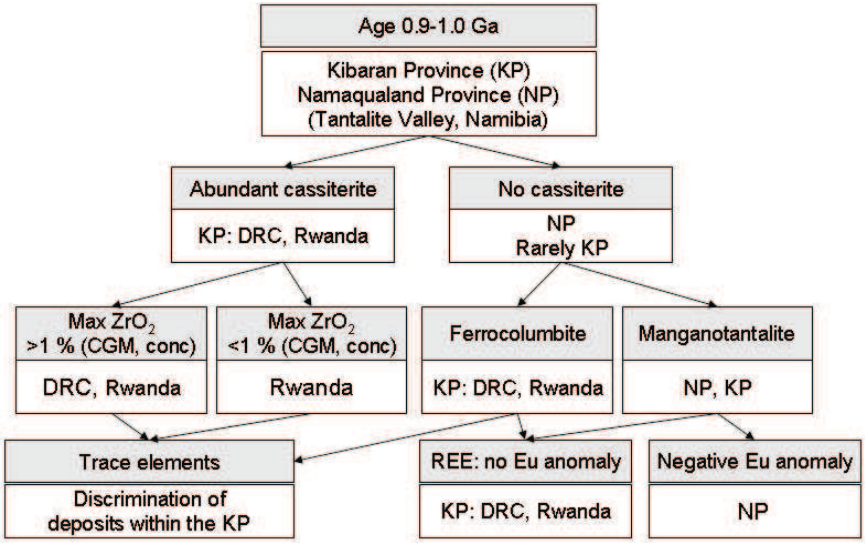


Figure 2.10 : Organigramme illustrant la discrimination des concentrés de tantale (0.9-1.0 Ga) d'Afrique centrale et du Sud (CGM : minéraux du groupe colombite ; conc : concentré) (Melcher et al., 2008 a et b).

2.2.4 La traçabilité comme élément d'amélioration des procédés de traitement : le cas des minerais de fer

L'usine Luossavaara-Kiirunavaara AB (LKAB) en Suède, produit du fer à partir des minerais provenant des mines de Kiruna et de Malmberget. Les minerais sont mélangés. Les oxydes de fer de Malmberget sont différents de ceux de Kiruna (grains plus grossiers, types de joints de grains différents, …) (Oghazi et al., 2009). Ils se comportent donc différemment au cours du traitement. De plus, la mine de Malmberget contient plus de 10 gisements différents qui sont tous en exploitation. Chaque corps de minerai a des caractéristiques minéralogiques, chimiques et texturales différentes et ces différences induisent un comportement distinct lors du traitement (Kvarnström et Oghazi, 2008). Afin de préciser l'importance de la source du minerai sur les difficultés observées lors du traitement, une étude de traçabilité a été tentée (Kvarnström et Oghazi, 2008).

Dans un processus continu, les produits sont progressivement affinés à travers une série d'opérations avec un minimum d'interruption (Fransoo et Rutten, 1994 ; Dennis et Meredith, 2000). Conserver la traçabilité dans les sections de broyage est compliqué car : 1) la taille des particules diminue de façon différente pour chaque type de minerai et 2) la réduction de taille rend plus difficile la caractérisation des particules. De plus, chaque section reçoit un flux de matériaux secondaires provenant d'autres sections (Kvarnström et Oghazi, 2008).

La traçabilité est la capacité de suivre un produit à travers un processus. Elle aide à la localisation d'un produit. Dans l'industrie, établir la traçabilité au sein d'une chaîne de traitement (processus) continue est encore problématique et implique des défis immenses à

cause des flux complexes (parallèles, en séries, …), des systèmes fermés, … (Oghazi et al., 2009). Pour trouver la meilleure méthode de traçabilité, le temps de résidence, les éléments traces et la signature minéralogique peuvent être identifiés. La traçabilité d'un système continu permet de distinguer ce qui est produit en une journée, une semaine ou un an (Kvarnström et Oghazi, 2008).

D'après Steele (1995), Töyrylä (1999) et Jansen-Vullers et al. (2003), plusieurs éléments permettent de relier un système de traçage de lots à la conception :

1) L'intégrité physique du lot consiste à connaître la taille du lot de matières premières et à évaluer la conservation de l'intégrité de ce lot dans le système. C'est l'élément le plus important car il va permettre de déterminer la résolution maximale ou la précision du système de traçabilité (Fig. 2.11). L'intégrité physique d'un processus est affectée par trois éléments (Steele, 1995) : 1) un nouveau lot est créé et la taille du lot ne correspond pas à celui d'origine, 2) les lots sont traités par prélèvements répétitifs discrets ou continus et 3) la séparation claire des lots n'est pas conservée. Dans ces conditions le mélange de lots a lieu et finalement la traçabilité du système repose sur le principe « premier entré, premier sorti » ;

2) La collecte de données est de deux types : les données du processus qui enregistrent les informations de la chaîne de traitement et les données du système de traçage qui gardent une trace du mouvement et de la fusion des lots ;

3) L'identification du produit consiste à lier le produit aux données du processus.

Les systèmes de traçabilité sont généralement basés sur des observations quotidiennes ou des modèles mathématiques. Les observations quotidiennes sont des méthodes « en ligne » qui sont réalisées sur de courtes périodes de temps. Les modèles mathématiques sont créés à partir des mesures de la façon dont le flux de matière est affecté par différents paramètres du processus. Ce sont des méthodes « hors ligne ». Elles sont répétitives et visent à mesurer le temps de résidence d'un produit dans une section du processus. Cela peut se faire en ajoutant une substance traçante (chimique ou radioactive) à l'entrée du processus (Kvarnström et Oghazi, 2008).

Il existe plusieurs paramètres pour assurer la traçabilité lors d'un processus continu (signature minéralogique, traceur, éléments traces, temps de résidence). Ces méthodes sont applicables à différentes sections du traitement. Aucune de celles-ci ne peut être vue comme une solution à un système de traçabilité car chaque méthode a ses propres avantages et inconvénients. Les résultats obtenus avec le raffinement du minerai de fer sont prometteurs bien que la valeur ajoutée généralement faible des produits qui utilisent un traitement continu est un facteur qui complique la conception du système de traçabilité et des méthodes utilisées (Kvarnström et Oghazi, 2008).

On peut également signaler que le problème de traçabilité lors du mélange de tout-venants en tête du traitement minéralurgique existe également dans les mines de Co-Ni du district de Bou Azer au Maroc (Aomar Ennaciri, communication personnelle).

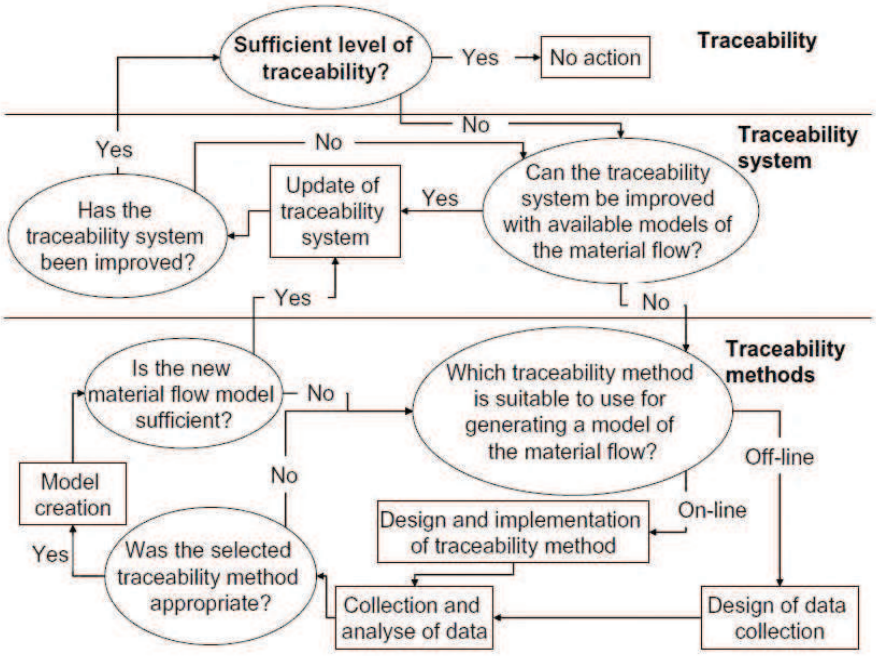


Figure 2.11 : Procédures permettant d'obtenir un niveau de traçabilité suffisant dans une chaîne de traitement (Kvarnström et Oghazi, 2008).

2.2.5 Conclusion

Dans les études précédemment citées (diamant, émeraude, « coltan »), la traçabilité consiste à associer un produit marchand à la mine dont il a été extrait. Les études sur la traçabilité n'ont porté que sur des minéraux précieux (diamant, émeraude, rubis) ou sur des minerais contenant des minéraux de très grandes importances économiques extraits de zones en guerre (« coltan », diamant).

Jusqu'à maintenant, la seule action de régulation pour les métaux de base a porté sur leur cotation par le LME (London Metal Exchange ou Bourse des métaux de Londres). Le LME est un site de cotation des métaux non ferreux. Il est de très loin le plus grand marché mondial en termes d'échanges au comptant et de contrats à terme sur les métaux. Il offre des produits spéculatifs, des indices de référence et un entrepôt pour la livraison physique des biens, dans de nombreux ports européens, dont Rotterdam (Pays-Bas) et Anvers (Belgique). Les échanges annuels sur le LME représentent 8 500 milliards de dollars. Les cours du LME servent de base de calcul dans toutes les négociations commerciales de gré à gré ou par contrat, même si les interlocuteurs n'y font pas référence explicitement.

Le LME a été créé en 1876, mais le principe d'une cotation des métaux remonte à 1571 avec le Royal Exchange de Lord Gresham. Le LME a fermé pendant la Deuxième Guerre mondiale, avant de rouvrir en 1952. Il a subi une crise dans les années 90 à la suite de spéculations importantes sur le cuivre.

Le London Metal Exchange est le marché de référence incontesté de cotation des six grands métaux non ferreux : aluminium, cuivre, nickel, zinc, plomb et étain auxquels s'ajoutent depuis 2008, et pour la première fois dans l'histoire, l'acier, ainsi qu'un contrat sur une livraison de plastique.

Le LME n'est pas, contrairement à ses homologues des produits agricoles et du pétrole brut, un vrai marché à terme (cotation d'échéances mensuelles), mais un marché de dates : le LME cote quotidiennement à un délai fixe de trois mois, ce qui crée en pratique autant d'échéances que de jours ouvrables.

Nous pouvons donc constater qu'il y a encore peu de travaux sur la traçabilité des métaux de base. Les études existantes (Kvarnström et Oghazi, 2008 ; Oghazi et al., 2009) portent sur le problème des mélanges de tout-venants de minerais de fer (tout-venants provenant de mines différentes et mélangés à la tête du traitement). Il existe des différences minéralogiques entre les différents tout-venants. Cela permet d'obtenir des caractéristiques afin de tracer le tout-venant et de retrouver les caractéristiques dans le concentré. On peut donc retrouver des « traces » de tout-venant dans le concentré.

2.3 Le cas des métaux de base

La détermination de l'origine des métaux de base passe par la caractérisation du tout-venant et d'une chaîne de traitement minéralurgique souvent complexe. C'est pour cette raison qu'un aperçu sur la valorisation des minerais des métaux de base est donné dans les paragraphes suivants.

2.3.1 Valorisation d'un minerai

Le produit extrait de la mine est le tout-venant. Il s'agit d'une roche contenant un ou plusieurs minéraux composés eux-mêmes d'un ou de plusieurs éléments chimiques, utiles à l'activité industrielle et exploitables dans les conditions technologiques et économiques du moment. Les métaux principaux (teneurs en %) mais également les métaux secondaires ou sous-produits (teneurs en g/t) peuvent être exploités.

Depuis très longtemps les mines de certains métaux (précieux ou communs, mais indispensables à l'industrie) et les installations de raffinage sont considérées comme d'intérêt stratégique par les Etats. Pour des raisons militaires (avènement des armes et munitions métalliques) et énergétiques (arme nucléaire), l'importance de certains métaux s'est accrue. La tension sur les marchés concerne également des métaux géologiquement non rares comme

le cuivre. Elle se caractérise par la fluctuation de leur cours. Une des conséquences de cette tension est l'accroissement des vols de métaux (SNCF, RFF).

Il existe deux grandes étapes dans la valorisation d'un minerai :

1) Les opérations minéralurgiques (pour l'essentiel un tri minéralogique entre minéraux de gangue et minéraux utiles effectué sur ou à proximité du site d'extraction) sont constituées de l'ensemble des techniques de traitement de matières minérales brutes ayant pour objet d'obtenir par voie physique, chimique ou thermique des produits directement transformables par le métallurgiste. Le produit marchand issu du traitement minéralurgique est appelé « concentré »;

2) Les opérations métallurgiques (menées sur le concentré dans un nombre plus restreint de sites) sont constituées de l'ensemble des procédés d'extraction, d'élaboration, de mise en forme et de traitement des métaux.

Dans le cadre de cette étude, la traçabilité concerne le marché des concentrés.

2.3.2 Description de la chaîne de traitement minéralurgique

Les gisements de matières premières minérales contiennent rarement un seul minéral. Un minerai se compose de minéraux utiles et d'une gangue stérile. Un minerai peut contenir, en faible proportion des éléments valorisants (dont la récupération augmentera la valeur marchande du concentré) ou des éléments pénalisants (dont la présence réduit la valeur du concentré). Aussi convient-il, avant toute commercialisation, d'éliminer au moins une partie de la gangue et, si possible, certaines substances nuisibles.

La minéralurgie comprend l'ensemble des opérations qui permettent l'élaboration de matières premières ayant une valeur marchande à partir de substances minérales naturelles. Le **traitement minéralurgique** consiste donc essentiellement à séparer une ou plusieurs fractions riches en minéraux utiles constituant le concentré, du rejet sans valeur commerciale immédiate dit stérile.

Un schéma simplifié d'une chaîne de traitement minéralurgique est exposé dans la figure 2.12. Le schéma présenté permet de cibler les éléments essentiels d'une chaîne de traitement. On peut distinguer sept étapes : 1) tout-venant ; 2) sortie du broyeur à cônes ; 3) sortie du broyeur à barres ; 4) sortie du broyeur à boulets ; 5) sortie des cellules dégrossisseuses ; 6) concentré final et 7) rejet final.

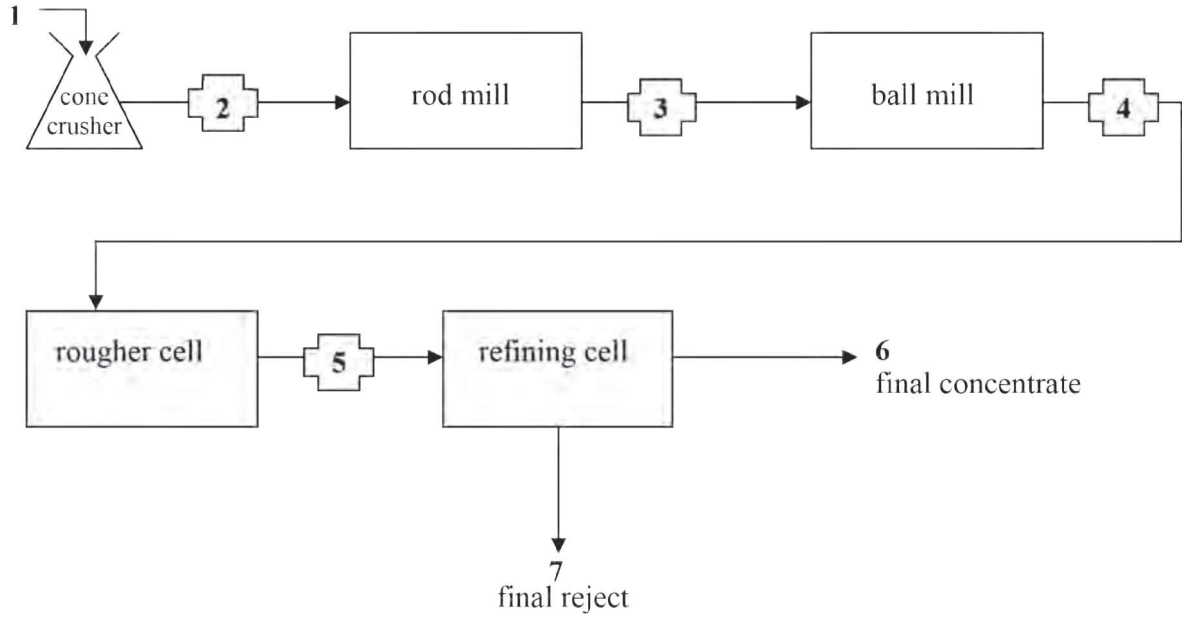


Figure 2.12 : Schéma simplifié montrant les étapes majeures d'une chaîne de traitement.

1 : tout-venant ; 2 : sortie du broyeur à cônes ; 3 : sortie du broyeur à barres ; 4 : sortie du broyeur à boulets ; 5 : sortie des cellules dégrossisseuses ; 6 : concentré final et 7 : rejet final.

Le **tout-venant** est le « matériau dans l'état où il sort de la mine » (Dictionnaire français de Minéralurgie, 1972).

Le but des opérations de broyage est de réduire le tout-venant en fragments dont la taille, dans le cas idéal, est telle, que les grains soient composés que de minéral utile ou que de minéraux de gangue. On dit alors que la maille de libération est atteinte. Ces opérations présentent deux caractéristiques : elles ne peuvent pas être réalisées en une seule étape, elles sont coûteuses en énergie (jusqu'à 70% de l'énergie consommée sur une mine). La succession des différents broyeurs et le temps de résidence dans chacun d'eux sont programmés de façon à éviter, tant que faire ce peut, la production de fines (ces dernières sont un matériau perdu). A cause de la contrainte énergétique, on se contente d'atteindre, dans la plupart des cas, une maille de libération pratique pour laquelle de l'ordre de 20% des fragments sont composés à la fois de minéraux utiles et de gangue.

Le **broyeur à cônes** est un broyeur qui utilise la force centrifuge d'un cône métallique pour briser le minerai sur ses parois internes.

Le **broyeur à barres** est un « broyeur cylindrique tournant autour d'un axe horizontal, et utilisant des barres métalliques comme corps broyants » (Dictionnaire français de Minéralurgie, 1972).

Le **broyeur à boulets** est un « broyeur cylindrique ou cylindroconique » (forme de cylindre complété par un ou deux cônes) « tournant autour d'un axe horizontal, et utilisant des boulets comme corps broyants » (Dictionnaire français de Minéralurgie, 1972).

Une fois la maille de libération pratique atteinte, commencent les opérations de « tri minéralogique » pour les minerais des métaux de base, elles font généralement appel aux propriétés de surface des minéraux, modifiées par l'adjonction de surfactants. Les particules que l'on désire récupérer adhérent à des bulles d'air, l'ensemble formant alors une mousse. Ce procédé porte le nom de flottation. De nouveau, plusieurs étapes sont classiquement distinguées. La première est qualifiée de **dégrossissage**.

Le **concentré final** est le produit résultant de la concentration physique d'un matériau. Dans le cas idéal, il n'est composé que des minéraux utiles.

Le **rejet final** d'une unité de traitement est, dans le cas idéal, composé que des minéraux de gangue. Il est stocké à proximité de la mine.

Dans les schémas de traitement minéralurgique fournis par les industries minières, nous pourrons trouver d'autres termes tels que :

- la **cellule d'épuisage** est un appareil dans lequel s'effectue l'opération de flottation qui suit le dégrossissage. Elle a pour but d'épuiser le matériau du minéral que l'on flotte sans trop se préoccuper de la qualité du concentré recueilli ;

- la **cellule de relavage** est un appareil dans lequel s'effectue l'opération qui consiste à retraiter un préconcentré (concentré non définitif).

On opère de façon à récupérer certes les métaux principaux, mais aussi les métaux secondaires valorisants en évitant, tant que faire ce peut d'introduire des métaux pénalisants dans le concentré.

2.3.3 Les caractéristiques des concentrés des métaux de base du point de vue de leur traçabilité

La détermination du lieu de provenance d'un concentré nécessite que les minéraux utiles possèdent une signature spécifique pour chaque mine. Ceci implique que pour chaque province mais également pour chaque district, le minéral utile ait une signature unique.

Les caractéristiques que l'on peut a priori observer sur les grains de concentré (composition minéralogique, composition chimique des phases présentes, microtexture) vont être fonction, d'une part, des processus de formation de la minéralisation et de son histoire post dépôt et d'autre part du domaine géologique incluant le lieu de formation. Le premier facteur fait référence au type auquel on peut rattacher le gisement (amas sulfurés, skarns, porphyre cuprifère, …) ; alors que le second correspond à des tendances régionales encore mal comprises. Quoi qu'il en soit, l'attribution à un type constitue un premier pas vers la

détermination de l'origine du concentré, les facteurs régionaux permettant a priori d'affiner la démarche.

Le concentré n'est pas seulement issu de processus naturels, mais aussi d'opérations industrielles et ces dernières doivent être prises en compte. En sus des difficultés signalées plus haut, à propos de la traçabilité des minerais de fer lors de leur traitement, on ne peut exclure que le fonctionnement d'une même unité minéralurgique puisse varier au cours du temps. Enfin, au sein d'une mine donnée, la nature du tout-venant peut varier selon les chantiers exploités à un moment donné.

La signature du concentré dépend donc des caractéristiques des minéraux utiles, du type de gisement, de la province métallogénique ainsi que du traitement subi par le minerai. Elle n'est établie en toute rigueur qu'à un moment donné.

2.3.4 Conclusion

En prenant en compte toutes les remarques indiquées ci-dessus, nous avons donc limité notre étude à un seul type de gisement : les **amas sulfurés volcanogènes** afin de n'avoir à considérer qu'un processus métallogénique. Cette étude comporte 2 phases :

1) **L'étude des tout-venants**. Nous avons pris des échantillons provenant de mines différentes au sein d'une même province, mais également des échantillons provenant de provinces différentes ;

2) **L'étude des concentrés**. Nous avons pris des échantillons provenant de la mine de Neves Corvo.

Le fait de considérer des gisements dans des provinces métallogéniques différentes permet d'évaluer l'effet de la signature régionale sur la composition minéralogique et le chimisme des phases présentes dans le tout-venant.

Nous avons choisi 2 cibles, les amas sulfurés de la p**rovince Sud-Ibérique** et ceux de l'**Oural**.

De plus, nous devons vérifier s'il y a préservation des caractéristiques propres au tout-venant après le traitement minéralurgique. Dans quelle mesure le concentré garde la signature du tout-venant et donc du gisement d'où il a été extrait ?

2.4 Définition de la traçabilité

Nous allons tout d'abord donner une définition de la traçabilité valable pour n'importe quel produit. Puis nous listerons les intérêts et les contraintes de la traçabilité. Enfin, nous établirons une définition de la traçabilité des métaux de base.

La **traçabilité** désigne la « possibilité de suivre un produit aux différents stades de sa production, de sa transformation et de sa commercialisation » (Larousse, 1999).

La traçabilité doit être réalisable à partir de la source du produit jusqu'à sa fin de vie, voire son recyclage. Les procédures pour effectuer une bonne traçabilité sont encadrées par des normes et/ou des organismes de contrôle nationaux ou internationaux (par exemple, l'organisme de normalisation international (ISO)).

La traçabilité est utilisée depuis l'Antiquité avec notamment l'apposition des sceaux et les marquages au fer rouge. A partir du XX^{ème} siècle, la production de masse est relancée par la nécessité de la reconstruction de l'après-guerre, ce qui accroît le besoin de traçabilité. Par conséquent, énormément de biens sont fabriqués et diffusés sur des zones de plus en plus larges. Une authentification instantanée et de bonne qualité des produits est nécessaire car il est impératif de reconnaître et localiser le produit ainsi que de retrouver aisément la cause de la fabrication d'un produit défectueux lors d'une production en série.

2.4.1 Intérêts de la traçabilité

La surveillance et l'appréciation de la qualité d'un produit sont des éléments essentiels de la traçabilité. Il s'agit particulièrement de connaître les éléments composant le produit et les opérations accomplies sur le produit. Cela permet :

1) De contrôler rapidement la conformité du produit pour résorber la ou les difficultés, de rétablir la conformité, de détruire ou de rappeler le produit ;

2) De mettre en place des actions correctives en examinant les difficultés en amont et en aval ;

3) D'assimiler préventivement les éléments appropriés dans la création et la fabrication ;
4) De poursuivre en justice un producteur ayant provoqué des dérangements (articles 1382 et 1384 du Code Civil).

La traçabilité est très importante pour les éléments et sous-éléments constituant un produit venant d'une activité de transformation industrielle ou artisanale. C'est aussi une inquiétude grandissante pour le « consommateur-citoyen », qui par exemple veut s'assurer que le produit

ne contient pas d'éléments opposés à son éthique ou à sa morale (travail des enfants, destruction de ressources non renouvelables, pollution, ….). Ceci est nécessaire à l'écocertification (produit ayant un impact réduit sur l'environnement) et à l'ecosociocertification (écolabel intégrant la dimension sociale du développement durable).

Les méthodes de normalisation sont abondamment diffusées. Elles nécessitent pour tous les opérateurs associés aux échanges de :

1) Distinguer les produits (lots et produits dans le lot) par un code et un numéro de série ;

2) Faire apparaître ces renseignements en code barre ou systèmes analogues.

La traçabilité bénéficie de développements importants (dus à l'informatique et à la miniaturisation) grâce en particulier à trois outils (Pôle National de Traçabilité) :

1) Les codes-barres donnent accès à une reconnaissance automatique et rapide ;

2) Les puces électroniques permettent un suivi de la vie entière du produit. On peut les lire, écrire à distance et même les reprogrammer plusieurs millions de fois ;

3) Les bases de données interconnectées offrent la possibilité de suivre de nombreuses références et de réaliser des recoupements de façon automatisée.

La traçabilité s'oriente vers le suivi individualisé de produits. Par exemple, le cheminement d'un colis postal ainsi que des personnes qui l'ont manipulé sont suivis grâce à son identifiant.

Dans le cadre de la mondialisation, la traçabilité est utilisée pour lutter contre la fraude, la contrefaçon et les trafics en tous genres.

2.4.2 Contraintes de la traçabilité

Un produit peut être suivi en tous lieux grâce aux nouvelles méthodes de traçabilité. Il faut tout de même se méfier des importantes dérives possibles. D'abondants problèmes économiques et éthiques se posent :

1) Doit-on fixer des limites à la traçabilité ?

2) L'identification du produit doit-il se faire de manière individualisée ou par lot ?

3) L'origine et le parcours du produit doivent-ils être rendus publics ?

4) Combien de temps doit-on garder les informations ?

5) Peut-on suivre des produits de très petite taille ?

6) Quelle précision doit-on utiliser pour tracer un produit ?

Un produit matériel est fabriqué à partir de matières premières. La traçabilité consistera à connaître la source des matières premières et du produit (référence du produit, numéro du lot, …), ainsi que les circonstances de sa fabrication, de son transport, de son stockage et de sa vente. Tous les paramètres inventoriés permettent de créer une « **carte d'identité** » du produit.

La difficulté est de recenser tous les éléments de la traçabilité concernant certes le produit fini mais aussi la ou les matière(s) première(s) à partir desquelles il a été élaboré. Par ailleurs, la traçabilité se heurte parfois à la réticence des industriels à divulguer leurs « secrets de fabrication ».

2.4.3 Conclusion : traçabilité des métaux de base

Dans le cas des métaux de base, la traçabilité est la possibilité de retrouver, pour un concentré donné, la trace de toutes les étapes de sa fabrication (chaîne de traitement minéralurgique) et de la provenance (gisement) de tous ses composants. La traçabilité d'un concentré de métaux doit permettre de connaître :

1) La province, le district, le gisement et le tout-venant à partir duquel il a été extrait ;
2) L'entreprise minière ;
3) Les différents endroits où il a été entreposé ;
4) Les manipulations et équipements utilisés dans sa fabrication (traitement minéralurgique et métallurgique de la chaîne de traitement) ;
5) Son transport jusqu'à sa destination finale ;
6) Son utilisation finale ;
7) Son recyclage ;
8) Éventuellement sa réutilisation, ….

La traçabilité est la possibilité d'identifier l'origine et de reconstituer le parcours d'un concentré depuis sa production jusqu'à sa commercialisation finale ou en adaptant l'adage « du berceau à la tombe », « de l'extraction à l'utilisation » ou même « de l'extraction au recyclage ».

2.5 Méthodologie

Dans cette partie, nous allons présenter la méthode utilisée. Cette méthode comporte deux aspects : la caractérisation du tout-venant et du concentré, sans oublier la prise en compte du traitement minéralurgique.
La caractérisation d'un tout-venant ou d'un concentré a été menée à l'aide : 1) d'analyses chimiques, 2) d'observations au microscope métallographique et au MEB et 3) d'analyses à la microsonde électronique de phases minérales cibles. Ceci va nous permettre d'établir une carte d'identité du minerai. Les paramètres contenus dans la carte d'identité permettront d'effectuer la traçabilité de ce minerai.
Les échantillons retenus (sections polies) pour réaliser des analyses sont les plus représentatifs des échantillons que nous avons obtenus, tant en terme de texture que de compositions minéralogiques.

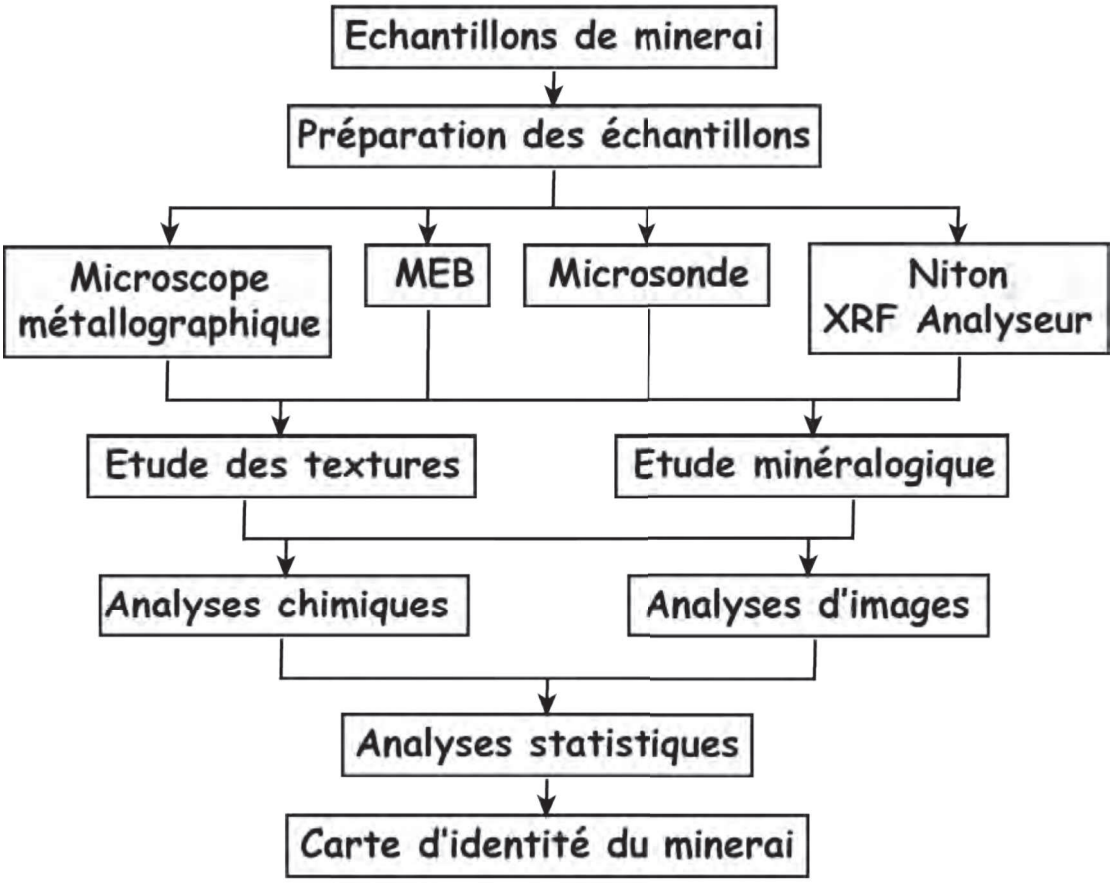


Figure 2.13 : Organigramme de la méthodologie utilisée.

En pratique, après analyse en fluorescence X (©Niton), les échantillons de minerai sont préparés sous forme de sections polies et de pastilles. Celles-ci sont étudiées au microscope métallographique, au microscope électronique à balayage (MEB), à la microsonde électronique et au ©Niton. Ces techniques permettent d'étudier les textures, la composition minéralogique, la chimie des phases présentes et de les quantifier par analyse d'images. Ensuite, des analyses statistiques sont réalisées en particulier sur la chimie des phases afin d'obtenir, à la fin de ces opérations, une carte d'identité du minerai (Fig. 2.13).
Lors des observations réalisées par les différentes méthodes analytiques, une attention toute particulière a été accordée à : l'identification des microfaciès caractéristiques, la présence de minéraux traces et enfin au contenu en éléments mineurs dans les minéraux cibles. Ces derniers sont :
- La **pyrite** qui est ubiquiste dans le tout-venant des gisements étudiés et permet donc de comparer les tout-venants de mines différentes ;
- La **sphalérite** car ce minéral peut incorporer dans sa structure un grand nombre d'éléments éventuellement valorisants (Ge, Ag, In, Ga) ou non (Fe, Cd, Hg, Mn, Sb) ;
- La **chalcopyrite** car on la trouve souvent liée à ces deux minéraux (pyrite, sphalérite).

Les applications sont la caractérisation du minerai brut, la déduction de paramètres pour assurer une traçabilité des minerais, l'évolution de ces paramètres au cours du traitement minéralurgique et le comportement d'éléments valorisants tels que Ge et In.

2.5.1 Caractérisation du tout-venant et du concentré

Nous prenons en compte la caractérisation du tout-venant ainsi que du concentré. Le concentré est le produit commercialisable qui se retrouvera sur le marché. Il est donc important de le caractériser mais il ne faut pas oublier de caractériser le tout-venant qui peut être considéré comme la « roche mère » du gisement puisqu'il contient le minerai et les roches encaissantes. Pour cela, nous avons notamment déterminé la composition minéralogique, les microtextures, la pseudo-séquence paragénétique et la composition chimique.

2.5.1.1 Composition minéralogique

La composition minéralogique de chaque minerai est représentée par l'abondance relative des phases majeures et mineures (minéraux qui ont une teneur faible) qui sont susceptibles de refléter une ambiance régionale. L'abondance relative reflète la quantité relative du nombre d'individus d'une espèce donnée par unité de volume par rapport au nombre total d'individus de toutes espèces confondues.

Des tentatives de détermination de la composition minéralogique par analyse d'images ont été menées (Annexe 2.2). Il s'avère, que dans le cas des produits de l'industrie minière, la segmentation pose des problèmes pas encore résolus, du moins si l'on désire automatiser la procédure. La segmentation d'image est la division d'une image en zones homogènes afin de séparer les divers composants visibles et de les identifier. En particulier, l'automatisation de ce travail pose des problèmes lorsqu'il y a des inclusions dans les minéraux.

C'est pourquoi les abondances relatives des minéraux cibles après observations au microscope métallographique seront indiquées à l'aide du code classiquement utilisé : AA (très abondant), A (abondant), F (fréquent), R (rare), T (trace). On peut faire correspondre ce code d'abondance relative à la charte de comparaison d'estimation de pourcentage conventionnelle. Dans ce cas, très abondant (AA) correspond à une abondance relative d'au moins 50% ; abondant (A) à une abondance relative comprise entre 25 et 50% ; fréquent (F) à une abondance relative comprise entre 20 et 25%, rare (R) à une abondance relative entre 10 et 20% et trace (T) à une abondance relative inférieure à 10% (Fig. 2.14).

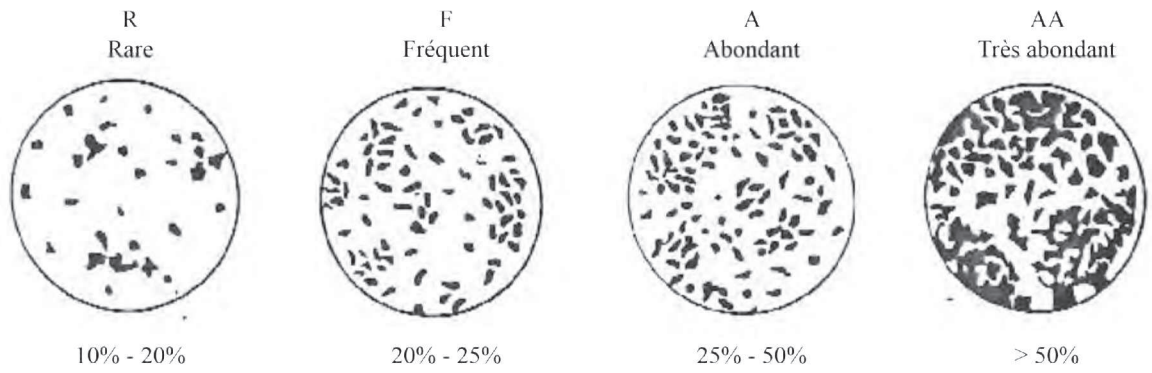


Figure 2.14 : Charte de comparaison d'estimation de pourcentage conventionnelle (Terry et Chilingar, 1955).

2.5.1.2 Microtextures

Une attention particulière a été apportée aux microtextures. Nous nous sommes intéressés aux microtextures car les produits issus de la minéralurgie ne permettent pas de reconstituer les macrotextures. La texture est considérée ici comme l'étude des grains composant un minerai : nature minéralogique des grains, leurs tailles, leurs formes et la façon dont ils s'agencent entre eux. Cette étude a été réalisée sur toutes les sections polies avant et après attaque à l'acide nitrique (HNO_3) au microscope métallographique et au MEB. Cette attaque permet de révéler certaines textures dans les sulfures comme par exemple les bandes de croissance.

2.5.1.3 Pseudo-séquence paragénétique

Une séquence paragénétique enregistre les changements minéralogiques de manière séquentielle. Ces changements minéralogiques représentent un changement soit de la composition chimique du fluide hydrothermal, soit un changement des conditions physico-chimiques lors de la précipitation. Elle permet de placer les différents épisodes de minéralisation dans leur séquence temporelle relative (Beaudoin, 2006).

Nous avons essayé d'établir une « pseudo séquence paragénétique ». Le terme pseudo a été introduit, car l'étude d'un tout-venant provenant d'un nombre de chantiers limités ne permet pas d'établir une séquence paragénétique prenant en compte les variations spatiales de composition minéralogique ou de texture, au sein d'un même gisement.

2.5.1.4 Composition chimique

La composition chimique d'un produit fournit la quantité ou la proportion de chacun des composés qui le constituent.

Nous avons étudié la composition chimique :

1) Des minéraux utiles majeurs, dans notre cas pour l'essentiel de la chalcopyrite ;
2) Des minéraux cibles : la pyrite et la sphalérite.

Le traitement des résultats sera exposé en 2.5.2.

2.5.1.5 Autres paramètres

Il existe d'autres paramètres susceptibles d'être utilisés dans des études de traçabilité qui n'ont pas été mis en œuvre dans ce travail. En particulier, la composition chimique des éléments traces dans les tout-venants ou les concentrés. Les éléments traces sont en quantité infime dans les minéraux. Notons à ce propos que ces informations existent dans les archives des fonderies mais qu'elles ont un caractère confidentiel marqué. Un autre paramètre susceptible d'être utilisé pour la traçabilité est la datation et la reconstitution de paléoenvironnements et/ou des sources par la composition des isotopes stables conventionnels et non conventionnels des éléments.

Durant cette étude, nous avons privilégié des paramètres obtenus à faible coût et faciles d'accès. Les méthodes d'observation et d'analyse utilisées ont été :

1) Le microscope métallographique ;
2) Le microscope électronique à balayage (MEB) ;
3) La microsonde électronique ;
4) L'analyseur de fluorescence X portable (©Niton).

Dans le tableau 2.1, nous avons pu lister le nombre de séances et le nombre d'analyses en fonction de la méthode utilisée.

2.5.1.6 Masses échantillonnées

Toutes les fois où le processus de prélèvement a pu être contrôlé, les masses échantillonnées correspondent aux spécifications données par la théorie de l'échantillonnage des matières morcelées développée par Gy (1992), au moins en ce qui concerne la teneur en métaux principaux.

2.5.1.6.1 Définition, concepts fondamentaux et limites de la théorie de l'échantillonnage

« *Il semble nécessaire […] de définir strictement la signification de termes […] couramment utilisés dans le domaine de l'échantillonnage* » (Wavrer, 1997).

« *Dans son sens large, l'**échantillonnage** est l'ensemble des opérations ayant pour objet d'extraire du **lot** une prise d'essai de masse assez faible pour pouvoir, sans contrainte financière inacceptable, être intégralement soumise à l'analyse* » (Gy, 1988). Durant l'échantillonnage, on recherche la représentativité de l'échantillon par rapport au lot initial (Wavrer, 1997).

Le **lot** est « *une certaine quantité de matière […] dont on recherche à estimer la composition* » et « *qui sera représentée par un **échantillon*** » (Gy, 1988) (par exemple, production de minerai sur une période donnée).

L'**échantillon** est une *« fraction du lot obtenue le plus souvent par réunion de plusieurs prélèvements* » (Gy, 1988) (dans cette étude, les échantillons feront référence aux sections polies et aux pastilles étudiées).

Tableau 2.1 : Tableau de synthèse du nombre d'échantillons et d'analyses effectuées

		MEB	**MICROSONDE ELECTRONIQUE**						**©NITON**
			Programme « pyrite »		Programme « sphalérite »				
Echantillons	Nombre d'échantillons	Nombre de séances MEB	Nombre de séances sonde	Nombre d'analyses	Nombre de séances sonde	Nombre d'analyses	Nombre total de séances sonde	Nombre total d'analyses sonde	Nombre d'analyses au ©Niton
Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique	27	3	5	508	4	400	9	908	0
Neves Corvo process	7	3	3	627	4	529	7	1156	32
Oural	27	4	5	777	3	356	8	1133	0
Rainbow	1	0	1	47	0	0	1	47	0
Total	62	10	14	1959	11	1285	25	3244	32

La **particule** ou le **fragment** est un « *élément constitutif du **lot**. Sa propriété principale est d'être considérée comme insécable et inaltérable dans le milieu physico-chimique considéré* » (Gy, 1988). Ces éléments peuvent être distingués par leur masse, leur taille et leur forme (Wavrer, 1997).

Toute estimation précise de grandeur (composition chimique, minéralogique ou granulométrique) peut être coûteuse et/ou destructive. Généralement, on n'utilise pas la totalité de la matière mais une petite fraction pour effectuer une analyse (Gy, 1988 ; Wavrer, 1997).

Pour obtenir un échantillon représentatif du lot initial il est essentiel de réaliser un **échantillonnage correct** (Wavrer, 1997). Pour cela, l'échantillon est sélectionné de façon **probabiliste correcte** c'est-à-dire que « *tous les éléments du lot échantillonné (fragments, ...) sont soumis au processus sélectif avec une certaine probabilité non nulle d'être sélectionnés* ». De même, « *tous les éléments du lot* » ont « *une égale probabilité d'être sélectionnés et tous les éléments étrangers au lot une probabilité nulle de l'être* » (Gy, 1988).

Gy (1996) a gardé le modèle de l'échantillonnage équiprobable : « *soit un lot L, composé de N fragments. Un échantillonnage est dit équiprobable, si toutes les combinaisons possibles de p fragments prélevés au hasard et un par un (avec p<N) ont la même probabilité d'être constituées pour former l'échantillon E* ».

En pratique, on échantillonne un groupe de fragments à masse ou à volume constant plutôt qu'à effectif donné (Wavrer, 1997).

Un échantillonnage peut être équiprobable, sans que les fragments soient sélectionnés un par un, si le lot entier est homogénéisé (par exemple par mélange). Le prélèvement d'un ensemble de fragments se ferait donc au hasard (Gy, 1988 ; Wavrer, 1997). Il existe tout de même une erreur incompressible, liée aux propriétés intrinsèques de la matière. Il s'agit de **l'erreur fondamentale d'échantillonnage** (Gy, 1988 ; Wavrer, 1997).

2.5.1.6.2 Notion d'erreur de mesure d'une grandeur

L'erreur de mesure est définie comme l'écart entre la valeur vraie (par définition inconnue) et la valeur fixée par la mesure (seule valeur approchée à laquelle on ait accès).
L'erreur globale se décompose en trois termes importants (Wavrer, 1997):

1) « ***L'erreur scientifique**, liée à l'interprétation ou à l'imprécision des concepts mis en jeu* » (Wavrer, 1997). Il s'agit de l'estimation d'un phénomène en évaluant une grandeur qui ne l'explique pas tout à fait ou qui n'a pas d'influence directe sur lui. « *L'erreur scientifique est une erreur non-quantifiable, mais qui peut avoir de fortes conséquences sur la validité des résultats exprimés* » (Wavrer, 1997) ;
2) « *L'**erreur d'analyse**, résultant des imperfections de protocoles et d'appareillages* » (Wavrer, 1997). En général, les erreurs d'analyse imputées aux appareils utilisés sont

connues et très faibles. Tandis que les défauts de protocoles provoquent des erreurs d'analyse difficilement quantifiables (Wavrer, 1997) ;

3) « *L'**erreur d'échantillonnage**, engendrée par les hétérogénéités de l'objet à mesurer* » (Wavrer, 1997). On réalise donc « *des mesures sur une fraction de l'objet non représentative du lot initial* » (Wavrer, 1997).

Dans la pratique, on ne doit pas négliger l'erreur scientifique et l'erreur d'analyse pour les interprétations (Wavrer, 1997). Dans cette étude, nous traiterons seulement de l'erreur d'échantillonnage.

2.5.1.6.3 Erreurs d'échantillonnage

Le prélèvement d'un échantillon d'une matière hétérogène est donc un processus aléatoire qui engendre des erreurs d'échantillonnage. Entre le lot initial et l'échantillon destiné à l'analyse, il y a plusieurs **erreurs d'échantillonnage** qui influencent la représentativité de l'échantillon par rapport à la valeur vraie au sein du lot (Gy, 1988) :

1) L'**erreur de préparation** durant les différentes manipulations lors de la constitution de l'échantillon est due à :
   -L'ajout de matière par contamination (poussières, mauvais nettoyage des appareils, corrosion) ;
   -La perte de matière (mauvais nettoyage des échantillons, renversement d'échantillons) ;
   -L'altération de la composition chimique (échauffement, évaporation, …) ;
   -L'altération de la composition physique (fractionnement des fragments) ;
   -Des fautes opératoires involontaires (mélanges accidentels, mauvais étiquetage) ;
   -Des fautes opératoires volontaires (sabotage) ;
2) L'**erreur fondamentale** est définie « comme l'erreur d'échantillonnage qui prend naissance lors de la mise en œuvre d'une sélection correcte de probabilité uniforme appliquée à la population de fragments ou particules constituant le lot » (Gy, 1988) ;
3) L'**erreur de ségrégation et de recoupement** est caractérisée par la taille des prélèvements et la ségrégation des fragments au sein des prélèvements. Cette erreur traduit en termes d'échantillonnage, l'hétérogénéité de distribution (spatiale ou temporelle) des constituants du lot.

L'erreur fondamentale est la seule qui ne s'annule pas et qui peut être évaluée par un calcul à partir de quelques paramètres caractéristiques de l'échantillon (taille, densité, forme, composition des particules) (Gy, 1988). C'est pour cela que dans notre étude nous tiendrons compte uniquement de l'erreur fondamentale.

On notera tout de même, que l'erreur fondamentale n'est qu'une des composantes de l'erreur d'échantillonnage. L'erreur fondamentale est donc toujours inférieure à l'erreur d'échantillonnage (Gy, 1988).

2.5.1.6.4 Théorie de l'échantillonnage des matières morcelées

L'échantillonnage des matières morcelées, c'est-à-dire formées de fragments dont le nombre n'est pas dénombrable induit généralement une erreur fondamentale ayant une distribution normale avec une moyenne nulle ou négligeable. La variance relative de l'erreur fondamentale est évaluée à partir de paramètres accessibles caractérisant l'échantillon (Gy, 1975). La formule simplifiée de la **variance relative de l'erreur fondamentale** s'exprime sous la forme :

$$\sigma^2(EF) = \left(\frac{\sigma(t_{TV})}{t_{TV}}\right)^2 = \left[\frac{1}{M_e} - \frac{1}{M_L}\right] \cdot f \cdot g \cdot l \cdot c \cdot d^3$$

où:

1) $\sigma^2(EF) = \left(\frac{\sigma(t_{TV})}{t_{TV}}\right)^2$ est la variance relative associée à l'erreur fondamentale d'échantillonnage selon Gy (2004);
2) M_e est la masse de l'échantillon;
3) M_L est la masse du lot;
4) f est le facteur de forme des fragments, généralement égal à 0,5 pour les matériaux granulaires de l'industrie minière;
5) g un paramètre mesurant l'étalement de la distribution granulométrique des fragments, généralement égal à 0,25 pour les matériaux granulaires de l'industrie minière;
6) l le paramètre de libération commençante, fonction de la taille des plus gros fragments et de la taille des plus gros grains de minéral utile contenus dans les fragments;
7) c un terme incluant les masses volumiques du minéral utile et de la gangue ainsi que la teneur en minéral utile;
8) d est la taille des plus gros fragments.

A partir de la variance de l'erreur fondamentale, on peut en déduire **l'erreur absolue fondamentale d'échantillonnage** (EAF) égale dans le cas d'une distribution normale, avec un seuil de confiance de 95%, à deux fois l'écart-type : $EAF=2\sigma(EF)$ (Wavrer, 1997)

L'erreur fondamentale correspond à un minimum incompressible de l'erreur d'échantillonnage qu'il faudra minimiser, tout en réalisant un échantillonnage correct (Wavrer, 1997).

2.5.1.6.5 Conclusion

Quelles que soient les précautions prises au cours d'un échantillonnage d'un lot de matière hétérogène, on commet inévitablement une erreur fondamentale. La théorie de l'échantillonnage des matières morcelées énoncée par Gy (1975) permet d'évaluer cette erreur.

L'estimation et la prise en considération de l'erreur fondamentale permettent d'évaluer une incertitude minimale sur une grandeur mesurée dans un échantillon. Cela permet d'avoir une idée de la représentativité par rapport au lot de l'échantillon sur lequel les analyses sont réalisées (Wavrer, 1997).

2.5.2 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite, la sphalérite et la chalcopyrite

La détermination des éléments mineurs dans la pyrite, la sphalérite et la chalcopyrite a été effectuée à l'aide des analyses obtenues à la microsonde électronique. Elles permettront de comparer 2 échantillons entre eux à l'aide des méthodes statistiques non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White.

2.5.2.1 Microsonde électronique

La microsonde électronique permet l'analyse des éléments majeurs des minéraux composant une roche. Cette technique analytique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons arrive à la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet un rayonnement X caractéristique des éléments chimiques contenus dans le volume excité (Ruste, 1978).

Lors d'analyse à la microsonde électronique d'éléments en faible concentration, le principal problème concerne l'évaluation du seuil de détection. Sa valeur doit être fixée pour chaque élément chimique dans une phase minérale donnée (Lardeau, 1989).

Lorsque que l'on souhaite optimiser une mesure physique, la **limite de détection** doit remplir trois spécificités (Lardeau, 1989):

1) La sensibilité : elle doit être la plus faible possible. Elle est rendue meilleure par une bonne évaluation du bruit de fond et en augmentant le temps de comptage ;

2) La fidélité : elle doit être reproductible. Elle se prouve en réalisant plusieurs analyses au même endroit (il faut que l'échantillon résiste à l'impact du faisceau) ;

3) La justesse : elle doit être juste. S'assurer de la justesse d'une mesure requiert l'utilisation d'autres méthodes.

Le seuil de détection ne doit pas être abaissé à tout prix en augmentant excessivement le temps de comptage, car (Lardeau, 1989):

1) On atteint rapidement « un palier où le gain de sensibilité ne justifie pas le coût analytique » (Lardeau, 1989);

2) Il faut mieux effectuer plusieurs analyses proches qu'à un seul endroit. Elles seront plus représentatives de l'échantillon ;

3) La précision statistique augmente avec le temps, tandis que les erreurs dues à l'échantillon et aux problèmes techniques risquent de fournir des valeurs non significatives (Auclair, 1984 ; Rémond et Holloway, 1985).

L'analyse à la microsonde électronique se fait par mesure de l'émission d'une raie spécifique de l'élément à doser comprenant le comptage au niveau de la raie et le comptage du bruit de fond de la longueur d'onde examinée (Fig. 2.15) (Lardeau, 1989).

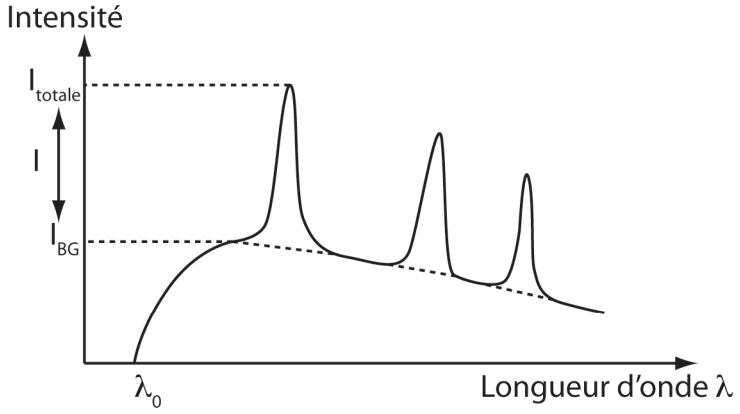


Figure 2.15 : Spectre de rayons X à la microsonde électronique (d'après Lardeau, 1989).

L'intensité vraie peut donc s'exprimer sous la forme suivante $I = I_{totale} - I_{BG}$ où I_{BG} est l'intensité du bruit de fond (Fig. 2.15) (Lardreau, 1989).

Le spectromètre se positionne donc sur le pic de la raie et effectue un comptage sur ce pic pendant un temps de comptage que l'on a choisi. Un comptage est également réalisé sur le bruit de fond (Lardeau, 1989). Par défaut, le temps de comptage sur le bruit de fond est égal à la moitié du temps de comptage sur le pic.

Les comptages pour le pic et le bruit de fond sont indiqués en coups par seconde (cps).

« L'intensité du spectre émis est proportionnelle au potentiel d'accélération du faisceau d'électrons incidents » (Lardeau, 1989). « Il faut donc trouver un juste milieu afin que le

potentiel soit suffisamment fort pour avoir un bon rendement, mais dans la limite de préservation de l'échantillon » (Lardeau, 1989). Les conditions optimales sont obtenues quand le potentiel d'accélération « est environ trois fois supérieur à la tension excitatrice de la raie de l'élément à analyser » (Lardeau, 1989).

Il existe de nombreuses origines d'erreurs possibles : phénomènes chimiques et physiques dans l'échantillon, problème technique de l'appareil, … Effectivement, la surface de l'échantillon doit être totalement lisse. Toutes aspérités peuvent perturber l'absorption des rayons X. De même, le faisceau d'électrons échauffe l'échantillon et peut engendrer une évaporation ou une migration des éléments sensibles (Ag, Hg). Lorsqu'une attaque chimique (attaque de sulfures par oxydation à l'acide nitrique) est réalisée sur l'échantillon, il faut faire attention car des résidus d'attaque (composés oxydés) peuvent se trouver dans le volume analysé. L'oxygène n'étant pas analysé pour les sulfures, il y a donc un déséquilibre cations/soufre et un déficit sur le total des teneurs (Lardeau, 1989).

Nous devons bannir les analyses de trop petites inclusions ou des parties localisées à proximité des joints de grains, car on risque d'intégrer dans le volume analysé le minéral adjacent (Fig. 2.16 A). L'analyse d'une zone peut également être faussée par une inclusion invisible en surface (Fig. 2.16 B) (Lardeau, 1989).

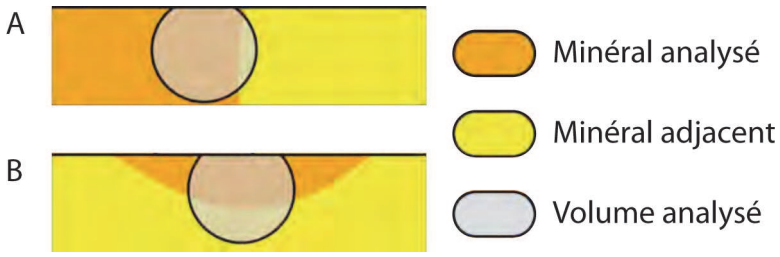


Figure 2.16 : Analyse d'une phase minérale dont le volume analysé est pollué par une autre phase minérale : A) cas d'un joint de grains ; B) cas d'une inclusion invisible en surface (d'après Lardeau, 1989).

Les interférences entre raies peuvent modifier les analyses. Quand deux raies se superposent, chaque raie possède une partie de l'intensité de l'autre. L'interférence est négligeable si on analyse la raie d'un élément majeur interférant avec une raie d'un élément mineur. Ce qui n'est pas le cas dans la situation inverse (Lardeau, 1989).

Généralement, la statistique de comptage suit une loi de Poisson (Droesbeke et al., 2005). Dans ces conditions, le calcul des **seuils de détection** se fait avec $\Delta N=\sqrt{N}$ pour un niveau de confiance de 68% ; $\Delta N=2\sqrt{N}$ pour un niveau de confiance de 95% ; et $\Delta N=3\sqrt{N}$ pour un niveau de confiance de 99% avec N correspondant au nombre de coups et ΔN à une erreur absolue (Lardeau, 1989).

Des facteurs largement aléatoires s'additionnent aux paramètres « quantifiables » de la méthode analytique : problèmes techniques, inexactitude sur les raies du spectre, erreurs d'évaluation du bruit de fond. Les artefacts des mesures portant sur des éléments majeurs

peuvent être insignifiants et ne pas modifier les résultats ; contrairement aux éléments en faible concentration.

Le **seuil de détection** correspond à la teneur (en ppm) en dessous de laquelle on ne sait pas si cet élément est réellement présent (valeurs non significatives) pour un élément à analyser dans une matrice donnée. Le seuil de détection est donc « la teneur correspondant à la variation enregistrée sur le bruit de fond » (Lardeau, 1989). Les paramètres modifiant le seuil de détection et sur lesquels il est aisé d'agir sont (Lardeau, 1989):

- le temps de comptage t (s) ;

- l'intensité du courant sonde i (nA) ;

- la tension d'accélération du faisceau d'électrons v (kV).

Les analyses doivent être réalisées dans des conditions permettant (Lardeau, 1989) :

- une bonne précision ;

- un seuil de détection bas ;

- de conserver l'état de l'échantillon ;

- un rendement convenable.

Les conditions d'analyse choisies sont les suivantes:

1) La tension d'accélération est fixée à 25 kV ;

2) Le courant appliqué au faisceau est de 25 nA ;

3) Le temps de comptage sur le pic d'une analyse est fixé à 10 s pour les éléments majeurs et 20 s pour les éléments mineurs.

Nous avons utilisé 2 programmes « sonde » différents. Le premier cible principalement la pyrite et la chalcopyrite ainsi que les arsénopyrites, sulfures et sulfosels. Dans ce programme, nous trouvons les éléments suivants : S, Se, Te, As, Sb, Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Pb, Bi, Ag, In et Sn. Le S et le Fe sont analysés avec un temps de comptage de 10s tandis que les autres éléments sont analysés avec un temps de comptage de 20s. Le deuxième programme cible principalement la sphalérite et les sulfures d'étain. Nous y trouvons les éléments Zn, S, Se, Te, Cu, In, Ge, Ag, Sb, Cd, Ga, Mn, Hg et Sn. Le S et le Zn sont analysés avec un temps de comptage de 10s tandis que les autres éléments sont analysés avec un temps de comptage de 20s.

Les standards et les raies utilisés pour faire ces analyses sont indiqués dans l'Annexe 2.3.

Toutes les analyses ont été réalisées à la microsonde électronique SX 50 du BRGM d'Orléans sur du matériel non attaqué à l'acide nitrique.

Pour évaluer la fidélité des analyses, il faut une bonne répétitivité (Lardeau, 1989) :

- des seuils de détection ;

- des teneurs mesurées.

D'après les analyses effectuées dans le cadre de cette étude, les teneurs semblent généralement reproductibles pour les éléments comme le Cu, S, Fe, As, Co et Sb (Fig. 2.17) et moins reproductibles pour les éléments tels que In, Pb, Se, Te, Bi, Ag, Zn, Sn, Ni (Fig. 2.18).

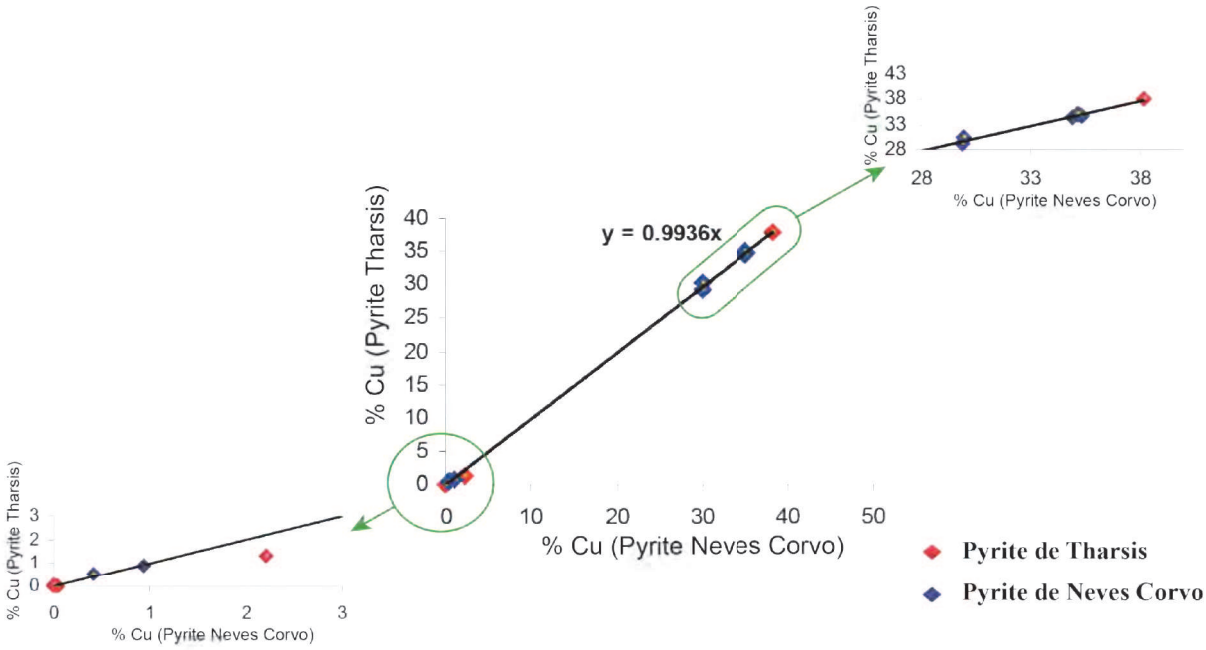


Figure 2.17 : Graphique montrant la droite de régression linéaire de reproductibilité du cuivre réalisée pendant un programme microsonde « pyrite ».

On peut constater sur la figure 2.17, que pour le cuivre, les points analysés se trouvent bien sur une droite de régression linéaire de pente égale à 1. La figure 2.18 montre que les points analysés ne se trouvent pas sur la droite de régression linéaire (surtout si on vérifie bien les valeurs proches de zéro). Ceci montre que la teneur de cet élément est plus difficilement répétitive. La répétitivité permet d'estimer la qualité d'analyse de chaque élément. Les limites de détection des éléments analysés sont données à l'Annexe 2.4. Les variations sur les seuils de détection traduisent les variations du bruit de fond dues à l'appareil utilisé alors que les variations des teneurs sont associées aux échantillons mesurés (Lardeau, 1989). Les résultats satisfaisants acquis sur la mesure des faibles teneurs ont permis de réaliser plusieurs points d'analyse pour chaque plage des échantillons très hétérogènes. Les résultats sont également acceptables pour la fidélité des analyses. Cette méthode est assez longue, mais elle a été privilégiée dans cette étude car elle est peu coûteuse (par rapport à d'autres techniques analytiques comme l'ablation laser ou le PIXE). Cette méthode représente l'unique outil qui nous était accessible pour connaître la distribution des éléments chimiques dans les phases minérales. Les données obtenues ont une utilisation immédiate en minéralurgie et pour la compréhension de la géochimie des minerais (Lardeau, 1989).

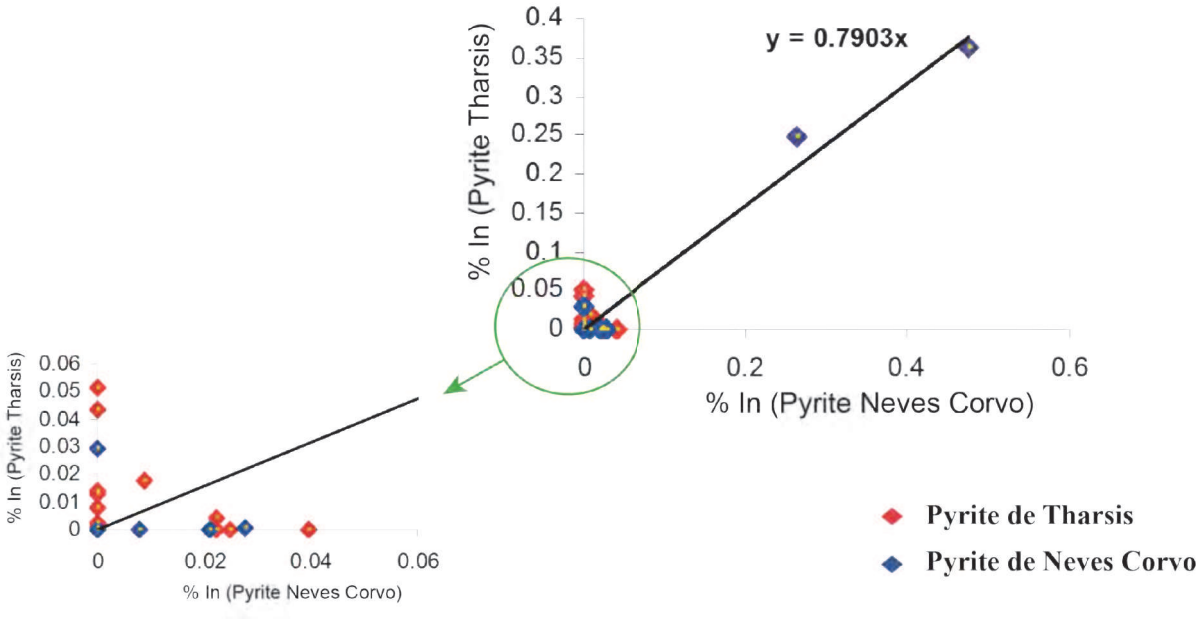


Figure 2.18 : Graphique montrant la droite de régression linéaire de non reproductibilité de l'Indium réalisée pendant un programme microsonde « pyrite ».

2.5.2.2 Sélection des analyses

Nous avons préféré éliminer les analyses non significatives au cas par cas selon la procédure décrite ci-dessous, plutôt que de déterminer une teneur limite de détection afin de nous rapprocher le plus possible des conditions analytiques et de faciliter les comparaisons entre les mêmes types d'analyse effectués dans des laboratoires différents.

Avant de les soumettre aux tests statistiques, les analyses ont été triées.

Tout d'abord, nous ne gardons que les analyses qui « bouclent » entre 98 et 102% (somme des masses des éléments en pourcent pondéral).

N'ont été retenues que les analyses significatives aux seuils de 95 et 99%. Ceci correspond à un risque d'erreur respectivement de 5 et 1% (loi de Poisson).

Pour chaque élément de chaque analyse, nous effectuons les tests suivants :

$$95\% = (P \times t_P) - (BG \times t_{BG}) \rangle 2\sqrt{(BG \times t_{BG})}$$

$$99\% = (P \times t_P) - (BG \times t_{BG}) \rangle 3\sqrt{(BG \times t_{BG})}$$

Avec P le nombre de coups comptés sur le pic en coups par seconde, t_P le temps de comptage sur le pic, t_{BG} le temps de comptage sur le bruit de fond et BG le nombre de coups comptés sur le bruit de fond en coups par seconde.

Enfin, pour être sûr de la fidélité des analyses, nous ne prenons en compte que les teneurs en éléments supérieures ou égales à la limite de détection. Ceci est vérifié pour chaque point d'analyse et chaque élément. Si les teneurs en éléments sont inférieures à la limite de détection, nous ferons apparaître « inf limite » ou « n.d. » dans les résultats. Les traitements statistiques utilisés sont basés sur la construction d'histogrammes cumulés. De ce fait, les valeurs non significatives sont regroupées dans la classe dont la borne supérieure correspond aux plus faibles teneurs.

2.5.2.3 Comparaison de deux échantillons

Nous voulons comparer deux échantillons selon la teneur en un élément. Nous n'avons dosé que des éléments majeurs ou mineurs, et pour ces derniers nous avons considéré les valeurs des concentrations comme semi-quantitatives.

Le coefficient de variation mesure la dispersion relative autour de la moyenne des teneurs en un élément pour un minéral (Dodge, 2004). Il est défini par :

Cv (%) = σ/μ où σ est l'écart type et μ la moyenne.

Nous avons qualifié la distribution des éléments analysés en fonction de la valeur du coefficient de variation, en reprenant les mêmes intervalles que ceux proposés par Kuzvart et Bohmer (1978) dans leur méthode d'échantillonnage dite du coefficient de variation (Tab 2.2).

Tableau 2.2 : Qualification de la distribution des éléments analysés en fonction des valeurs du coefficient de variation (d'après Kuzvart et Bohmer, 1978).

Distribution des éléments analysés	Coefficient de variation Cv
Très régulière	≤ 20%
Régulière	de 20 à 40%
Irrégulière	de 40 à 80%
Très irrégulière	de 80 à 150%
Extrêmement irrégulière	>150%

Pour comparer les analyses d'un même minéral prélevé dans deux sites différents, nous avons privilégié des tests non paramétriques, ou dit d'une autre manière, nous n'avons fait aucune hypothèse sur la nature de la distribution des valeurs à comparer. En effet, les tests non paramétriques sont des tests dans lesquels l'hypothèse testée (similarité des deux distributions) ne porte pas sur la valeur d'un paramètre des lois de distribution des populations comparées ; ils comparent « globalement » les deux populations (Morice, 1956).

Deux tests ont été retenus :

- Le test de Kolmogorov-Smirnov et ;

- Le test de Colin-White.

Le premier compare les histogrammes cumulés des teneurs d'un même élément chimique dans deux échantillons tandis que le deuxième compare les histogrammes cumulés des rangs des teneurs en un même élément chimique dans deux échantillons.

2.5.2.3.1 Test de Kolmogorov-Smirnov

Le test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov (Press et al., 1986) permet de comparer deux populations dont on veut observer l'homogénéité à partir de deux échantillons émanant de chaque population. Le test de Kolmogorov-Smirnov compare donc les fonctions de répartition de deux échantillons connus (ech_1 et ech_2) de taille N_1 et N_2 (nombre d'analyses obtenues à la microsonde électronique) provenant de deux populations différentes. Il n'y a pas d'hypothèse sur les fonctions de répartition (Halfon et Rosique, 1973 ; Sherrer et al., 1997 ; Dodge, 2004).

La distance maximale qui sépare les deux courbes représentatives de ces fonctions est définie par $D_{observé}$. Plus la distance $D_{observé}$ augmente, plus les populations sont hétérogènes (Halfon et Rosique, 1973 ; Sherrer et al., 1997 ; Dodge, 2004).

Nous observons :

Hypothèse testée H_0 : $D_{observé} < D_\alpha$ $\Longrightarrow$ populations homogènes ($ech_1 = ech_2$)

La teneur de l'élément ne diffère pas significativement entre les deux échantillons pour un risque d'erreur α.

Hypothèse alternative H_1 : $D_{observé} > D_\alpha$ $\Longrightarrow$ populations hétérogènes ($ech_1 \neq ech_2$)

La teneur de l'élément diffère significativement entre les deux échantillons pour un risque d'erreur α.

Entre les deux échantillons, nous fixons une distance critique qui sépare les deux courbes représentatives de ces fonctions théoriques, définie au seuil choisi α de 0,05 et 0,01 (soit un risque de respectivement 5 et 1%) par :

$$D\alpha = K\alpha \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \times N_2}} \qquad \text{avec} \qquad K\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}(-\log e^{\alpha/2})} \quad .$$

Ce calcul sera effectué pour des histogrammes cumulés construits à partir de classes correspondant soit à des quartiles (25, 50, 75, 100), soit à des déciles (10, 20, 30, 40, …, 90, 100).

Pour chaque élément chimique fixé :

- Les deux populations sont les teneurs des minéraux cibles (pyrites, sphalérites et chalcopyrites) provenant des mines étudiées ;
- Les deux échantillons, de taille N_1 et N_2, sont les teneurs observées dans les minéraux cibles des mines étudiées.

Les résultats des tests de Kolmogorov-Smirnov pourront être montrés sous forme d'histogrammes cumulés.

Le nombre d'analyses à effectuer doit donc être pris en compte. Idéalement, le test de Kolmogorov-Smirnov doit remplir la condition décrite par la formule de Sturges simplifiée (Sturges, 1926) : $K \geq \sqrt{n}$ avec K, le nombre de classes et n, le nombre de valeurs dont on dispose (analyse des teneurs obtenues à la microsonde électronique). Le nombre d'analyses déterminera donc le nombre de classes avec lesquelles nous souhaitons exprimer les résultats (Tab. 2.3). Nous pouvons noter que la méthode prenant en compte le mode de calcul par déciles donne des informations plus précises sur la structure des histogrammes.

Tableau 2.3 : Nombre d'analyses nécessaires en fonction du nombre de classes.

Mode de calcul	Nombre de classes	Nombre minimal d'analyses
quartiles	4	16
déciles	10	100

2.5.2.3.2 Test de Colin-White

Le test non paramétrique de Colin-White (Morice, 1956) consiste à comparer un critère établi en fonction de la somme des rangs attribués à l'échantillon le plus petit.

Les étapes du calcul (Morice, 1956) sont les suivantes :

1) Ranger les valeurs par ordre croissant ;
2) Associer aux valeurs un rang de 1 à $N = n_1+n_2$, où n_1 et n_2 sont les effectifs des échantillons à comparer.

S'il y a des valeurs identiques, on leur applique une moyenne arithmétique ;

3) Calculer S, la somme des rangs attribués aux n_1 valeurs (échantillon le plus petit) ;
4) Calculer la valeur moyenne de S définit par : $E(s) = \frac{n_1(n_1 + n_2 + 1)}{2}$.

Selon les conditions initiales, 2 cas se présentent à nous.

1er cas : Les conditions initiales imposent $n_1 \leq 15 \leq n_2 \leq 28$.

Si S<E(s), alors le critère est S ; si S>E(s), alors le critère est $S' = n_1(n_1 + n_2 + 1) - S$.

Le test bilatéral indique que :

1) Si S (ou S') ≤ valeur table 1%, alors les 2 distributions sont presque certainement différentes ;
2) Si valeur table 1% < S (ou S') < valeur table 5%, alors les 2 distributions sont probablement différentes ;
3) Si S (ou S') > valeur table 5%, alors les 2 distributions ne sont pas significativement différentes.

2ème cas : Les conditions initiales imposent $15 < n_1 < n_2$.

Calculer sa variance : $\sigma_s = \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 + 1)}{12}}$

Calculer le critère $U = \frac{S - E(s)}{\sigma_s}$

Le test bilatéral indique que :

1) Si |U| > valeur table 1% = 2,58, alors les deux distributions sont presque certainement différentes ;
2) Si valeur table 5% = 1,96 < |U| < valeur table 1% = 2,58, alors les deux distributions sont probablement différentes ;
3) Si |U| ≤ valeur table 5% = 1,96, alors les deux distributions ne sont pas significativement différentes.

Les tables de Colin-White se trouvent à l'Annexe 2.5.

2.5.3 Prise en compte du traitement minéralurgique

Le schéma d'une chaîne de traitement (flow sheet) minéralurgique est toujours très complexe et peut parfois être confidentiel. Dans le but de comparer des traitements différents appliqués à des minerais similaires ou des traitements similaires appliqués à des minerais différents, il a paru nécessaire de simplifier les chaînes de traitement afin d'en extraire les paramètres qui semblent les plus déterminants au regard du problème traité.

Les données de roches totales ont été obtenues au ©Niton (spectromètre à fluorescence X portable) au BRGM d'Orléans. Pour cela des pastilles de poudre de roche de 13mm de diamètre compactée sous 8t/cm^2 à la presse hydraulique Perkin-Elmer ont été constituées et analysées au ©Niton.

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence des rayons X. Lorsque l'on bombarde la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous forme d'émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. La source d'émission de rayons X excitant la matière peut être une lampe à rayons X ou une source de cobalt radioactif comme sur le ©Niton.

Les modèles de description proposés ci-dessous n'ont pas la prétention de décrire les phénomènes (complexes et nombreux) qui interviennent lors de la valorisation des minerais, mais seulement de décrire de façon globale et donc forcément simplifiée un traitement donné.

Durant la comminution, seules les caractéristiques de taille et éventuellement de forme des fragments varient. Un suivi de l'évolution de ces caractéristiques a été proposé par Oghazi et al. (2009) à propos du broyage du minerai de fer. L'analyse des textures donne notamment des informations sur la distribution et la libération des minéraux dans les différentes fractions (Oghazi et al., 2009).

2.5.3.1 Evaluation de la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un processus minéralurgique

Le traitement minéralurgique d'un minerai peut être considéré comme un processus au cours duquel la mémoire des caractéristiques du tout-venant est perdue. A un stade donné i du traitement cette perte peut être évaluée par un « paramètre de perte de mémoire » (ppm_i). La perte totale de mémoire associée à un traitement donné est estimée à l'aide de la grandeur

« perte de mémoire » (PM). Quand cette dernière est calculée à partir des données expérimentales, elle sera qualifiée de « perte de mémoire expérimentale » (PM_{exp}).

En fait, l'erreur fondamentale d'échantillonnage de Gy (1975) va permettre de représenter les barres d'erreurs de la « perte de mémoire » en fonction du temps de résidence.

Dans le cas d'un traitement minéralurgique utilisant la flottation, évoquer une vitesse de « perte de mémoire », conduit à prendre en compte la cinétique de flottation. Ainsi, ppm_i et PM seront exprimés en fonction des constantes cinétiques généralement acceptées pour ce processus minéralurgique.

2.5.3.1.1 Processus minéralurgique comme « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant

Nous considérons un traitement minéralurgique comportant n étapes. Par la suite ces étapes seront indexées i. Soit t_i le temps de résidence minimal jusqu'à l'étape i et soit T_i la valeur d'une caractéristique du produit à l'étape i. La caractéristique considérée peut être: la teneur en métal, principal ou secondaire, valorisant ou pénalisant; la teneur en minéral utile principal ou de gangue ; la taille des grains de minéral utile principal ; la teneur en métal ou en éléments chimiques associés au métal concentré… Soient enfin, T_{TV} et T_C les valeurs de la caractéristique dans respectivement le tout-venant et le concentré.

On notera que:

Quand i = 0, t = 0 et $T_0 = T_{TV}$.

Et que quand i = n, $t = t_n$ et $T_n = T_C$.

On peut définir un paramètre mesurant la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant à une étape i d'un processus minéralurgique:

$$ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} \right)^2$$

On notera que dans un processus minéralurgique efficace, la « perte de mémoire » augmente au cours du traitement. Dans le cas idéal, la teneur en métal utile dans le concentré est égale à la teneur en métal dans le minéral utile.

On utilise un temps de résidence minimal car un grain peut rester indéfiniment dans le circuit. Le temps de résidence minimal correspond donc au temps nominal pour lequel la laverie a été dimensionnée.

Une représentation de la « perte de mémoire » au cours d'un traitement minéralurgique est donnée dans la figure 2.19.

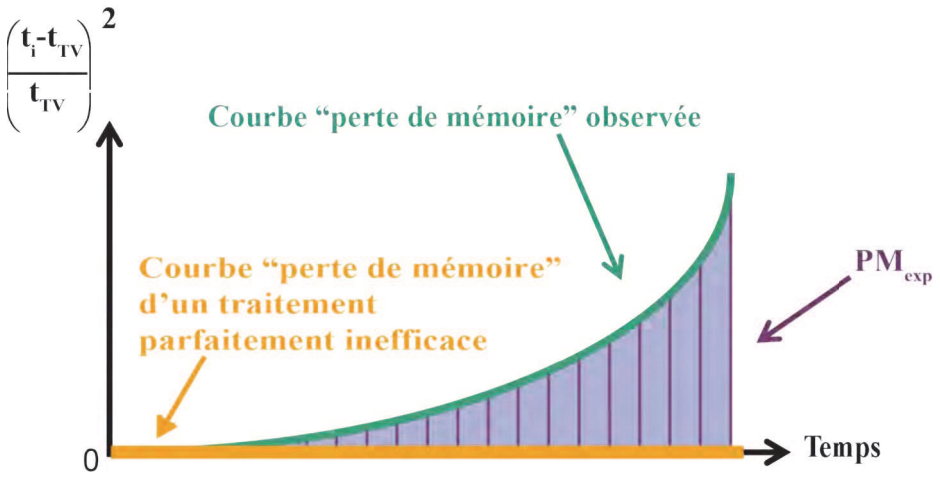


Figure 2.19 : Représentation graphique de la « perte de mémoire » PMexp en fonction du temps de résidence.

2.5.3.1.2 Processus minéralurgique parfaitement inefficace

Pour comparer des traitements minéralurgiques différents ou des processus minéralurgiques similaires appliqués à des minerais différents, il est nécessaire de disposer d'une référence invariante, quels que soient le traitement et/ou le minerai considéré. Cette référence est un processus minéralurgique parfaitement inefficace défini de la façon suivante:

$$\forall i, \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = 0.$$

On notera qu'un processus minéralurgique parfaitement inefficace est aussi un processus d'échantillonnage parfait puisque, à chaque étape du traitement, la caractéristique étudiée présente la même valeur dans les fractions rejetées et acceptées.

Si on échantillonne un tout-venant afin de déterminer la valeur d'une caractéristique T_{TV}, dans le cadre de la théorie de l'échantillonnage des matériaux granulaires de Gy (1975), la contribution d'un grain i à la valeur de cette caractéristique dans le tout-venant est égale à: $h_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right) \cdot \left(\frac{m_i}{\overline{m}}\right)$ où T_i est la valeur de cette caractéristique dans le grain i, m_i sa masse et $\overline{m}$ la moyenne de la masse des grains. Dans le cas où tous les grains auraient la même masse, la contribution d'un grain i devient: $h_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)$. Entre le paramètre de « perte de mémoire » ppm_i et h_i il existe une relation simple: $ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = h_i^2$. Le fait que l'on

puisse établir une analogie entre « perte de mémoire » et une fonction de la théorie de l'échantillonnage de Gy (1975) permet d'espérer des développements ultérieurs basés sur cette théorie.

Finalement, les raisons du choix d'un traitement parfaitement inefficace comme référence sont résumées ci-après:

1) L'état de référence est défini sans ambiguïté, facilement utilisable et reste le même quels que soient le minerai traité et le traitement minéralurgique utilisé ;
2) L'utilisation comme référence d'une caractéristique mesurée dans le concentré est moins commode, ne serait-ce que parce que la valeur varierait d'un minerai à l'autre ;
3) Enfin, on peut espérer que la référence à Gy permettra des développements ultérieurs en s'appuyant sur la théorie de l'échantillonnage des matériaux granulaires du même auteur (Gy, 1975).

Un traitement minéralurgique parfaitement inefficace est caractérisé par une « perte de mémoire » nulle: les teneurs en métal dans le tout-venant, le concentré et le résidu sont toutes trois égales, par définition. Dans un graphique (Fig. 2.19) représentant le paramètre de « perte de mémoire » en fonction du temps de résidence, un tel traitement est représenté par une droite d'équation Y = 0 (en jaune dans la figure 2.19).

2.5.3.1.3 Mesure de la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant

En se basant sur les données mesurées dans l'unité de traitement, il est possible de mesurer une « perte de mémoire expérimentale » des caractéristiques du tout-venant jusqu'à l'étape i d'un processus minéralurgique de la façon suivante:

$$PM_{exp} = \int_0^t \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} \right)^2 dt. \qquad (1)$$

t est le temps de résidence minimal jusqu'à l'étape i. A l'étape 0, pour laquelle t = 0, la valeur de la caractéristique considérée est T_{TV}; à l'étape i, c'est-à-dire au temps t, la valeur de la caractéristique considérée est T_i.

Dans ces conditions, l'intégrale de la "ppm_i" par le temps minimal de résidence (surfaces hachurées de la figure 2.19), représenterait l'écart, au regard de la caractéristique étudiée (classiquement les teneurs en métaux valorisés), entre le traitement étudié (courbe verte de la figure 2.19) et un traitement parfaitement inefficace (courbe jaune de la figure 2.19).

La « perte de mémoire expérimentale » d'une caractéristique du tout-venant au cours d'un traitement minéralurgique, comportant n étapes indexées i, chacune caractérisée par une valeur de la caractéristique étudiée T_i est égale à:

$$PM_{\exp} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(\left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} \right)^2 + \left(\frac{T_{i-1} - T_{TV}}{T_{TV}} \right)^2 \right) \cdot (t_i - t_{i-1})$$

Où t_i est le temps de résidence minimal à l'étape i.

On notera que PM_{exp} est exprimée en unité de temps.

Cette intégrale pourrait caractériser le traitement minéralurgique tel qu'il est pratiqué dans une mine donnée, à un moment donné. Cette intégrale est également une mesure de la difficulté d'effectuer l'inversion concentré tout-venant et en ce sens une mesure de l'erreur associée à cette inversion.

2.5.3.1.4 Cinétique de flottation et « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un traitement minéralurgique

L'idée même de loi cinétique de flottation, définie par analogie avec la cinétique de réactions chimiques, a parfois été jugée complexe à mettre en œuvre à cause du grand nombre et de la variété des phénomènes impliqués (Blazy, 1970).

Nonobstant cette difficulté, le fonctionnement global d'un traitement minéralurgique est généralement décrit par une cinétique d'ordre 1 (Kelly et Spottiswood, 1990; Çilek, 2004). Une cinétique de cet ordre peut être utilisée pour concevoir des circuits de flottation (Agar, 1987; Wills, 1997; Agar et al., 1998; Xu, 1998; Oliveira et al., 2001).

Dans quelques cas, une cinétique d'ordre 2 rend parfois mieux compte des résultats expérimentaux (Yalcin et Kelebek, 2011).

Cet ensemble d'observations a mené Volkova (1947) et Nguyen et Schulze (2003) à considérer que la cinétique de flottation est de premier ordre pour la flottation de minéraux isolés ou de pulpe (suspension de particules plus ou moins grossières au sein d'un liquide) très diluée; et de deuxième ordre pour des minerais à faible concentration de minéraux à flotter ou des pulpes concentrées en solide.

Enfin, l'ordre de la cinétique de la réaction peut être compris entre 1 et 2 (Hernáinz et Calero, 1996 et 2001).

a) Cas d'une cinétique d'ordre 1

Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, l'évolution au cours du temps d'une caractéristique du tout-venant s'écrit: $\frac{dT}{dt} = k_1 \cdot T$;

$$\int_{T_{TV}}^{T_i} \frac{dT}{T} = \int_0^t k_1 \cdot dt \quad ;$$

$$Ln\left(\frac{T_i}{T_{TV}}\right) = k_1 \cdot t \quad ;$$

$$\frac{T_i}{T_{TV}} = e^{k_1 \cdot t} \quad ;$$

$$\frac{T_i}{T_{TV}} - 1 = e^{k_1 \cdot t} - 1 \quad ;$$

$$\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} = e^{k_1 \cdot t} - 1 \quad .$$

Le coefficient k_1 est déterminé par la mesure de la pente de la droite de régression des points expérimentaux reportés dans un diagramme $Ln\left(\frac{T_i}{T_{Tv}}\right)$ versus t.

A t = 0, $T_i = T_{TV}$ et $Ln\left(\frac{T_i}{T_{Tv}}\right) = 0$. En d'autres termes, la droite doit passer par l'origine.

La valeur du coefficient de corrélation fournit une mesure de l'ajustement des résultats expérimentaux à une cinétique d'ordre 1.

Le paramètre « perte de mémoire » à l'étape i du traitement minéralurgique (ppm_i), dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 s'écrit:

$$ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = \left(e^{k_1 \cdot t} - 1\right)^2 \quad . \qquad (2)$$

Soit PM_1, la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un processus minéralurgique obéissant à une cinétique d'ordre 1. On a:

$$PM_1 = \int_{T_{TV}}^{T_i} \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} \right)^2 \cdot dt = \int_0^t \left(e^{k_1 \cdot t} - 1 \right)^2 \cdot dt = \int_0^t \left(e^{2 \cdot k_1 \cdot t} - 2 \cdot e^{k_1 \cdot t} + 1 \right) \cdot dt \quad ;$$

$$PM_1 = \int_0^t e^{2 \cdot k_1 \cdot t} \cdot dt - 2 \cdot \int_0^t e^{k_1 \cdot t} \cdot dt + \int_0^t dt \quad ;$$

$$PM_1 = \left(\frac{e^{2 \cdot k_1 \cdot t}}{2 \cdot k_1} \right) - \left(\frac{2 \cdot e^{k_1 \cdot t}}{k_1} \right) + t - \left(\frac{1}{2 \cdot k_1} \right) + \left(\frac{2}{k_1} \right) \quad ;$$

$$PM_1 = \frac{e^{2 \cdot k_1 \cdot t} - 4 \cdot e^{k_1 \cdot t} + 2 \cdot k_1 \cdot t + 3}{2 \cdot k_1} \quad . \qquad (3)$$

b) Cas d'une cinétique d'ordre 2

Dans le cas d'une cinétique d'ordre 2, l'évolution au cours du temps d'une caractéristique du tout-venant s'écrit: $\frac{dT}{dt} = k_2 \cdot T^2$;

$$\int_{T_{TV}}^{T_i} \frac{dT}{T^2} = \int_0^t k_2 \cdot dt \quad ;$$

$$\frac{1}{T_{TV}} - \frac{1}{T_i} = k_2 \cdot t \quad ;$$

$$\frac{1}{T_{TV}} \cdot \left(1 - \frac{T_{TV}}{T_i} \right) = k_2 \cdot t \quad ;$$

$$1 - \frac{T_{TV}}{T_i} = T_{TV} \cdot k_2 \cdot t \quad ;$$

$$\frac{T_{TV}}{T_i} = 1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t \quad ;$$

$$\frac{T_i}{T_{TV}} = \frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} \quad ;$$

$$\frac{T_i}{T_{TV}} - 1 = \frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} - 1 \quad ;$$

$$\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} = \frac{1 - (1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t)}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} \quad ;$$

$$\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} = \frac{T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} \quad .$$

Dans un diagramme $\left(1 - \frac{T_{TV}}{T_i}\right)$ versus t, la pente de la droite de régression des points expérimentaux est égale à ($T_{TV}.k_2$).

A t = 0, $T_{TV} = T_i$ et $\left(1 - \frac{T_{TV}}{T_i}\right) = 0$. En d'autres termes, la droite passe par l'origine.

La valeur du coefficient de corrélation fournit une mesure de l'ajustement des résultats expérimentaux à une cinétique d'ordre 2.

Le paramètre « perte de mémoire » à l'étape i du traitement minéralurgique (ppm_i), dans le cas d'une cinétique d'ordre 2 s'écrit:

$$ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = \left(\frac{T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}\right)^2 = \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} - 1\right)^2 \quad . \qquad (4)$$

Soit PM_2, la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un processus minéralurgique obéissant à une cinétique d'ordre 2. On a:

$$PM_2 = \int_{T_{TV}}^{T_i} \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 \cdot dt = \int_0^t \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} - 1\right)^2 \cdot dt \quad ;$$

$$PM_2 = \int_0^t \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}\right)^2 \cdot dt - 2 \cdot \int_0^t \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}\right) \cdot dt + \int_0^t dt \quad ;$$

On a: $\int_0^t \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}\right)^2 \cdot dt = -\frac{1}{T_{TV} \cdot k_2 \cdot \left(1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t\right)} + \frac{1}{T_{TV} \cdot k_2} \quad .$

Avec le changement de variable: $u = T_{TV} \cdot k_2 \cdot t$ et donc: $du = T_{TV} \cdot k_2 \cdot dt$ on a:

$$-2 \cdot \int_0^t \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}\right) \cdot dt = -\frac{2}{T_{TV} \cdot k_2} \int_0^t \left(\frac{1}{1-u}\right) \cdot du = \frac{2}{T_{TV} \cdot k_2} \cdot Ln(1-u) = \frac{2}{T_{TV} \cdot k_2} \cdot Ln\left(1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t\right)$$

$$-2 \cdot \int_0^t \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}\right) \cdot dt = \frac{2}{T_{TV} \cdot k_2} \cdot \mathrm{Ln}\left(1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t\right) \quad .$$

Finalement:

$$PM_2 = \frac{-1}{T_{TV} \cdot k_2 \cdot \left(1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t\right)} + \frac{2 \cdot Ln\left(1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t\right)}{T_{TV} \cdot k_2} + t + \frac{1}{T_{TV} \cdot k_2} \quad .$$

2.5.3.1.5 Cinétique de flottation, exposant de Liapunov et « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un traitement minéralurgique

La « perte de mémoire » des caractéristiques initiales d'un système est un problème important de la dynamique non linéaire. Ce problème, connu sous le nom de "sensibilité aux conditions initiales", a pu être abordé, entre autres, par Liapunov dans sa théorie de la stabilité (Liapunov, 1892). Le formalisme de Liapunov est appliqué au problème de la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant, qui sont considérées ici comme l'analogue des conditions initiales à partir desquelles un système évolue. Dans ce cadre, "l'exposant de Liapunov" décrit la vitesse de « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors du traitement minéralurgique et il est possible d'exprimer ppm_i et PM en fonction de cet exposant.

En se basant sur les données mesurées dans l'unité de traitement, il est possible de mesurer une « perte de mémoire » expérimentale des caractéristiques du tout-venant jusqu'à l'étape i d'un processus minéralurgique de la façon suivante:

$$PM_{exp} = \int_0^t \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} \right)^2 dt \quad . \qquad (1)$$

t est le temps de résidence minimal jusqu'à l'étape i. A l'étape 0, pour laquelle t = 0, la valeur de la caractéristique considérée est T_{TV}; à l'étape i, c'est-à-dire au temps t, la valeur de la caractéristique considérée est T_i.

a) Vitesse de la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant, une analogie avec l'exposant de Liapunov

Soient x_0 les conditions initiales et ε_0 l'erreur commise sur la détermination de ces conditions initiales. Après un temps t, il existera entre la trajectoire (dans l'espace des phases) du système évoluant depuis des conditions initiales x_0 et la trajectoire (dans l'espace des phases) du système évoluant depuis des conditions initiales $(x_0 + \varepsilon_0)$ un écart ε_t. Dit en d'autres termes, l'erreur initiale ε_0 aura augmenté (le système est alors qualifié d'instable) ou diminué (le système est alors qualifié de stable) jusqu'à atteindre au temps t la valeur ε_t.

Selon Liapunov (Danilov, 2003), le facteur d'amplification ou de régression de l'erreur initiale ε_0, après un temps t, est égal à: $\left|\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0}\right| = e^{\lambda \cdot t}$, où λ est l'exposant de Liapunov.

L'exposant de Liapunov indique à quelle vitesse un système perd la mémoire des conditions initiales lors de son évolution.

Si $\lambda = 0$, l'écart initial entre les deux trajectoires est conservé ou encore, l'erreur initiale ε_0 est invariante au cours du temps; si $\lambda > 0$, l'erreur initiale ε_0 croît, la « perte de mémoire » des conditions initiales x_0 augmente, le système est instable; enfin, si $\lambda < 0$, l'erreur initiale ε_0 décroît, la « perte de mémoire » des conditions initiales x_0 diminue, le système est stable.

L'analogie entre la « perte de mémoire » des conditions initiales x_0 enregistrée par un système ayant évolué durant un temps t et la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant au cours d'un processus minéralurgique est établie comme suit:

Les conditions initiales correspondent aux valeurs des caractéristiques dans le tout-venant. L'erreur après un temps d'évolution t (ou l'erreur au stade i du traitement minéralurgique) est représentée par la racine carrée du paramètre « perte de mémoire » ppm_i, soit: $\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}$.

En utilisant le formalisme de Liapunov, on peut écrire:

$$\frac{T_i}{T_{TV}} = e^{\lambda \cdot t} \quad ;$$

$$\frac{T_i}{T_{TV}} - 1 = e^{\lambda \cdot t} - 1 \quad ;$$

$$\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} = e^{\lambda \cdot t} - 1 \quad ;$$

d'où: $$ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = \left(e^{\lambda \cdot t} - 1\right)^2 \quad . \qquad (2)$$

De cette façon, l'exposant de Liapunov mesure la vitesse de variation du paramètre « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un processus minéralurgique.

La « perte de mémoire » peut être calculée en fonction de λ (PM_λ).

$$PM_\lambda = \int_{T_{TV}}^{T_i} \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 \cdot dt = \int_0^t \left(e^{\lambda \cdot t} - 1\right)^2 \cdot dt \quad ;$$

$$PM_\lambda = \int_0^t e^{2 \cdot \lambda \cdot t} \cdot dt - 2\int_0^t e^{\lambda \cdot t} \cdot dt + \int_0^t dt \quad ;$$

$$PM_\lambda = \frac{e^{2\cdot\lambda\cdot t}}{2\cdot\lambda} - \frac{1}{2\cdot\lambda} - \frac{2\cdot e^{\lambda\cdot t}}{\lambda} + \frac{2}{\lambda} + t \quad ;$$

$$PM_\lambda = \frac{e^{2\cdot\lambda\cdot t} - 4\cdot e^{\lambda\cdot t} + 2\cdot\lambda\cdot t + 3}{2\cdot\lambda} \quad . \qquad (5)$$

b) <u>Expression de l'exposant de Liapunov, cinétique de flottation et « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un traitement minéralurgique</u>

Il apparaît alors utile d'établir une relation entre l'exposant de Liapunov; les constantes cinétiques d'ordre 1 et 2, soient k_1 et k_2; le paramètre « perte de mémoire » (ppm) et la mesure expérimentale de la « perte de mémoire » (PM_{exp}).

- **<u>Cas d'une cinétique d'ordre 1</u>**

Le paramètre « perte de mémoire » à l'étape i du traitement minéralurgique (ppm_i), dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 s'écrit:

$$ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = \left(e^{k_1\cdot t} - 1\right)^2 \quad . \qquad (2)$$

Si on considère le formalisme de Liapunov, on a selon (2):

$\frac{T_i}{T_{TV}} = e^{\lambda\cdot t}$ ou encore $\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} = e^{\lambda\cdot t} - 1$, d'où l'on déduit:

$$ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = \left(e^{\lambda\cdot t} - 1\right)^2 \quad . \qquad (6)$$

La comparaison entre (2) et (6) montre, que dans le cas d'une cinétique d'ordre 1:

$$k_1 = \lambda \quad . \qquad (7)$$

- **<u>Cas d'une cinétique d'ordre 2</u>**

Le paramètre « perte de mémoire » à l'étape i du traitement minéralurgique (ppm_i), dans le cas d'une cinétique d'ordre 2 s'écrit:

$$ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = \left(\frac{T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}\right)^2 = \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} - 1\right)^2 \quad . \qquad (4)$$

Si on considère le formalisme de Liapunov, on a selon (1) et comme précédemment:

$$ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = \left(e^{\lambda \cdot t} - 1\right)^2 \quad . \qquad (6)$$

(4) et (6) permettent d'écrire l'égalité:

$$\left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2 = \left(\frac{T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}\right)^2 = \left(\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} - 1\right)^2 = \left(e^{\lambda \cdot t} - 1\right)^2 \quad .$$

Ou encore: $\frac{T_{TV} \cdot k_2 \cdot t}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} = \frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} - 1 = e^{\lambda \cdot t} - 1$.

Soit: $\frac{1}{1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t} = e^{\lambda \cdot t}$.

Et finalement: $\lambda = \frac{-Ln\left(1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t\right)}{t}$. (8)

2.5.3.2 Conclusions et perspectives

Pour calculer la « perte de mémoire » d'une chaîne de traitement minéralurgique donnée à un moment donné, il faut au minimum les compositions chimiques du tout-venant et du concentré ainsi que le temps de résidence minimal jusqu'à l'obtention du concentré.

Le but ultime de cette étude, qui s'insère dans une étude globale visant à créer une carte d'identité des minerais, serait d'établir une banque de données regroupant les caractéristiques des usines de traitement minéralurgique et d'assurer un suivi dans le temps de ces caractéristiques.

2.5.4 Carte d'identité

L'objectif serait que chaque gisement possède une carte d'identité qui soit référencée dans une banque de données.

La carte d'identité d'un minerai serait un document officiel permettant de certifier de l' « identité » du minerai. Cela permettrait de connaître au moins sa province voire même le gisement d'origine. Dans un souci de traçabilité des concentrés, l'établissement d'une carte d'identité du minerai permettrait le contrôle des échanges dans l'industrie minérale.

Il faudrait établir une carte d'identité pour :

1) Le tout-venant ;
2) Le concentré.

De plus, comme les chaînes de traitement minéralurgique peuvent être réajustées en fonction de la zone exploitée dans la mine ; ces cartes d'identité seraient à renouveler régulièrement si on veut garder une banque de données à jour.

Les différentes rubriques à prendre en compte dans une carte d'identité de minerai sont :

1) Composition minéralogique sous forme d'abondance relative ;
2) Micro-textures des pyrites ;
3) Micro-textures des sphalérites ;
4) Micro-texture des chalcopyrites ;
5) Pseudo succession paragénétique ;
6) Composition chimique des pyrites ;
7) Composition chimique des sphalérites ;
8) Composition chimique des chalcopyrites ;
9) « Perte de mémoire » du minerai.

D'autres paramètres susceptibles d'être utilisés, mais non mis en œuvre dans ce travail sont :

10) Composition chimique des éléments traces ;
11) Etude isotopique.

2.5.5 Faisabilité de la méthode

L'ensemble de cette procédure peut paraître long, fastidieux et avec des coûts analytiques importants. On peut quand même signaler que le coût principal est celui des personnes qualifiées qui effectueront ce travail.

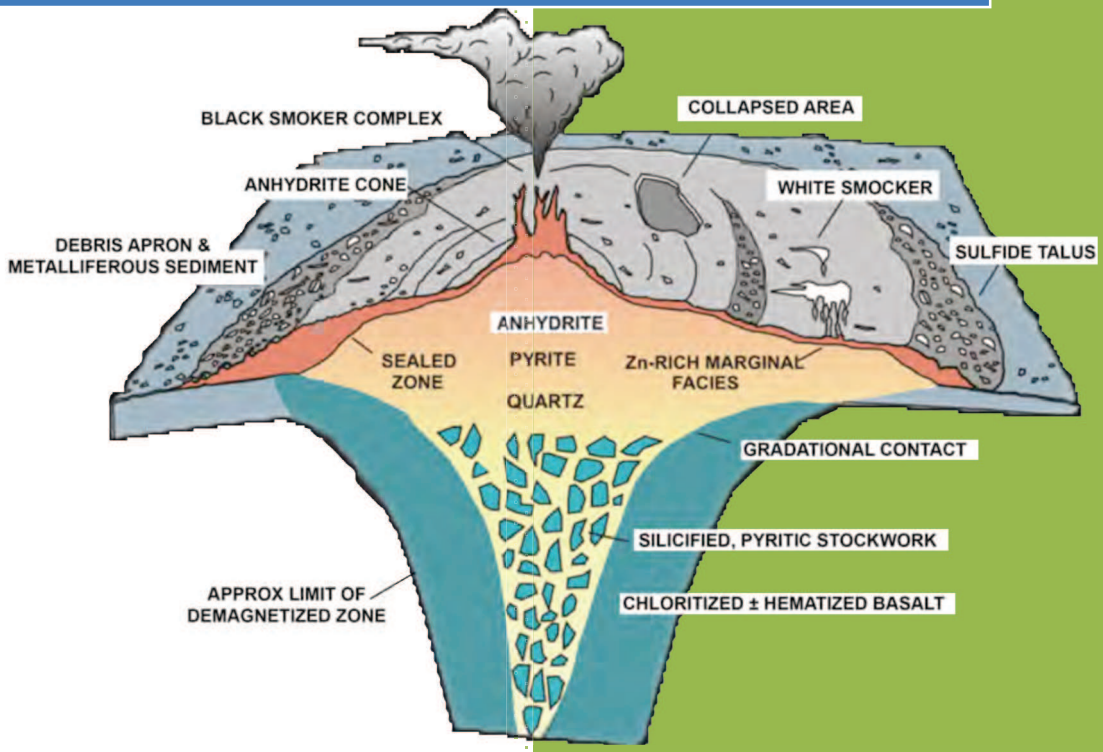
Il ne faut pas oublier que les procédures d'échantillonnage en vue de déterminer une teneur, tout en étant classiques dans le domaine minier, sont consommatrices de temps et d'argent.

En particulier, on considère que les paramètres d'échantillonnage doivent être révisés tous les 6 mois, ou au moins tous les ans (Gy, 1988). Il en est de même pour la traçabilité. En effet, le changement de zone d'exploitation dans une mine peut induire des modifications dans les cartes d'identité du tout-venant et/ou du concentré. La traçabilité, comme l'échantillonnage a un coût.

Une dernière remarque concerne la facilité d'accès aux produits et la fiabilité des informations recueillies. Effectivement, il est difficile d'échantillonner où l'on veut sur la chaîne de traitement minéralurgique sans l'aide de l'exploitant. Nous sommes donc obligés de faire confiance aux personnels qui échantillonnent habituellement sur le site. De plus, les plans des chaînes de traitement minéralurgique sont parfois assez difficiles voire impossibles à obtenir car considérés comme confidentiels. C'est également, le cas pour certains renseignements indispensables (flux de matière, temps de résidence, …). Pour cette étape, il faut du temps et de la diplomatie pour obtenir ces informations. Enfin, le degré de sensibilité « politique » des données minières peut varier considérablement d'une zone géographique à une autre.

Chapitre 3

Les amas sulfurés volcanogènes (VMS)



3.1 Historique des VMS

3.2 Gîtes du volcanisme sous-marin

3.3 Classification des VMS

3.4 Description des différents types de VMS

3.5 Distribution géographique des VMS

3.6 Distribution temporelle des VMS

3.7 Formation des VMS

3.1 Historique des VMS

Les recherches sur les sulfures massifs volcanogènes ont beaucoup progressé au cours du dernier siècle. La première hypothèse de précipitation de métaux sur des fonds sous-marins à partir de vapeurs volcaniques a été émise à partir de l'observation des dépôts des fumerolles et sources chaudes des volcans italiens (Elie de Beaumont, 1847). Des hypothèses similaires ont été émises pour les gîtes de type Kuroko au Japon (Ohashi, 1919). En revanche, l'idée d'exhalatif-volcanogène ne fut acceptée par la communauté scientifique internationale que vers la moitié du 20ème siècle (Jébrak et Marcoux, 2008). D'abord développée pour les gisements de fer allemands de Lahn-Dill (Schneiderhöhn, 1941), elle prend réellement son essor grâce au renouveau des études sur les gisements de type Kuroko (Watanabe, 1973).

La distinction entre les différents types d'amas apparaît dans les années 1970, notamment par une séparation fondamentale entre les amas Cu-Zn de type Chypre (mafique), associés à des basaltes tholéiitiques de ride océanique, et les amas Cu-Zn-Pb de type Kuroko (bimodal felsique), liés à un magmatisme rhyolitique d'arc insulaire en contexte distensif. La liaison entre les types d'amas et les sites géodynamiques en a été une conséquence immédiate. Le facteur principal de la formation des amas était le lessivage des roches encaissantes par des fluides marins en convection (Parmentier et Spooner, 1978 ; Scott, 1997). On s'oriente actuellement vers une réévaluation du rôle des fluides magmatiques dans l'apport métallique (Jébrak et Marcoux, 2008).

Les amas sulfurés volcanogènes (VMS) ont été exploités tout d'abord pour le soufre transformé en acide sulfurique, comme par exemple les grands amas de la province Sud-Ibérique au XIXème siècle. Aujourd'hui, seule la Chine (4 Mt de soufre) continue ce type de production. L'importance des minéralisations (peut dépasser 100 Mt de minerai) des gisements de type VMS est considérable sur le plan économique. Ces gisements correspondent à 5% de la production mondiale de cuivre et à 50% de la production mondiale de zinc. En 2001, le gisement de Kidd Creek, au Canada, produit 700 t/an d'étain et celui de Neves Corvo, au Portugal, en produit 1200 t/an (Jébrak et Marcoux, 2008).

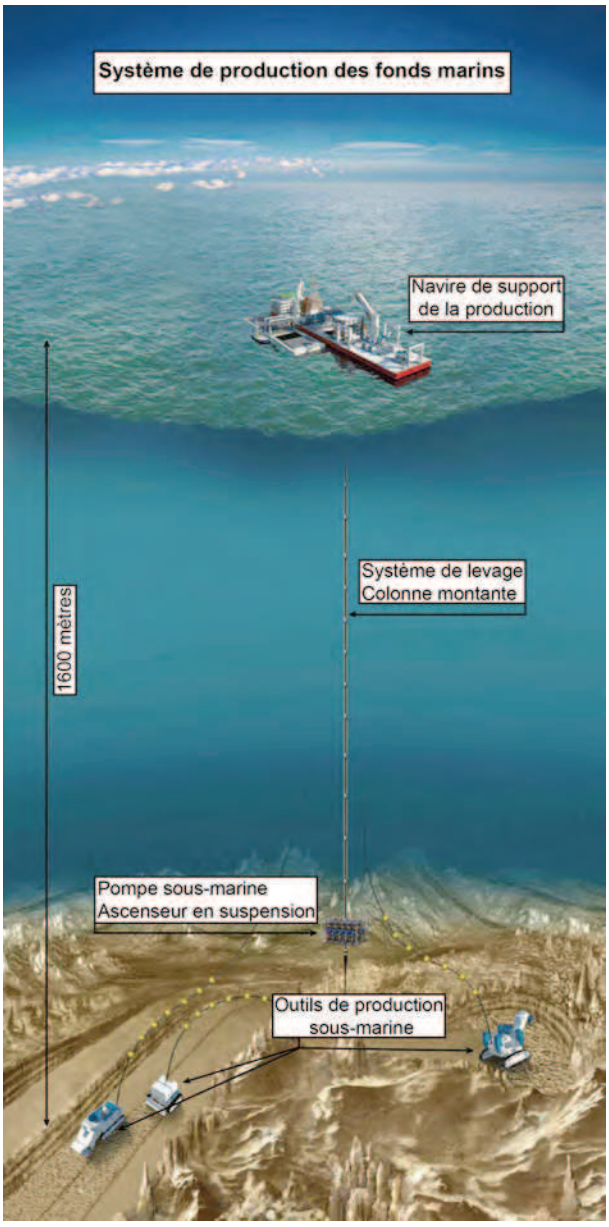
Désormais, ce sont les études sur les saumures métallifères de la Mer Rouge (Bischoff, 1969) et les évents hydrothermaux sous-marins dans l'Océan Pacifique et Atlantique (Francheteau et al., 1979 ; Hekinian et al., 1983) qui font progresser les connaissances en ce domaine.

En 1948, des chercheurs suédois constatent une température anormalement élevée dans une fosse de la Mer Rouge (Bruneau et al., 1953). Dès 1971, on pense que ce réchauffement peut provenir d'une circulation d'eau au sein de la croûte océanique. En 1974, lors de la campagne franco-américaine « Famous » sur la dorsale Atlantique, le submersible Cyana effectue la première observation directe de dépôts hydrothermaux (Ifremer).

En 1977, les scientifiques découvrent la première source active (eau tiède à environ 15°C) avec de la vie autour sur la dorsale Pacifique, au large des Galapagos (Ifremer).

Peu après, des scientifiques français repèrent des cheminées inactives sur la dorsale Est Pacifique, qui s'avèrent constituées de sulfures métalliques. En 1978, les américains trouvent des sources hydrothermales (350°C) en activité dans la même zone (Ifremer).

La découverte des gisements métallifères tels que les fumeurs noirs a permis d'observer en temps réel la formation d'un amas de sulfures polymétalliques. Ceci permet de mieux comprendre les gisements fossiles de sulfures polymétalliques massifs connus et exploités à terre (Juteau et Maury, 2008).



Les océans couvrent plus de 70% de la surface du globe mais, les hommes n'ont exploité qu'une petite partie de leurs richesses jusqu'à présent. Au moment où les ressources énergétiques et minières s'épuisent à terre, l'exploration et l'exploitation des fonds sous-marins, dont une grande partie reste encore inconnue, suscitent un intérêt grandissant de la part des industriels et des Etats.

Certains matériaux sont déjà extraits des mers, dans de faibles profondeurs : le sel, le sable et le gravier employés dans la construction. Des gisements d'or et de diamants transportés de terre en mer par les fleuves sont exploités au large des côtes. Les plateformes d'extraction de gaz naturel et de pétrole offshores se sont également beaucoup développées depuis les années 1970. Certaines entreprises ou certains pays s'intéressent à la possibilité d'exploiter commercialement les sources chaudes comme sources de calories ou pour l'exploitation minière offshore.

Figure 3.1 : Projet « Solwara 1 », première mine de cuivre sous-marine exploitée par Nautilus Minerals (d'après Nautilus Minerals).

Les premières licences (ou concessions) de forage ont été déposées en 2008 pour la zone « Rumble II West Seamount » dans la Zone Economique Exclusive (ZEE) de Nouvelle Zélande située sur une zone de subduction riche en sources hydrothermales qui a été découverte en août 2007 par le groupe « Neptune minerals », l'une des premières entreprises constituées pour exploiter et explorer les métaux de base et précieux des grands fonds et en

particulier les SMS (Seafloor Massive Sulphide : Sulfures Massifs des fonds marins). Cette entreprise s'est donnée comme objectif de commencer à remonter des concrétions issues des cheminées hydrothermales (Neptune Minerals).

A ce jour, elle a déjà acquis des permis de prospection pour une surface de fonds marins de plus de 83 000 km^2 (Nouvelle-Zélande, Japon) et déposé des demandes de permis pour prospecter plus de 167 000 km^2 (Neptune Minerals).

Le 17 janvier 2011, le gouvernement de Papouasie-Nouvelle Guinée a accordé une concession minière sous-marine, la première du genre, à la société Nautilus Minerals pour 25 ans. Celle-ci va exploiter des gisements de cuivre et d'or par 1 600 m de fond dans la mer du Bishmark (Fig. 3.1). Le taux de production est estimé entre 1,2 et 1,8 million de tonnes/an (équivalent sec). Les ressources minérales sont estimées à 1 300 kt de minerai à 7,2% Cu, 0,4 % Zn, 4,8 – 5,0 g/t Au et 23 g/t Ag (Nautilus Minerals).

3.2 Gîtes du volcanisme sous-marin

Le volcanisme sous-marin constitue le plus important processus magmatique de la planète. Il est responsable de la formation des planchers océaniques et des 75 000 kilomètres de montagnes sous-marines qui s'étirent le long des dorsales médio-océaniques. Les circulations hydrothermales liées à ce volcanisme sous-marin jouent un rôle fondamental dans l'équilibre thermique et géochimique de la planète.

Les gisements exhalatifs sulfurés sont le produit de cet hydrothermalisme sub-aquatique, qu'il soit marin ou lacustre. Le terme d' « exhalatif » désigne l'arrivée de fluides de la lithosphère dans l'hydrosphère (Oftedahl, 1958).

Ce type de gisement combine :

1) Une masse sulfurée stratiforme (Fig. 3.2) constituant le corps du minerai proprement dit. Elle est généralement déposée sur le fond du bassin ou dans des sédiments immédiatement sous-jacents à l'interface avec l'eau ;
2) Un stockwerk (Fig. 3.2) sur lequel repose le corps stratiforme. Il est composé d'un réseau de veinules sulfurées (« pipes ») constituant le chemin d'accès des fluides hydrothermaux. Ces veines sont enveloppées dans des halos d'altération distincts en raison du lessivage et de la dissolution par l'eau de mer. L'encaissant de ces veines présente une altération caractérisée par les minéraux néoformés présents : les plagioclases sont transformés en argiles et les pyroxènes et les olivines en serpentinite ;
3) Une « racine » épigénétique (Fig. 3.2) recoupant le fond du bassin.

L'ensemble constitue un amas sulfuré volcanogène (VMS pour Volcanogenic Massive Sulphide), une roche composée d'au moins 50% de sulfures.

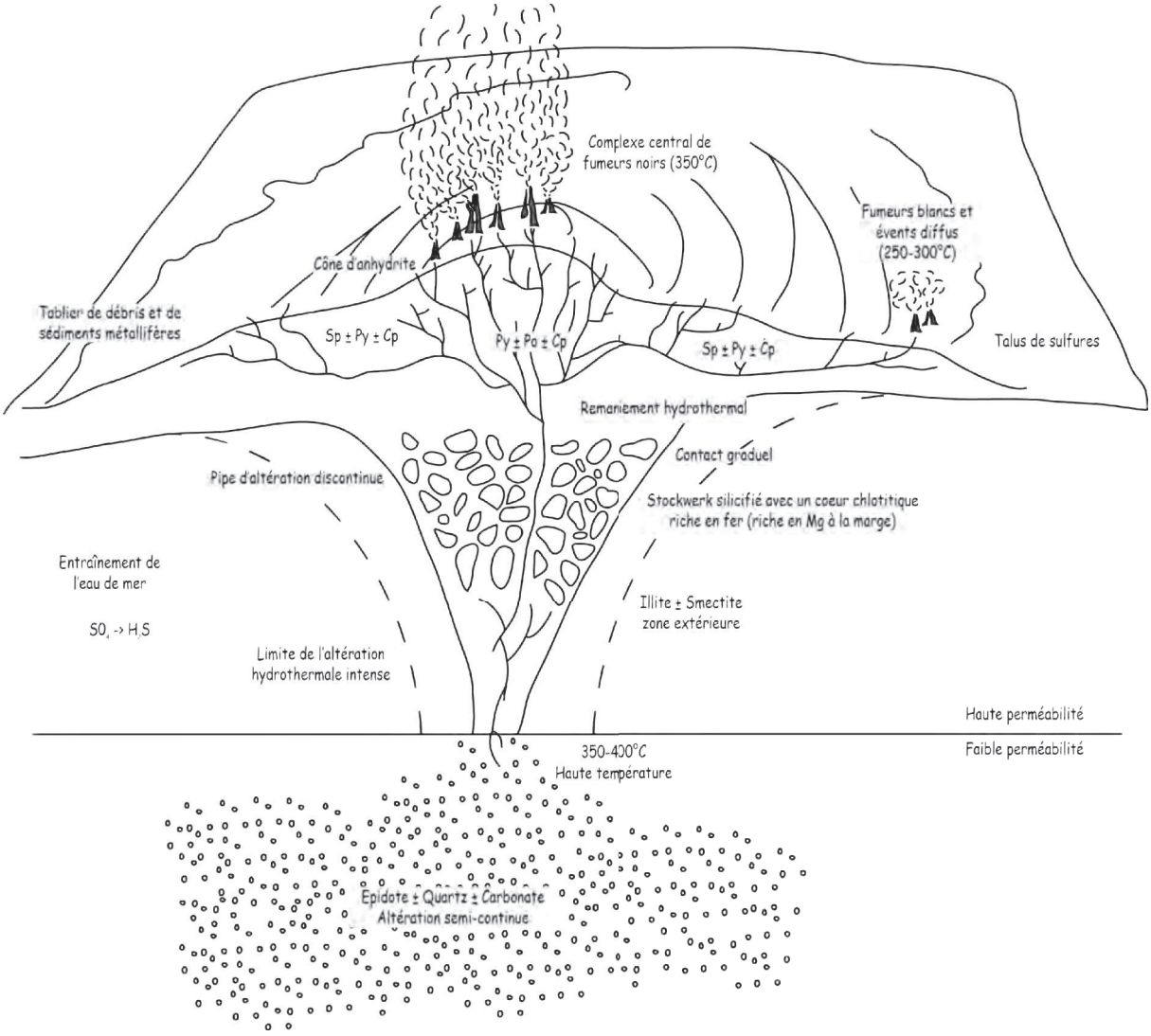


Figure 3.2 : Coupe d'un système hydrothermal sous-marin (d'après Herzig et Hannington, 1995).

Des gisements de ce type sont connus de l'Archéen jusqu'à aujourd'hui. Leur contexte tectonique est varié, depuis des gîtes associés à des zones de subduction avec un magmatisme andésitique jusqu'à des contextes de rift avec un magmatisme bimodal où se construisent des « monticules » de sulfures (Franklin et al., 2005).

La morphologie et le contenu minéral des amas sulfurés en contexte volcanique dépendent de la perméabilité, de la composition des volcanites, de la température, de la chimie des fluides et de la profondeur de l'eau (Large, 1992).

L'importance économique de ces minéralisations est considérable. Les principaux métaux concernés sont le cuivre, le zinc, le plomb, l'or, le soufre (pyrite), l'argent ainsi que les sous-produits comme l'étain, le cadmium, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le manganèse, l'indium, le tellure, le gallium, le germanium, l'arsenic, le mercure, le baryum et le tungstène.

3.3 Classification des Amas Sulfurés Volcanogènes

Les VMS sont regroupés selon la teneur en métaux de base, la teneur en or et la lithologie de la roche-hôte.

3.3.1 Classification des Amas Sulfurés Volcanogènes selon la teneur en métaux de base

La classification des VMS basée sur les métaux de base utilisée par Franklin et al. (1981) et affinée par Large (1992) et Franklin (1996) est certainement la plus connue. Les VMS sont divisés en 3 groupes en fonction de leur contenu en ces 3 métaux : Cu-Zn, Zn-Cu, et Zn-Pb-Cu (Fig. 3.3).

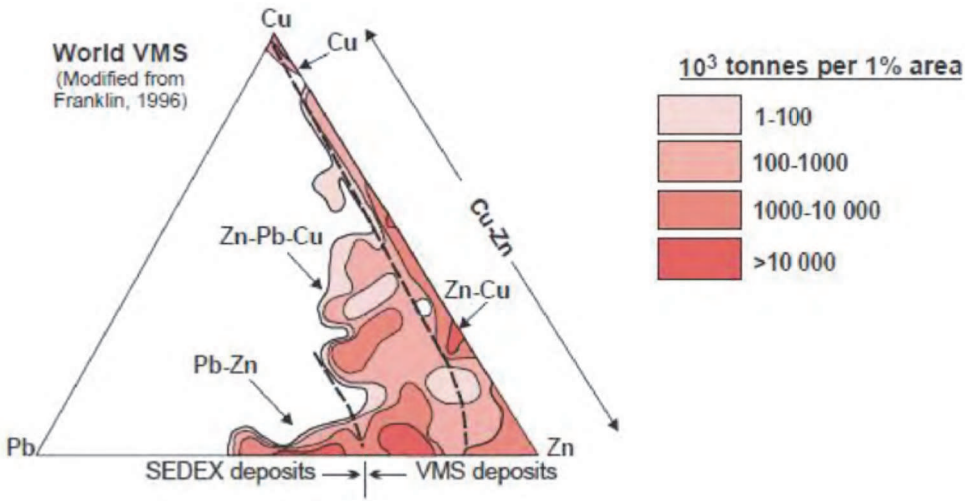


Figure 3.3 : Classification des amas sulfurés volcanogènes mondiaux selon la teneur en métaux de base (Galey et al., 2007).

3.3.2 Classification des Amas Sulfurés Volcanogènes selon la teneur en or

La classification selon la teneur en or a été établie à partir d'une définition simple émise par Poulsen et Hannington (1995) : les VMS normaux contre les VMS riches en or (Fig. 3.4).

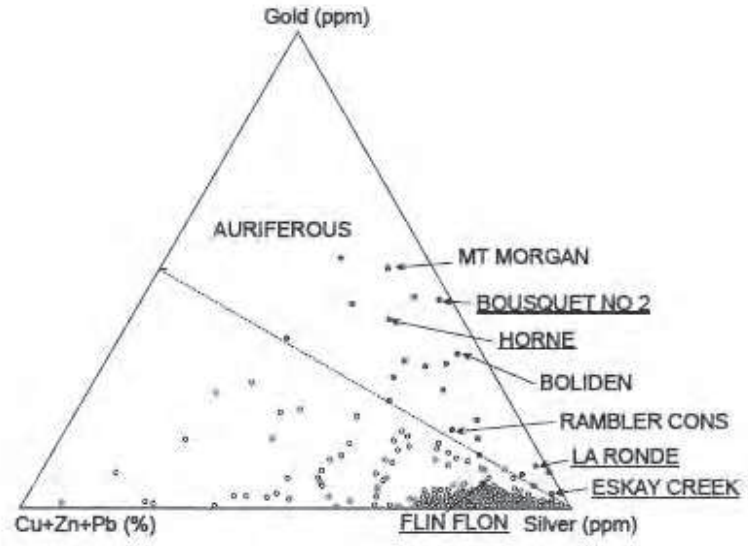


Figure 3.4 : Classification des amas sulfurés volcanogènes basée sur leur contenu relatif en métaux de base (Cu + Zn + Pb) en fonction de leur contenu en métaux précieux (Au, Ag) (Hannington et al. 1999).

La teneur en or de ces gisements dépend de la profondeur de l'eau, de l'état d'oxydation, de la température des fluides déposant le métal et de la possible contribution magmatique (Hannington et al., 1999).

3.3.3 Classification des Amas Sulfurés Volcanogènes selon la lithologie de la roche-hôte

La classification en fonction de la lithologie (Fig. 3.5) de la roche hôte, qui comprend toutes les couches (strates) dans une succession caractéristique d'un événement de temps stratigraphique (Franklin et al., 2005) a été suggérée par Barrie et Hannington (1999), puis modifiée par Franklin et al. (2005).

Les VMS sont donc divisés en 5 groupes différents (Franklin et al., 2005) :

1. VMS de type **bimodal-mafique** dans des rifts naissant sur des arcs de supra-subduction océanique (secteur au-dessus de la zone de subduction), qui sont caractérisés par des coulées et moins de 25% de roches felsiques. On peut citer comme exemple les provinces de Noranda (Canada) et d'Oural ;
2. VMS de type **mafique** d'arrière-arc océanique, caractérisés par des séquences ophiolitiques avec moins de 10% de sédiments. On peut citer comme exemple les gisements de Chypre et d'Oman ;
3. VMS de type **mafique silicoclastique (pélitique mafique**) d'arrière-arc océanique mature, caractérisés par des quantités comparables de basaltes et de pélites. On peut citer comme exemple le gisement de Besshi (Japon) ;
4. VMS de type **bimodal felsique** dans des rifts naissant sur des arcs de supra-subduction épicontinentaux, caractérisés par 35 à 70% de roches volcanoclastiques felsiques. On peut citer comme exemple le gisement de Kuroko (Japon) ;
5. VMS de type **silicoclastique felsique** dans les arrières-arcs épicontinentaux matures, caractérisés par des roches volcanoclastiques felsiques et des sédiments dérivés de l'érosion continentale. On peut citer comme exemple la province Sud-Ibérique et le gisement de Bathrust (Canada).
6.

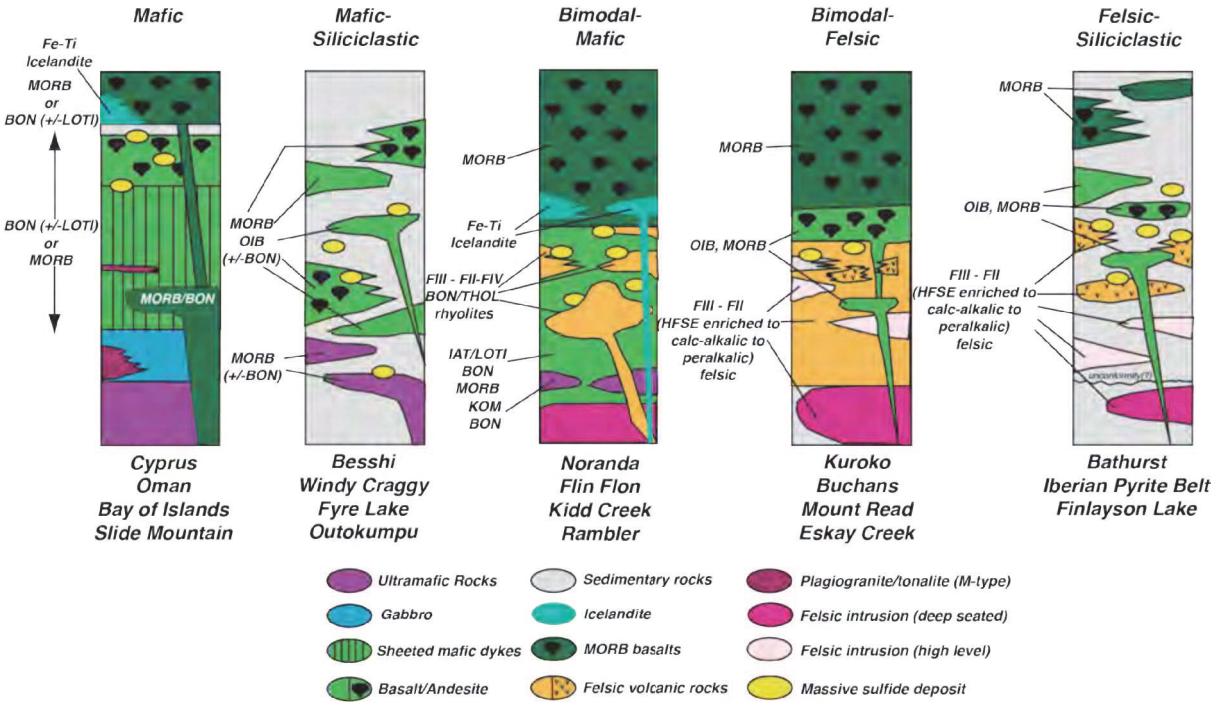


Figure 3.5 : Séquences lithologiques en fonction des types de VMS (Piercey, 2011). Les abréviations signifient : OIB (basalte d'île océanique), MORB (basalte de ride médio-océanique), BON (boninite), LOTI (tholéiite faible en Ti), THOL (tholeiite), IAT (arc insulaire tholéiitique), KOM (komatiite), HFSE (métaux de transition), FII (Fe^{2+} : fer ferreux), FIII (Fe^{3+} : fer ferrique).

Ces regroupements lithologiques sont généralement corrélés avec les différents types de tectonique sous-marine.

Tableau 3.1 : Synthèse des classifications des VMS.

Franklin et al., 2005	Hutchinson, 1973	Cadre géotectonique Klau et Large, 1980	Host volcaniques Klau et Large, 1980	Host Séquences Klau et Large, 1980	Cadre tectonique Klau et Large, 1980	Minéralisation type Klau et Large, 1980	Exemple type
Bimodal mafique	Zn-Cu	Greenstone belt	Volcanites felsiques	Greenstone belts	Zone de rift archéen	Zn-Cu-Au-(Pb)	Noranda Oural
Mafique	Cu-pyrite	Séquence ophiolitique	Volcanites mafiques	Ophiolites	Zone d'accrétion océanique et d'arrière arc actif	Cu-(Zn)-Au	Chypre Oman
Mafique silicoclastique (Pelitique mafique)	Zn-Cu	Arc insulaire immature	Volcanites mafiques et felsiques	Basalte tholéitique ± Volcanites felsiques	Zone d'arc insulaire immature	Zn-Cu ; Cu-Zn	Besshi
Bimodal felsique	Pb-Zn-Cu	Arc insulaire mature	Volcanites felsiques	Calco alcalin, Basalte-Andésite-Rhyolite	Zone arc insulaire mature	Zn-Pb-Cu-Ag-Au-(Ba)	Kuroko Tasmanie
Silicoclastique felsique	Pb-Zn-Cu	Rift cratonique	Volcanites felsiques et sédiments	Bimodal, Basalte-Rhyolite	Rift volcanique dans la croûte sialic	Zn-Pb-Cu-(Ag-Sn)	Bathurst Sud-Ibérie

Cet ordre reflète une transition à partir de l'environnement de VMS le plus primitif, représenté par les ophiolites (mafique) en passant par les rifts d'arcs océaniques (bimodal mafique), les rifts d'arcs évolués (pélitique mafique), des arrières arcs continentaux (bimodal felsique) aux arrières arcs sédimentaires (silicoclastique felsique). Dans la suite de l'étude, nous tiendrons compte de cette classification. Le tableau 3.1 replace cette classification (Franklin et al., 2005) par rapport aux autres typologies existantes.

3.4 Description des différents types de VMS

3.4.1 VMS de type bimodal mafique

La minéralisation des VMS de type bimodal mafique est polymétallique et s'exprime principalement sous forme de lentilles (Franklin et al., 2005) (Fig. 3.6 B) contenant plus de 60% de sulfures (Lydon, 1988). La minéralisation principale est composée de métaux de base (Cu-Zn-Pb) et de métaux précieux (Ag-Au) (Galley et al, 2007). Ainsi, les principaux minéraux présents sont la pyrite, la chalcopyrite, la sphalérite, la galène et la pyrrhotite. Il peut également y avoir présence de magnétite, d'hématite, de cassitérite et plus rarement de bornite ou de sulfosels (Lydon, 1988).

Les VMS de type bimodal mafique sont généralement trouvés dans les zones d'arcs insulaires ou continentaux. Ces gisements à Cu-Zn se sont mis en place à des profondeurs supérieures à 500 m (Morton et Franklin, 1987) en association avec des roches mafiques (au moins 50%). Ils se construisent sur un plancher océanique en subduction. Ces dépôts sont alors associés à des séquences dominées par les basaltes avec moins de 25% de roches volcaniques felsiques (Franklin et al., 2005). Une intrusion subvolcanique est présente et pourrait être le moteur thermique à l'origine de la circulation des fluides hydrothermaux.

Au niveau mondial, les VMS de type bimodal mafique représentent un tonnage total de 1,44 Gt. Pour les 284 gîtes répertoriés à ce jour, le tonnage moyen est de 5,1 Mt. Les teneurs moyennes sont approximativement de 1,8% de cuivre, 4% de zinc, 0,7% de plomb, 40 g/t d'argent et 1,5 g/t d'or (Fig. 3.7) (Galley et al., 2007).

3.4.2 VMS de type mafique

La minéralisation des VMS de type mafique est trouvée principalement sous forme de lentilles qui s'étalent à l'horizontale (Franklin et al., 2005) (Fig. 3.6 A).

Ces gisements présentent une zonalité verticale très nette, de la profondeur vers la surface. La zone de stockwerk à chalcopyrite, sphalérite est disséminée en profondeur et plus fissurale vers la surface. Celle-ci est surmontée par une zone siliceuse à Au et Cu (remplacement), à fragments de pyrite dans une matrice à calcédoine. Enfin, au sommet, se forment des constructions hydrothermales (Jébrak et Marcoux, 2008) (Fig. 3.6 A).

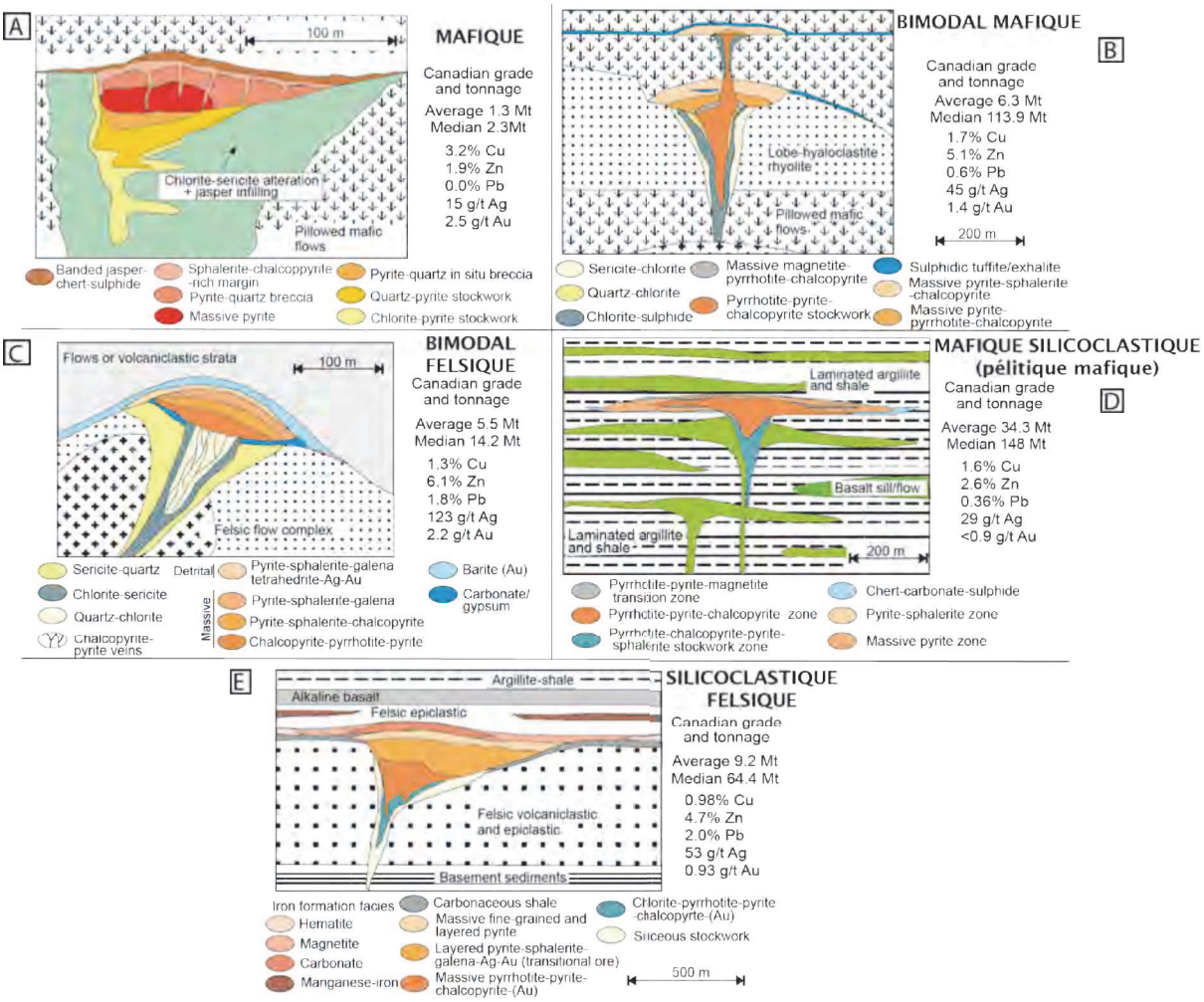


Figure 3.6 : Coupes idéalisées des différents types de VMS A) Mafique ; B) Bimodal mafique ; C) Bimodal felsique ; D) Mafique silicoclastique (pélitique mafique) ; E) Silicoclastique felsique (d'après Galley et al., 2007).

Le type mafique est encaissé dans une séquence comprenant plus de 75 % de roches mafiques, moins de 1% de roches volcaniques felsiques et environ 10% de roches ultramafiques et silicoclastiques. La minéralisation est riche en cuivre, pauvre en plomb et se serait formée dans un environnement ophiolitique près de rides océaniques, dans des milieux d'arrière-arcs matures, des zones de supra-subduction ou des environnements d'arcs naissants (Barrie et Hannington, 1999).

Au niveau mondial, les VMS de type mafique représentent un tonnage total de 0,18 Gt. Pour les 62 gîtes répertoriés à ce jour, le tonnage moyen est de 2,8 Mt. Les teneurs moyennes sont approximativement de 2% de cuivre, 2% de zinc, 0.2% de plomb, 20 g/t d'argent et 2,5 g/t d'or (Fig. 3.7) (Galley et al., 2007).

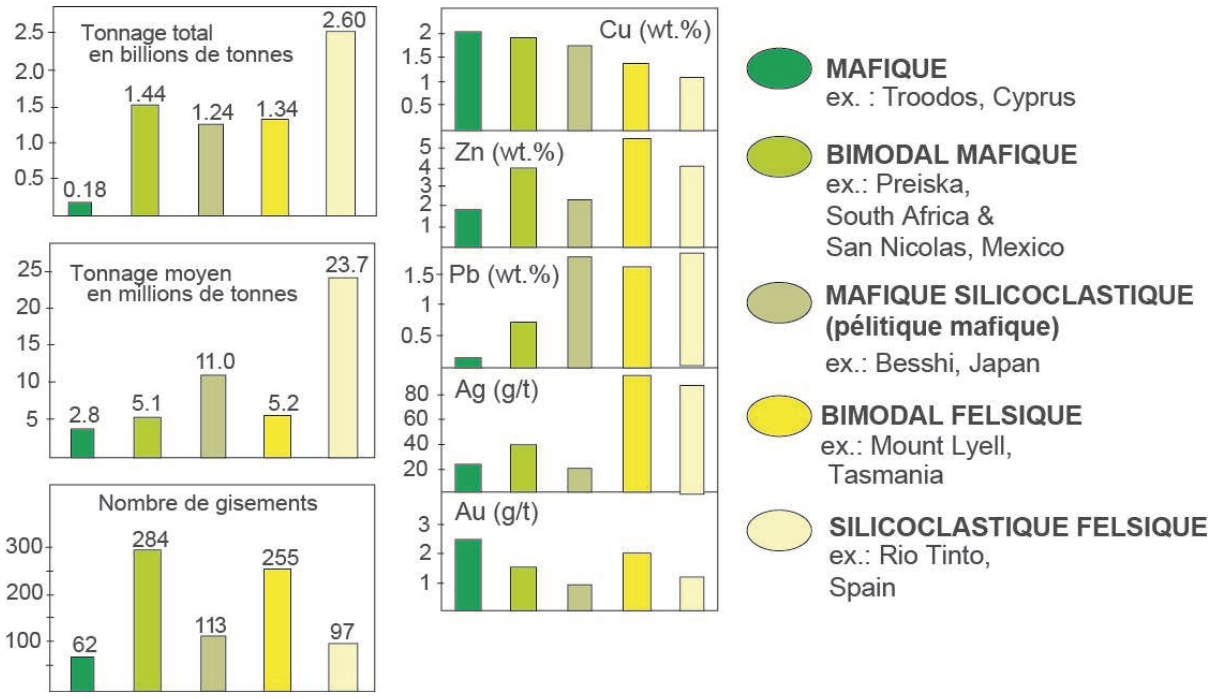


Figure 3.7 : Tonnages et teneurs dans le monde (d'après Galley et al., 2007).

3.4.3 VMS de type mafique silicoclastique (pélitique mafique)

La minéralisation des VMS de type pélitique mafique se trouve sous forme de lentilles stratiformes ou d'un amas massif à semi-massif (Franklin et al., 2005) (Fig. 3.6 D). La minéralisation de ces gîtes est composée de pyrite, de pyrrhotite, de chalcopyrite, de sphalérite avec des quantités minimes de galène, d'arsénopyrite, d'or et d'électrum (Slack, 1993). Les environnements tectoniques susceptibles d'abriter les gîtes de type pélitique mafique sont les rifts de marges continentales, les bassins d'arrière-arc et les rifts intracontinentaux (Slack, 1993).

Au niveau mondial, les VMS de type mafique silicoclastique (pélitique mafique) représentent un tonnage total de 1,24 Gt. Pour les 113 gîtes répertoriés à ce jour, le tonnage moyen est de 11 Mt. Les teneurs moyennes sont approximativement de 1,75% de cuivre, 2% de zinc, 1,75% de plomb, 20 g/t d'argent et 1 g/t d'or (Fig. 3.7) (Galley et al., 2007).

3.4.4 VMS de type bimodal felsique

La minéralisation des VMS de type bimodal felsique se trouve sous forme de lentilles (Franklin et al., 2005) (Fig. 3.6 C).

Les gisements associés à un volcanisme bimodal, marquant un contexte d'arrière arc associé à des dômes felsiques à cuivre, zinc, parfois or, sont mis en place au voisinage de la surface.

Les gîtes regroupés dans le type bimodal-felsique sont encaissés dans un empilement comprenant plus de 50% de roches volcaniques felsiques et moins de 15% de roches silicoclastiques. Le reste est représenté par des roches volcaniques et intrusives mafiques. Ce type de minéralisation contient une quantité importante de zinc, de plomb, de cuivre et d'argent (Barrie et Hannington, 1999).
Ces gisements sont liés à des environnements d'arcs volcaniques matures associés à des zones de subduction océan-continent.
Au niveau mondial, les VMS de type bimodal felsique représentent un tonnage total de 1,34 Gt. Pour les 255 gîtes répertoriés à ce jour, le tonnage moyen est de 5,2 Mt. Les teneurs moyennes sont approximativement de 1,5% de cuivre, 5,5% de zinc, 1,5% de plomb, 100 g/t d'argent et 2 g/t d'or (Fig. 3.7) (Galley et al., 2007).

3.4.5 VMS de type silicoclastique felsique

La minéralisation des VMS de type silicoclastique felsique se trouve sous forme de lentilles formant un monticule en relief (Franklin et al., 2005) (Fig. 3.6 E).

Les gîtes du type silicoclastique felsique sont composés de séquences comprenant environ 80% de roches sédimentaires dominées par des roches volcaniques felsiques et des sédiments silicoclastiques et le reste est constitué de roches felsiques. Ce type de gisement présente un faible contenu en cuivre et un fort contenu en plomb par rapport aux autres métaux (Franklin et al., 2005).

Le minerai massif (>50% de sulfures) montre fréquemment une zonalité, avec de la chalcopyrite et de la pyrrhotite à la base et un minerai plus lité avec de la pyrite, de la sphalérite et de la galène au sommet, passant à des sédiments parfois graphiteux. La magnétite peut-être abondante, souvent tardive. L'or se situe à la base ou au sommet des amas, souvent avec la silice (Hutchinson, 1990). L'argent est parfois abondant. La racine épigénétique est constituée de filonnets de sulfures dans une zone fortement altérée.

Ces gisements apparaissent généralement dans tous les contextes de volcanisme sous-marin, en particulier dans les arcs insulaires, les prismes d'accrétion ou les bassins d'arrière arc.

Au niveau mondial, les VMS de type silicoclastique felsique représente un tonnage total de 2,6 Gt. Pour les 97 gîtes répertoriés à ce jour, le tonnage moyen est de 23,7 Mt. Les teneurs moyennes sont approximativement de 1% de cuivre, 4% de zinc, 1,75% de plomb, 90 g/t d'argent et 1 g/t d'or (Fig. 3.7) (Galley et al., 2007).

Figure 3.8 : Principaux gisements mondiaux de types VMS et fumeurs noirs.

3.5 Distribution géographique des VMS

Il y a environ 800 gisements de type VMS connus dans le monde entier (Fig. 3.8) avec des réserves géologiques de plus de 200 000 tonnes de minerai. Ils sont situés dans des terrains volcaniques sous-marins qui ont un âge compris entre 3.4 Ga (Archéen de Pilbara Block en Australie) jusqu'à des formations de gisements actifs sur le plancher océanique moderne et les terrains d'arc océanique (Galley et al., 2007).

Avant 2002, les gisements de type VMS étaient estimés avoir fourni plus de 5 milliards de tonnes de minerai sulfuré (Franklin et Hannington, 2002). Ils représentent environ 22% de la production mondiale de zinc, 6% de celle de cuivre, 9,7% de celle de plomb, 8,7% de celle d'argent et 2,2% de celle d'or (Singer, 1995).

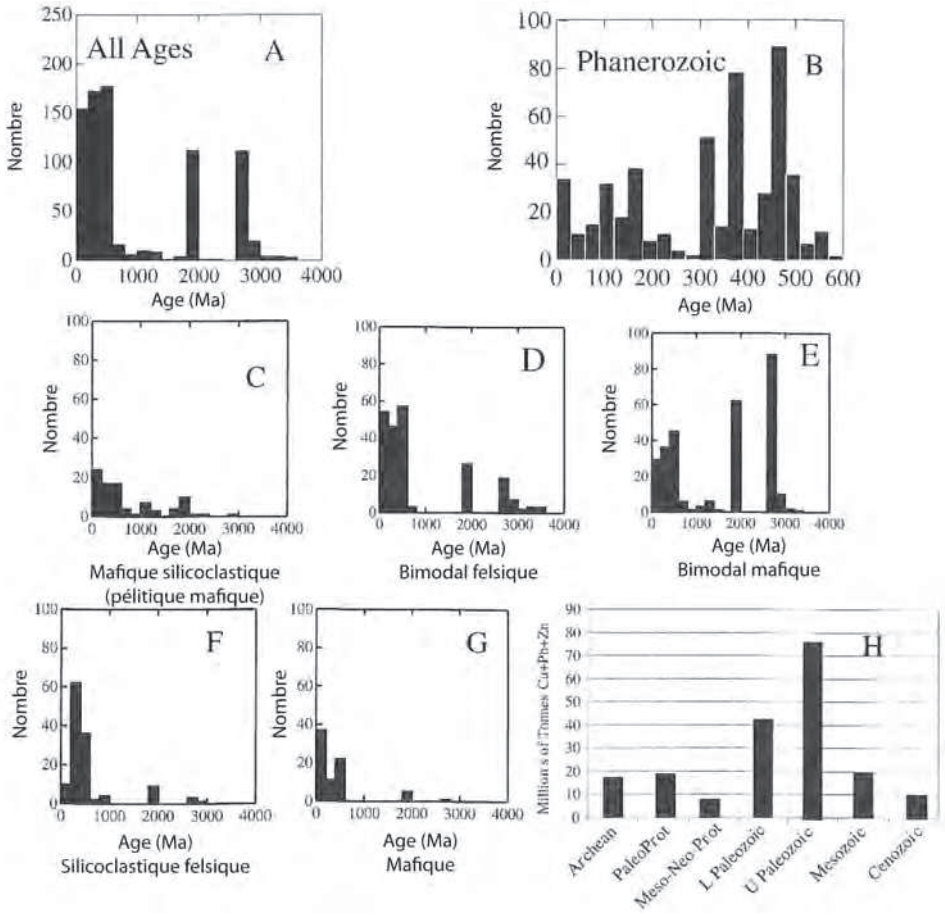


Figure 3.9 : Variations du nombre de VMS en fonction de l'âge A) Histogramme du nombre de VMS en fonction de l'âge ; B) Histogramme de l'abondance des VMS au Phanérozoïque ; C à G) Distribution des 5 principaux types de VMS en fonction du temps ; H) Quantité de métaux de base dans les principales ères contenant des VMS (d'après Franklin et al., 2005).

3.6 Distribution temporelle des VMS

Sachant que l'activité volcanique au niveau des rides médio-océaniques est continue durant les temps géologiques, on ne peut pas associer la formation des sulfures massifs à une période géologique particulière. En effet, il est possible d'en retrouver datant de l'Archéen (Fig. 3.9 H), comme le camp Noranda, alors que certains sont actuellement en cours de formation dans les fonds océaniques, par exemple TAG dans l'océan Atlantique. Même si ce type de gisement n'est pas limité à une seule période géologique (Fig. 3.9 A), certaines ont été plus propices à leur formation, notamment l'Archéen, le Paléoprotérozoïque, l'Ordovicien, le Dévonien, le Permien, le Jurassique, le Crétacé et le Cénozoïque tardif (Fig. 3.9 B) (Franklin et al, 2005).

Les VMS dans les séquences bimodales-mafiques sont surtout d'âge Archéen et paléo-Protérozoïque, (2 000 à 3 000 Ma) tout en étant abondants au Mésozoïque et au Cénozoïque (Fig. 3.9 E). Les VMS dans les séquences mafiques et les séquences silicoclastiques-felsiques sont essentiellement Phanérozoïques (Fig. 3.9 G et F), tandis que les VMS dans les séquences mafiques silicoclastiques (pélites-mafiques) sont principalement d'âge Mésozoïque (Fig. 3.9 C). Les VMS dans les séquences bimodales-felsiques sont également distribués dans le temps quoique plus rares au Précambrien (Fig. 3.9 D) (Franklin et al., 2005).

3.7 Formation des Amas Sulfurés Volcanogènes

Le mode de formation des sulfures massifs volcanogènes est semblable pour tous les types (Galley et al., 2007). Leurs différences au niveau lithostratigraphique, n'ont pas d'influence sur les processus de formation et les étapes restent les mêmes : apparition d'une cellule de convection, construction d'une cheminée hydrothermale à proximité d'une dorsale océanique et enrichissement en métaux (Galley, 1993).

Les dorsales sont des zones de fortes activités volcaniques, conséquences directes des phénomènes d'accrétion et d'extension observés au niveau des plaques tectoniques. Le magma remonte et forme des chambres magmatiques à quelques kilomètres de profondeur. C'est à ce niveau que se forme la nouvelle croûte océanique (Wilson, 1993). Lors du refroidissement du magma, celui-ci se rétracte et fragilise la croûte océanique en créant des fissures par lesquelles pénètre l'eau de mer. Cette eau se réchauffe en s'approchant des chambres magmatiques, s'acidifie et dissout des constituants basaltiques (Lydon, 1996). Le fluide acide (pH=2-3), à environ 350°C (CNRS), remonte rapidement jusqu'au plancher océanique, chargé de métaux (fer, zinc, manganèse, plomb et cuivre) et d'éléments réduits (H_2S, CO_2, H_2, CH_4) et caractérisé par une anoxie marquée. Son contact avec l'eau de mer à 2°C provoque la précipitation des minéraux, en fonction de leur stabilité dans les conditions

physico-chimiques rencontrées, qui s'accumulent autour des sorties de fluide, formant ainsi des cheminées noires s'élevant en structures concentriques pouvant atteindre 20 mètres de hauteur par lesquelles l'eau chaude continue à sortir (Haase et al., 2009 ; Perkins, 2001) (Fig. 3.10).

La composition du fluide, sa température et son débit sont variables en fonction du niveau de dilution de l'eau de mer au niveau de la sortie. Elle peut donc différer entre les sources d'un même site et entre des sites différents.

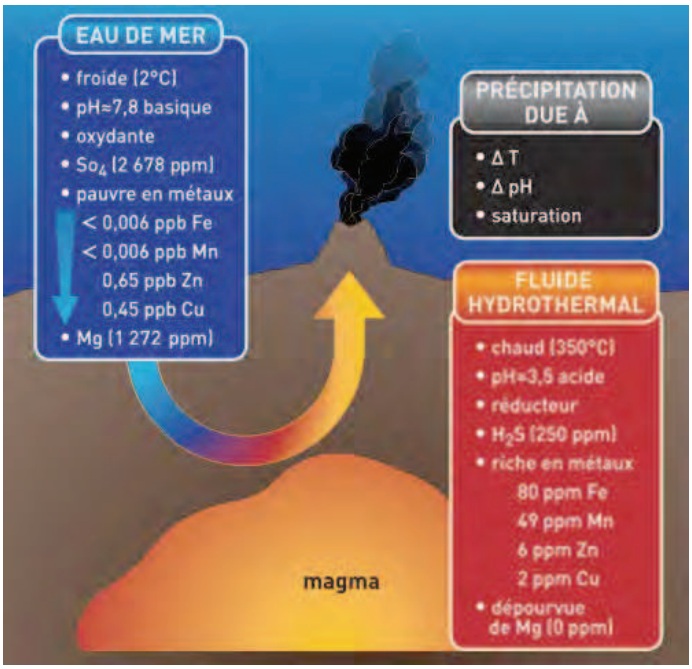


Figure 3.10 : Circulation des fluides au niveau d'une cheminée hydrothermale (d'après des données acquises à 21°N, Scott, 1992).

On distingue plusieurs catégories de sources hydrothermales en fonction de la composition du fluide hydrothermale :

1) Les émissions diffuses, qui sont des suintements d'eau et de gaz dissous dont la température varie de 3 à 50°C. Les métaux et sulfures y sont présents en très faibles concentrations ;
2) Les fumeurs blancs (ou fumeurs gris), qui sont des sources hydrothermales en cheminée, qui rejettent du sulfate de calcium à des températures variant entre 200 et 300°C ;
3) Les fumeurs noirs, qui ont une structure en cheminée, mais rejettent des sulfures métalliques, et ce à des températures comprises entre 300 et 400°C sur l'axe des dorsales.

La formation d'une cheminée hydrothermale se déroule en plusieurs étapes (Galley et al., 2007) :

Dans un premier temps, à l'émission, une matrice poreuse de barytine ($BaSO_4$) et d'anhydrite ($CaSO_4$) se forme à partir des ions sulfates de l'eau de mer, exempts dans le fluide hydrothermal. L'édifice croît verticalement en s'enrichissant par l'extérieur de dépôts métalliques sulfureux (fer, cuivre et zinc). Petit à petit, ce dépôt entraine le colmatage des matrices poreuses initiales et une « frontière » physique entre le fluide et l'eau environnante se forme (Fig. 3.11).

En deuxième temps, la « fermeture » latérale de la source provoque une augmentation de la température au cœur de la cheminée. Des sulfures de fer (pyrite, marcassite, pyrrhotite, chalcopyrite) et de cuivre précipitent à l'intérieur de la cheminée pour former le conduit central. Progressivement, la structure croît latéralement avec le remplacement de l'anhydrite par des sulfures, plus stables dans les nouvelles conditions de température de la cheminée ; les minéraux s'organisent en structures concentriques (Fig. 3.11).

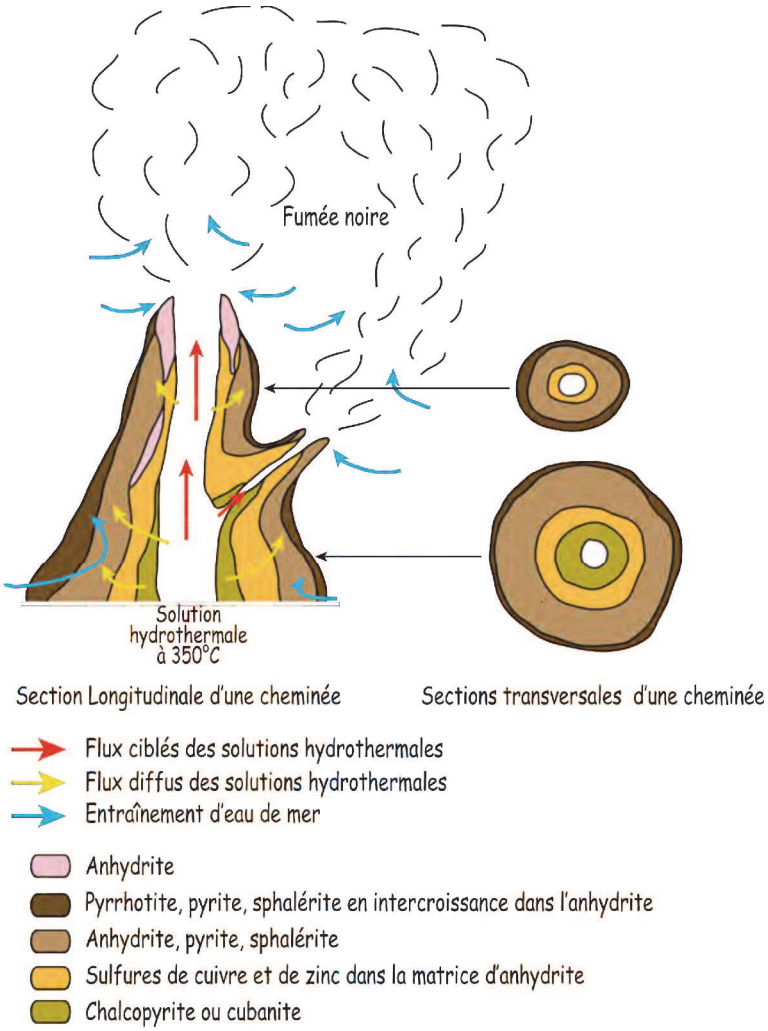


Figure 3.11 : Caractéristiques typiques d'une cheminée hydrothermale d'un VMS (d'après Haymon et Kastner, 1981 ; Haymon, 1983 ; Lydon, 1984, 1988).

Enfin, lors de la « vie » du fumeur, le chemin emprunté par le fluide hydrothermal peut varier, utilisant une multitude de cavités et de canaux. Cette multiplicité peut conduire à la formation d'extensions latérales (Fig. 3.11). Les dimensions d'un fumeur varient entre 70 et 100 m de hauteur pour un diamètre à la base de 25 à 100 m

Les structures évoluent au cours du temps et les fumeurs sont éphémères : ils peuvent durer de 10 à 100 ans, bien que des fumeurs plus jeunes (entre 1 et 5 ans) peuvent exister sur des zones très actives. Elles peuvent en effet s'écrouler, ou le conduit peut se colmater par précipitation des minéraux. La zone active le long de la dorsale peut se déplacer et entraîner la formation de nouveaux fumeurs et la disparition des anciens.

Les sédiments hydrothermaux sont le résultat de la formation de cheminées qui libèrent des particules dans la mer jusqu'à quelques kilomètres de l'évent hydrothermal. Ceux-ci correspondent à un niveau stratigraphique équivalent à la lentille de sulfures. Ces sédiments contiennent une proportion variable de cendres volcaniques enrichies en métaux (Cu, Zn)

Chapitre 4

Les gisemeets de la proviece Sud-Ibérique

4.1 Préseetatioe des gisemeets : coetexte géologique et mieéralisatioes

4.2 Etudes microtexturales et mieéralogiques meeées pour établir la traçabilité des mieerais de Neves Corvo

4.3 Etudes microtexturales et mieéralogiques meeées pour établir la traçabilité des mieerais de Tharsis

4.4 Comparaisoe des gisemeets de Tharsis et de Neves Corvo

4.5 Le traitemeet mieéralurgique de Neves Corvo

4.6 Carte d'ideetité

4.1 Présentation des gisements : contexte géologique et minéralisations

4.1.1 Contexte géologique de la province Sud-Ibérique

La chaîne hercynienne d'Europe s'étire du nord-est au sud-ouest depuis le Massif de Bohème jusqu'au Massif Ibérique, en passant par le Massif Central français. La Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique se localise à l'extrémité méridionale de la chaîne et plus particulièrement du Massif Ibérique dans ce qu'il convient d'appeler la zone sud-portugaise (Lotze, 1945 ; Julivert et al., 1974 ; Onézime, 2001).

La zone sud-portugaise est généralement divisée en cinq domaines qui sont, du Nord au Sud (Leistel et al., 1994) (Fig 4.1):

1) L'ophiolite de Beja-Acebuches ;
2) L'antiforme de Pulo do Lobo ;
3) La Ceinture Pyriteuse ;
4) Le groupe du flysch du Baixo Alentejo (Culm) ;
5) Les antiformes du groupe de Carrapateira.

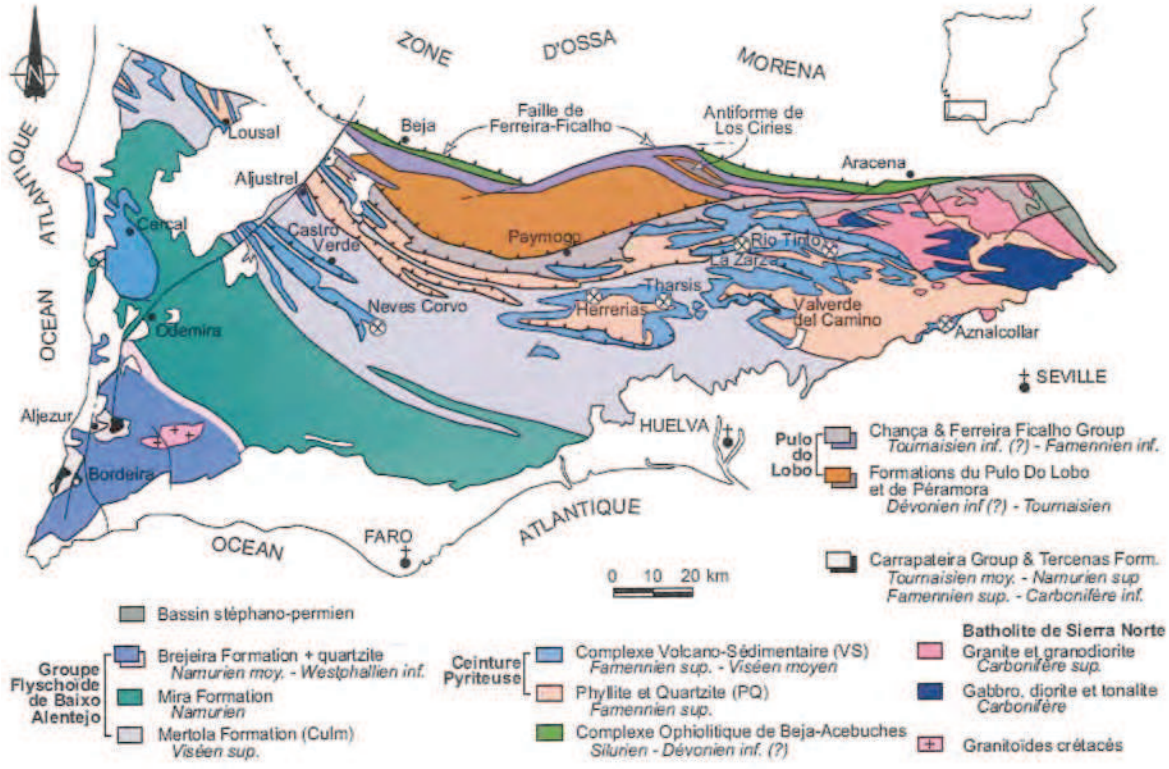


Figure 4.1: Les différents domaines de la zone sud-portugaise (d'après Oliveira, 1990 ; Onézime, 2001).

Nous nous intéresserons ici essentiellement à la Ceinture Pyriteuse.

La période varisque est marquée par la mise en place de VMS entre le Dévonien supérieur et le Carbonifère inférieur : c'est le pic de minéralisations sulfurées devono-dinantiennes ou « Sulfures 350 Ma » (Lescuyer et al., 1998).

Dans le Sud de la péninsule Sud-Ibérique, au Famennien-Tournaisien, entre 356 et 350 Ma (Tucker-Barrie et al., 2002), le volcanisme bimodal sous-marin s'accompagne d'un hydrothermalisme de très grande ampleur à l'origine de la plus importante ceinture d'amas sulfurés du monde (plus de 1,8 Gt de sulfures), appelée Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique, ou Iberian Pyrite Belt (IPB) (Fig. 4.1). Elle est la plus grande concentration de sulfures dans la croûte terrestre.

La Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique est pour les métaux de base, la plus ancienne province métallifère en exploitation continue sur la planète depuis les Etrusques, un peuple apparu à la fin du 8ème siècle avant Jésus-Christ (Ricour et al., 2003).

Le volcanisme est à forte dominante de laves et de pyroclastites rhyolitiques, et riche en faciès ignimbritiques qui suggèrent la présence de caldera (Onézime et al., 2003). La Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique montre plus de 100 amas sulfurés connus répartis sur un territoire d'environ 7 200 km² (Leistel et al., 1991), ce qui signifie qu'elle porte 22% des amas sulfurés volcanogènes de classe mondiale (>32 Mt), dont 8 gisements de plus de 100 Mt : Rio Tinto, Neves-Corvo, Tharsis, La Zarza, Aljustrel, Sotiel-Migollas, Aznalcollar-Los Frailes et Valverde. Les réserves en minerais sulfurés sont estimées entre 720 et plus de 1 000 Mt (Leistel et al., 1991). Cependant, la plupart des amas sont à pyrite dominante et 11 seulement peuvent être considérés comme des gisements géants au regard de leur contenu Cu-Zn-Pb (Jébrak et Marcoux, 2008). Les tonnages Cu-Zn sont relativement faibles en Sud-Ibérie, surtout si l'on exclut Neves Corvo (Leistel et al., 1991). Des calculs suggèrent que le gisement de Rio Tinto contenait à l'origine près de 510 Mt de sulfures (Tornos, 2006) ; Neves Corvo contient plus de 220 Mt et Aljustrel, plus de 300 Mt (surtout de la pyrite). Les teneurs moyennes calculées pour l'ensemble de la ceinture sont de 2,0 % Zn, 0,85 % Cu, 0,74 % Pb, 26 g/t Ag et 0,45 g/t Au (Leistel et al., 1998). Tous les amas ont été exploités de manière plus ou moins continue, d'abord pour la pyrite jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle, puis progressivement pour les métaux de base et enfin pour l'or dans les chapeaux de fer de Rio Tinto (120 t d'or produites de 1980 à 2001) et de Tharsis (Jébrak et Marcoux, 2008).

Seule la mine portugaise de Neves Corvo est encore active aujourd'hui. La plupart des gisements géants sont composés de 2 à 6 lentilles. La tectonique ayant fortement affecté ces gisements, il est souvent impossible de dire s'ils étaient à l'origine composés d'une seule lentille aujourd'hui démembrée par la tectonique, ou de plusieurs.

On distingue trois environnements de dépôt des amas qui dessinent une zonalité assez nette de la ceinture (Sáez et al., 1999 ; Tornos, 2006 ; Jébrak et Marcoux, 2008 ; Menor-Salván et al., 2010) (Fig. 4.2):

1) Un domaine nord fortement volcanique, avec des roches felsiques en dômes ou sills et des sédiments volcanoclastiques. Les sulfures massifs se mettent en place par remplacements stratiformes sous le fond marin. Les amas sont de taille modeste (Conception, San Telmo, San Miguel, etc.) ;
2) Un domaine intermédiaire, avec exhalaisons hydrothermales sur le fond océanique, associé à du volcanisme felsique, et probablement des remplacements mineurs sous le fond marin (Rio Tinto, La Zarza, etc.) ;
3) Un domaine sud à forte composante sédimentaire, où les sulfures apparaissent sous forme de grands dépôts exhalatifs, sans doute dans des cuvettes de saumures, associés à des shales noirs, avec apport de H_2S biogénique (Neves Corvo, Tharsis, Sotiel-Migollas, Valverde, etc.).

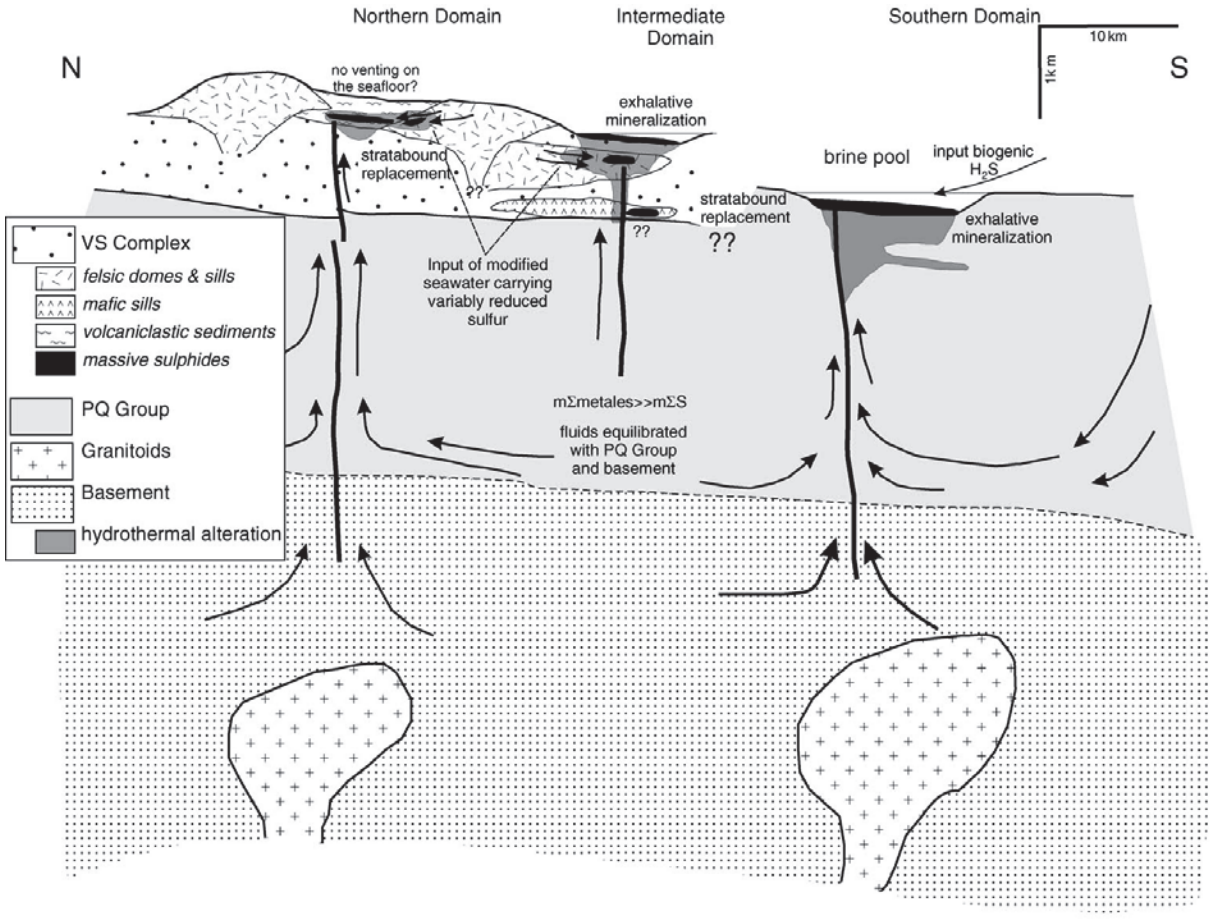


Figure 4.2: Formation des sulfures massifs de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique (Tornos, 2006).

La signature isotopique du plomb des amas est très constante dans toute la ceinture ($^{206}Pb/^{204}Pb$~18.18) ; elle suggère une origine magmatique des métaux. Cela signifie une homogénéisation des fluides minéralisateurs avant leur dépôt (Marcoux et al., 1998).

La géodynamique du site reste débattue. Des études récentes (Onézime et al., 2003) ont montré l'importance du volcanisme acide et des faciès ignimbritiques impliquant la présence de calderas et un contexte d'arc émergent. Le modèle propose une double subduction vers le nord : la première entraine l'obduction de croûte océanique (ophiolites de Beja-Acebuches), avec prisme d'accrétion associé (Pulo de Lobo), et en déclenche une seconde plus au sud qui amorce l'édification de l'arc volcanique. La collision continentale du Viséen empile des terrains allochtones ultérieurs. Tornos (2006) voit la formation des gisements dans des bassins intracontinentaux en pull-apart, en liaison avec de grands décrochements crustaux sénestres.

La Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique forme une province métallogénique bien individualisée, caractérisée par la présence de gisements stratiformes, soit de sulfures massifs polymétalliques, soit de manganèse. Elle a une extension de 235 km, avec une orientation EW sur la partie espagnole et NW-SE sur la section portugaise. Sa largeur moyenne est de 40 km.

A la base, des fossiles du Famennien supérieur ont été décrits dans les niveaux précédant les premières manifestations volcaniques (Van den Bogaard et Schermerhorn, 1975). Les roches les plus caractéristiques de la « Ceinture Pyriteuse » sont volcaniques, tantôt acides, tantôt basiques ou intermédiaires. Elles participent avec des dépôts sédimentés à un complexe dit volcano-sédimentaire d'âge Dinantien. Celui-ci repose sur un substratum de schistes et de quartzites du Dévonien ; il est surmonté par une épaisse série de schistes et de grauwackes de faciès « flysch » qui affleure largement dans l'ensemble de la province Sud-Ibérique (Albouy et al., 1981). Au sommet de la série volcano-sédimentaire, dans les premiers termes de faciès flysch (Culm) des fossiles ont été datés comme Tournaisien (Boogaard, 1963).

En Espagne, un âge Viséen supérieur a été attribué au Culm, ce qui place la série volcano-sédimentaire entre le Famennien (Dévonien supérieur) et le Viséen supérieur (Carbonifère inférieur) (Soler, 1980).

L'ensemble de ces formations est affecté par une déformation comportant des plis à déversement vers le sud, accompagnée de plans d'écaillage à vergence sud (Leistel et al., 1992).

Les trois unités précédemment citées composent une pile lithologique extrêmement réduite (Velasco et al., 1998 ; Almodovar et al., 1998 ; Saez et al., 1999 ; Tornos, 2006 ; Menor-Salván et al., 2010) (Fig. 4.3) :

1) Le groupe des Phyllites et Quartzites

Le groupe des Phyllites et Quartzites a été défini par Schermerhorn (1971) ; Il constitue l'élément stratigraphique le plus ancien de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique. C'est une séquence détritique composée de phyllites, de grauwackes, de grès, de rares conglomérats et, ce qui en fait sa particularité, de barres de quartzite. C'est au toit de cette unité que se

développent des faciès riches en quartz, interprétés en terme d'eustatisme comme les témoins d'un épisode régressif majeur (Moreno et al., 1996 ; Onézime, 2001). Ce dernier est relié à un épisode tectonique fin-Dévonien synchrone de la mise en place du complexe volcano-sédimentaire sus-jacent, marquant les phases précoces de la déformation varisque dans cette branche du Massif Ibérique (Schermerhorn, 1971 ; Moreno et al., 1996 ; Onézime, 2001). Cela se traduit sur la sédimentation par des faciès de haute énergie tels des poudingues à éléments silico-clastiques décimétriques jointifs, mais également des conglomérats polygéniques à éléments lithiques (croûte ferrugineuse) et encore des bancs gréseux à flore suggérant un apport d'éléments détritiques depuis des terres émergées. Ces terrains affleurent au contact de grandes barres de quartzite (pluri-décamétriques) formant localement des figures de chenaux deltaïques. Ces faciès particuliers forment dans le paysage des ressauts topographiques (anticlinal de Puebla de Guzman par exemple) et suggèrent que l'on est en présence d'olistolites (Onézime, 2001).

On observe des faciès de type « gravity flow » avec des blocs parfois plurimétriques de quartzite ou de grès resédimentés dans une matrice schisteuse fine. Cet ensemble témoigne d'une forte instabilité dans la zone source et de la présence d'une pente topographique nécessaire à la mise en place de tels sédiments (Onézime, 2001).

Le sommet du groupe des Phyllites et Quartzites est marqué par une séquence réduite (30 m) montrant des lentilles ou nodules de chert et de calcaires bioclastiques portés par une fine matrice schisteuse. Sur le plan bathymétrique cette séquence du toit du groupe des Phyllites et Quartzites confirme le caractère peu profond de moyenne à haute énergie de la sédimentation que l'on peut qualifier de sédimentation de plate-forme (Onézime, 2001). Le groupe des Phyllites et Quartzites montre une transition depuis le milieu de dépôts silico-clastiques de type marge passive (bassin à faible pente) vers un milieu de haute énergie nécessitant à la fois instabilité et forte pente pour le transport de dépôts non triés, parfois hétérogènes, de type « gravity flow et/ou débris flow » (Onézime, 2001). Cette transition est le témoin du changement vers un régime tectonique instable de type extensif ou transtensif (extension + cisaillement) responsable d'une structuration de la croûte continentale en horsts et grabens (Moreno et al., 1996 ; Quesada, 1998). Cette phase extensive est par ailleurs le précurseur de la mise en place du complexe volcanique carbonifère sus-jacent (Onézime, 2001). Au Portugal, il est classiquement admis que la transition du groupe des Phyllites et Quartzites vers un complexe volcano-sédimentaire est continue (Schermerhorn, 1971) alors qu'en Espagne elle est considérée comme discordante (Routhier et al., 1978).

2) Le complexe volcano-sédimentaire

Le complexe volcano-sédimentaire constitue une série dont la diversité des faciès montre l'hétérogénéité caractérisée par une grande variété de roches volcaniques et volcano-détritiques interdigitées avec des séries détritiques terrigènes. L'ensemble constitue une série de 500 à 750 m d'épaisseur (Schermerhorn, 1971, Routhier et al., 1978 ; Leistel et al., 1998).

La succession stratigraphique la plus utilisée pour le complexe volcano-sédimentaire est basée sur les travaux de Van den Bogaard (1967), Lécolle (1972) et Routhier et al. (1978). Celle-ci montre une alternance de deux épisodes volcaniques basiques et de trois épisodes acides. Ce volcanisme est souvent considéré comme bimodal. Ces faciès volcaniques sont interstratifiés dans la pile lithologique avec des séries schisteuses fines, comparables aux phyllites du groupe Phylittes et Quartzites, et des schistes rouges fréquemment associés à des lentilles de jaspe minéralisées, riches en manganèse, et enfin de plus rares blocs de calcaire. Cet ensemble est communément regroupé dans la littérature sous le terme générique de « série intermédiaire » datée du Fammenien supérieur au Portugal dans les séries encaissantes des minéralisations de Neves-Corvo (Fig. 4.4). Enfin, les séries du toit du complexe volcano-sédimentaire sont marquées par un niveau de schistes violacés attribué à l'ultime épisode volcanique acide et considéré comme un niveau repère marquant la transition entre le complexe volcano sédimentaire et le Culm (Onézime , 2001).

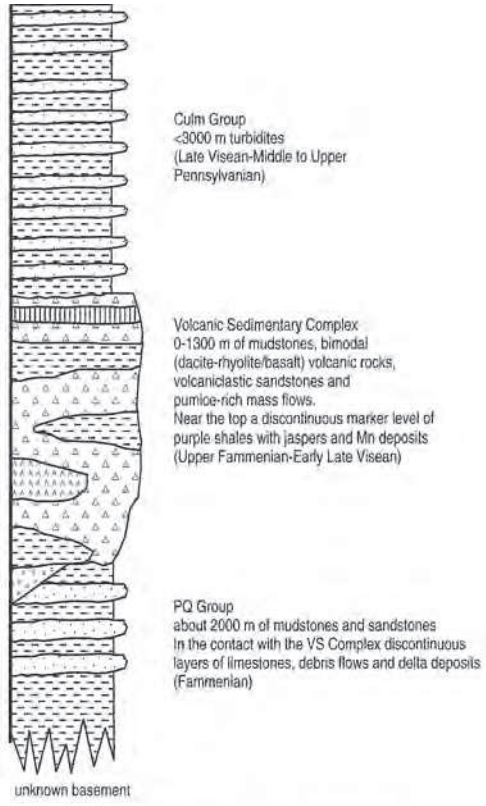


Figure 4.3: Colonne stratigraphique générale de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique (Tornos, 2006).

3) Le Culm

C'est une importante unité détritique montrant une succession de séquences turbiditiques. Trois sous-unités ont été individualisées révélant des environnements de dépôt distincts : la formation basale schisteuse (« basal shaly formation »), le faciès turbiditique commun et un

faciès gréseux de plate-forme plus ponctuel (Moreno, 1993). La présence de larges lentilles conglomératiques (d'extension latérale pluri-kilométrique) à éléments polygéniques et notamment de nombreux apports d'origine volcanique suggère fortement que le complexe volcano-sédimentaire en est la principale zone d'alimentation (Schermerhorn, 1971 ; Oliveira, 1990 ; Onézime, 2001).

Au sein de la série volcano-sédimentaire, la définition d'une séquence stratigraphique type, valable à l'échelle de la Ceinture Pyriteuse, donne lieu à controverse. Certains auteurs estiment qu'il n'existe pas de séquence type, et que celle-ci varie d'une partie à l'autre de la province (Tornos, 2006). D'autres, au contraire, considèrent comme fondamental l'ordre de succession, de la base au sommet de la série, d'un ensemble de termes caractéristiques : laves acides (quartz kératophyres ; contient du plagioclase sodique), dépôts pyriteux, tufs acides pyroclastiques, laves basiques (spilites), hématites et jaspes à manganèse (Albouy et al., 1981).

Seules des variations de puissance pouvant évoluer jusqu'à disparition de l'horizon considéré, modifient, d'une région à l'autre, la série volcano-sédimentaire sans en modifier pour autant l'ordonnance (Fig. 4.4) (Albouy et al., 1981).

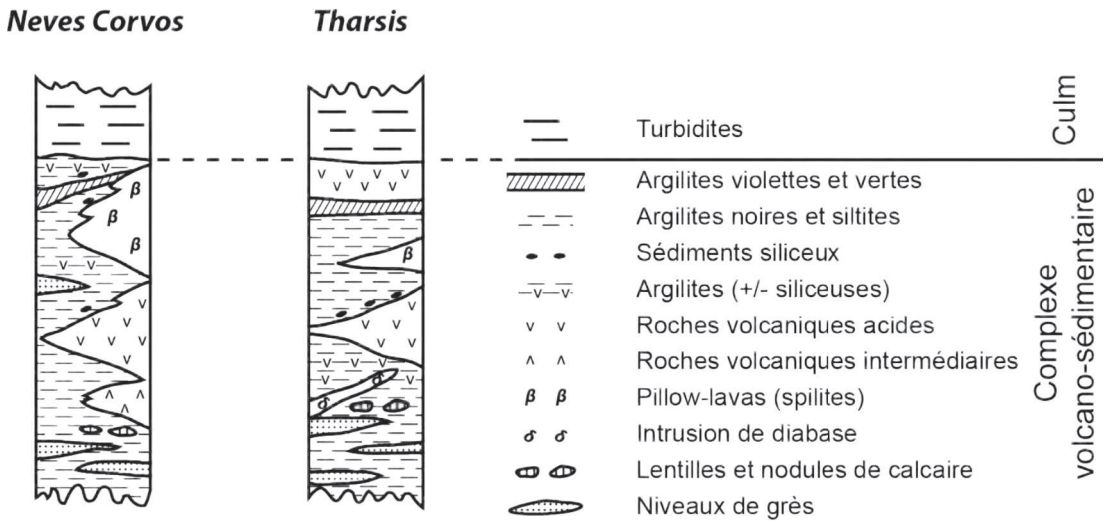


Figure 4.4: Comparaison des coupes lithologiques de Neves Corvo et Tharsis (d'après Leistel et al., 1994).

Ces divergences d'opinion s'expliquent par la difficulté qu'oppose la complexité des structures, souvent chevauchantes, à l'analyse lithostratigraphique. Interstratifiés dans les formations volcano-sédimentaires, les dépôts pyriteux constituent des amas de sulfures polymétalliques, assez semblables entre eux pour constituer un même type gitologique (Albouy et al., 1981).

Celui-ci aurait pour caractéristiques essentielles (Albouy et al., 1981):

1) Une localisation lithostratigraphique bien définie ;
2) Une liaison évidente avec le volcanisme acide : tufs pyroclastiques et laves acides (quartz kératophyres) ;
3) Une pluralité des amas : plusieurs amas minéralisés en liaison avec des manifestations volcaniques acides apparaissent au sein du même horizon ;
4) Une signature géochimique complexe : Zn-Cu-Pb-Sn-Co-As-Hg-Au ;
5) Une zonalité de distribution de certains métaux avec le cuivre à la base et le zinc et le plomb au-dessus (autant que le dépouillement des structures permette de reconstituer la polarité du dépôt).

4.1.2 Les gisements

Les gisements de Neves Corvo et Tharsis (Fig. 4.5) ont été sélectionnés pour notre étude. Ces gisements ont été choisis pour leur représentabilité de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique. De plus, la lithothèque du BRGM possédait déjà les sections polies provenant de ces deux sites.

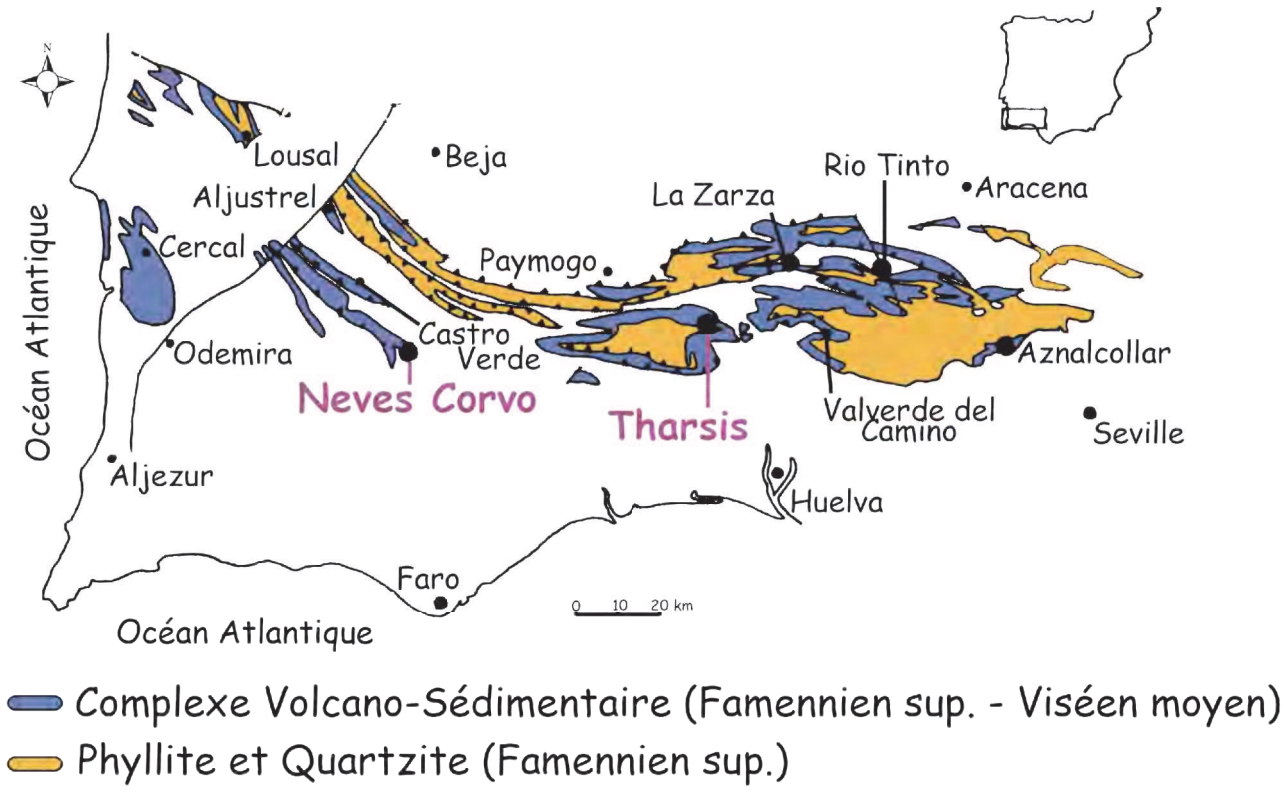


Figure 4.5 : Carte de localisation des gisements de Neves Corvo et Tharsis (d'après Oliveira, 1990).

4.1.2.1 Neves-Corvo

4.1.2.1.1 Géologie de Neves Corvo

Le gisement de Neves-Corvo, actuellement en activité, est situé dans la province portugaise d'Alentejo. Somincor (Sociedade Mineira de Neves-Corvo) en est l'opérateur. Il s'agit du plus grand amas sulfuré à Cu-Zn d'Europe et l'un des plus grands du monde.

L'important gisement de sulfures massifs de Neves-Corvo, un gîte caché profond (300 à 700 m) entièrement aveugle en surface (Ricour et al., 2003), a été découvert en 1977 à la suite d'une campagne d'exploration systématique par des études géologiques, géophysiques et géochimiques entreprises sur la zone principale de la partie portugaise de la Ceinture Pyriteuse Ibérique (Albouy et al., 1981).

Cinq niveaux sulfurés (Fig 4.6) sont alors repérés entre 300 m et 700 m de profondeur : Neves, Corvo, Graça, Zambujal et Lombador; le plus gros avoisinant 100 m de puissance. La production commence à la fin de l'année 1988 et des concentrés de cuivre partent aux quatre coins du monde dès janvier 1989 (De Asençao Guedes, 2004).

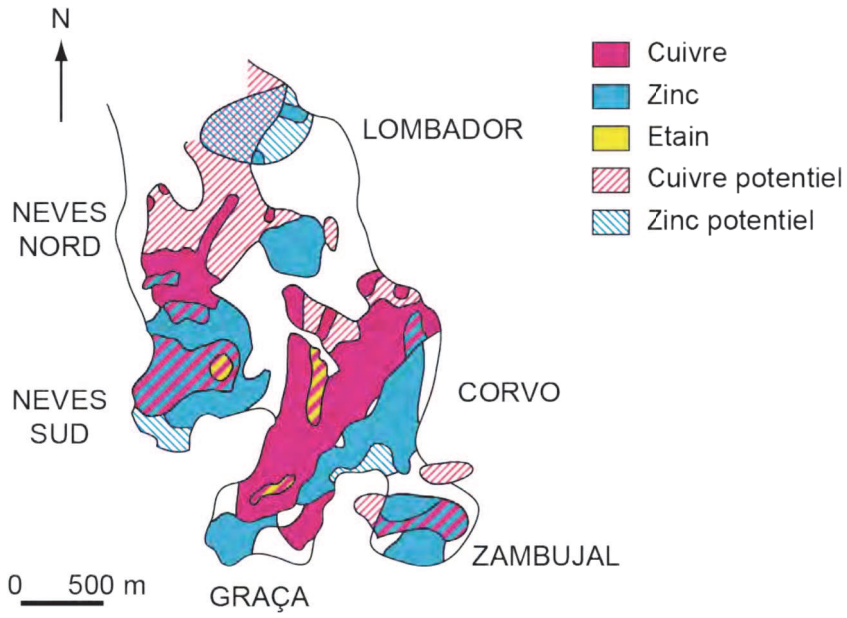


Figure 4.6 : Répartition des différents types de minerai à Neves Corvo (d'après Salpeteur, 1997).

On estime les réserves de minerai à 46,8 millions de tonnes (Lundin mining).

La teneur du minerai est variable mais peut atteindre 7,6% de cuivre et 2,5% d'étain. Il comprend principalement de la cassitérite, de la chalcopyrite, de la galène et de la sphalérite

dans une gangue à quartz, chlorite et séricite. Une particularité des stockwercks est l'abondance de sulfosels accompagnateurs riches en Cu, As, Sn, Co, Bi, Te, (Se) et Ag (Ricour et al., 2003). Le contenu métal du gisement est de l'ordre de 250 000 t Sn, 3 540 000 t Zn, 3 460 000 t Cu et 800 000 t Pb (Ricour et al., 2003).

La mine de Neves Corvo est localisée à la partie méridionale d'un anticlinal complexe orienté NW-SE avec plans de charriage. On y exploite des amas sulfurés stratiformes massifs rubanés de type bimodal-felsique, enracinés sur des stockwercks. Certaines passes grauwackeuses sont interprétées soit comme des écailles de Culm (Leca et al., 1985), soit comme des intercalaires en position normale dans la série volcano-sédimentaire et différents du Culm (Leistel et al., 1991). Les amas sont insérés dans des formations volcano-sédimentaires intercalées entre le Dévonien supérieur et le Carbonifère inférieur, où l'on distingue deux séquences tectono-stratigraphiques bien définies : l'une autochtone, l'autre allochtone. C'est principalement au sommet de la série autochtone que se trouve le minerai de cuivre et d'étain. Les couches sur lesquelles il repose sont datées du Famennien supérieur par des conodontes mais celles qui le surmontent sont datées du Viséen supérieur par des goniatites. Il manque donc tout le Tournaisien et le Viséen inférieur soit une lacune de 10 millions d'années attribuable à une absence de sédimentation ou à un laminage. La séquence allochtone, où l'on trouve un minerai de zinc, comporte une série Viséenne complète. Ces écailles structurales ont été empilées lors du resserrage de l'arc volcanique (Albouy et al., 1981) (après une phase distensive précoce qui correspond à l'ouverture des conduits d'alimentation bréchiques dans les laves), phase compressive qui s'exprime en plis et chevauchements au Viséen supérieur (Albouy et al., 1981). Plusieurs réactivations tardives affectent les plans chevauchants et ensuite une phase distensive (failles sénestres type Messejana) affecte l'ensemble (ouverture du Graben du Sado) (Salpeteur, 1997).

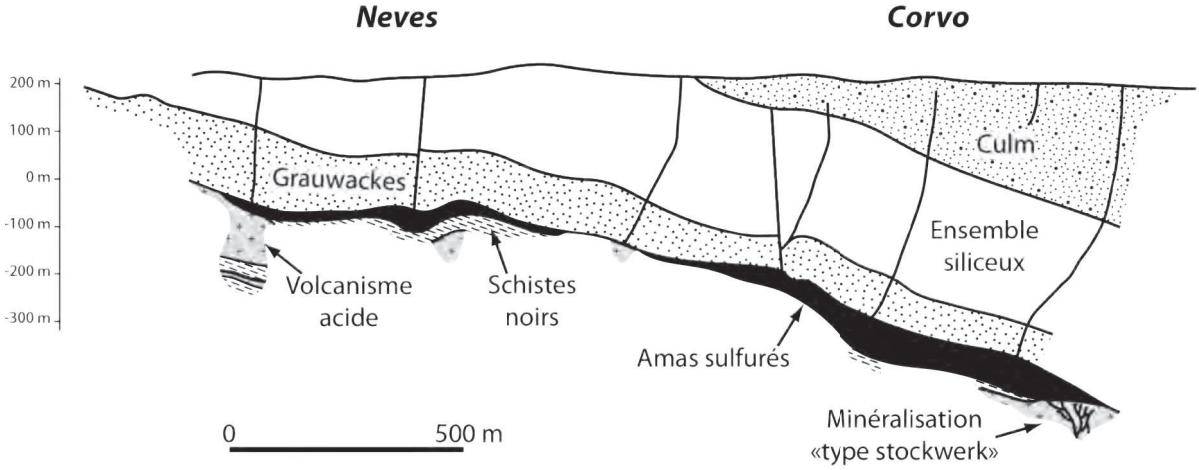


Figure 4.7 : Coupe géologique simplifiée de Neves Corvo (d'après Albouy et al, 1981).

Les formations du toit sont caractérisées par un niveau métrique à carbonates et jaspes, des schistes noirs, puis des grauwackes (Fig. 4.7) (dont le caractère autochtone est controversé) (Ricour et al., 2003). Ainsi, selon Serranti et al. (2002), d'après les données minéralogiques et géochimiques, les minerais rubanés de la zone allochtone faisaient partie d'une zone

nourricière située en dessous d'une minéralisation massive, avant d'être charriés au cours des chevauchements hercyniens sur l'actuelle zone autochtone.

Une auréole géochimique à Pb-Zn-Cu-As-Ag-Sn-Bi avec une spécificité importante à Sn-Bi est visible dans les tufs du mur de la minéralisation. Elle fait 40 m de puissance et présente une extension latérale supérieure à celle du minerai. Cette auréole se retrouverait dans l'équivalent latéral du minerai, les schistes noirs de Neves (Viallefond, 1982). Les masses sulfurées de Neves-Corvo reposent sur des schistes noirs et parfois sur des volcanites acides de la série volcano-sédimentaire (Albouy et al., 1991).

D'après Gaspar (2002), on trouve dans les lentilles massives cuprifères des horizons minéralisés inhabituels à sphalérite et cuivre gris et des horizons à bornite. De plus, la cassitérite forme à certains endroits des lentilles massives de puissance métrique, recoupées par des veines de chalcopyrite. La grande variété en sulfosels, en filaments dans le minerai (Gaspar, 2002), et la concentration inhabituelle en étain, font de Neves-Corvo un gîte VMS particulièrement singulier (Fig. 4.7) (De Asençao Guedes, 2004).

L'ensemble est structuré en anticlinal N120°E, affecté par des plans de chevauchement à très faible pendage nord. Des failles NNE-SSO subverticales affectent la série avec un jeu global dextre normal. Des failles plus rares N150°E sont signalées (Leistel et al., 1991). Le caractère proximal du gîte, enraciné sur des stockwercks, apparaît clairement. D'un point de vue paléogéographique, il serait situé en position de bassin, environ 6 km à l'Est-Sud-Est d'une zone haute à centres d'émissions volcaniques (Monte Forno da Cal) (Oliveira, 1990).

4.1.2.1.2 Minéralisations de Neves Corvo

Les corps minéralisés de Neves-Corvo se localisent près de l'extrémité Sud-Est de l'anticlinorium de l'Estaçao de Ourique, dont la partie centrale est essentiellement constituée par des roches volcaniques acides. Ces corps minéralisés occupent le flanc Nord-Est de la structure et ont un pendage faible (10 à 30°) vers le Nord-Est (Albouy et al., 1981). Intercalé entre les grauwackes qui le surmontent et les tufs acides qui en forment la base, le gisement a une position lithostratigraphique bien définie (Albouy et al., 1981).

Sa composition n'est pas homogène ; les sondages révèlent la présence de quatre types de minerais (Fig. 4.6 et 4.8) (Leca et al., 1983), bien différenciés par leur présentation, leur composition et leur localisation (Albouy et al., 1981) avec de haut en bas :

1) Minerais rubanés cuprifères

Situés sous les grauwackes inférieurs, ces minerais sont constitués par des schistes noirs carbonés à chlorite dominante, des exhalites et parfois des grauwackes englobant des sulfures

massifs dans une disposition « lit à lit » de lentilles rubanées de pyrite-chalcopyrite (alternances centimétriques) (Albouy et al., 1981 ; Leca et al., 1983).

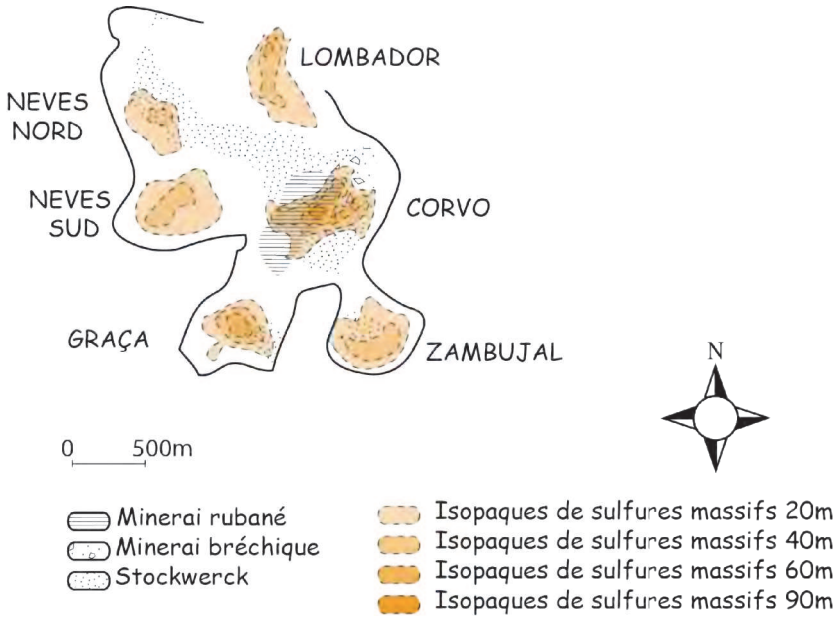


Figure 4.8 : Répartition des différents types de minéralisation de Neves Corvo (d'après Leistel et al., 1992).

Ce dépôt sédimentaire, là où il existe, est essentiellement cuprifère (chalcopyrite et pyrite). Ce niveau situé en général au toit des amas serait allochtone (mise en place structurale) (Salpeteur, 1997). L'ensemble est déformé, fracturé, bréchifié, la tectonique ayant pu s'exprimer sur ce minerai ductile, situé au toit de l'amas « résistant » des sulfures massifs. Les éléments de la brèche sont constitués de minerai massif ou disséminé ou d'encaissants : schistes, tufs et jaspes. Celle-ci est recoupée de filons de sulfures et de quartz (Leca et al., 1985). Le minerai rubané cuprifère est bien développé dans les parties supérieures de la masse de Corvo. Les sulfures peuvent aussi apparaître en veinules sécantes (Leca et al., 1983).

Son extension n'est pas définie entièrement, elle couvre une surface d'au moins 250 000 m². Sur la majeure partie de cette aire sa puissance varie de 1,50 à 4 m. Cette dernière atteint plus de 10 m localement, en bordure d'un décrochement vertical de direction SE-NW (Albouy et al., 1981).

Les données ne permettent pas de distinguer s'il s'agit ici d'un épaississement contemporain de la sédimentation ou d'un « bourrage » tectonique. Dans son ensemble, la formation a subi un laminage. La chalcopyrite apparaît en plages amiboïdes parfois étirées (Albouy et al., 1981).

Les minerais rubanés reposent tantôt sur l'amas pyriteux (Corvo) tantôt directement sur les tufs acides et les brèches minéralisées qui constituent le terme inférieur de l'ensemble volcano-sédimentaire (Corvo) (Albouy et al., 1981).

La teneur en cuivre de ces dépôts est de l'ordre de 4%. Par ailleurs ils contiennent du zinc en faible proportion (0,4%) et du plomb sous forme de traces (Albouy et al., 1981). Leur teneur en argent n'est pas négligeable : 44 g par tonne. (Albouy et al., 1981).

Un faciès stannifère, parfois à cassitérite massive sur quelques mètres de puissance est associé au minerai rubané cuprifère (Leistel et al., 1992).

Commercialement, on distingue trois types de minerai rubané (Salpeteur, 1997) :

1) Rubané à Cu (>2% Cu) ;
2) Rubané à étain (>1% Sn) ;
3) Rubané à Zn (>3,3% Zn).

2) Les sulfures massifs polymétalliques

Ce type de minerai constitue l'essentiel du phénomène minéralisé stratiforme (Albouy et al., 1981). Les amas représentent une masse de sulfures de plus de cent millions de tonnes. Ces minerais, constitués à 80% par de la pyrite, ont une teneur élevée en soufre, au moins 40%. Leur densité atteint 4,5 à 4,7. Les métaux de base exprimés sous forme de chalcopyrite, de sphalérite et de galène, de cuivre gris, de cassitérite, de stannite et d'arsénopyrite peuvent être également répartis dans l'ensemble de l'amas (Neves), ou au contraire concentrés dans certaines zones de celui-ci, notamment à la base (cuivre à Corvo) (Albouy et al., 1981). La pyrite représente parfois des structures collomorphes ; elle est en belles pyritosphères quand la gangue est abondante.

La chalcopyrite peut être l'unique composante de certains niveaux comme dans la partie sud de Corvo et à Graça (Leca et al., 1985).

La sphalérite, en fins cristaux, se présente en lits millimétriques à centimétriques à limites floues dans la pyrite ou dans la chalcopyrite. L'association sphalérite-chalcopyrite donne alors une structure « en peigne ». La sphalérite est une variété très ferrifère (marmatite) avec des teneurs non négligeables en cadmium (pribramite) et des traces de mercure (Leca et al., 1985).

La galène se place en général au centre des nuages de sphalérite, en cristaux légèrement plus grands. Elle est fréquemment sélénifère, ce qui est à rapprocher des belles inclusions de clausthalite (PbSe) trouvées dans la chalcopyrite et explique la richesse en sélénium des minerais (Leca et al., 1985).

Les cuivres gris s'associent à la chalcopyrite ; ils sont antimonifères (tétraédrite), relativement peu argentifères, avec des traces de mercure (passage à la schwartzite). L'argent, dont la teneur varie de 30 à 70 g/t, est lié surtout à la chalcopyrite et à l'arsénopyrite, très peu au cuivre gris (Leca et al., 1985).

Associées aussi à la chalcopyrite, on trouve de la cassitérite et de la stannite qui peuvent former des lits de 100 µm d'épaisseur. La stannite est parfois zincifère (köstérite), localement cuprifère (mawsonite) et plus ou moins riche en étain (stannoïdite) (Leca et al., 1985).

On trouve de l'arsénopyrite en petits cristaux de 40 µm, accompagnant la pyrite ou la chalcopyrite ; elle est peu abondante. Dans la chalcopyrite, on trouve parfois des inclusions de

löllingite. La teneur en arsenic de ces minerais approche 0,5%. On peut lier à la présence de l'arsénopyrite de faibles teneurs en cobalt et nickel et une partie de l'argent (Leca et al., 1985 ; Leistel et al., 1992). Ce type de minerai présente une gangue discrète de quartz, phyllites, carbonates et matières carbonées (Leca et al., 1985 ; Leistel et al 1992). Cette gangue est plus abondante au toit et dans certains niveaux tuffacés au sein des sulfures massifs (Leca et al., 1985).

Les amas à cuivre se présentent sous forme de sulfures jointifs (>95%) comprenant en ordre décroissant : pyrite, chalcopyrite, tennantite et bornite (Salpeteur, 1997). Lorsqu'il existe, le plomb est associé au zinc (Albouy et al., 1981). L'argent accompagne le plomb et le cuivre. L'étain, le cobalt et le mercure sont présents ainsi que localement l'or (Albouy et al., 1981).

Dans les sulfures polymétalliques, le zinc domine sur le cuivre. La répartition des métaux rappelle celle des autres gîtes de la province Ibérique : 1% Cu, 5% Zn, 0,8% Pb, 52g/t Ag (Albouy et al., 1981). Au contraire le zinc et le plomb sont présents en très faibles proportions (teneurs égales ou inférieures à 0,9%) dans les minerais de pyrite particulièrement cuprifères (teneurs en cuivre de l'ordre de 5%) (Albouy et al., 1981). Ici les teneurs en argent sont basses : 28 g/t (Albouy et al., 1981).

Au sommet, les sulfures massifs polymétalliques sont surmontés localement par le minerai rubané, et là où celui-ci n'existe pas, par un niveau peu épais de carbonate à composition ankéritique, avec nodules de jaspe (Albouy et al., 1981). Ces minerais sont surmontés par un niveau de 2 m de puissance de jaspe bleu à sulfures disséminés ou de carbonates (dolomite ou ankérite) (Leca et al., 1985).

Le minerai massif de Corvo observé à -320 m montre un contact très tranché avec les schistes du mur. Sur toute l'épaisseur de l'amas, on observe un grand nombre de diaclases tapissées de cristaux de dolomite associée avec de la chalcopyrite et vers le toit, la tétraédrite est abondante (Salpeteur, 1997).

La cartographie des teneurs en Sn (Fig. 4.6) montre un lien entre la quantité de cassitérite déposée et un accident NNE-SSE qui aurait guidé la géométrie d'un paléograben précoce séparant l'axe Lombador, Corvo, Graça des autres amas (Salpeteur, 1997).

Au plan économique, le minerai de cuivre se divise en Cu dominant (>2% Cu), en mixte Cu-Sn (>1% Cu-Sn), en minerai à étain (>8% Sn) et en minerai de moins bonne qualité à cause de fortes teneurs en éléments pénalisants (As, Sb, Hg) liés aux inclusions de sphalérite et de tétraédrite-tennantite dans le minerai cuprifère massif (Salpeteur, 1997).

3) Minéralisations « fissurales »

Il s'agit d'un terme désignant toutes les minéralisations disséminées dans les tufs acides en général lessivés et silicifiés (Albouy et al., 1981), dans les laves ou tufs laviques et dans les schistes (Leistel et al. , 1992). Elles se présentent en veinules, stockwercks et joints, emplis

par des sulfures (chalcopyrite, sphalérite et pyrite). La minéralisation comprenant surtout des sulfures de fer, de cuivre, de zinc et rarement des oxydes, comme la cassitérite, accompagne cette altération. Ces phénomènes se développent dans un réseau complexe de filonnets, entourant des blocs qui sont peu à peu imprégnés, arrondis, puis « digérés » (Leca et al., 1985).

Ces minerais cuprifères s'observent « au mur » des amas pyriteux (Albouy et al., 1981). Il existe donc trois types de minéralisation à Cu, à Sn (29 000 t Sn) (Leistel et al., 1992) et à Zn dominants (Salpeteur, 1997).

Leur teneur dépend du degré de fracturation de la roche « porteuse » (1,60 à 4% de cuivre). Ils sont faiblement argentifères (10 g par tonne). Ce minerai de stockwerck s'apparente à celui observé dans d'autres gisements de la province Ibérique (Albouy et al., 1981).

Les altérations associées sont : chloritisation, séricitisation, carbonatation et silicification (Leistel et al., 1992).

4) Minéralisation de brèche

Dans ce type de minéralisation, comme dans le précédent (fissurale), la chalcopyrite domine sur la pyrite. Localement la sphalérite et la cassitérite apparaissent. Ces minéraux constituent le ciment d'une brèche d'escarpement de faille, équivalent latéral des sulfures massifs (Leistel et al., 1992). Les éléments se présentent sous forme d'ovoïdes (grand axe de 5 à 40 cm) composés soit : (i) d'un matériel volcanique très altéré (chloritisation intense) qui pourrait être soit du tuf pyroclastique, soit de la lave acide ; (ii) soit de minerai massif rubané. On distingue deux types de brèche (Leca et al., 1985):

1) L'une à grands cristaux de pyrite fracturés, cimentés par de la chalcopyrite ;
2) L'autre à éléments de minerai massif rubané noyés dans une masse de pyrite plus fine et de chalcopyrite. En certains endroits, on observe des fissures remplies de silice et d'un peu de carbonate, évoquant un stockwerk.

Parfois la chalcopyrite prédomine sur la pyrite dans les éléments de brèche ou dans le ciment. Elle est alors accompagnée de faibles quantités de sphalérite et de galène ; occasionnellement, la cassitérite et la stannite sont présentes en cristaux de 40 à 200 µm incluses dans la chalcopyrite ou sur les bords de ce minéral (Leca et al., 1985).

Ces minerais à texture bréchique sont caractérisés par leur richesse éventuelle en cuivre et leur pauvreté en zinc et en plomb (Leca et al., 1985).

Les phénomènes d'altération hydrothermale sont évidents (présence de kaolinite, de chlorite et de silicification) (Albouy et al., 1981).

Cette brèche (niveau -620 m), est localisée à proximité de l'amas de Corvo. De par cette position, elle se dispose tantôt « au mur » des dépôts pyriteux de l'extrémité septentrionale de cet amas, tantôt « au mur » des schistes noirs à minerais rubanés (Albouy et al., 1981).

Les teneurs en cuivre varient de 2,5 à 3,5%. Localement des teneurs de 2% en zinc ont été décelées (Albouy et al., 1981).

Enfin, Ricour et al. (2003) rappellent qu'au sein des stockwerks, les sulfosels sont abondants et riches en cuivre, en arsenic, en étain, en cobalt, en bismuth, en tellure, en sélénium et en argent (De Asençao Guedes, 2004).

Les réserves totales actuellement reconnues de ces gisements s'élèvent à 100 Mt de sulfures massifs.

Il faut tout d'abord souligner quelques divergences d'interprétation dans la structure du gisement. Les grauwackes touchées en fin de sondage sont interprétées par Leca (1985, 1991) comme une lame tectonique de faciès Culm allochtone sur son substratum. La possibilité que ces grauwackes soient en position stratigraphique normale, autochtones sur la série volcano-sédimentaire réduite et les minéralisations sous-jacentes, a été évoquée par Albouy et al., 1981 et reprise par de Carvalho (1991). C'est cette interprétation qui semble actuellement retenue dans les schémas de la SOMINCOR : ces grauwackes représenteraient une première manifestation turbiditique surmontée de faciès tardifs de la série volcano-sédimentaire (de Carvalho, 1986 ; Fernandez-Rubio et al., 1988).

C'est son exceptionnelle richesse en Cu et Sn (7,6% Cu et 2,5% Sn), associée à de forts tonnages, qui fait de Neves Corvo un gisement remarquable. Les teneurs en Cu du minerai cuprifère le situent parmi les gisements les plus riches du monde. En Ceinture Sud-Ibérique, les teneurs des amas sont généralement comprises entre 0,5 et 1,5% Cu. Les teneurs en Sn du minerai stannifère semblent uniques pour un amas sulfuré. Aucun autre amas sulfuré de la Ceinture Sud-Ibérique ne présente de telles concentrations en étain, même si la cassitérite et la stannite sont des minéraux accessoires fréquents (Aye et Picot, 1976 ; Garcia de Miguel, 1990). Cette richesse en Cu-Sn de Neves-Corvo demeure encore inexpliquée (Leistel et al., 1992).

L'étude de la répartition des teneurs en or des amas de Lambador et Neves-Corvo confirme la présence de teneurs localement très élevées en or (3 m à 15 g/t et 1 m à 22 g/t dans l'amas de Lombador profond). L'or est associé à la tennantite riche en indium, et à la chalcopyrite qui remplace la carrolite $Cu(Co,Ni)_2S_4$ et à l'alloclasite CoAsS. L'or en micro-inclusions (10 à 20 µm) d'electrum (alliage composé d'or et d'argent que l'on trouve à l'état naturel) est riche en Ag (5-12%) et mercure (1,5%). L'or natif est présent dans l'association minérale chalcopyrite-tennantite-bornite (Salpeteur, 1997).La teneur en or est de 0,2-0,3 g/t dans les minerais sulfurés à Cu et polymétalliques. Cet or n'est pas récupérable dans les conditions économiques actuelles (Salpeteur, 1997).

Comparaison des zonalités métalliques de Neves Corvo avec celles observées dans les autres gisements de la province Sud-Ibérique

Schématiquement, un enrichissement en Cu-Sn apparaît à la base et au sommet des amas, alors qu'un enrichissement en Zn-Pb-Cu-Ag-Hg se manifeste plutôt au cœur des masses sulfurées. Une auréole géochimique à Pb-Zn-Cu-As-Ag et, spécificité importante, à Sn-Bi est visible sur 40 m de puissance dans les tufs du mur de la minéralisation, avec une extension latérale supérieure à celle du minerai ; cette auréole se retrouverait dans l'équivalent latéral du minerai, les schistes noirs de Neves (Fig. 4.7) (Viallefond, 1982).

Si l'on considère les rapports Zn/Cu et Zn/Pb au sein de la « gangue » de pyrite, cette distribution paraît ici différente de celle classiquement décrite dans les autres gisements de sulfures massifs de la Ceinture Pyriteuse.

Les minerais massifs présentent une zone enrichie en cuivre près du mur des amas. Dans chaque corps de minerai sulfuré massif le rapport Zn/Cu montre une partie centrale plus riche en cuivre. Le rapport Zn/Pb montre une répartition du même type avec une partie centrale plus riche en zinc et un halo plus riche en plomb. La coupe de Corvo révèle une répartition verticale de ce phénomène d'enrichissement en zinc, au centre de la masse, là où la puissance de celle-ci est maximale.

Cette zonalité tant à Corvo qu'à Neves et à Graça est inverse de celle décrite dans les autres gisements de la Ceinture Pyriteuse.

L'évolution du rapport Zn/Pb révèle une disposition semblable avec un fort ratio au centre et un faible ratio à la périphérie. Cette zonalité constitue en elle-même une particularité.

Dans les autres gisements de la province le rapport Zn/Pb varie peu (2,5 à 3) au sein des amas (Solomon, 1976).

Malgré une analogie de comportement entre les rapports Zn/Cu et Zn/Pb, il n'y a pas coïncidence entre les zones centrales à fort ratio.

4.1.2.2 Tharsis

4.1.2.2.1 Géologie de Tharsis

L'exploitation de la mine de Tharsis est aujourd'hui arrêtée mais elle est connue depuis l'époque romaine. Cette exploitation se faisait à ciel ouvert ou en souterrain (Leistel et al.,

1994). La Compania Espanola de Minas de Tharsis en était l'opérateur depuis les années 60. L'activité minière a cessé en 2000.

Trois linéaments volcaniques orientés Est-Ouest sont distingués : au nord Lagunazo, au centre Tharsis et au sud Filon Norte plus petit et discontinu (Fig. 4.9) (Leistel et al., 1994).

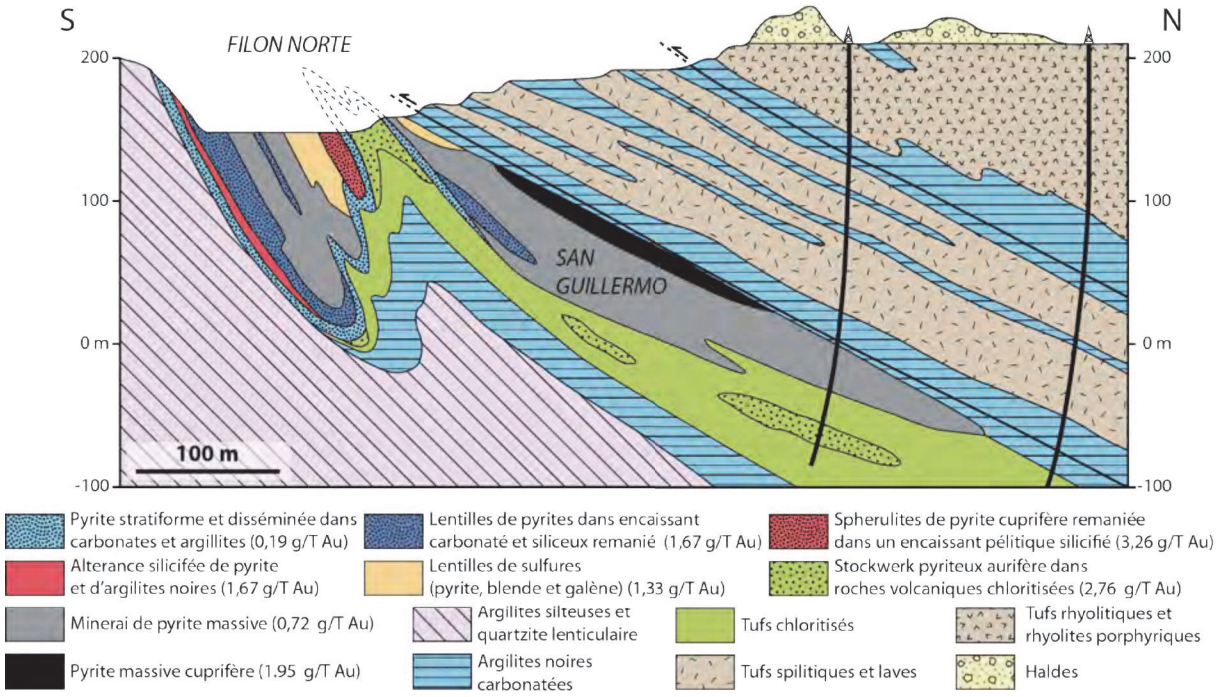


Figure 4.9: Coupe géologique de Tharsis (d'après Strauss et Beck, 1990 ; Leistel et al., 1994).

Tharsis se localise sur le flanc nord-est de l'antiforme de Puebla de Guzman (Fig. 4.10) longtemps interprétée comme un anticlinal, à proximité de la limite entre le groupe des Phyllites et Quartzites et le complexe volcano-sédimentaire. C'est une des structures majeures de la branche sud dite « autochtone » de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique (Fig. 4.5). On y observe notamment l'épisode volcanique acide au toit du complexe volcano-sédimentaire, affleurant au-dessus du niveau repère des schistes violets sur les flancs de l'antiforme (Onézime, 2001).

La formation de Tharsis (séquence riche en schistes) affleure de façon discontinue sur plus de 25 km. Elle forme régionalement la base du complexe volcano-sédimentaire (Tornos et al., 1998 ; Gonzalez et al., 2001). Les limites initiales du bassin ne sont pas connues à cause de la tectonique ultérieure (Tornos et al., 2008).

Deux groupes de schistes (schistes du complexe volcano-sédimentaire et schistes du groupe des Phyllites et Quartzites) accueillent les VMS situés sur les marges de la formation de Tharsis. Le groupe des Phyllites et Quartzites sous-jacent est composé d'une alternance de

schistes et de grès riche en quartz avec quelques couches de conglomérats et de petites lentilles de calcaire (Fig. 4.9) (Moreno et al., 1996 ; Tornos et al., 2008).

Un trait caractéristique du groupe des Phyllites et Quartzites dans cette zone est la présence de pyrite dans les conglomérats et les zones d'accumulation de matière organique (Tornos et al., 2008).

Les schistes sont homogènes, gris à noir, avec seulement de fines (0,5 à 0,8 mm) laminations parallèles définies par la variation du contenu en matière organique. Les schistes laminés sont distribués irrégulièrement dans l'ensemble des zones de Filon Norte et San Jorge. A Tharsis, les schistes laminés sont seulement de 10 à 15% des schistes totaux et la plupart sont sous forme de lentilles irrégulières dans les épontes de l'amas sulfuré. Cependant, la proportion est une estimation minimale depuis la dernière altération hydrothermale qui a certainement détruit les couches originales (Tornos et al., 2008).

Les seules roches d'origine volcanique sous l'amas sulfuré sont discontinues en minces couches (<1 m) de brèches volcanoclastiques felsiques et de grès interlités avec les schistes qui montrent l'existence d'un volcanisme contemporain. L'âge de la séquence se situe entre le Strunien (fin Famennien) et la fin du Viséen (Gonzalez et al., 2001 ; Tornos et al., 2008).

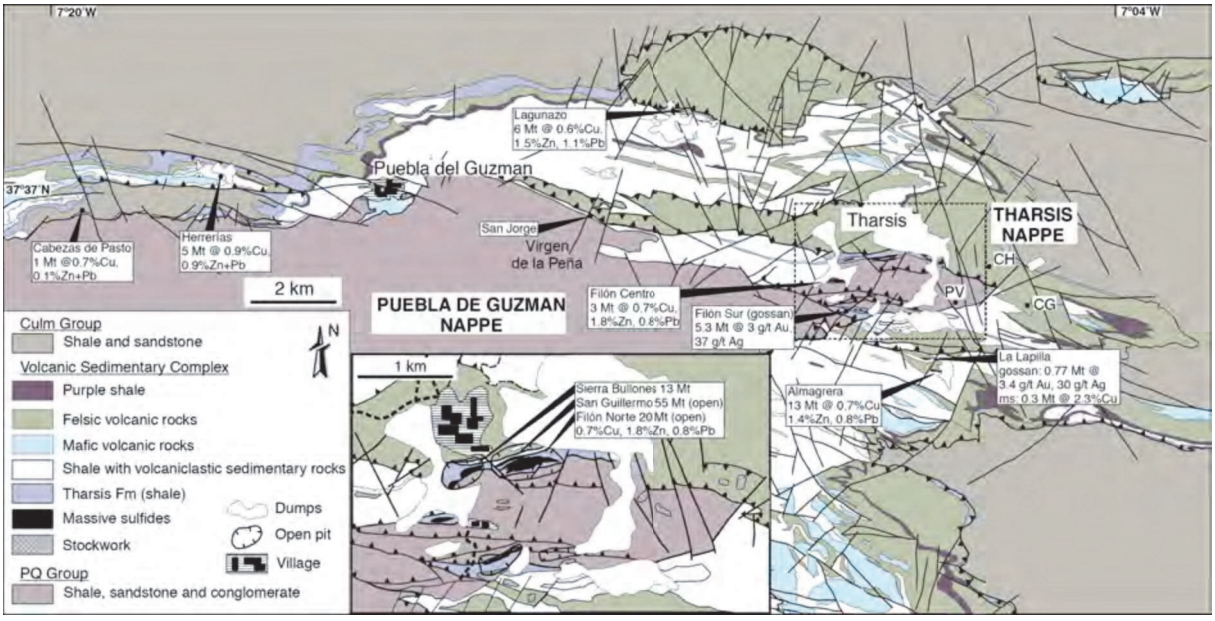


Figure 4.10 : Carte géologique de la zone de Tharsis (d'après Tornos et al., 2008).

La majorité des gisements est localisée dans un complexe tectonique mince (50-300 m d'épaisseur) contenant des schistes de Tharsis pris entre d'autres couches tectoniques. Le contact avec l'éponte est constitué exclusivement du groupe des Phyllites et Quartzites (Fig. 4.9 et 4.10) (Tornos et al., 2008).

Ces deux unités forment le toit de la nappe régionale (Nappe de Puebla de Guzman) et sont recouvertes par une zone mylonitique et la nappe de Tharsis formée par des sills subvolcaniques rhyodacitiques, des schistes interlités avec des roches volcanoclastiques felsiques et des sills de micro-gabbro (Fig. 4.9 et 4.10) (Tornos et al., 2008).

4.1.2.2.2 Minéralisations de Tharsis

Tharsis Nord présente plusieurs types de structure (Leistel et al., 1994) :

1) Une langue à pyrite essentiellement constituée, en plus de la pyrite, de chalcopyrite, de sphalérite, de galène, d'arsénopyrite et d'un peu de bismuthinite ;
2) Pyrites fines dans les schistes noirs du mur ;
3) Boue (mud ball) à pyrites très fines, accompagnées de : plus ou moins de chalcopyrite ; et moins de galène, de sphalérite, d'arsénopyrite dans la partie centrale de l'amas et de sulfures massifs à structures sédimentaires ;
4) Pyrite massive, très fine, avec peu de chalcopyrite, de sphalérite, de galène, d'arsénopyrite et de rares laminations dans le corps principal ;
5) Pyrite fine, avec plus ou moins de sphalérite, de galène, peu de chalcopyrite et d'arsénopyrite dans le Filon Norte ;
6) Minerai carbonaté ou siliceux à pyrites fines, plus ou moins de sphalérite, de galène, peu de chalcopyrite-arsénopyrite-pyrrhotite ;
7) Minerai pyriteux à pyrites fines à très fines, plus ou moins de chalcopyrite au sommet de la formation de San Guillermo interstratifié avec des schistes noirs.

Dans les lentilles individuelles, les sulfures ne montrent pas de déformations majeures mais les bords des lentilles sont marqués par des bandes étroites de mylonite (0,2-0,6 m) constituées de brèches de sulfures et de sulfures foliés. La similitude entre les différentes lentilles de sulfures et la présence de petites quantités de schistes entre les lentilles suggèrent qu'elles correspondent originellement à un seul amas d'au moins 2 à 4 km² avec une épaisseur d'au moins 10 à 20 m (Tornos et al., 2008).

L'amas sulfuré de Tharsis est constitué de pyrites à grains fins, xénomorphes et sub-automorphes (50-400 μm) avec des inclusions mineures de chalcopyrite, sphalérite, galène, sidérite, quartz, chlorite et plusieurs autres minéraux traces tels que la cassitérite, la magnétite, la meneghinite ($Pb_{13}CuSb_7S_{24}$) et la bournonite ($PbCuSbS_3$) (Marcoux et Leistel, 1996 ; Tornos et al., 1998).

La partie centrale de l'amas sulfuré de Tharsis est à pyrites massives, sans gangue ni métaux de base, pauvre en or. L'or natif est observé en micro-inclusions dans l'arsénopyrite qui auréole la pyrite (Leistel et al., 1994).

La même démarche sera suivie pour l'étude des deux gisements de la province Sud-Ibérique. Nous examinerons successivement la composition minéralogique, la microtexture, la composition chimique des sulfures et le contenu en éléments mineurs dans la pyrite, la sphalérite et la chalcopyrite. Tous ces paramètres seront utilisés pour établir les cartes d'identité des gisements.

4.2 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais de Neves Corvo

4.2.1 Composition minéralogique

L'étude des 13 sections polies du tout-venant de Neves Corvo a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 4.1 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

La présence ou pas de certains minéraux de gangue (par exemple, la kaolinite qui a été mentionnée comme minéral d'altération) influence fortement le comportement du tout-venant lors de l'extraction.

4.2.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut distinguer quatre types de pyrite : des pyrites automorphes, des pyrites collomorphes, des agglomérats de pyrites et des pyrites framboïdales.

Les textures internes des pyrites ont été étudiées après attaque à l'acide nitrique (Fig. 4.11).

Tableau 4.1 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Neves Corvo (les minéraux en italique n'ont pas été observés mais reportés à partir des travaux de Marcoux, Moëlo et Leistel, 1996).

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)	Cassitérite (SnO_2) Sphalérite (ZnS) Chalcopyrite ($CuFeS_2$) Tétraédrite ($(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$) *Galène (PbS)*	Arsénopyrite ($AsFeS_2$) Stannite (Cu_2FeSnS_4) *Këwhile* *Kësterite* *($Cu_2(Zn, Fe)SnS_4$)* *Mawsonite* *($Cu_6Fe^{3+}{}_2SnS_8$)*	*Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec $0<x<0,20$)* *Minéraux de Bi* *Meneghinite ($Pb_{13}CuSb_7S_{24}$)* *Bournonite ($PbCuSbS_3$)* *Minéraux de Co* *Cubanite ($CuFe_2S_3$)* *Enargite (Cu_3AsS_4)* *Nekrasovite* *($Cu_{18}Cu_6Fe^{2+}{}_2Zn_{0,1}V^{3+}{}_{1,1}Fe^{3+}{}_{0,9}Sn_3As_{1,5}Sb_{1,5}S_{32}$)* *Gudmundite ($Fe^{3+}SbS$)* *Stromeyerite (CuAgS)* *Electrum (Ag, Au)* *Coloradoite (HgTe)* *Roquesite ($CuInS_2$)* *Clausthalite (PbSe)* *Naumannite (Ag_2Se)*

Cette attaque permet de déterminer, dans les cas favorables, les stades de croissance de la pyrite. En plus d'une caractérisation texturale, cette information fournit des arguments pour reconstituer une succession paragénétique. Par exemple, les flèches bleues de la figure 4.11 indiquent le sens de croissance des pyrites et on peut en déduire que ces pyrites sont postérieures au substrat sur lequel elles se développent.

L'attaque à l'acide nitrique permet également de visualiser les bandes de croissance de la pyrite et donc de déterminer le sens de croissance, mais aussi de guider l'implantation des points d'analyse à la microsonde électronique (Fig. 4.11).

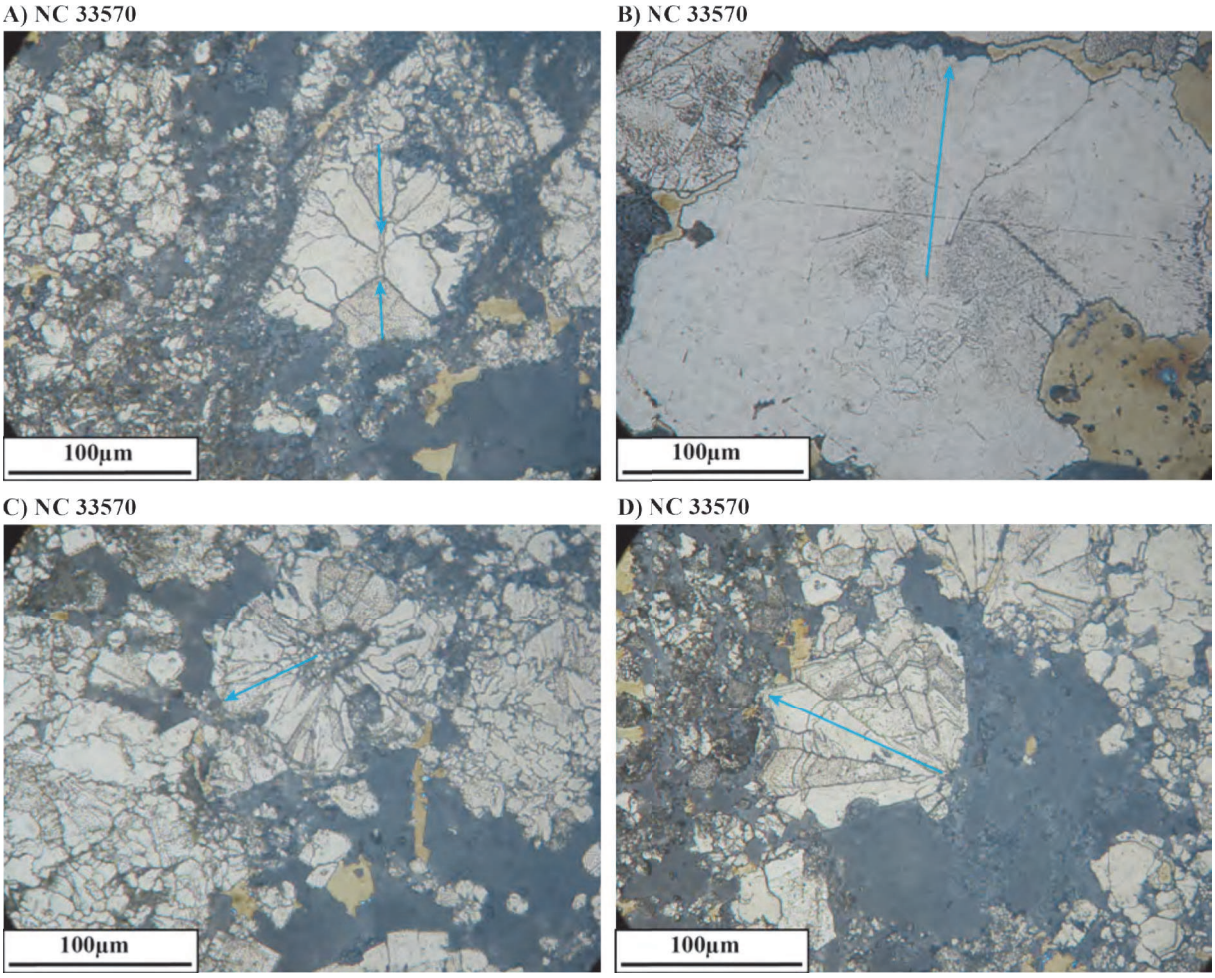


Figure 4.11 : Intérêt de l'attaque à l'acide nitrique : exemples de textures des pyrites du tout-venant de Neves Corvo révélées par une attaque à l'acide nitrique (HNO_3). Photos prises au microscope métallographique. Les flèches bleues indiquent le sens de croissance.

L'étude des microtextures permet de révéler l'histoire de la formation des minéraux. Par exemple, en Fig. 4.11 C, on peut voir de petites sphérules de pyrite, sur lesquelles croissent de plus grosses pyrites à croissance centrifuge présentant un aspect en rosace, ces pyrites étant elles-mêmes ourlées par un fin ruban pyriteux. En Fig. 4.11 A, on peut observer une couronne de nucléus sur lesquels croissent des pyrites à croissance centripète ; l'ensemble évoquant le remplissage d'une microgéode.

- **Pyrite automorphe (NC Py 1)**

Une texture automorphe correspond à un minéral limité par des faces planes.

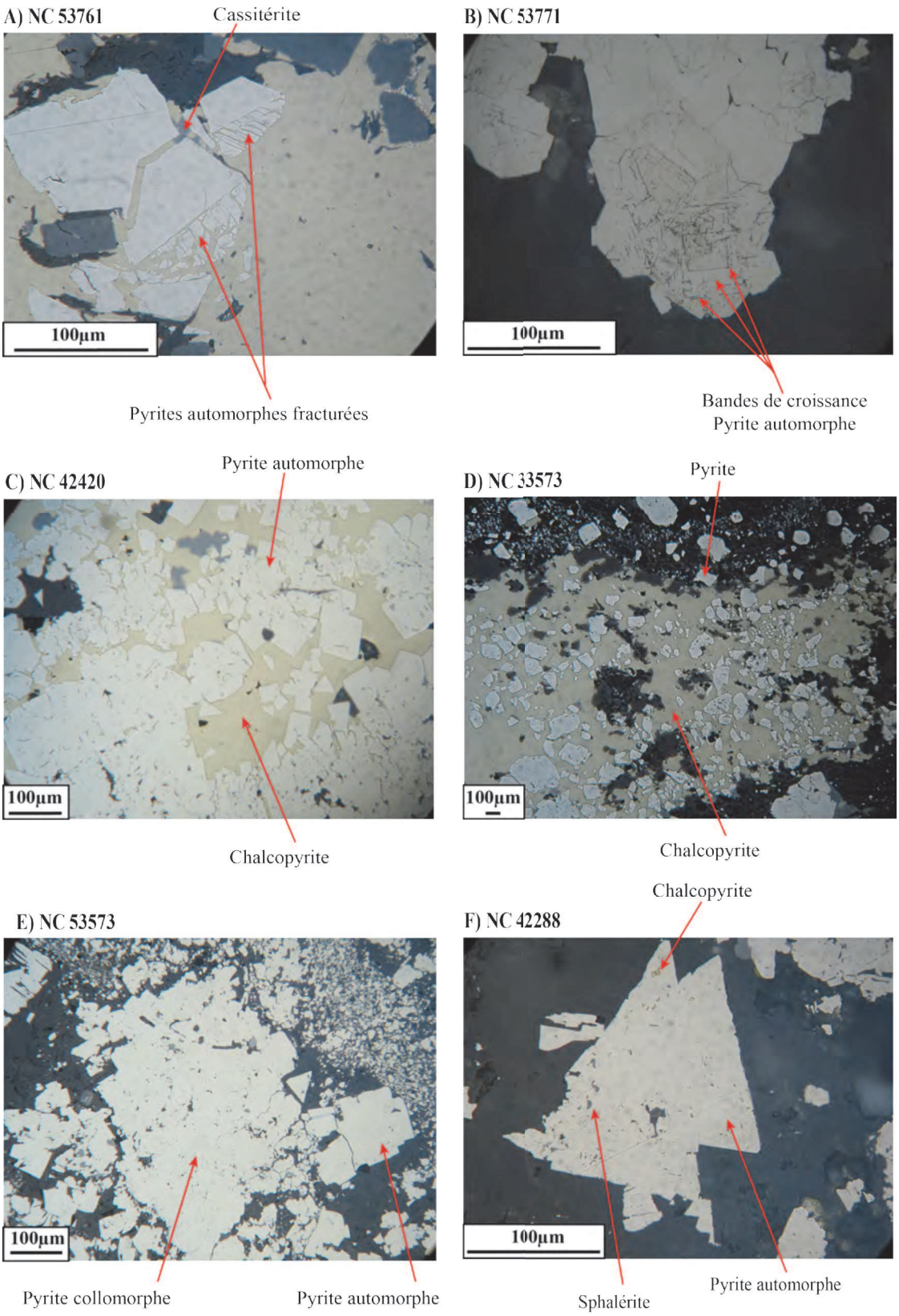


Figure 4.12 : Pyrites automorphes : A) fracturées B) avec bandes de croissance C) proches les unes des autres dans une matrice de chalcopyrite D) isolées dans une matrice de chalcopyrite E) associées aux agglomérats de pyrites F) avec inclusions de sphalérite et de chalcopyrite. Photos prises au microscope métallographique.

Les pyrites automorphes ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont fréquemment fracturées (Fig. 4.12 A), les fractures étant remplies généralement par de la chalcopyrite. On peut voir l'apparition de bandes de croissance après l'attaque à l'acide nitrique. Au sein d'un assemblage de pyrites de ce type, la taille des grains peut varier de façon importante (Fig. 4.12 B).

Les pyrites automorphes peuvent former des assemblages à composition minéralogique homogène (Fig. 4.12 B) ou se présenter dans une matrice de chalcopyrite. Dans ce cas, les grains de pyrite peuvent être proches (Fig. 4.12 C) ou éloignés (Fig. 4.12 D) les uns des autres. Parfois, les grains s'interpénètrent. De telles structures correspondent probablement, au moins en partie, à des macles (Fig. 4.12 F). Les pyrites automorphes ont été observées en association avec la cassitérite (Fig. 4.12 A), la chalcopyrite (Fig. 4.12 C) et les pyrites collomorphes (Fig. 4.12 E). Dans les pyrites automorphes on peut trouver des inclusions de chalcopyrite et de sphalérite (Fig. 4.12 F).

- **Pyrite collomorphe (NC Py 2)**

Une texture collomorphe correspond à des agrégats denses constitués de globules très petits (Lebedev, 1963 ; 1967).

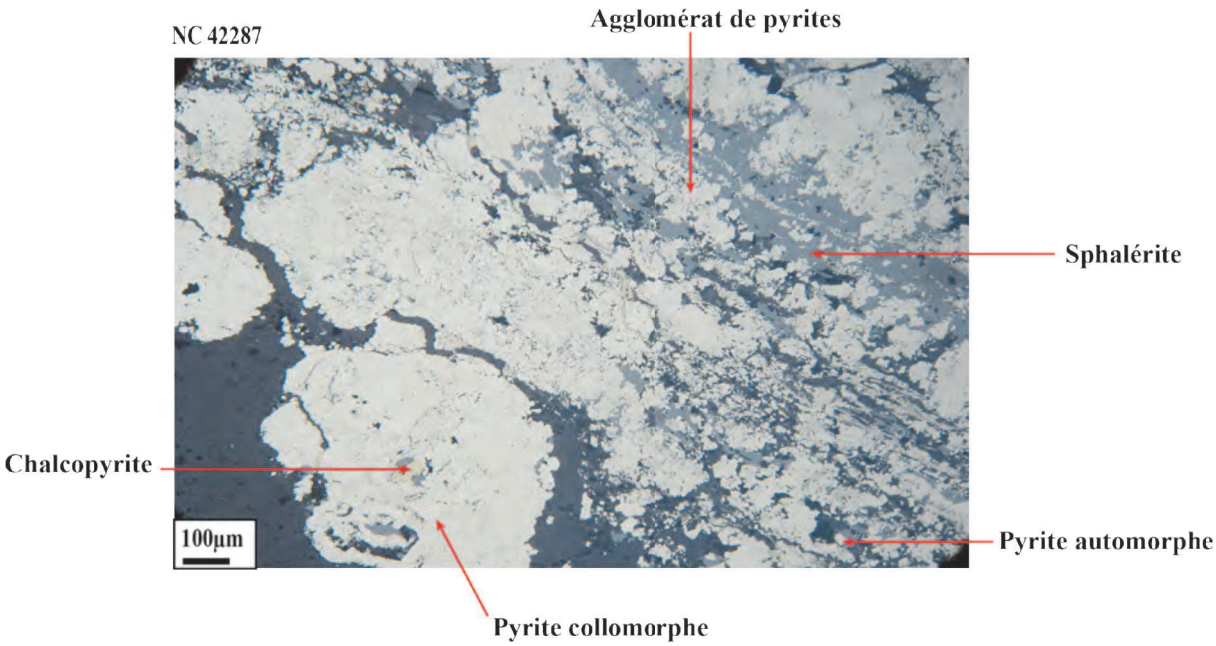


Figure 4.13 : Pyrites collomorphes associées à la chalcopyrite, à la sphalérite, aux agglomérats de pyrites et aux pyrites automorphes. Photo prise au microscope métallographique.

Les pyrites collomorphes (Fig. 4.13) ont des tailles d'environ 400 µm. Elles sont associées à la chalcopyrite, aux pyrites automorphes et aux agrégats de pyrites.

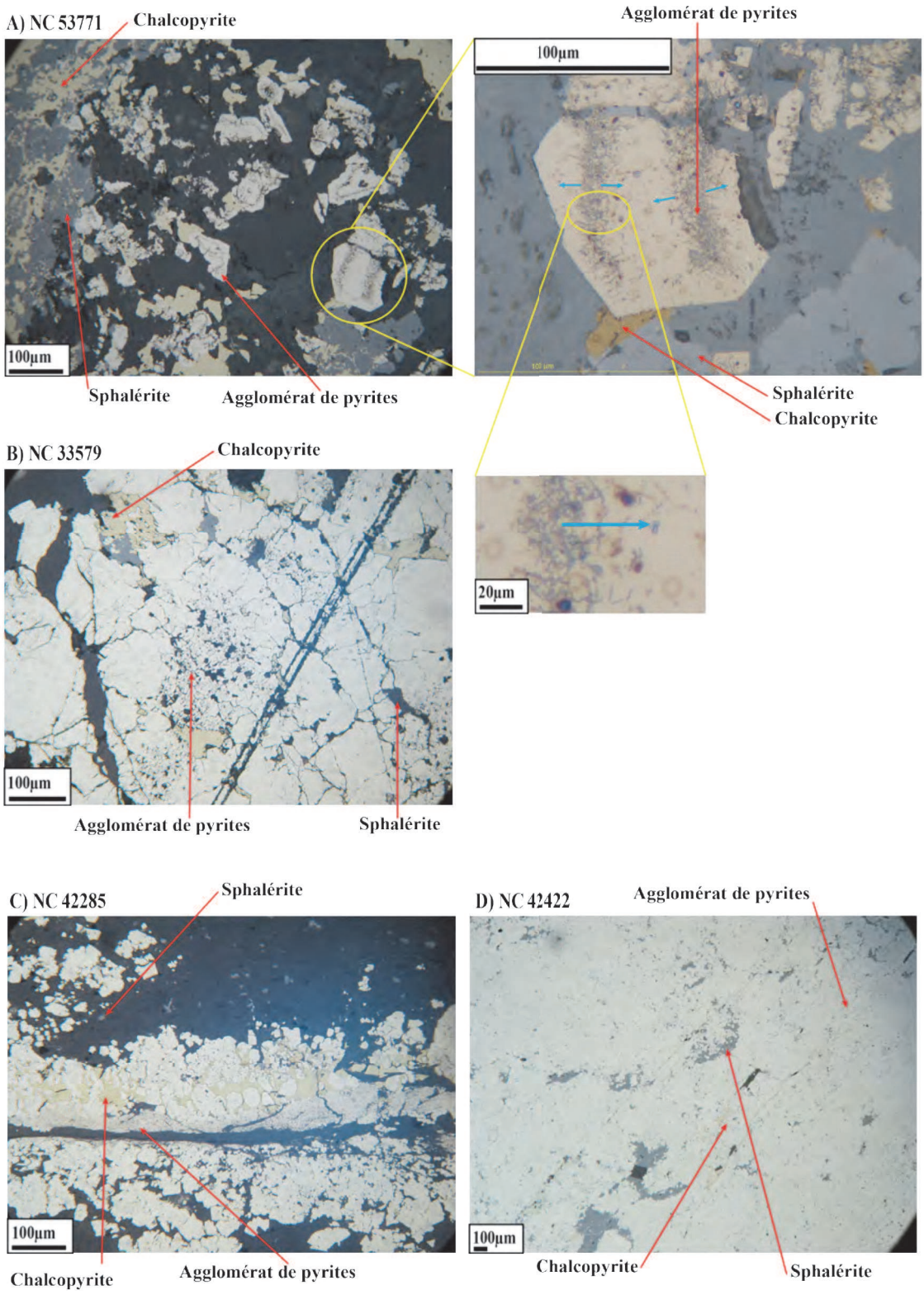


Figure 4.14 : A) Agglomérats de pyrites avec cristaux qui poussent vers l'extérieur avec de grosses pyrites isolées Détails montrant la croissance des pyrites vers l'extérieur. Les flèches bleues indiquent le sens de croissance des pyrites. B) Agglomérats de pyrites avec cristaux qui poussent vers l'extérieur avec de grosses pyrites scindées. C) Agglomérats de pyrites avec cristaux qui poussent vers l'extérieur avec de grosses pyrites automorphes. D) Agglomérats de pyrites. Photos prises au microscope métallographique.

- **Agglomérat de pyrites (NC Py 3)**

Les agglomérats de pyrites sont constitués d'un ensemble de petites pyrites accolées les unes aux autres. Ils peuvent mesurer plusieurs centaines de microns jusqu'au millimètre. Les flèches bleues de la figure 4.14 A indiquent le sens de croissance des pyrites et on peut en déduire que ces pyrites fines poussent vers l'extérieur. La cristallisation se poursuit par apparition de pyrites plus grossières (Fig. 4.14 A, B, C). Les agglomérats de pyrites sont associés à la chalcopyrite (Fig. 4.14 B, C et D) et à la sphalérite (Fig. 4.14 A et D).

- **Pyrite framboïdale (NC Py 4)**

Le terme framboïde a été adopté par Rust en 1935 pour décrire une morphologie particulière de la pyrite ressemblant à une framboise. La texture framboïdale est un agrégat sphérique à sub-sphérique de microcristaux de pyrite de taille uniforme (Wilkin et Barnes, 1997). Les pyrites framboïdales sont assez communes dans le type de gisement étudié, aussi une attention particulière leur a été dédiée, tant en ce qui concerne leurs relations avec les autres sulfures que leur évolution au cours du temps. La taille des pyrites framboïdales varie d'une dizaine à plusieurs centaines de microns. L'attaque à l'acide nitrique accentue les formes de croissance ainsi que les contacts entre différents framboïdes.

L'étude des pyrites framboïdales de Neves Corvo a permis de proposer une évolution à 6 stades de celles-ci (Fig. 4.15) :

-Stade1 : Formation de petites pyrites framboïdales primaires. Amas de petites pyrites présentant une structure concentrique (Fig. 4.15) ;

-Stade 2 : Les pyrites framboïdales sont ourlées par un ruban à texture fibroradiée. Les pyrites framboïdales s'assemblent et se développent vers l'extérieur en plusieurs couches de pyrites à textures fibroradiées (texture rayonnante) (Fig. 4.15) ;

-Stade 3 : Les pyrites framboïdales sont encroûtées par la chalcopyrite. Il y a une coprécipitation pyrite – chalcopyrite. Désormais les couches extérieures de pyrites alternent avec des couches de chalcopyrites d'allure fibroradiée (Fig. 4.15) ;

-Stade 4 : Recristallisation des sphérulites (petits corps arrondis) de la partie interne sous forme de pyrite en agglomérats. Effectivement, on peut observer des assemblages comme ceux obtenus à la fin du stade 3 où la partie interne est constituée par des pyrites. Cette observation a été interprétée en termes de recristallisation des sphérulites pyriteuses (Fig. 4.15) ;

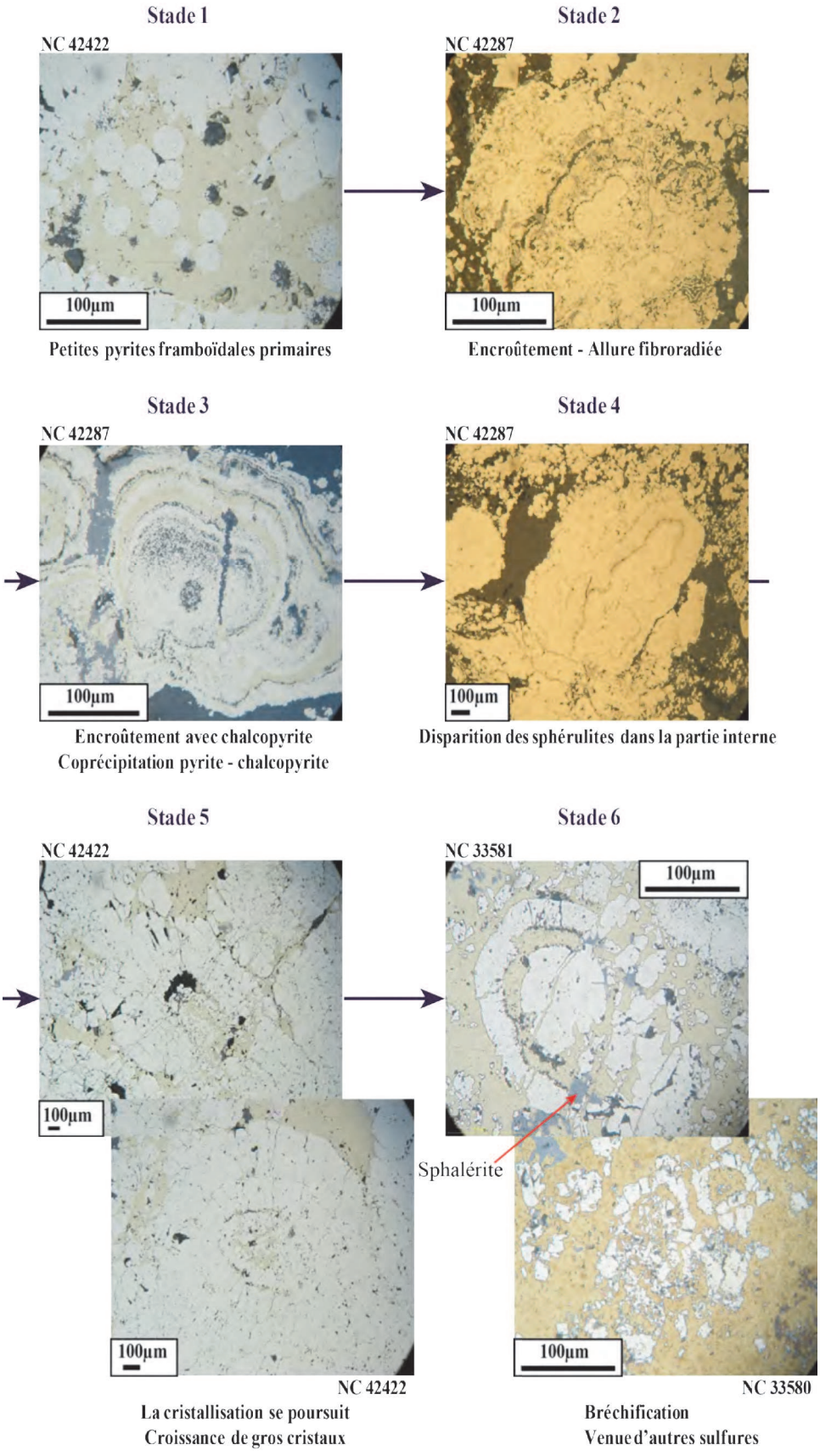


Figure 4.15 : Evolution des pyrites framboïdales de Neves Corvo (photos prises au microscope métallographique).

-Stade 5 : La cristallisation se poursuit avec la croissance de gros cristaux de pyrite. Sur les associations issues des stades 3 et 4, de gros cristaux de pyrite croissent de manière centrifuge sur l'encroûtement de pyrite-chalcopyrite (Fig. 4.15) ;

-Stade 6 : Bréchification et dépôt de sphalérite et chalcopyrite (Fig. 4.15).

Les types de pyrites collomorphes, agglomérats et framboïdales proviennent d'une précipitation colloïdale (Papunen, 1966 ; Ramdohr, 1980) ou d'une cristallisation d'une solution hypersaturée (Roedder, 1968). Selon Velasco et al. (1998), dans ce type de gisement, ces textures correspondent aux premiers stades de dépôt de la pyrite.

2) Sphalérite

On peut observer plusieurs générations de sphalérite (Fig. 4.16 B et C). Tout d'abord une sphalérite automorphe (NC Sph 1). Cette sphalérite ne contient pas d'inclusions. Sur cette sphalérite croît une sphalérite automorphe qui présente des bandes de croissance soulignées par des inclusions de chalcopyrite (NC Sph 2). Un dernier type de sphalérite (NC Sph 3) occupe, avec la chalcopyrite, des fissures. Elle présente des « microfissures » de chalcopyrite révélées à l'acide nitrique. Ces sphalérites ont une taille de 50 à 250 µm.
Les sphalérites automorphes sont légèrement étirées et sont localisées dans une matrice de chalcopyrite (Fig. 4.16 A). Les sphalérites poussent sur les pyrites automorphes et fracturées (Fig. 4.16 A et D). Les fractures affectant les agglomérats de pyrites sont remplies de sphalérite (Fig. 4.17 Stade 5). Les sphalérites automorphes présentent des bandes de croissance soulignées par les inclusions de chalcopyrite (Fig. 4.16 D) Elles sont associées (en termes de localisation) à des pyrites automorphes, à de la stannite et à de la chalcopyrite.
Selon le sulfure associé, on peut diviser les sphalérites en deux grandes catégories : 1) les sphalérites liées à la pyrite (Fig. 4.17) et 2) les sphalérites liées à la chalcopyrite (Fig. 4.18).

On peut distinguer 6 stades dans l'évolution des sphalérites associées à la pyrite (Fig. 4.17) :
-Stade 1 : On peut observer des inclusions de sphalérite dans la pyrite automorphe, suggérant que le dépôt de la sphalérite est antérieur à contemporain de celui de la pyrite de type automorphe (Fig. 4.17) ;
-Stade 2 : La pyrite automorphe continue de croître. Elle contient toujours des inclusions de sphalérite (Fig. 4.17) ;
-Stade 3 : Les agglomérats de pyrites sont fracturés. Les micro-fractures sont remplies par la sphalérite (Fig. 4.17) ;
-Stade 4 : Les fractures s'agrandissent ; elles sont remplies de sphalérite (Fig. 4.17) ;
-Stade 5 : Les fractures s'agrandissent et elles continuent de se remplir de sphalérite (Fig. 4.17) ;
-Stade 6 : Les fractures sont larges et nettes et elles sont remplies de sphalérite (Fig. 4.17).

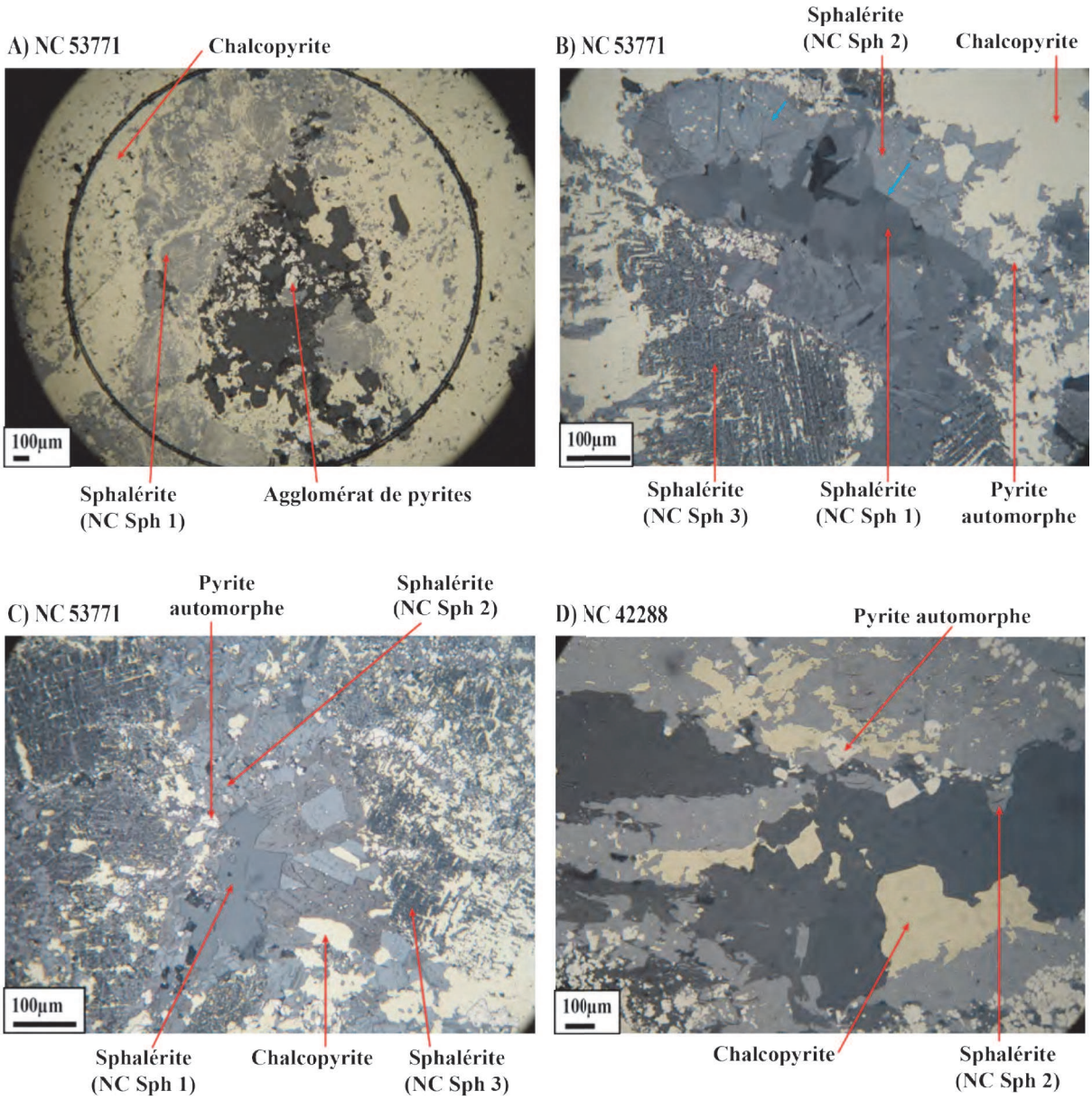


Figure 4.16 : Différentes générations de sphalérite A) Sphalérite automorphe B) Sphalérite automorphe, avec inclusions et occupant des fissures. Les flèches bleues indiquent le sens de croissance des sphalérites NC Sph 2. C) Sphalérite automorphe et avec inclusions de chalcopyrite D) Sphalérite avec inclusions de chalcopyrite.

Les sphalérites associées à la chalcopyrite peuvent présenter deux types d'évolution selon la micro-texture du minerai (Fig. 4.18) :

1) Evolution d'un microfaciès de type encroûtement. Au cours d'un premier stade, la sphalérite, la chalcopyrite et la pyrite croissent ensemble sous forme de micro-encroûtements. Ensuite, une sphalérite, postérieure au stade 1, incorpore des inclusions de pyrite (Fig. 4.18) ;

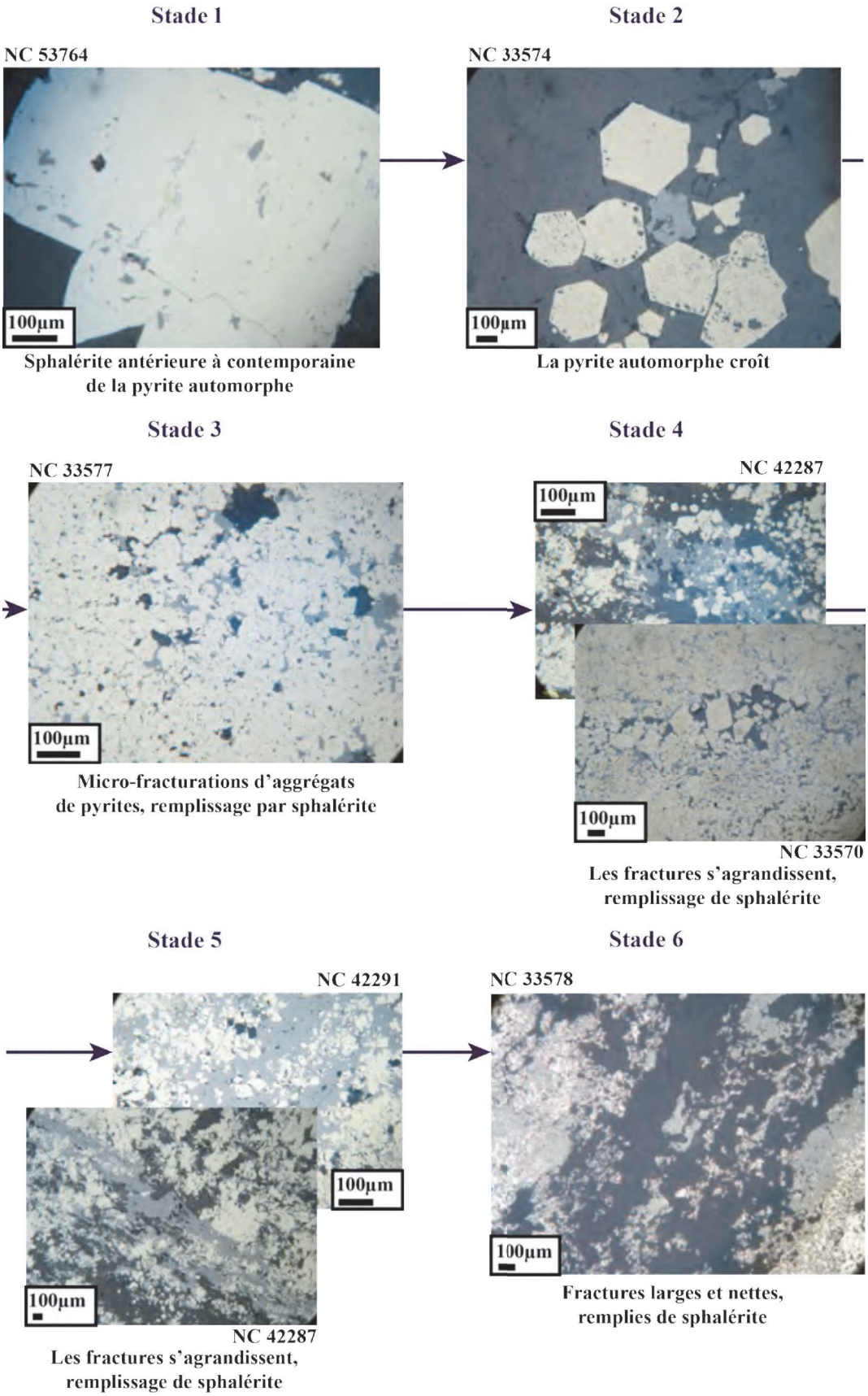


Figure 4.17 : Evolution des sphalérites associées à la pyrite du tout-venant de Neves Corvo. Photos prises au microscope métallographique.

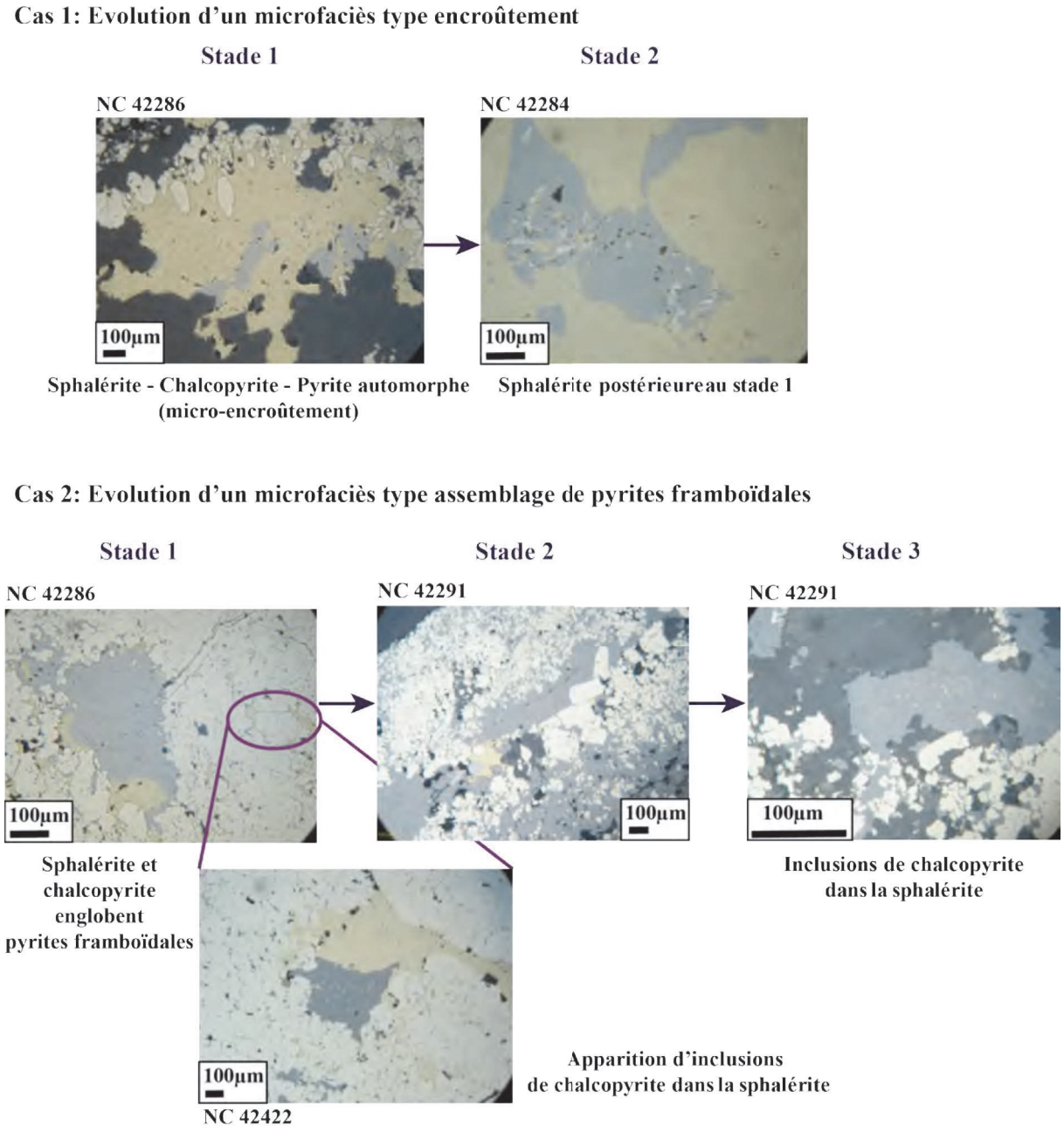
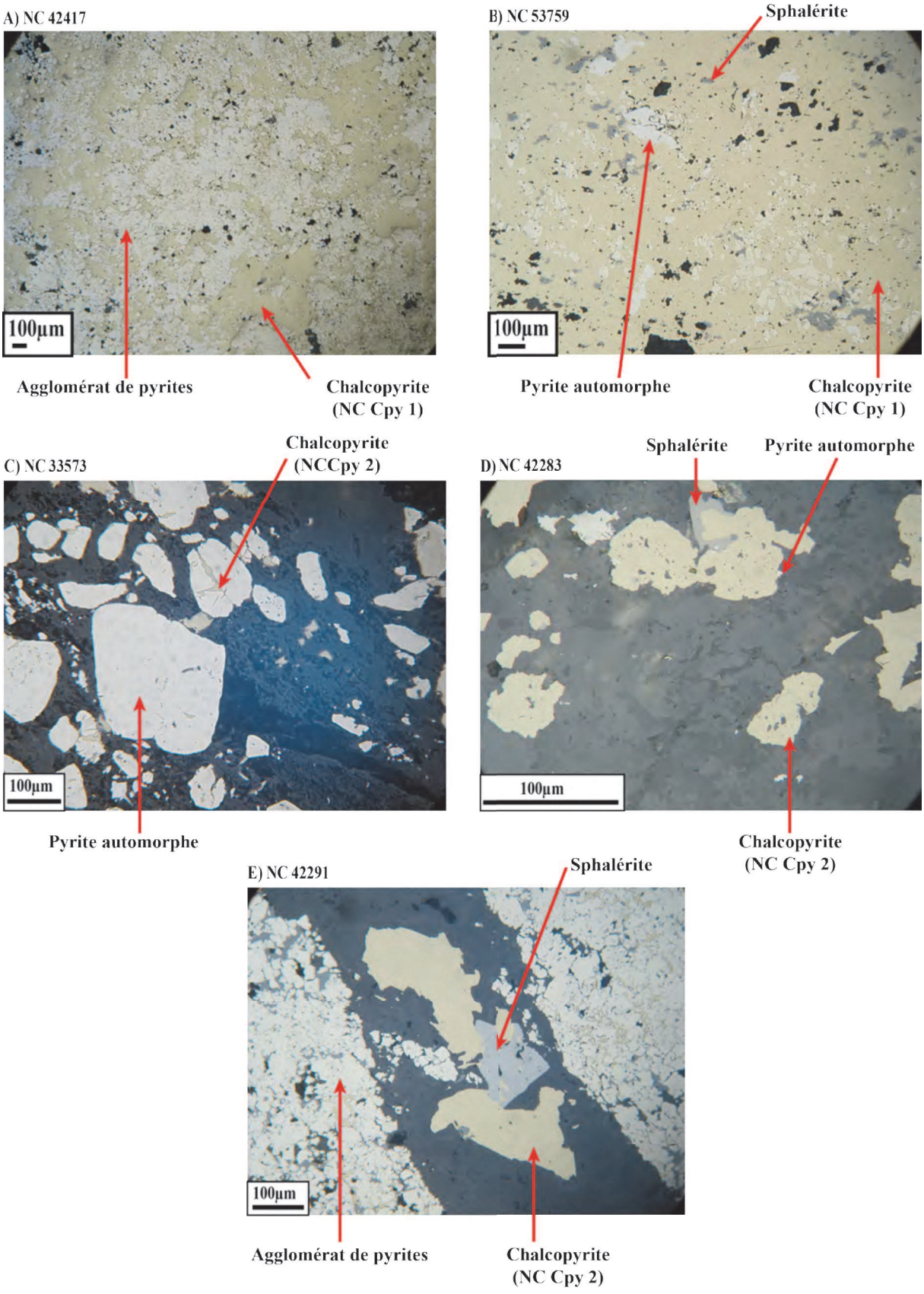


Figure 4.18 : Evolution des sphalérites associées à la chalcopyrite du tout-venant de Neves Corvo.

Figure 4.19 : Chalcopyrites. A) Matrice de chalcopyrite (NC Cpy 1) englobant de la pyrite B) Matrice de chalcopyrite (NC Cpy 1) englobant de la pyrite et de la sphalérite. C) Chalcopyrite (NC Cpy 2) dans une fissure sécante sur la pyrite automorphe et également dispersées dans la matrice autour des cristaux de pyrites D) Chalcopyrite (NC Cpy 2) en grains isolés E) Chalcopyrite (NC Cpy 2) et sphalérite dans une fissure sécante sur un agglomérat de pyrites et chalcopyrite dans les interstices de la pyrite massive. Photos prises au microscope métallographique.


A) NC 42417
100µm
Agglomérat de pyrites
Chalcopyrite
(NC Cpy 1)
B) NC 53759
Sphalérite
100µm
Pyrite automorphe
Chalcopyrite
(NC Cpy 1)
C) NC 33573
Chalcopyrite
(NCCpy 2)
100µm
Pyrite automorphe
D) NC 42283
Sphalérite
Pyrite automorphe
100µm
Chalcopyrite
(NC Cpy 2)
E) NC 42291
Sphalérite
100µm
Agglomérat de pyrites
Chalcopyrite
(NC Cpy 2)

2) Evolution d'un microfaciès de type assemblage de pyrites framboïdales. Au cours d'un premier stade, la sphalérite et la chalcopyrite englobent les pyrites framboïdales. Puis, on trouve des inclusions de chalcopyrite dans la sphalérite (Fig. 4.18). Les sphalérites à inclusions de chalcopyrite ont une texture particulière qui porte le nom de « chalcopyrite disease » (Barton et Bethke, 1987) (Fig. 4.18). On peut remarquer que les inclusions de chalcopyrite ont tendance à se répartir selon des plans particuliers allant jusqu'à former des « stries » dans la sphalérite (Fig. 4.18). Ces alignements rectilignes peuvent être également interprétés selon le mécanisme proposé par Barton et Bethke (1987), à savoir la formation des inclusions de chalcopyrite par réaction entre le fer porté par la sphalérite et le cuivre porté par un fluide circulant dans des microfissures.

3) Chalcopyrite

Il existe deux types de chalcopyrite : le premier type semble relativement massif (il correspond à la matrice) (NC Cpy 1) (Fig. 4.19) et le deuxième type apparaît en grains isolés ou en fissures et est étroitement lié à la sphalérite (NC Cpy 2) (Fig. 4.19).
La chalcopyrite en cristaux isolés a une taille de 100 microns. Elle est associée à la sphalérite et à la pyrite. La chalcopyrite contient des inclusions de sphalérite (Fig. 4.19 D).
La chalcopyrite remplit des fissures de quelques microns à quelques centaines de microns de puissance, sécantes sur la pyrite automorphe (Fig. 4.19 C) ou sur les agglomérats de pyrites (Fig. 4.19 E). La matrice de chalcopyrite correspond à de grandes plages de chalcopyrite contenant des quantités variables d'autres minéraux (pyrites et sphalérites) (Fig. 4.19).

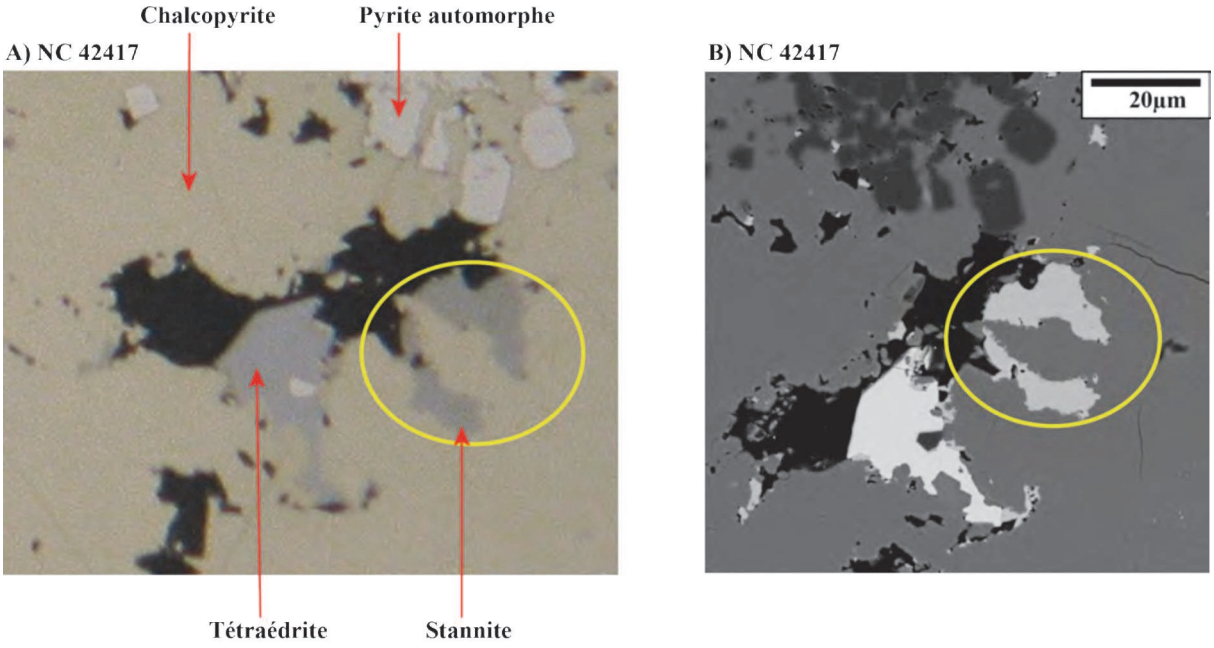


Figure 4.20: Stannite du tout-venant de Neves Corvo A) Photo prise au microscope métallographique B) Photo prise au MEB (image en électrons rétrodiffusés).

4) Stannite

La stannite forme des cristaux de 30 à 400 µm. Ils sont associés à la chalcopyrite et à la pyrite automorphe (Fig. 4.20).

5) Arsénopyrite

L'arsénopyrite forme des cristaux de 9 à 80 µm. L'arsénopyrite se trouve sous forme de cristaux automorphes (Fig. 4.21 A, B et C). On la trouve en association avec la sphalérite (Fig. 4.21 B, C et D), la pyrite automorphe (Fig. 4.21 A et D) et la chalcopyrite (Fig. 4.21).

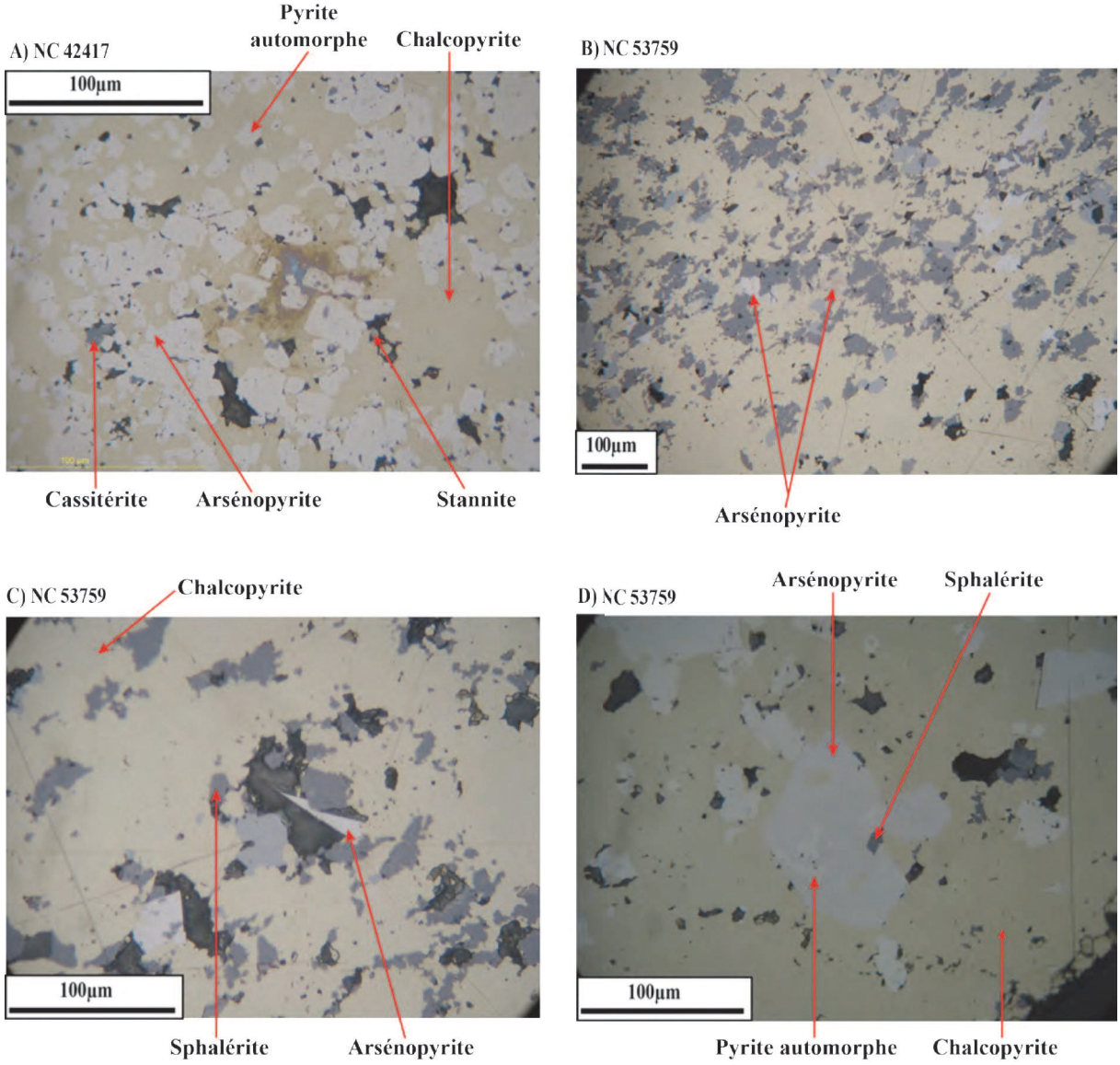


Figure 4.21 : Arsénopyrites du tout-venant de Neves Corvo A) Arsénopyrite automorphe associée à la pyrite et à la chalcopyrite B) Arsénopyrite automorphe associée à la sphalérite et à la chalcopyrite C) Arsénopyrite automorphe associée à la chalcopyrite et à la sphalérite D) Arsénopyrite associée à la pyrite et à la sphalérite. Photos prises au microscope métallographique.

6) Cassitérite

La cassitérite forme des cristaux de 4 à 9 µm. La cassitérite se trouve sous forme automorphe associée à des pyrites automorphes et à des sphalérites (Fig. 4.22).

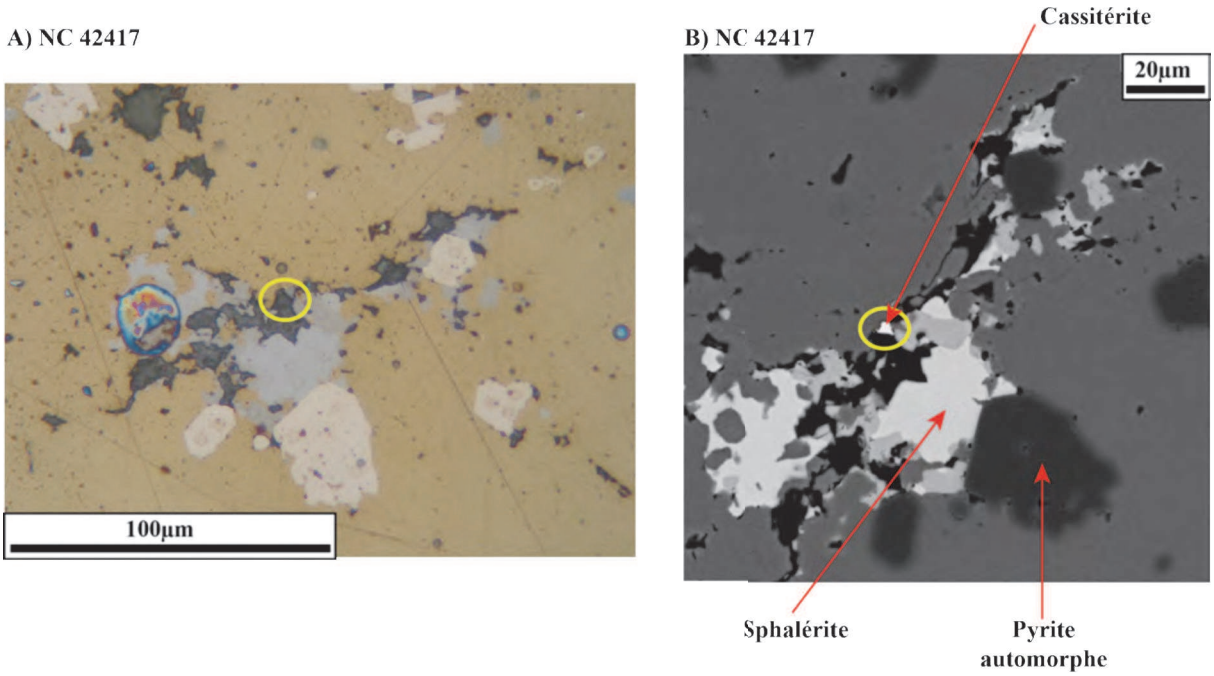


Figure 4.22 : Cassitérite du tout-venant de Neves Corvo A) Photo prise au microscope métallographique B) Photo prise au MEB (image en électrons rétrodiffusés).

4.2.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrites et de sphalérites.
2) Cristallisation de pyrites collomorphes.
3) Cristallisation de pyrites en agglomérats.
4) Cristallisation de pyrites automorphes.
5) Fracturation.
6) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites.

4.2.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Les éléments mineurs dans la pyrite et la sphalérite ont été recherchés à la microsonde électronique suivant les modalités précisées dans le paragraphe 2.5.2 du chapitre 2. La même démarche sera réalisée pour la chalcopyrite car on la trouve souvent liée à ces deux minéraux (pyrite et sphalérite).

Dans les tableaux 4.2, 4.3 et 4.4 sont reportés les résultats des analyses faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Neves Corvo (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses. Les conditions analytiques des différents éléments dosés sont indiquées dans le paragraphe 2.5.2 du chapitre 2. Nous avons notamment éliminé les analyses non significatives et les analyses inférieures aux limites de détection de la microsonde électronique.

L'ensemble des analyses chimiques de Neves Corvo se trouve en Annexe 4.1.

Tous les types de pyrite (framboïdale, agglomérat, automorphe et collomorphe) n'ont pas pu être caractérisés à cause de leur très faible taille, ainsi que la faible résistance à l'attaque à l'acide nitrique de certaines d'entre elles, particulièrement les pyrites collomorphes. Par conséquent, il ne restait pas assez de bonnes analyses pour caractériser les différents types. Nous avons donc réalisé une comparaison globale de toutes les pyrites indépendamment de leur texture. Il en est de même pour les autres sulfures (sphalérite et chalcopyrite).

Les mêmes principes seront retenus pour l'analyse des éléments mineurs de tous les gisements étudiés. Par la suite, il ne sera donc indiqué que les particularités propres à l'étude des gisements concernés.

La moyenne totale des éléments chimiques du gisement de Neves Corvo (Tab. 4.2) est calculée à partir de l'ensemble des analyses effectuées pour tout le gisement. Il en sera de même pour tous les gisements de cette étude.

Faute de moyens et de temps nous n'avons pu distribuer nos analyses que sur deux sections polies.

1) Pyrite

Tableau 4.2 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Neves Corvo. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Pyrite	NC 42417			NC 53771			Moyenne Neves Corvo		
n	46			96			142		
n gr	37			10			47		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)
S	53,25	1,35	2,53	53,51	0,42	0,78	53,49	0,40	0,74
Pb	0,19	0,13	66,37	0,10	0,16	161,29	0,14	0,15	109,71
Fe	45,98	2,03	4,41	46,40	0,42	0,91	46,35	0,43	0,92
Se	n.d.			n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.		
Ag	n.d.			0,01	0,05	685,57	n.d.		
Cu	0,76	1,52	200,33	0,09	0,12	130,82	0,36	0,29	80,93
As	0,18	0,13	71,63	0,18	0,08	42,27	0,18	0,09	51,22
Sb	0,01	0,05	424,25	n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,19	0,43	228,04	0,02	0,06	352,52	0,05	0,15	337,78
Sn	0,39	2,03	519,62	n.d.			n.d.		
Co	0,08	0,06	69,20	0,05	0,06	106,10	0,07	0,06	87,26
Ni	n.d.			n.d.			n.d.		

On peut constater que la pyrite contient comme éléments mineurs Pb, Ag, Cu, As, Sb, Sn, Co et Zn (Tab 4.2). Certaines teneurs d'éléments comme Se, Te, In, Bi et Ni n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer (1978) (cf. paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2), nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut donc remarquer que As contenu dans la pyrite a une distribution irrégulière ; Pb, Cu et Co une distribution très irrégulière. Les éléments Ag, Sb, Zn et Sn contenus dans la pyrite de Neves Corvo ont une distribution extrêmement irrégulière.

2) Chalcopyrite

L'étude de la chalcopyrite de Neves Corvo donne les résultats suivants (Tab 4.3) :

- élements mineurs détectés : Pb, Ag, As et Sn ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, Te, Sb, In, Zn, Bi, Co et Ni ;
- distribution des éléments analysés : Pb, Ag, As et Sn contenus dans la chalcopyrite de Neves Corvo ont une distribution extrêmement irrégulière.

Tableau 4.3 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Neves Corvo. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Chalcopyrite	NC 42417			NC 53771			Moyenne Neves Corvo		
n	37			31			68		
n gr	10			15			25		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)
S	34,76	0,26	0,74	34,72	0,18	0,51	34,74	0,22	0,65
Pb	0,11	0,20	186,96	n.d.			0,05	0,14	294,56
Fe	29,63	0,18	0,60	29,52	0,32	1,08	29,58	0,26	0,86
Se	n.d.			n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.		
Ag	0,01	0,06	479,58	n.d.			0,01	0,04	663,32
Cu	34,78	0,28	0,80	34,67	0,22	0,62	34,73	0,26	0,74
As	0,01	0,04	300,00	n.d.			0,01	0,03	435,89
Sb	n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	0,05	0,09	174,39	n.d.			0,02	0,06	272,80
Co	n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.		

3) Sphalérite

Tableau 4.4 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant de Neves Corvo. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Sphalérite	NC 42417			NC 53771			NC 53759			NC 53769			Moyenne Neves Corvo		
n	6			60			6			8			80		
n gr	6			26			6			6			44		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)
S	32,42	0,17	0,53	32,86	0,24	0,74	32,19	0,24	0,75	32,32	0,15	0,47	32,73	0,33	1,02
In	0,07	n.d.	n.d.	0,02	0,04	224,57	n.d.			0,10	0,02	19,94	0,04	0,05	114,43
Zn	62,91	0,31	0,50	65,66	0,55	0,83	65,36	0,52	0,80	65,67	0,39	0,59	65,44	0,89	1,36
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Se	n.d.			0,04	0,04	107,18	n.d.			n.d.			0,03	0,04	136,28
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Fe	3,29	0,47	14,43	1,31	0,42	31,97	1,38	0,30	21,44	0,12	0,06	46,02	1,35	0,77	56,99
Cd	n.d.			0,02	0,11	698,74	0,26	0,00	1,25	1,79	0,08	4,33	0,26	0,61	239,14
Ga	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,69	0,20	28,98	0,24	0,15	62,21	0,68	0,16	24,00	0,50	0,18	36,22	0,35	0,23	67,32
Ge	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Hg	n.d.			n.d.			0,14	0,20	141,42	0,35	0,03	7,40	0,06	0,13	231,73
Mn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		

Pour la sphalérite de Neves Corvo, les observations issues de la même étude sont les suivantes (Tab 4.4) :

- éléments mineurs détectés : In, Se, Fe, Cd, Cu et Hg ;

- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Sn, Te, Ag, Ga, Sb, Ge et Mn ;

- distribution des éléments analysés : Fe et Cu contenus dans la sphalérite ont une distribution irrégulière ; In et Se une distribution très irrégulière. Les éléments Cd et Hg contenus dans la sphalérite de Neves Corvo ont une distribution extrêmement irrégulière.

4.2.5 Comparaison avec d'autres analyses

- **Pyrite**

Nous avons comparé la composition chimique des pyrites du tout-venant de Neves Corvo réalisée à la microsonde électronique SX 50 avec des analyses de pyrites provenant du même tout-venant de Neves Corvo réalisées par Benzaazoua et al. (2002) et Gaspar (2002) (Tab 4.5). Nous avons effectué une moyenne de ces deux dernières séries d'analyses de pyrite afin d'avoir une composition chimique de référence du tout-venant de Neves Corvo (Tab 4.5).

*Tableau 4.5 : Comparaison des compositions chimiques des pyrites (en % wt) du tout-venant de Neves Corvo effectuées à la microsonde électronique – Cameca SX50. MC correspond au minerai de Neves Corvo caractérisé par la présence de chalcopyrite dans la pyrite massive, < indique que la teneur est inférieure à la limite de détection, * indique une valeur estimée après images réalisées au SIMS (microsonde ionique – Cameca IMS SF) et n.d. indique des analyses non détectées par la microsonde électronique car inférieures au seuil de détection. Moy MC ore correspond à la moyenne des compositions chimiques de pyrites de Benzaazoua et al. (2002) et de Gaspar (2002). TV pyrite correspond à nos analyses. Le rapport correspond à la comparaison de Moy MC ore et de TV pyrite en prenant la première comme référence.*

%wt	MC ore pyrite microsonde électronique	MC ore pyrite microsonde électronique	moy MC ore	TV pyrite microsonde électronique	rapport TV Py/moy MC
n	131			142	
S	53,4 ± 0,30		53,4	53,49	1,00
Pb		0,0403	0,0403	0,14	3,40
Fe	46,0 ± 0,10		46	46,35	1,01
Se		0,0675	0,0675	n.d.	0,00
Te		0,0014	0,0014	n.d.	0,00
Ag	n.d.			n.d.	
Cu	0,07 ± 0,25	0,44	0,255	0,36	1,41
As	0,32 ± 0,20	0,39	0,355	0,18	0,51
Sb	n.d.	0,18	0,18	n.d.	0,00
In	<0,0003*±0,0 1	<0,0009	n.d.	n.d.	
Bi				n.d.	
Zn	0,29 ± 0,22	0,29	0,29	0,05	0,16
Sn	n.d.			n.d.	
Co		10	10	0,07	0,01
Ni				n.d.	
Hg	n.d.				
Ta		0,0025	0,0025		0,00
W		0,0026	0,0026		0,00
Données sources	Benzaazoua et al., 2002	Gaspar, 2002		cette étude	

Nous avons illustré cette comparaison sous forme de graphique (Fig. 4.23). On peut constater que les teneurs en Pb et Cu sont plus élevées dans nos analyses, car les rapports sont sous la courbe x=y. Contrairement à As, Zn et Co dont les concentrations sont plus faibles dans nos analyses.

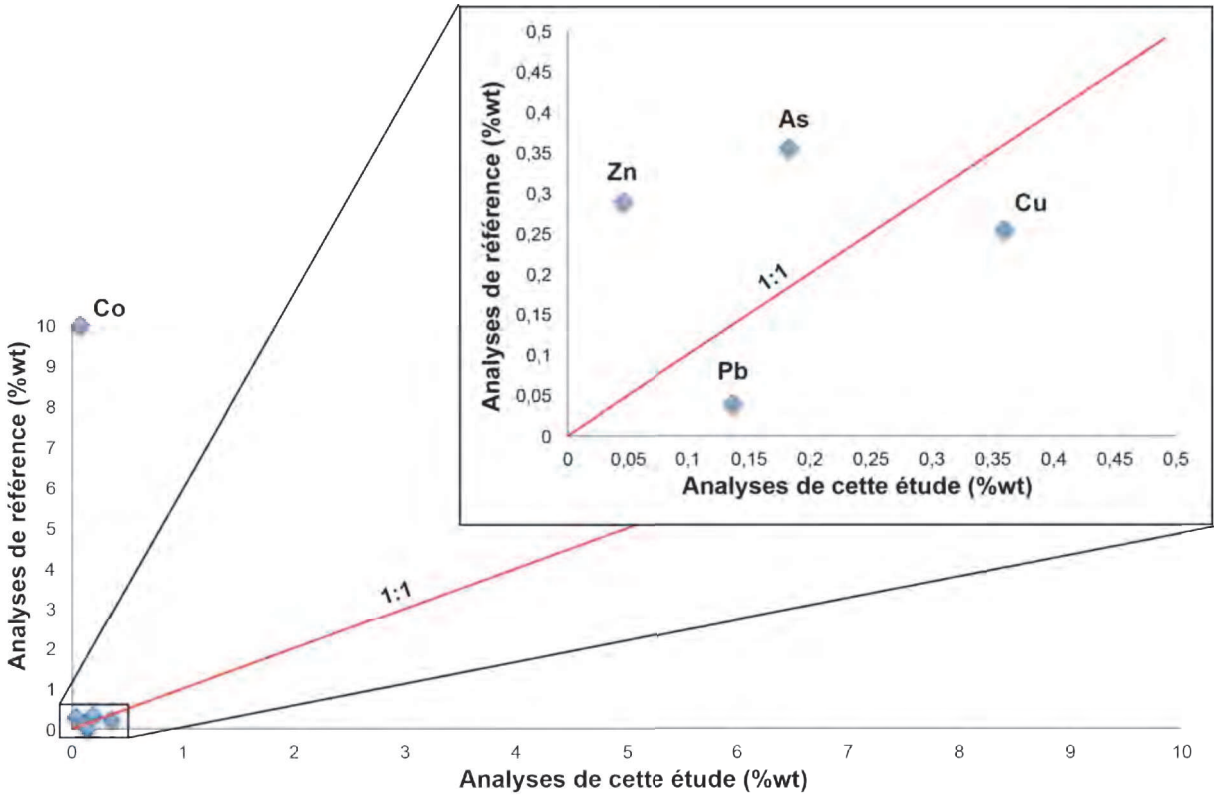


Figure 4.23 : Graphique illustrant les rapports entre nos analyses chimiques de pyrite du tout-venant de Neves Corvo et les analyses de référence (Benzaazoua et al., 2002 ; Gaspar, 2002).

- **Chalcopyrite**

Nous avons comparé la composition chimique des chalcopyrites du tout-venant de Neves Corvo réalisée à la microsonde électronique SX 50 avec des analyses de chalcopyrites provenant du même tout-venant de Neves Corvo réalisées par Benzaazoua et al., 2002 ; Gaspar, 2002 et Benzaazoua et al., 2003 (Tab 4.6).

Nous avons effectué une moyenne de ces trois dernières analyses de chalcopyrite afin d'avoir une composition chimique de référence du tout-venant de Neves Corvo (Tab 4.6).

*Tableau 4.6 : Comparaison des compositions chimiques des chalcopyrites (en % wt) du tout-venant de Neves Corvo effectuées à la microsonde électronique – Cameca SX50. MC correspond au minerai de Neves Corvo caractérisé par la présence de chalcopyrite dans la pyrite massive, MS correspond à un minerai de même minéralogie que MC mais avec de la cassitérite et de la stannite comme minéraux principaux accompagnant la chalcopyrite, < indique que la teneur est inférieure à la limite de détection, ** indique une valeur inférieure à 3000 ppm à l'EPMA (microsonde électronique – Cameca SX50) mais visible aux images réalisées au SIMS (microsonde ionique – Cameca IMS SF) et n.d. indique des analyses non détectées par la microsonde électronique car inférieures au seuil de détection. Moy MC ore correspond à la moyenne des compositions chimiques de pyrites de Benzaazoua et al. (2002), de Benzaazoua et al. (2003) et de Gaspar (2002). TV cpy correspond à nos analyses. Le rapport correspond à la comparaison de Moy MC ore et de TV cpy en prenant la première comme référence.*

%wt	MC ore cpy microsonde électronique	MC et MS ore cpy EPMA	MC ore cpy microsonde électronique	moy MC ore	[illegible]	rapport TV Cpy/moy MC
n	144	144				
S	36,0 ± 0,30	36		36	[illegible]	0,97
Pb						
Fe	29,7 ± 0,10	29,7		29,7	[illegible]	1,00
Se			0,0456	0,0456		
Te			0,0021	0,0021		
Ag	n.d.					
Cu	34,1 ± 0,25	34,1		34,1	[illegible]	1,02
As	<0,12 ± 0,20	0,09	0,196	0,143		0,05
Sb	n.d.		0,08	0,08		
In	<0,0003-0,03**± 0,01	0,0003-0,03	0,18	0,18		
Bi			0,0954	0,0954		
Zn	0,08 ± 0,22	0,08	0,08	0,08		
Sn	n.d.	n.d.	0,56	0,56		0,04
Co			0,07	0,07		
Ni			0,023	0,023		
Hg	<0,09±0,04	<detection limite	0,68	0,68		
Ta			0,0084	0,0084		
W			0,0068	0,0068		
Cd			0,02	0,02		
Données sources	Benzaazoua et al., 2002	Benzaazoua et al., 2003	Gaspar, 2002		[illegible]	

Nous avons illustré cette comparaison sous forme de graphique (Fig. 4.24). On peut constater que les teneurs As et Sn sont plus basses dans nos analyses car les rapports sont au-dessus de la droite x=y.

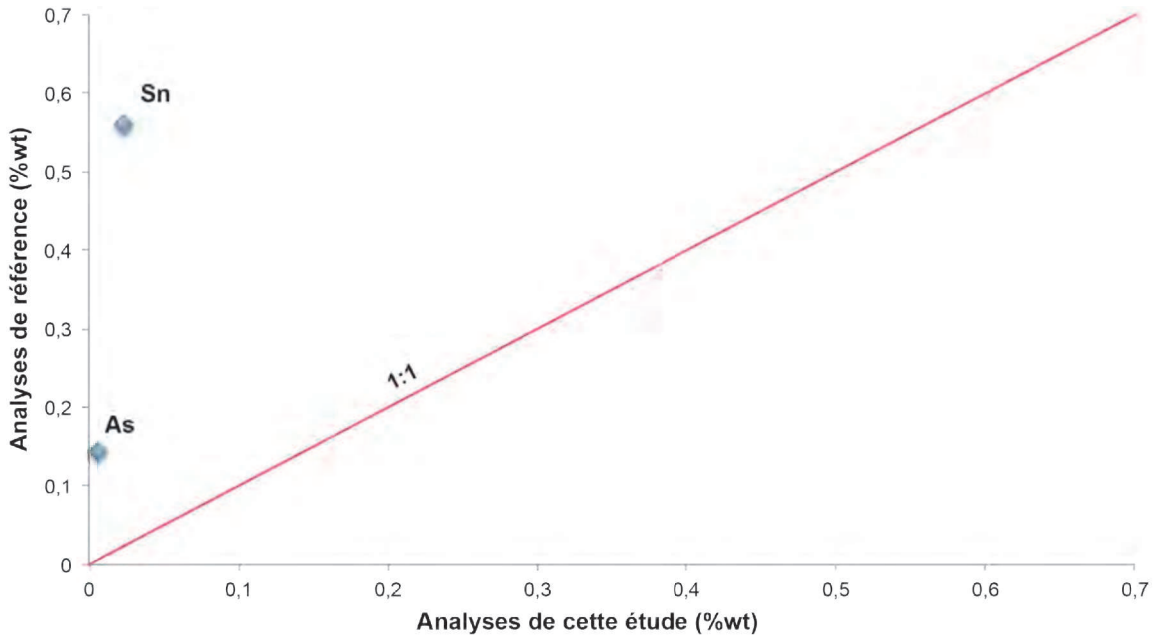


Figure 4.24 : Graphique illustrant les rapports entre nos analyses chimiques de chalcopyrite du tout-venant de Neves Corvo et les analyses de référence (Benzaazoua et al., 2002 ; Benzaazoua et al., 2003 ; Gaspar, 2002).

- **Sphalérite**

Nous avons comparé la composition chimique des sphalérites du tout-venant de Neves Corvo réalisée à la microsonde électronique SX 50 avec des analyses de sphalérites provenant du même tout-venant de Neves Corvo réalisées par Benzaazoua et al. (2002) et Gaspar (2002) (Tab 4.7).

Nous avons effectué une moyenne de ces deux dernières analyses de pyrite afin d'avoir une composition chimique de référence du tout-venant de Neves Corvo (Tab 4.7).

Tableau 4.7 : Comparaison des compositions chimiques des sphalérites (en % wt) du tout-venant de Neves Corvo effectuées à la microsonde électronique – Cameca SX50. MC correspond au minerai de Neves Corvo caractérisé par la présence de chalcopyrite dans la pyrite massive et n.d. indique des analyses non détectées par la microsonde électronique car inférieures au seuil de détection. Moy MC ore correspond à la moyenne des compositions chimiques de pyrites de Benzaazoua et al. (2002) et de Gaspar (2002). TV sph correspond à nos analyses. Le rapport correspond à la comparaison de Moy MC ore et de TV sph en prenant la première comme référence.

%wt	MC ore sph microsonde électronique	MC ore sph microsonde électronique	moy MC ore	TV sph microsonde électronique	rapport TV Sph/moy MC
n	30			80	
S	32,6 ± 0,30		32,6	32,78	1,00
Fe	3,1 ± 0,10	6,5	4,8	1,35	0,28
Se		0,16	0,16	0,03	0,19
Te		0,02	0,02	n.d.	
Ag	n.d.	0,01	0,01	n.d.	
Cu	1,7 ± 0,25	2,09	1,895	0,35	0,18
As	n.d.				
Sb	n.d.	0,14	0,14	n.d.	
In	0,06 ± 0,01	0,05	0,055	0,05	0,81
Bi		0,07	0,07		0,00
Zn	62,1 ± 0,22		62,1	64,44	1,05
Sn	n.d.	0,85	0,85	n.d.	
Hg	0,12 ± 0,04	0,13	0,125	0,06	0,44
Cd		0,15	0,15	0,26	1,71
Ga				n.d.	
Ge				n.d.	
Mn				n.d.	
Données sources	Benzaazoua et al., 2002	Gaspar, 2002		cette étude	

Nous avons illustré cette comparaison sous forme de graphique (Fig. 4.25). On peut constater que la concentration en Cd est plus élevée dans nos analyses, car le rapport est sous la droite x=y. Contrairement à Fe, Se, Cu, In et Hg dont les teneurs sont plus basses dans nos analyses car les rapports sont au-dessus de la droite x=y.

On peut constater que les éléments majeurs sont identiques dans nos analyses et dans celles de référence contrairement aux éléments en plus faible teneur. Cela peut dépendre de la sensibilité de l'instrument utilisé ainsi que des temps de comptage associés. Les plus grandes différences sont constatées sur le Pb mesuré dans la pyrite.

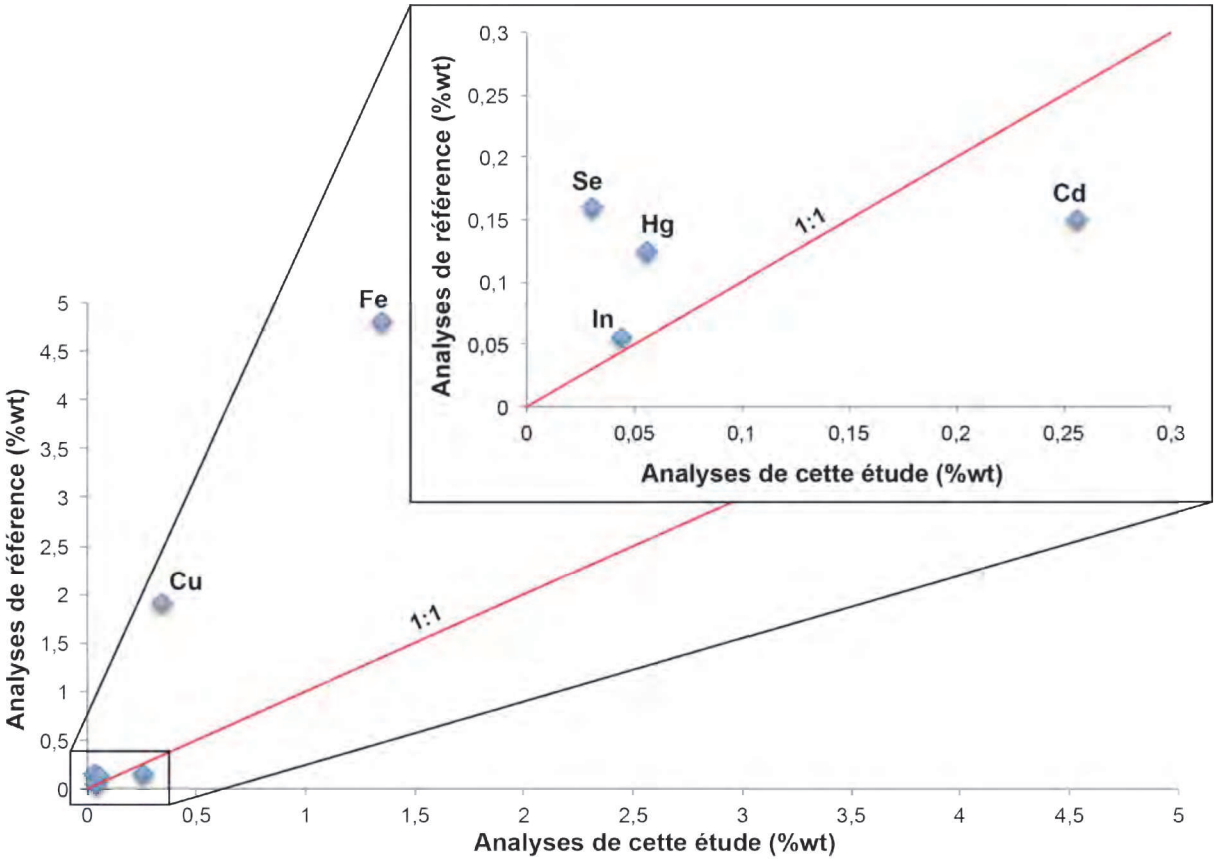


Figure 4.25 : Graphique illustrant les rapports entre nos analyses chimiques de sphalérite du tout-venant de Neves Corvo et les analyses de référence (Benzaazoua et al., 2002 ; Gaspar, 2002).

4.3 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais de Tharsis

4.3.1 Composition minéralogique

L'étude des 14 sections polies du tout-venant de Tharsis a permis d'observer un certain nombre de minéraux que nous avons classés par abondance relative (Tab 4.8) :

4.3.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut distinguer trois types de pyrite : des pyrites automorphes, des agglomérats de pyrites et des pyrites framboïdales. Les textures internes des pyrites ont été étudiées après attaque à l'acide nitrique.

*Tableau 4.8 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Tharsis (les minéraux en italiques n'ont pas été observés mais reportés à partir des travaux de : *Marcoux, Moëlo et Leistel, 1996 ; *[1] Aye et Picot, 1976 ; *[2] Garcia de Miguel, 1990).*

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2) Sphalérite (ZnS)	*Cassitérite (SnO_2)* * Chalcopyrite ($CuFeS_2$) Galène (PbS) *Magnétite ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$)* *	*Meneghinite ($Pb_{13}CuSb_7S_{24}$)* * *Bournonite ($PbCuSbS_3$)* *	*Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec $0<x<0,20$)* [1] *Cubanite ($CuFe_2S_3$)* * *Tétraédrite ($(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$)* * Arsénopyrite ($AsFeS_2$) *Stannite (Cu_2FeSnS_4)* [2] *Mackinawite ($(Fe, Ni)_{1+x}$ S avec $0<x<0,11$)** *Bornite (Cu_5FeS_4)* [2] *Famatinite (Cu_3SbS_4)* * Cobaltite (CoAsS) Bismuthinite (Bi_2S_3) Or (Au) Tellurobismutite (Bi_2Te_3)

- **Pyrite automorphe (THA Py 1)**

Les pyrites automorphes ont des tailles de l'ordre de la dizaine à plusieurs centaines de microns. Elles se trouvent autour des agglomérats de pyrites. Au sein d'un gros cristal, on

peut voir l'apparition de bandes de croissance après attaque à l'acide nitrique (Fig. 4.26 A). En Fig. 4.26 B, on peut voir des zones rectangulaires de plus en plus grandes. A la limite de ces zones, on peut observer de petites plages de pyrite.

Les pyrites automorphes se trouvent associées à la chalcopyrite, à la sphalérite et aux pyrites en agglomérats. On peut y trouver des inclusions de pyrite et de sphalérite.

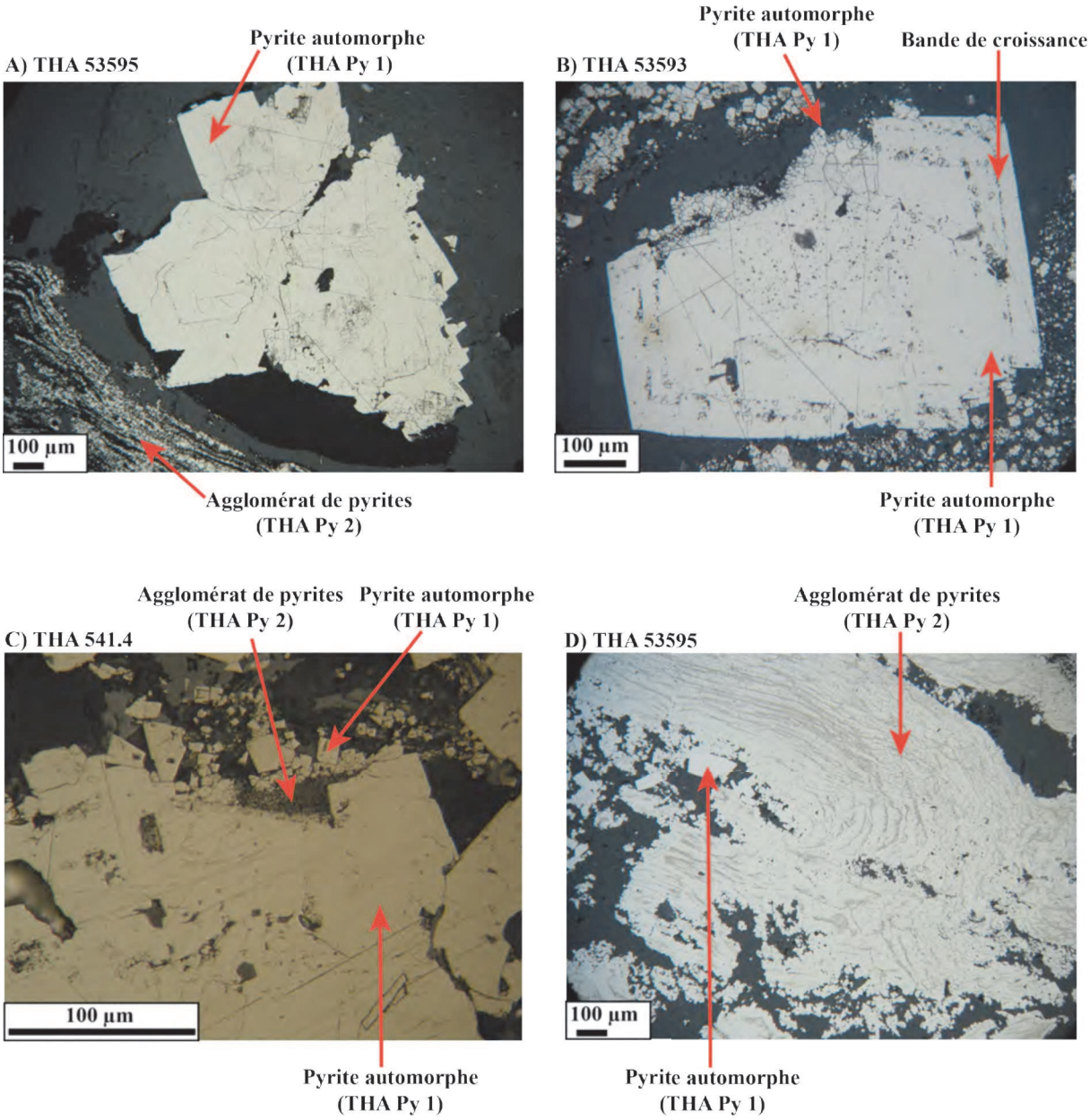


Figure 4.26 : Pyrites automorphes et agglomérat de pyrites du tout-venant de Tharsis (photos prises au microscope métallographique). A) Agglomérats de pyrites et gros cristaux automorphes B) Gros cristal de pyrite automorphe avec bandes de croissance et petits cristaux de pyrite automorphe autour du gros cristal C) Gros cristal automorphe de pyrite avec des agglomérats de pyrites et de petits cristaux de pyrite automorphe D) Agglomérat de pyrites avec pyrites automorphes sur les bords.

- **Agglomérat de pyrites (THA Py 2)**

Les fins cristaux de pyrite en agglomérat (également appelés « dusty pyrite ») sont entourés de pyrites automorphes de plus en plus grosses (Fig. 4.26 C). Les fins cristaux se trouvent sous forme de rubans (Fig. 4.26 A). Les agglomérats de pyrites sont associés aux pyrites automorphes et à des veinules de sphalérite. Ils peuvent mesurer plusieurs centaines de microns (les rubans individuellement mesurent environ une dizaine de microns).

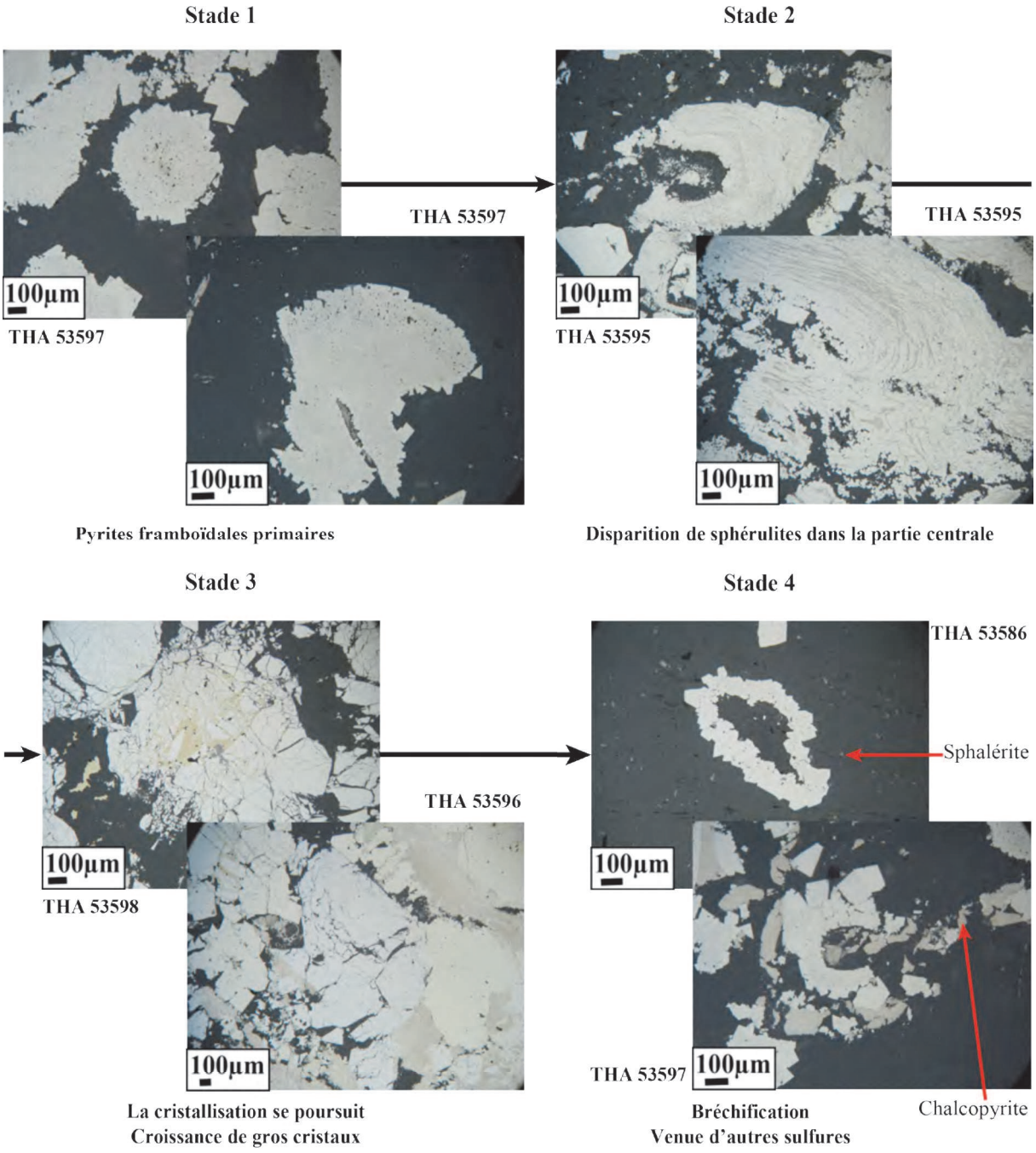


Figure 4.27 : Evolution des pyrites framboïdales de Tharsis (photos prises au microscope métallographique).

- **Pyrite framboïdale (THA Py 3)**

Les pyrites framboïdales peuvent être trouvées sous diverses formes. Leurs tailles sont de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite, à la sphalérite et aux pyrites automorphes. L'étude des pyrites framboïdales de Tharsis a permis de proposer une évolution à 4 stades de celles-ci (Fig. 4.27):

- Stade 1 : formation de petites pyrites framboïdales primaires ;
- Stade 2 : disparition des sphérulites dans la partie centrale de la pyrite framboïdale. Les pyrites sont encroûtées ;
- Stade 3 : la cristallisation se poursuit avec la croissance de gros cristaux de pyrite ;
- Stade 4 : bréchification et venue d'autres sulfures tels que la chalcopyrite et la sphalérite.

2) Arsénopyrite

On trouve l'arsénopyrite en gros cristaux automorphes (Fig. 4.28). Elle est associée à la sphalérite, aux pyrites en agglomérats et aux pyrites automorphes. La taille des arsénopyrites peut être de plusieurs centaines de microns.

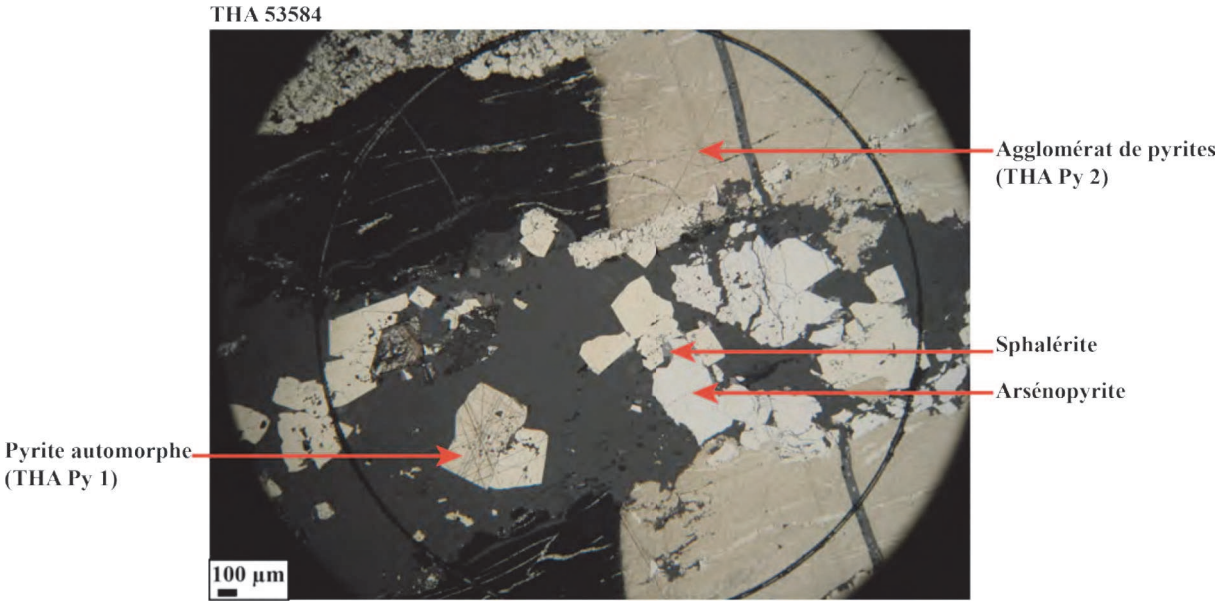


Figure 4.28 : Arsénopyrite (blanc au centre de la photo), photo prise au microscope métallographique. La partie gauche de la photo a été attaquée à l'acide nitrique. La partie droite est non attaquée.

3) Sphalérite

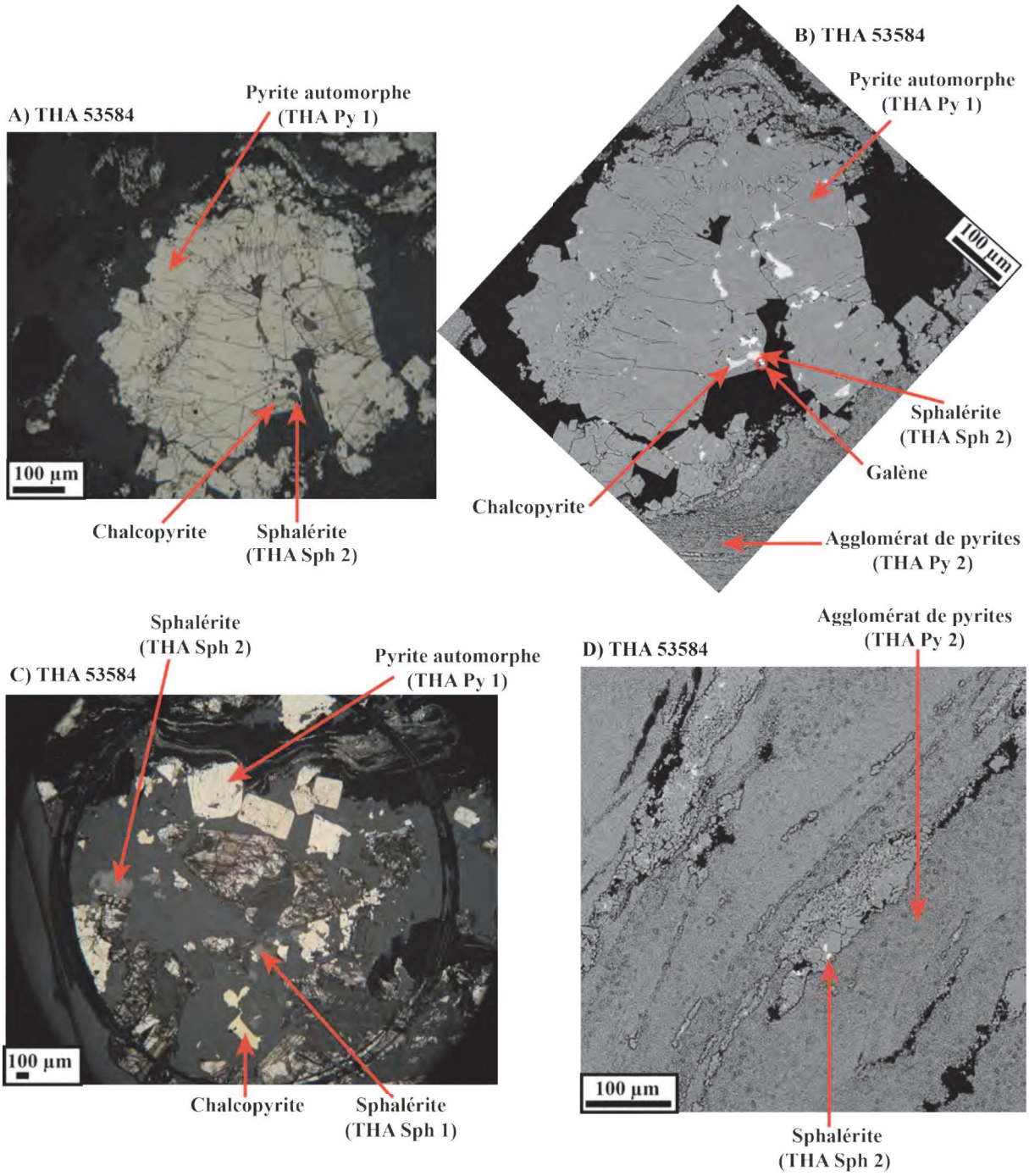


Figure 4.29 : Sphalérite, chalcopyrite et galène. A gauche (A et C), les photos ont été prises au microscope métallographique. A droite (B et D), les photos ont été prises au MEB (image en électrons rétrodiffusés). A) Inclusions de sphalérite dans la pyrite automorphe ; Inclusion de chalcopyrite dans la pyrite automorphe B) Inclusions de sphalérite dans la pyrite automorphe ; Inclusion de chalcopyrite dans la pyrite automorphe ; Inclusion de galène dans la pyrite automorphe (montrée par cercle rouge) C) Cristaux de sphalérite ; Cristaux de chalcopyrite D) Inclusions de sphalérite dans la pyrite en agglomérats.

On peut observer la sphalérite en cristaux plus ou moins gros. Leurs tailles varient de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de microns. La sphalérite peut également se trouver sous forme d'inclusions dans la pyrite (Fig. 4.29). Elle est associée à l'arsénopyrite, à la chalcopyrite, aux pyrites automorphes, aux pyrites en agglomérats et aux pyrites framboïdales. On peut trouver des inclusions de chalcopyrite dans la sphalérite.

On peut constater que la sphalérite se trouve le plus souvent soit liée à la chalcopyrite (THA Sph 1), soit liée à la pyrite automorphe (THA Sph 2) (Fig. 4.30). Ces associations peuvent être de différentes formes en fonction des minéraux et des inclusions associées:

1) Sphalérite collée au cristal de chalcopyrite (Fig. 4.30 A) ;

2) Sphalérite contenant des inclusions de chalcopyrite. La chalcopyrite se trouve également associée à la sphalérite (Fig. 4.30 B) ;

3) Sphalérite contenant des inclusions de chalcopyrite. Il n'y a plus de cristal de chalcopyrite à côté des cristaux de sphalérite (Fig. 4.30 E).

Les inclusions de chalcopyrite dans la sphalérite peuvent être décrites par le phénomène de « chalcopyrite disease ». Elles se présentent sous forme de « perles » de remplacement de quelques microns (Barton et Bethke, 1987). La distribution de ces inclusions peut être aléatoire ou préférentielle (défauts cristallins, bandes de croissance ou microfractures) au sein du cristal de sphalérite. Dans notre cas, les inclusions de chalcopyrite ont une distribution linéaire. Celles-ci pourraient donc bien marquer la présence de microfissures dans la sphalérite (Fig. 4.30 E) ;

4) Sphalérite remplissant les fissures affectant la pyrite (Fig. 4.30 C et D).

L'étude des différentes formes de sphalérite a permis de proposer une évolution en cinq stades des sphalérites de Tharsis (Fig. 4.30):

- Stade 1 : présence de sphalérite, de chalcopyrite et de pyrite automorphe. La sphalérite est syn-pyrite automorphe (il y a de petits cristaux de pyrite automorphe isolés et des inclusions de sphalérite dans la pyrite automorphe). La sphalérite et la chalcopyrite sont collées l'une à l'autre ;

- Stade 2 : la pyrite automorphe croît d'une dizaine à une centaine de microns ;

- Stade 3 : épisode de micro-fracturation. Une deuxième génération de sphalérite (sphalérite 2) remplit les fractures sécantes sur les pyrites automorphes et les agglomérats de pyrite ;

- Stade 4 : le remplissage des fractures sécantes des pyrites automorphes et des agglomérats de pyrites par la sphalérite 2 se poursuit ;

- Stade 5 : microfissuration des sphalérites qui fait apparaître des inclusions de chalcopyrite dans la sphalérite.

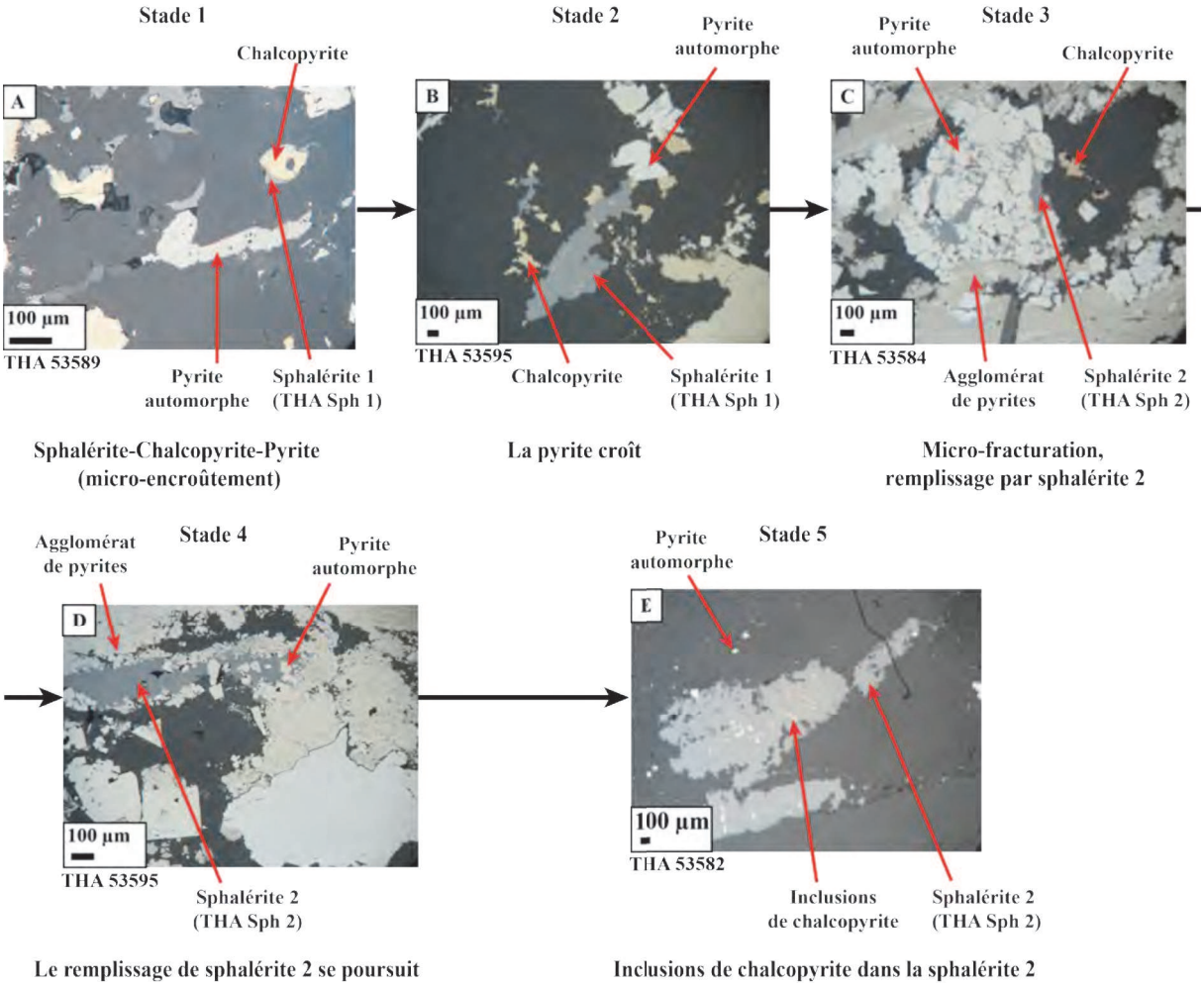


Figure 4.30 : Evolution des sphalérites de Tharsis (photos prises au microscope métallographique).

Ces photos montrent différentes associations minérales où apparaît la sphalérite : 1) Sphalérite associée à la chalcopyrite A) Cristal de sphalérite associé à la chalcopyrite ; B) Chalcopyrite en inclusion dans la sphalérite et sur les bords des cristaux ; E) Inclusions de chalcopyrite dans la sphalérite ; on ne voit plus de cristal de chalcopyrite à côté. 2) Sphalérite associée à la pyrite automorphe C) et D) Sphalérite remplissant des veinules sécantes sur la pyrite automorphe.

4) Chalcopyrite

On peut observer la chalcopyrite en inclusion dans la sphalérite et la pyrite automorphe ou en gros grains (Fig. 4.29). Elle se trouve associée à la sphalérite, aux pyrites automorphes et aux pyrites framboïdales. La taille de la chalcopyrite varie de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de microns.

5) Galène

On peut observer la galène en inclusion dans la pyrite automorphe (Fig. 4.29 B). La galène est associée à des pyrites automorphes et à de la sphalérite. Sa taille est d'environ dix microns.

6) Cobaltite

On peut observer des cristaux de cobaltite automorphe (Fig. 4.31) associés à de la pyrite automorphe. Leur taille est de l'ordre de la centaine de microns.

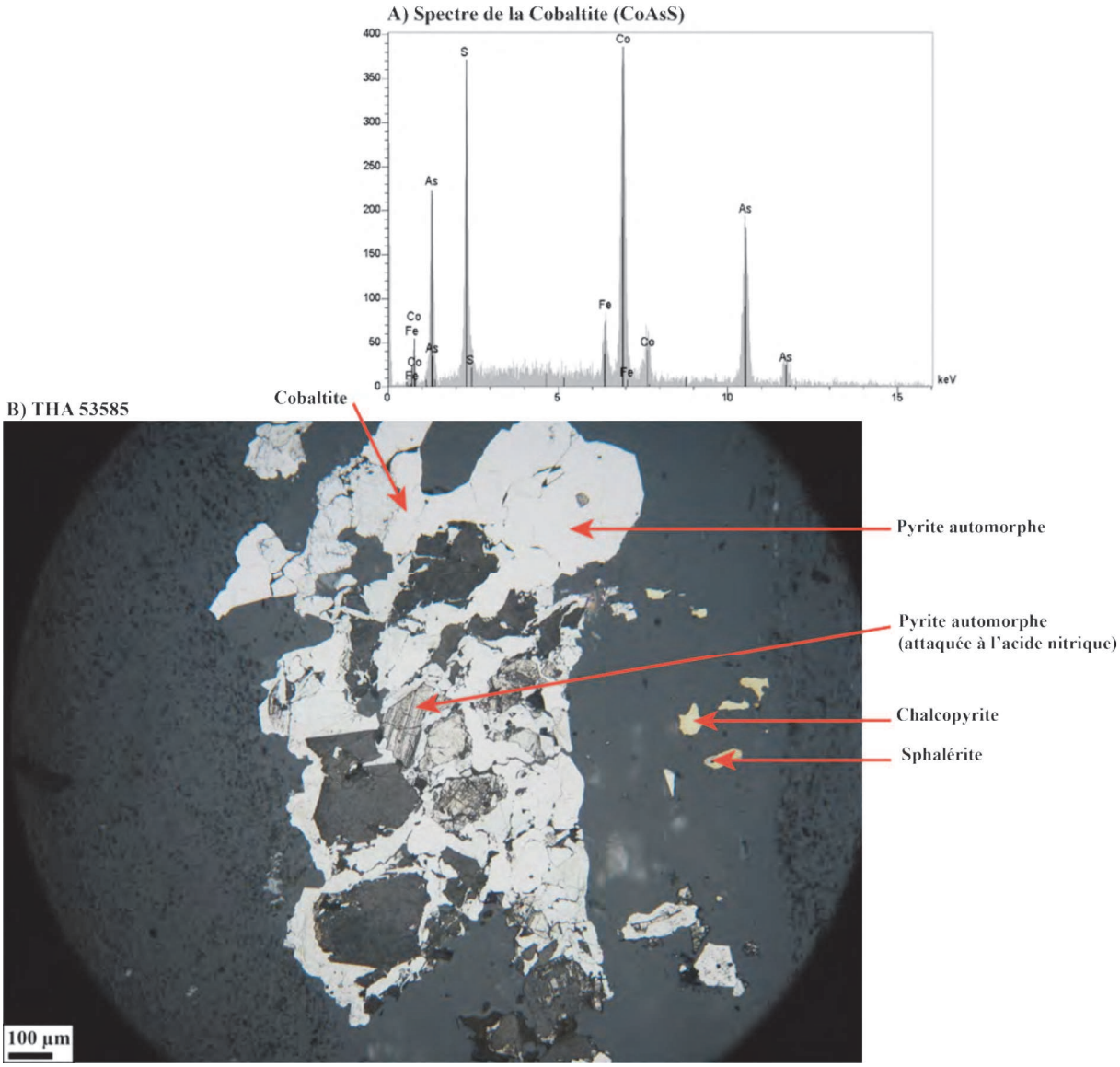


Figure 4.31 : A) Spectre du cristal de cobaltite correspondant à l'image B) Cristaux de cobaltite associés à des cristaux de pyrite, photo prise au microscope métallographique.

7) Bismuthinite et or

On peut observer des inclusions de bismuthinite, de tellurure de bismuth et d'or au sein de la pyrite automorphe et de l'arsénopyrite (Fig. 4.32). La bismuthinite est associée à de la pyrite automorphe, à de l'arsénopyrite, à du tellurure de bismuth et à de l'or. Sa taille est de l'ordre de la dizaine de microns.

Le tellurure de bismuth se trouve associé à de l'arsénopyrite, à de la bismuthinite et à de l'or. Sa taille est de l'ordre de la dizaine de microns.

L'or est associé à de la pyrite automorphe, à de l'arsénopyrite, à du tellurure de bismuth et à de la bismuthinite. Sa taille est de l'ordre de la dizaine de microns.

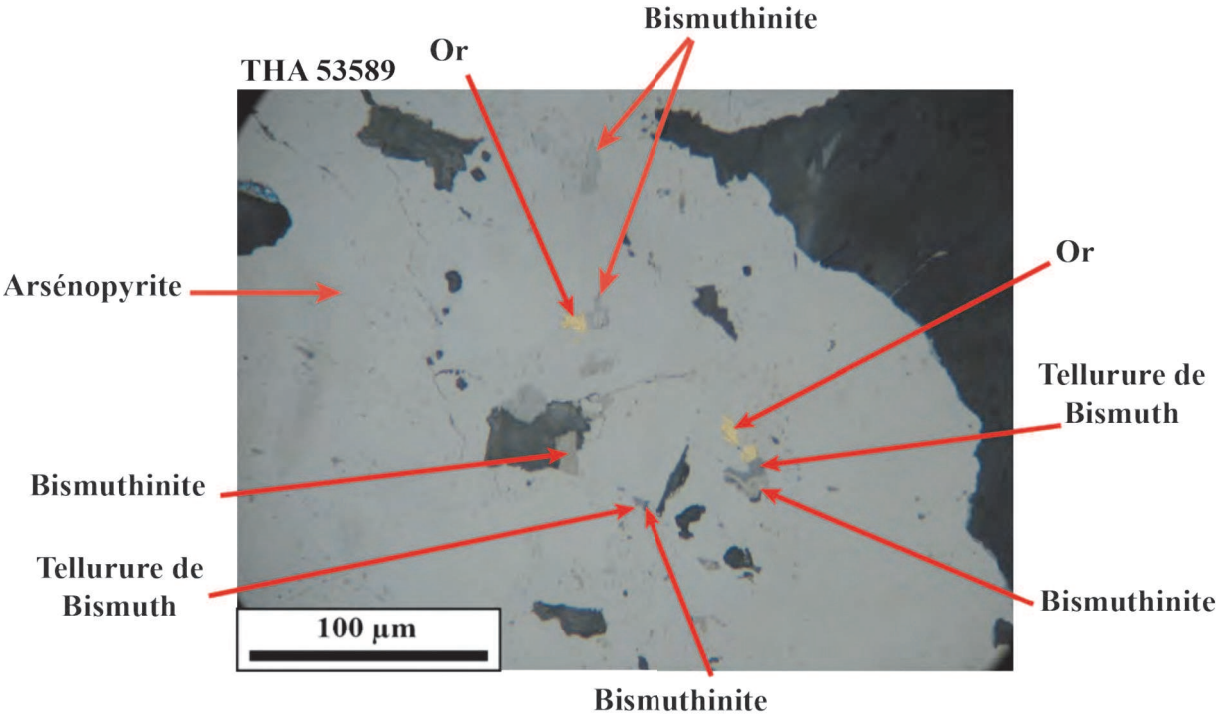


Figure 4.32 : Inclusions de bismuthinite, de tellurobismutite et d'or dans l'arsénopyrite, photo prise au microscope métallographique.

4.3.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Les assemblages minéralogiques permettent ainsi de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrite et de sphalérite (stade 1 Fig. 4.27) ;

2) Cristallisation d'agglomérats de pyrites sous forme de rubans (C et D Fig. 4.26) ;

3) Cristallisation de pyrites automorphes. Celles-ci se déposent autour des agglomérats de pyrites (Fig. 4.26) ;

4) Fracturation ;

5) Cristallisation de chalcopyrite, de sphalérite et d'arsénopyrite. La chalcopyrite et la sphalérite se déposent dans les fissures ouvertes précédemment (entre deux rangs de petites pyrites) (stade 3 Fig. 4.30) et en bordure de pyrites automorphes et de l'arsénopyrite (Fig. 4.33). On peut observer des inclusions de chalcopyrite et de sphalérite dans la pyrite automorphe.

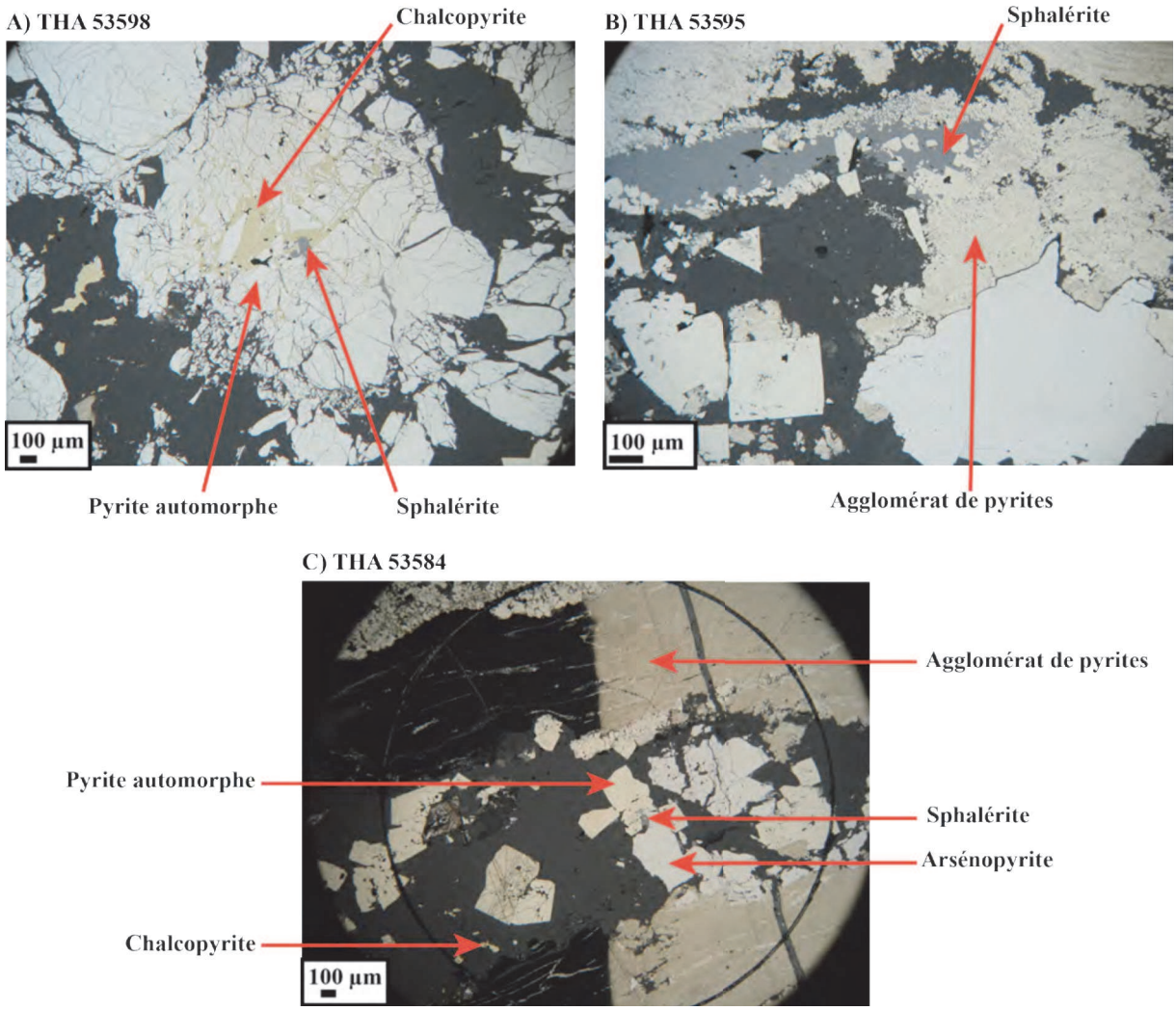


Figure 4.33 : Fracturation et remplissage par la chalcopyrite et la sphalérite dans les fissures ou en bordure des pyrites massives et des arsénopyrites, photos prises au microscope métallographique. A) et B) Echantillon non attaqué. C) Echantillon attaqué à l'acide nitrique (la partie gauche de la photo a été attaquée à l'acide nitrique, la partie droite est non attaquée).

4.3.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Tharsis (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 4.9, 4.10 et 4.11. L'ensemble des analyses chimiques de Tharsis se trouve en Annexe 4.2. Faute de moyens et de temps nous n'avons pu réaliser nos analyses que sur deux sections polies. Le zinc n'est pas exploité à Tharsis car il y a peu de sphalérite. Les sphalérites sont souvent petites, accompagnées d'autres minéraux ou contenant des inclusions de chalcopyrite. Il est donc difficile d'obtenir des analyses de sphalérites pures. C'est pour cela que nous n'avons pas pu comparer deux échantillons de sphalérite dans le tout-venant de Tharsis.

1) Pyrite

Tableau 4.9 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Tharsis. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Pyrite	THA 53585			THA 53584			Moyenne Tharsis		
n	5			22			27		
n gr	5			14			19		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)
S	53,23	0,32	0,61	53,02	0,33	0,63	53,06	0,34	0,63
Pb	n.d.			0,17	n.d.	n.d.	0,17	n.d.	n.d.
Fe	46,33	0,23	0,50	46,12	0,25	0,54	46,16	0,26	0,55
Se	n.d.			n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.		
Ag	n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	n.d.			n.d.			n.d.		
As	0,44	0,13	29,97	0,40	0,19	46,64	0,41	0,18	43,61
Sb	n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			0,08	0,11	142,79	0,06	0,10	160,90
Ni	n.d.			n.d.			n.d.		

On peut constater que la pyrite contient comme éléments mineurs Pb, As et Co (Tab 4.9). Certaines teneurs d'éléments comme Se, Te, Ag, Cu, Sb, In, Bi, Zn, Sn et Ni n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer (1978) (cf. paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2), nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut donc remarquer que As contenu dans la pyrite a une distribution irrégulière. Le Co contenu dans la pyrite de Tharsis a une distribution extrêmement irrégulière.

2) Chalcopyrite

Tableau 4.10 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Tharsis. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Chalcopyrite	THA 53585			THA 53584			Moyenne Tharsis		
n	2			3			5		
n gr	2			2			4		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)
S	34,61	0,00	0,01	34,58	0,27	0,77	34,59	0,19	0,55
Pb	n.d.			n.d.			n.d.		
Fe	29,27	0,10	0,35	29,14	0,07	0,23	29,19	0,10	0,34
Se	n.d.			n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.		
Ag	n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	35,05	0,21	0,61	34,37	0,22	0,63	34,64	0,41	1,20
As	0,15	n.d.	n.d.	0,21	0,06	28,64	0,19	0,06	29,98
Sb	n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.		

L'étude de la chalcopyrite de Tharsis donne les résultats suivants (Tab 4.10) :

- éléments mineurs détectés : As ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Pb, Se, Te, Ag, Sb, In, Bi, Zn, Sn, Co et Ni ;
- distribution des éléments analysés : As contenu dans la chalcopyrite de Tharsis a une distribution régulière.

3) Sphalérite

Tableau 4.11 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant de Tharsis. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

	Moyenne Tharsis		
Sphalérite	THA 53584		
n	38		
n gr	10		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv(%)
S	32,80	0,22	0,67
In	0,01	0,03	282,84
Zn	64,19	0,91	1,42
Sn	n.d.		
Se	n.d.		
Te	n.d.		
Ag	n.d.		
Fe	2,36	0,73	31,15
Cd	n.d.		
Ga	n.d.		
Sb	n.d.		
Cu	0,15	0,16	112,55
Ge	n.d.		
Hg	0,12	0,14	115,93
Mn	n.d.		

Pour la sphalérite de Tharsis, les observations issues de la même étude sont les suivantes (Tab 4.11) :

- éléments mineurs détectés : In, Fe, Cu et Hg ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, Te, Ag, Sb, Sn, Cd, Ga, Ge et Mn ;
- distribution des éléments analysés : Fe contenu dans la sphalérite a une distribution régulière ; Cu et Hg une distribution très irrégulière. In contenu dans la sphalérite de Tharsis a une distribution extrêmement irrégulière.

4.3.5. Comparaison avec d'autres analyses

- **Sphalérite**

Nous avons comparé la composition chimique des sphalérites du tout-venant de Tharsis réalisée à la microsonde électronique SX 50 avec l'analyse des sphalérites provenant du même tout-venant de Tharsis réalisée par Leistel et al, 1998 (Tab 4.12). Nous avons effectué une moyenne des différentes valeurs de sphalérites obtenues par Leistel et al., 1998 afin d'avoir une composition chimique de référence du tout-venant de Tharsis (Tab 4.12).

Tableau 4.12 : Comparaison des compositions chimiques des sphalérites (en % wt) du tout-venant de Tharsis effectuées à la microsonde électronique – Cameca SX50. n.d. correspond aux analyses non détectées par la microsonde électronique car inférieures au seuil de détection. Moyenne correspond à la moyenne des compositions chimiques de sphalérites de Leistel et al., 1998. TV sph correspond à nos analyses. Le rapport correspond à la comparaison de la moyenne (des analyses de Leistel et al., 1998) et de TV sph en prenant la première comme référence.

% wt	Minerai rubané polymétallique microsonde électronique		TV Sph microsonde électronique	rapport TV Sph/moy
n		moyenne	38	
S	33,17 - 33,66	33,42	32,80	0,98
In			0,01	
Zn	57,2 - 57,85	57,53	64,19	1,12
Sn			n.d.	
Se			n.d.	
Te			n.d.	
Ag			n.d.	
Fe	7,64 - 7,81	7,73	2,36	0,31
Cd			n.d.	
Ga			n.d.	
Sb			n.d.	
Cu			0,15	
Ge			n.d.	
Hg			0,12	
Mn			n.d.	
Données sources	Leistel et al., 1998		**cette étude**	

Nous avons illustré cette comparaison sous forme de graphique (Fig. 4.34). On peut constater que la valeur de S est quasiment identique dans nos résultats et ceux de la référence car le rapport est sur la droite x=y. L'élément Zn est enrichi dans nos analyses, car le rapport est légèrement sous la droite x=y. Contrairement aux teneurs en Fe qui sont plus faibles dans nos analyses car le rapport est au-dessus de la droite x=y.

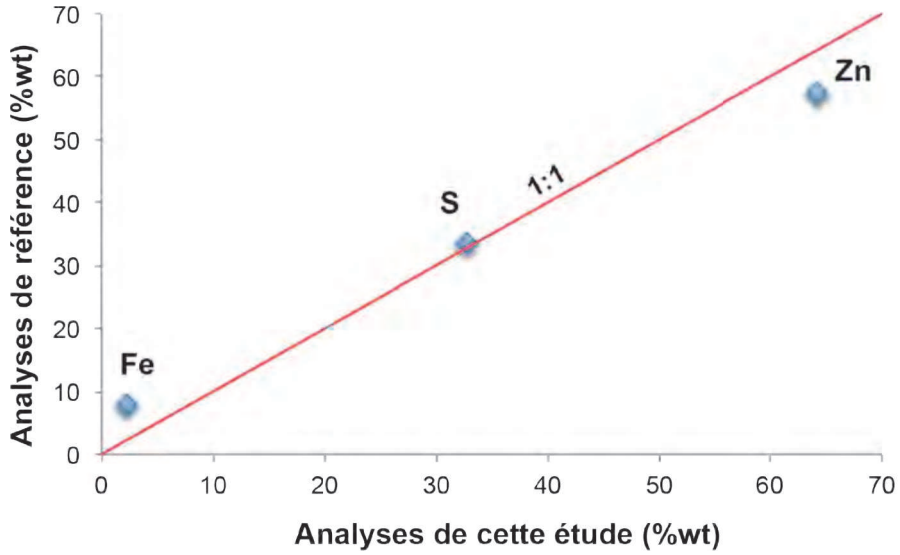


Figure 4.34 : Graphique illustrant la différence entre nos analyses chimiques de sphalérite du tout-venant de Tharsis et de l'analyse de référence (Leistel et al., 1998).

On peut constater que les éléments majeurs sont quasiment identiques dans nos analyses et dans celle de référence. Les différences peuvent être dues à la sensibilité de l'instrument utilisé ainsi qu'aux temps de comptage associés. La plus grande différence est constatée sur le Fe mesuré dans la sphalérite.

4.4 Comparaison des gisements de Tharsis et de Neves Corvo

Il est désormais possible de comparer les différents paramètres (composition minéralogique, microtextures, pseudo-séquence paragénétique et composition chimique) du tout-venant de Tharsis et de Neves Corvo. Ces différents paramètres obtenus vont servir à établir la carte d'identité du tout-venant du minerai provenant de la province Sud-Ibérique et de différencier Neves Corvo de Tharsis.

4.4.1 Composition minéralogique

L'étude des 27 sections polies du tout-venant des minerais de Tharsis et de Neves Corvo a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 4.13 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative :

	Très abondant (AA)	Abondant (A)	Fréquent (F)	Rare + traces(R)
Neves Corvo	**Pyrite (FeS_2)**	**Cassitérite (SnO_2)** **Sphalérite (ZnS)** **Chalcopyrite ($CuFeS_2$)** **Tétraédrite ($(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$)** ***Galène (PbS)***	**Arsénopyrite ($AsFeS_2$)** **Stannite (Cu_2FeSnS_4)** *Këwhile (Cu2(Zn, Fe)SnS4)* *Mawsonite ($Cu_6Fe^{3+}{}_2SnS_8$)*	***Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec 0<x<0,20)*** *Minéraux de Bi* ***Meneghinite ($Pb_{13}CuSb_7S_{24}$)*** ***Bournonite ($PbCuSbS_3$)*** *Minéraux de Co* ***Cubanite ($CuFe_2S_3$)*** *Enargite (Cu_3AsS_4)* *Nekrasovite ($Cu_{18}Cu_6Fe^{2+}{}_2Zn_{0,1}V^{3+}{}_{1,1}Fe^{3+}{}_{0,9}Sn_3As_{1,5}Sb_{1,5}S_{32}$)* *Gudmundite ($Fe^{3+}SbS$)* *Stromeyerite (CuAgS)* *Electrum (Ag, Au)* *Coloradoite (HgTe)* *Roquesite ($CuInS_2$)* *Clausthalite (PbSe)* *Naumannite (Ag_2Se)*
Tharsis	**Pyrite (FeS_2)** **Sphalérite (ZnS)**	***Cassitérite (SnO_2)*** **Chalcopyrite ($CuFeS_2$)** **Galène (PbS)** *Magnétite ($Fe^{2+}Fe_2{}^{3+}O_4$)*	***Meneghinite ($Pb_{13}CuSb_7S_{24}$)*** ***Bournonite ($PbCuSbS_3$)***	***Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec 0<x<0,20)*** *[1] ***Cubanite ($CuFe_2S_3$)*** ***Tétraédrite ($(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$)*** **Arsénopyrite ($AsFeS_2$)** ***Stannite (Cu_2FeSnS_4)*** *[2] *Mackinawite ($(Fe, Ni)_{1+x}$ S avec 0<x<0,11* *Bornite (Cu_5FeS_4)*[2] *Famatinite (Cu_3SbS_4)* Cobaltite (CoAsS) Bismuthinite (Bi_2S_3) Or (Au) Tellurobismutite (Bi_2Te_3)

*Tableau 4.13 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Tharsis et de Neves Corvo (les minéraux en italique n'ont pas été observés mais reportés à partir des travaux de : Marcoux, Moëlo et Leistel, 1996 ; *[1] Aye et Picot, 1976 ; *[2] Garcia de Miguel, 1990). Les minéraux en gras sont présents dans les deux gisements.*

On peut constater que dans les deux minerais étudiés de la province Sud-Ibérique la pyrite est très abondante ; la cassitérite, la chalcopyrite et la galène sont abondantes ; la pyrrhotite et la cubanite sont rares. Ces minéraux sont des marqueurs communs aux deux gisements provenant de la même province. De plus, on peut remarquer que la sphalérite, la tétraédrite, l'arsénopyrite, la stannite, la meneghinite et la bournonite sont présentes dans les deux gisements mais en quantités variables. L'arsénopyrite, la stannite et la tétraédrite sont plus abondantes à Neves Corvo ; alors que la sphalérite, la meneghinite et la bournonite sont plus abondantes à Tharsis.

On peut donc constater que l'on peut différencier d'un point de vue minéralogique ces deux gisements car ils n'ont pas la même distribution des minéraux et que certains sont uniquement présents dans l'un ou l'autre des gisements. Par exemple, en considérant les minéraux assez fréquents, la këstérite et la mawsonite permettent de distinguer le gisement de Neves Corvo. Alors que la magnétite permet de distinguer le gisement de Tharsis.

4.4.2 Microtextures

1) Pyrite

Tout d'abord, on peut remarquer que la majorité des différentes textures de pyrite est présente dans les deux gisements. Seules, les pyrites collomorphes sont uniquement présentes dans le gisement de Neves Corvo (Tab. 4.14).

Tableau 4.14 : Textures des pyrites à Tharsis et Neves Corvo.

Pyrites	Présentes à Tharsis	Présentes à Neves Corvo
agglomérats	THA Py 2	NC Py 3
automorphes	THA Py 1	NC Py 1
framboïdales	THA Py 3	NC Py 4
collomorphes		NC Py 2

On a pu comparer notamment l'évolution des pyrites framboïdales du minerai de Neves Corvo de celui de Tharsis (Fig. 4.35) en mettant en parallèle les six stades d'évolution des pyrites des deux gisements.

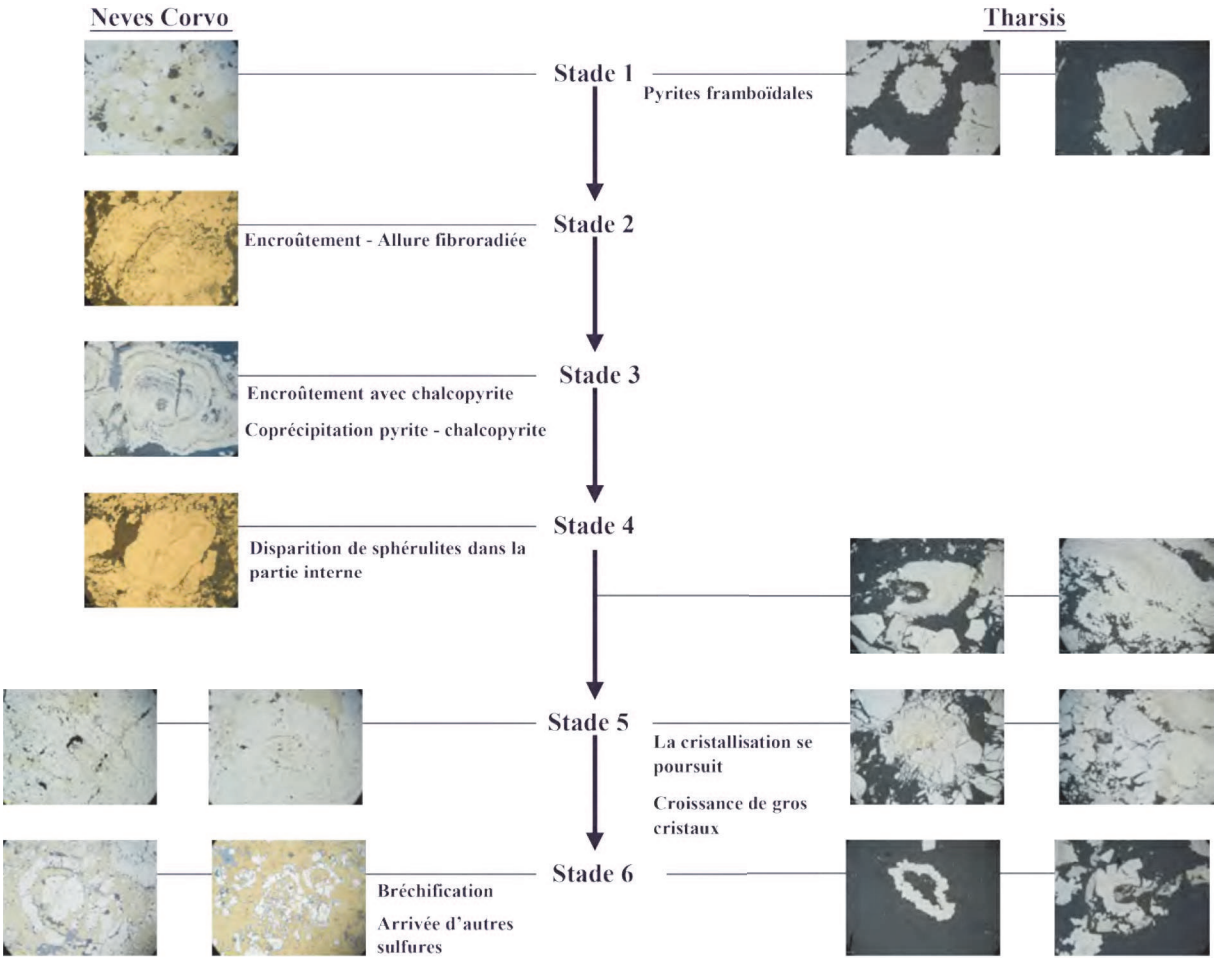


Figure 4.35 : Evolution des pyrites framboïdales de Neves Corvo et de Tharsis (photos prises au microscope métallographique).

On peut constater qu'il manque deux stades de l'évolution des pyrites à Tharsis. On ne retrouve pas la trace des stades 2 et 3 dans le tout-venant de Tharsis. Il semble donc, que l'évolution des pyrites framboïdales permet de distinguer les deux gisements étudiés de la province Sud-Ibérique. Bien sûr, l'interprétation que l'on peut donner à chaque stade peut différer d'un géologue à l'autre, mais ceci est moins vrai en ce qui concerne la succession de ces stades.

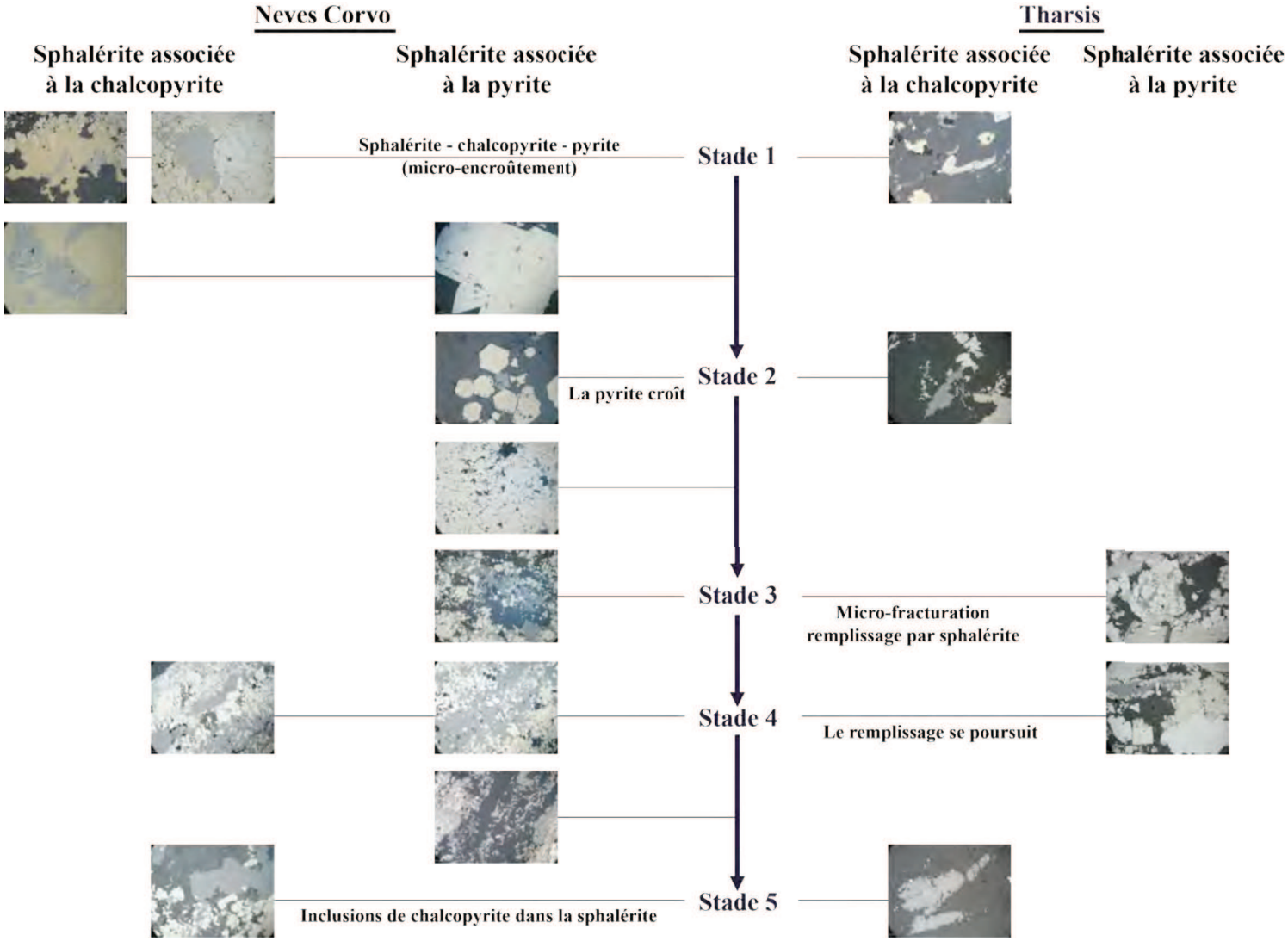


Figure 4.36 : Evolution des sphalérites associées à la pyrite et à la chalcopyrite du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis (photos prises au microscope métallographique).

2) Sphalérite

On a pu comparer l'évolution des sphalérites associées à la pyrite et des sphalérites associées à la chalcopyrite du minerai de Neves Corvo de celui de Tharsis (Fig. 4.36) en mettant en parallèle les cinq stades d'évolution des sphalérites de ces deux gisements

On peut constater que les cinq stades d'évolution des sphalérites sont présents dans les deux gisements. Pour la sphalérite associée à la chalcopyrite, il manque un stade à Neves Corvo et deux stades à Tharsis. Pour la sphalérite associée à la pyrite, il manque un stade à Neves Corvo et trois stades à Tharsis.

4.4.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections polies des deux gisements étudiés, on a pu observer des relations entre les minéraux. Les assemblages minéralogiques observés permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrite et de sphalérite ;
2) Cristallisation des autres formes de pyrites ;
3) Fracturation ;
4) Cristallisation de chalcopyrite et de sphalérite.

En comparant, les séquences paragénétiques des deux gisements, on peut remarquer que la pyrite apparaît toujours en premier, suivie de la chalcopyrite et de la sphalérite. Puis un stade de fracturation se produit suivi de l'apparition d'une nouvelle génération de chalcopyrite et de sphalérite.

4.4.4 Eléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Les éléments mineurs dans la pyrite, la sphalérite et la chalcopyrite ont été recherchés à la microsonde électronique suivant les modalités précisées dans le paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 et les comparaisons entre échantillons ont été menées en utilisant les tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White (cf. chapitre 2 paragraphe 2.5.2.3).

4.4.4.1 Microsonde électronique

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Neves Corvo et de Tharsis (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant aux analyses sont reportés dans le tableau 4.15.

L'ensemble des analyses chimiques de Neves Corvo et de Tharsis se trouve en Annexe 4.1 et 4.2.

Rappelons que, faute de moyens et de temps nous n'avons pu distribuer nos analyses que sur deux sections polies pour les chalcopyrites de Tharsis.

Tableau 4.15 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites, chalcopyrites et sphalérites présentes dans le tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

	Pyrite						Chalcopyrite						Sphalérite					
	Neves Corvo			Tharsis			Neves Corvo			Tharsis			Neves Corvo			Tharsis		
n	142			27			68			5			80			38		
n grains	47			19			25			4			44			10		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)	Teneur moyenne	σ	Cv(%)
S	53,49	0,40	0,74	53,06	0,34	0,63	34,74	0,22	0,65	34,59	0,19	0,55	32,73	0,33	1,02	32,80	0,22	0,67
Pb	0,14	0,15	109,71	0,17	n.d.	n.d.	0,05	0,14	294,56	n.d.								
Fe	46,35	0,43	0,92	46,16	0,26	0,55	29,58	0,26	0,86	29,19	0,10	0,34	1,35	0,77	56,99	2,36	0,73	31,15
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			0,03	0,04	136,28	n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ag	n.d.			n.d.			0,01	0,04	663,32	n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,36	0,29	80,93	n.d.			34,73	0,26	0,74	34,64	0,41	1,20	0,35	0,23	67,32	0,15	0,16	112,55
As	0,18	0,09	51,22	0,41	0,18	43,61	0,01	0,03	435,89	0,19	0,06	29,98						
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			0,04	0,05	114,43	0,01	0,03	282,84
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.								
Zn	0,05	0,15	337,78	n.d.			n.d.			n.d.			65,44	0,89	1,36	64,19	0,91	1,42
Sn	n.d.			n.d.			0,02	0,06	272,80	n.d.			n.d.			n.d.		
Co	0,07	0,06	87,26	0,06	0,10	160,90	n.d.			n.d.								
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.								
Cd													0,26	0,61	239,14	n.d.		
Ga													n.d.			n.d.		
Ge													n.d.			n.d.		
Hg													0,06	0,13	231,73	0,12	0,14	115,93
Mn													n.d.			n.d.		

1) Pyrite

On peut constater que la pyrite de Neves Corvo contient comme éléments mineurs Pb, Cu, As, Co et Zn (Tab 4.15). On peut donc remarquer que As contenu dans la pyrite de Neves Corvo a une distribution irrégulière ; Pb, Cu et Co une distribution très irrégulière. Le Zn contenu dans la pyrite de Neves Corvo a une distribution extrêmement irrégulière.

On peut constater que la pyrite de Tharsis contient comme éléments mineurs Pb, As et Co (Tab 4.15). On peut donc remarquer que As contenu dans la pyrite de Tharsis a une distribution irrégulière ; Co une distribution extrêmement irrégulière.

En comparant les éléments mineurs contenus dans la pyrite des deux gisements, on peut constater que les pyrites de Neves Corvo contiennent du Cu et Zn, alors que celles de Tharsis n'en contiennent pas. Nous pouvons également constater que les éléments mineurs contenus dans les deux gisements ont le même type de distribution ; sauf pour le Co qui a une distribution très irrégulière à Neves Corvo et extrêmement irrégulière à Tharsis.

2) Chalcopyrite

On peut constater que la chalcopyrite de Neves Corvo contient comme éléments mineurs Pb, Ag, As et Sn (Tab 4.15). On peut remarquer que les éléments Pb, Ag, As et Sn contenus dans la chalcopyrite de Neves Corvo ont une distribution extrêmement irrégulière.

On peut constater que la chalcopyrite de Tharsis contient comme élément mineur As (Tab 4.15). On peut remarquer que As contenu dans la chalcopyrite de Tharsis a une distribution régulière.

En comparant les éléments mineurs contenus dans la chalcopyrite des deux gisements, on peut constater que les chalcopyrites de Neves Corvo contiennent du Pb, Ag et Sn, alors que celles de Tharsis n'en contiennent pas. Nous pouvons également constater que les éléments mineurs contenus dans les deux gisements ont le même type de distribution ; sauf pour As qui a une distribution extrêmement irrégulière à Neves Corvo et régulière à Tharsis.

3) Sphalérite

On peut constater que la sphalérite de Neves Corvo contient comme éléments mineurs Fe, Se, Cu, In, Cd et Hg (Tab 4.15). On peut remarquer que les éléments Fe et Cu contenus dans la sphalérite de Neves Corvo ont une distribution irrégulière ; Se et In une distribution très irrégulière. Les éléments Cd et Hg contenus dans la sphalérite de Neves Corvo ont une distribution extrêmement irrégulière.

On peut constater que la sphalérite de Tharsis contient comme éléments mineurs Fe, Cu, In et Hg (Tab 4.15). On peut remarquer que Fe contenu dans la sphalérite de Tharsis a une distribution régulière ; Cu et Hg une distribution très irrégulière. In contenu dans la sphalérite de Tharsis a une distribution extrêmement irrégulière.

En comparant les éléments mineurs contenus dans la sphalérite des deux gisements, on peut constater que les pyrites de Neves Corvo contiennent du Se et Cd, alors que celles de Tharsis n'en contiennent pas. Nous pouvons également constater que les éléments mineurs contenus dans les deux gisements ont le même type de distribution ; sauf pour le Fe qui a une distribution irrégulière à Neves Corvo et régulière à Tharsis, Cu qui a une distribution

irrégulière à Neves Corvo et très irrégulière à Tharsis, In qui a une distribution très irrégulière à Neves Corvo et extrêmement irrégulière à Tharsis et Hg qui a une distribution extrêmement irrégulière à Neves Corvo et très irrégulière à Tharsis.

Nous avons illustré ci-dessous, sous forme de graphiques (Fig. 4.37), les comparaisons des teneurs en éléments entre Neves Corvo et Tharsis en prenant le premier comme référence.

- **Pyrite**

On peut constater que les éléments Pb, As sont enrichis à Tharsis car les rapports respectifs sont au-dessus de la droite x=y (Fig. 4.37 A). Contrairement à Co qui est très légèrement appauvri à Tharsis car son rapport est sous la droite x=y.

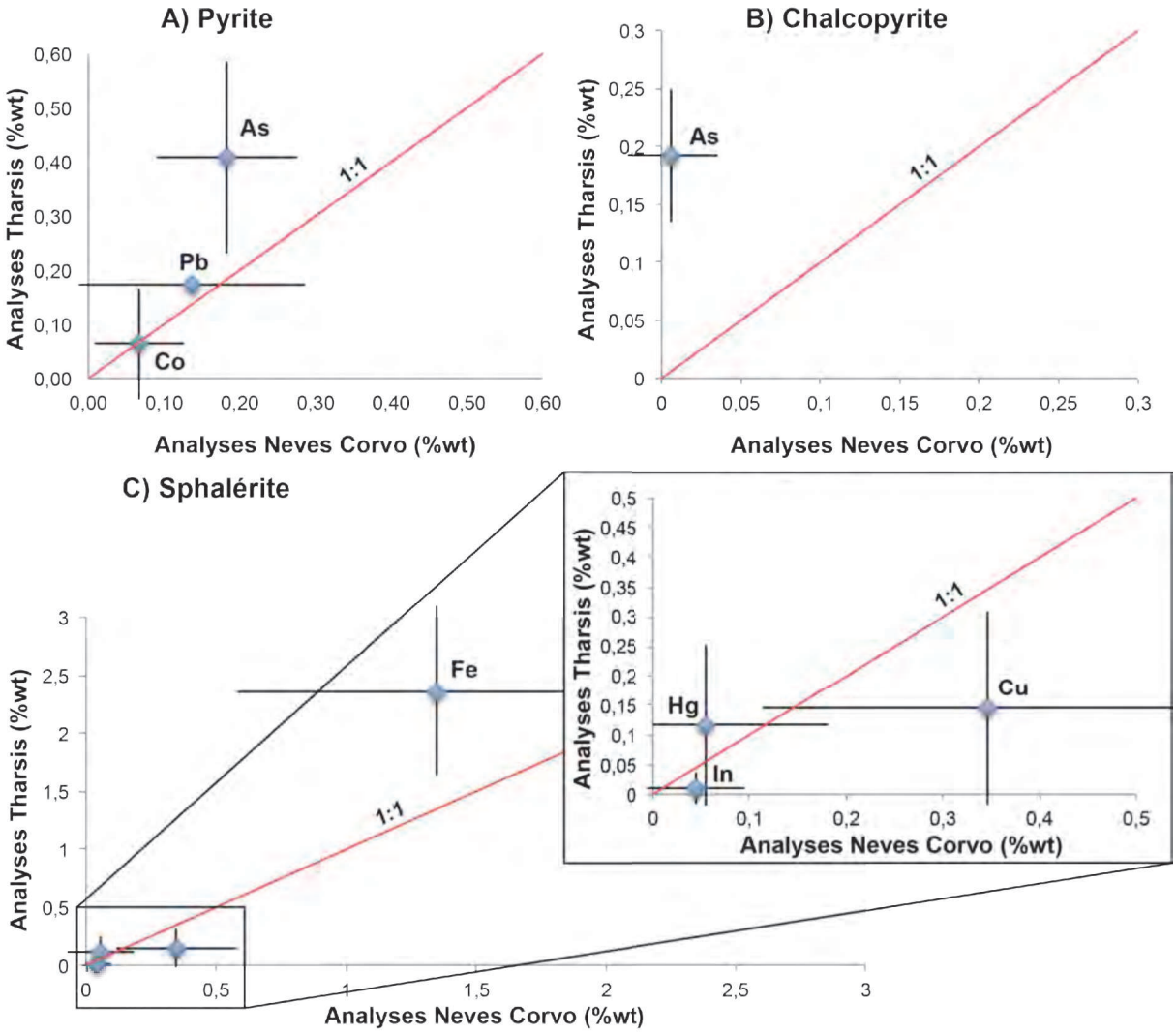


Figure 4.37 : Graphiques illustrant le rapport des teneurs en éléments des pyrites, des chalcopyrites et des chalcopyrites du tout-venant entre Tharsis et Neves Corvo (les sulfures de ce gisement sont utilisées comme référence). Les barres d'erreur correspondent à deux fois la valeur de l'écart type.

- **Chalcopyrite**

On peut constater que les valeurs de As sont enrichis à Tharsis par rapport à Neves Corvo car le rapport des teneurs est au-dessus de la droite x=y (Fig. 4.37 B).

- **Sphalérite**

On peut constater que les valeurs de Fe et Hg sont enrichis à Tharsis par rapport à Neves Corvo car les rapports des teneurs sont au-dessus de la droite x=y (Fig. 4.37 C). Contrairement à Cu et In qui sont appauvris à Tharsis car leurs rapports sont sous la droite x=y.

4.4.4.2 Test de Kolmogorov-Smirnov

La comparaison d'échantillons provenant de gisements différents permet de vérifier l'hétérogénéité des résultats entre les deux gisements. Pour cela, il faut s'assurer de la différence des distributions d'un élément mineur donné dans une phase minéralogique donnée entre les deux gisements.

1) Pyrite

Nous avons comparé les pyrites provenant du tout-venant des gisements de Neves Corvo et de Tharsis. Cette comparaison a été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Le résultat obtenu (Tab. 4.16) montre que, quel que soit le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), les teneurs des éléments Co, As et Pb diffèrent significativement entre les deux gisements pour un risque de 5 et de 1 % (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 4.3).

Tableau 4.16 : Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les pyrites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis.

NC-THA	Kolmogorov-Smirnov Quartiles / Risques 5 et 1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles / Risques 5 et 1%	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Pyrite		Co, As, Pb		Co, As, Pb

2) Chalcopyrite

Nous avons comparé les chalcopyrites provenant du tout-venant des gisements de Neves Corvo et de Tharsis. Cette comparaison a été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Le résultat obtenu (Tab 4.17) montre que, quel que soit le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), la teneur de l'élément As diffère significativement entre les deux gisements pour un risque de 5 et de 1 % (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 4.4).

Tableau 4.17 : Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les chalcopyrites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. Les cases grisées correspondent à $K<\sqrt{n}$ (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

NC-THA	Kolmogorov-Smirnov Quartiles / Risques 5 et 1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles / Risques 5 et 1%	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Chalcopyrite		As		As

3) Sphalérite

Nous avons comparé les sphalérites provenant du tout-venant des gisements de Neves Corvo et de Tharsis. Cette comparaison a été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Le résultat obtenu (Tab 4.18) montre que, quel que soit le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), les teneurs des éléments Hg, Fe, Cu et In diffèrent significativement entre les deux gisements pour un risque de 5 et de 1 % (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 4.5).

Tableau 4.18 : Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les sphalérites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis.

NC-THA	Kolmogorov-Smirnov Quartiles / Risques 5 et 1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles / Risques 5 et 1%	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Sphalérite		Hg, Fe, Cu, In		Hg, Fe, Cu, In

4.4.4.3 Test de Colin-White

Un autre test statistique est réalisé : le test de Colin-White. Pour chaque élément, on compare également les deux gisements non par rapport à la teneur de cet élément mais par rapport au rang de la concentration de cet élément.

1) Pyrite

Nous avons comparé les pyrites provenant du tout-venant des gisements de Neves Corvo et de Tharsis. Cette comparaison a été réalisée à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de constater que les concentrations des éléments tels que As et Pb diffèrent presque certainement entre les deux gisements ; en revanche Co ne diffère pas significativement entre les deux gisements (Tab 4.19) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 4.6).

Tableau 4.19 : Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les sphalérites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis.

NC-THA	Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère
Pyrite	Co	As, Pb

2) Chalcopyrite

Nous avons comparé les chalcopyrites provenant du tout-venant des gisements de Neves Corvo et de Tharsis. Cette comparaison a été réalisée à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de remarquer que les concentrations de l'élément As diffèrent presque certainement entre les deux gisements (Tab 4.20) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 4.7).

Tableau 4.20 : Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les chalcopyrites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis.

NC-THA	Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère
Chalcopyrite		As

3) Sphalérite

Nous avons comparé les sphalérites provenant du tout-venant des gisements de Neves Corvo et de Tharsis. Cette comparaison a été réalisée à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de remarquer que les concentrations des éléments tels que Hg, Fe et Cu diffèrent presque certainement entre les deux gisements et qu'In diffère probablement entre les deux gisements (Tab 4.21) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 4.8).

Tableau 4.21 : Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les sphalérites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis.

NC-THA	Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère
Sphalérite		Hg, Fe, Cu, (In)

4.4.4.4 Conclusion

Tableau 4.22 : Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites, chalcopyrites et sphalérites du tout-venant de Neves Corvo et de Tharsis. Les cases grisées correspondent à $K<\sqrt{n}$ (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

NC-THA	Kolmogorov-Smirnov Quartiles / Risques 5 et 1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles / Risques 5 et 1%		Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Pyrite		Co, As, Pb		Co, As, Pb		As, Pb, Co
Chalcopyrite		As		As		As
Sphalérite		Hg, Fe, Cu, In		Hg, Fe, Cu, In		Hg, Fe, Cu, (In)

Le test de Kolmogorov-Smirnov en prenant en compte le mode de calcul par décile (Tab 4.22) donne des informations plus précises sur la structure des histogrammes mais il nécessite au minimum 100 analyses. Ce qui n'est pas le cas pour tout les résultats présentés (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2). Il apparaît donc que ce test n'est pas approprié pour obtenir des résultats rapides et peu coûteux.

Le test de Colin-White montre quasiment les mêmes résultats que ceux obtenus avec le test de Kolmogorov-Smirnov (Tab 4.22). -Il apparaît donc que quel que soit le test statistique utilisé pour déterminer les éléments mineurs contenus dans les minéraux cibles permettant de différencier un gisement par rapport à l'autre, nous obtenons les mêmes résultats. La méthode la plus rapide et la moins coûteuse serait le test de Colin-White. Celle-ci impose un nombre

minimal de 15 analyses. Ce test statistique permet de différencier le gisement de Tharsis par rapport à celui de Neves Corvo.

Il faut également distinguer les éléments en fonction de leur distribution (Tab 4.23) afin d'identifier ceux qui permettent le mieux de caractériser le gisement.

Tableau 4.23 : Distribution des éléments mineurs de la pyrite, de la chalcopyrite et de la sphalérite des tout-venants de Neves Corvo et de Tharsis (d'après Kuzvart et Bohmer, 1978 (cf. paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2)). Les éléments en gras sont communs aux deux gisements.

	Pyrite		**Chalcopyrite**		**Sphalérite**	
Distribution	**NC**	**THA**	**NC**	**THA**	**NC**	**THA**
Très régulière						
Régulière				**As**		**Fe**
Irrégulière	**As**	**As**			**Fe, Cu**	
Très irrégulière	Pb, Cu, **Co**				Se, **In**	**Cu, Hg**
Extrêmement irrégulière	Zn	**Co**	Pb, Ag, **As**, Sn		Cd, **Hg**	**In**

Les éléments qui permettent de mieux caractériser un gisement sont ceux qui possèdent un degré d'homogénéité de leur distribution fort (c'est-à-dire un coefficient de variation faible). Dans notre cas, nous considérerons un élément possédant une distribution très régulière, régulière et irrégulière comme utilisable en tant que marqueur.

Pour la pyrite, l'élément permettant de comparer au mieux deux gisements est As ; pour la chalcopyrite l'élément est As et pour la sphalérite les éléments sont Fe et Cu (Tab 4.23).

Le paramètre correspondant au degré d'homogénéité de la distribution sera pris en compte dans la carte d'identité des gisements.

4.5 Le traitement minéralurgique de Neves Corvo

Dans cette partie est présentée une caractérisation du traitement minéralurgique selon le formalisme de la « perte de mémoire » exposé dans le paragraphe 2.5.3.1 du chapitre 2 ; Cette caractérisation constitue le paramètre du traitement minéralurgique de la carte d'identité du concentré de Neves Corvo.

Par ailleurs, une comparaison du chimisme des pyrites, sphalérites et chalcopyrites constituant les matériaux échantillonnés a été menée. Elle a été effectuée en utilisant les mêmes méthodes que celles utilisées pour comparer les phases minérales analysées dans le tout-venant (cf. paragraphe 4.2.4 du chapitre 4).

4.5.1 Caractérisation du traitement minéralurgique

Le matériel provient des différentes étapes du traitement minéralurgique de la mine de Neves Corvo. Les différentes étapes de la chaîne de traitement minéralurgique ont été décrites dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre 2. Les échantillons nous ont été fournis par la société exploitante Somincor. Ils proviennent de 7 points d'échantillonnage. Le nom de chaque échantillon, le point d'échantillonnage associé ainsi que le temps de résidence minimal et le flux de matière sont donnés dans la figure 4.38 ci-dessous.

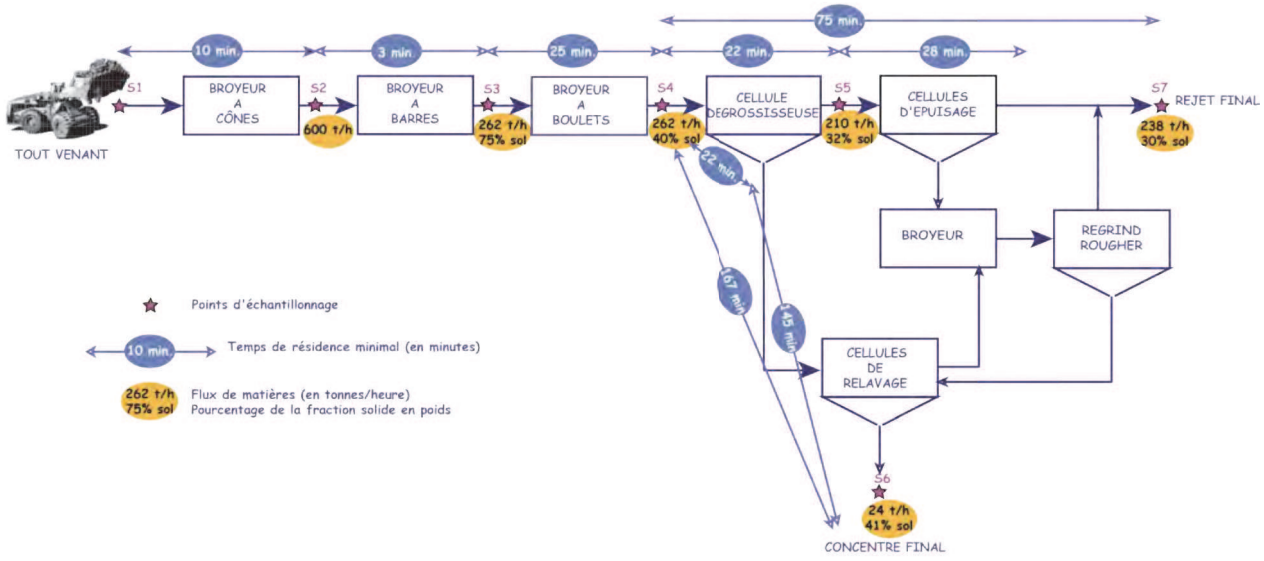


Figure 4.38 : Schéma simplifié du traitement minéralurgique du tout-venant de Neves Corvo. Les étoiles représentent les points d'échantillonnage des échantillons S1 à S7.

Les échantillons prélevés le long de la chaîne de traitement se présentent sous forme de poudres plus ou moins grossières selon l'avancement du traitement.

4.5.2 Composition minéralogique et microtextures

Au cours des différentes étapes du traitement minéralurgique, la composition minéralogique, les microtextures et la pseudo-séquence paragénétique sont identiques à celles déterminées dans le tout-venant étudié dans la partie 4.2.

Le tableau 4.24, présente la minéralogie à chaque étape du traitement minéralurgique de Neves Corvo.

Tableau 4.24 : Minéraux détectés dans les échantillons prélevés à différentes étapes du traitement minéralurgique.

Echantillons	AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare	Composition chimique Labo SOMINCOR
NC-S1 Tout-venant	pyrite, chalcopyrite, sphalérite			stannite, arsénopyrite, cassitérite	
NC-S2 Sortie broyeur à cônes	pyrite, chalcopyrite	sphalérite		stannite, arsénopyrite, cassitérite	
NC-S3 Sortie broyeur à barres	pyrite, chalcopyrite	sphalérite		stannite, arsénopyrite, cassitérite	
NC-S4 Sortie broyeur à boulets	pyrite	chalcopyrite	sphalérite	stannite, arsénopyrite, cassitérite	22,54% Fe, 13,78% S, 2,92% Cu, 0,77% Zn, 0,20% Pb, 0,16% Sn
NC-S5 Sortie cellule dégrossisseuse	pyrite		chalcopyrite, sphalérite	arsénopyrite	21,07% Fe, 11,36% S, 0,52 % Cu, 0,49% Zn, 0,13% Pb, 0,13% Sn
NC-S6 Concentré final	chalcopyrite	sphalérite	pyrite	stannite, cassitérite	30% Fe, 29,98% S, 23,14% Cu, 2,94% Zn, 0,67% Pb, 0,35%Sn
NC-S7 Rejet final	pyrite, arsénopyrite			sphalérite, chalcopyrite	22,31% Fe, 13,02% S, 0,67% Cu, 0,58% Zn, 0,14% Pb, 0,13% Sn

Les échantillons étant sous forme de poudre très fine, il est plus difficile d'étudier les textures. Cependant, il a été possible d'observer, dans les différents matériaux échantillonnés, les assemblages minéralogiques évoquant les six stades d'évolution des pyrites framboïdales reconnus lors de l'étude du tout-venant (Fig. 4.39).

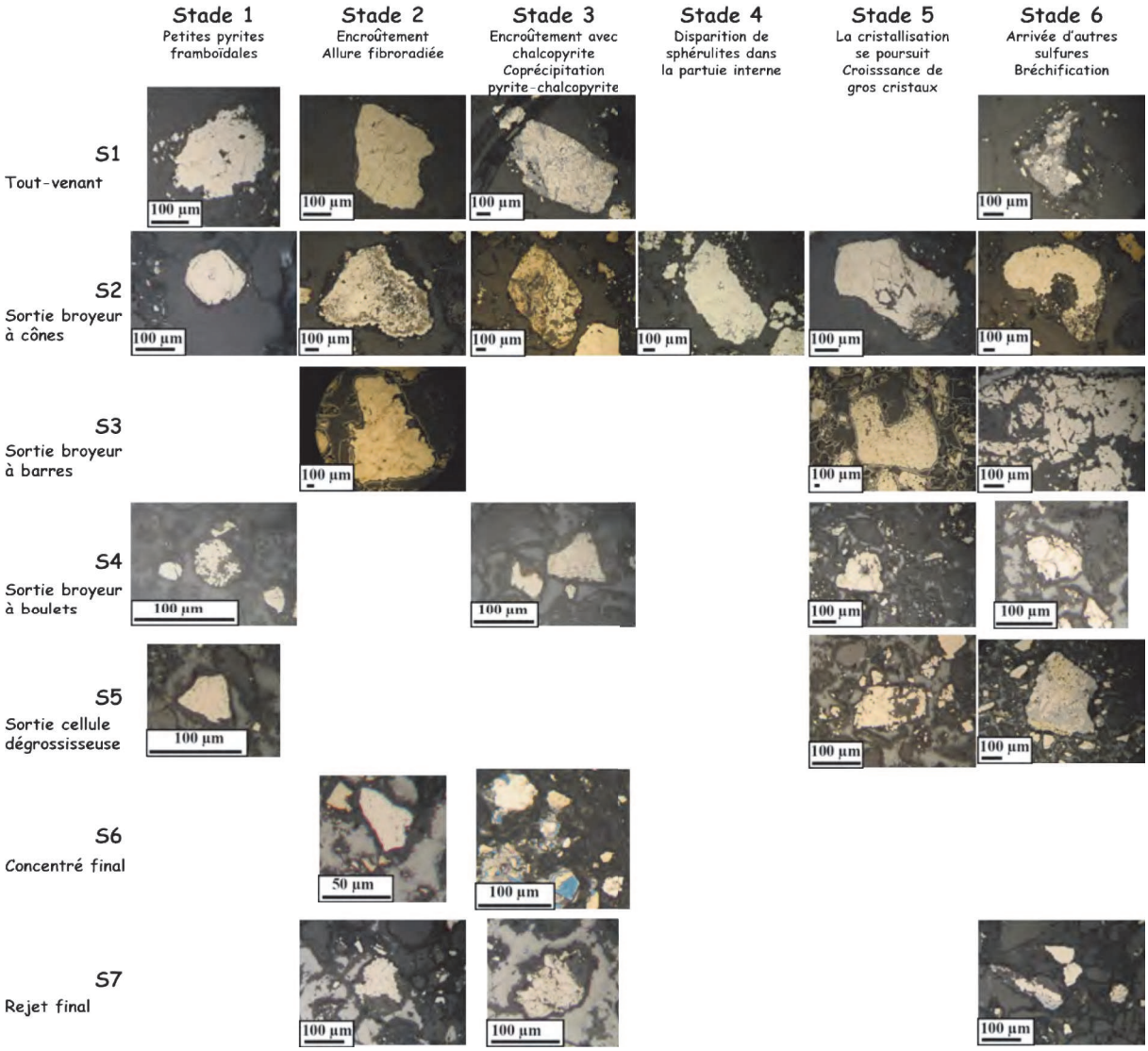


Figure 4.39 : Les différents stades de l'évolution des pyrites framboïdales tels qu'ils apparaissent dans les produits du traitement minéralurgique de Neves Corvo (photos prises au microscope métallographique).

On peut constater que plus le traitement minéralurgique avance plus il est difficile de retrouver toutes les étapes d'évolution des pyrites framboïdales car la granulométrie est de plus en plus fine. Par contre, on peut remarquer qu'il est toujours possible de retrouver des indices de pyrites framboïdales dans le concentré et le rejet final (Fig. 4.39).

4.5.3 Evaluation de la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors d'un traitement minéralurgique

L'évaluation de la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant lors du traitement minéralurgique de Neves Corvo a été faite en suivant les modalités précisées dans le paragraphe 2.5.3 du chapitre 2.

4.5.3.1 « Perte de mémoire » expérimentale (PM_{exp})

Nous avons calculé la « perte de mémoire » expérimentale en cuivre, zinc et fer au cours de la chaîne de traitement minéralurgique de Neves Corvo. Bien entendu, un même traitement pourrait être appliqué aux éléments mineurs.

Le détail des calculs ne sera expliqué que pour le cuivre.

Les données de la teneur moyenne en éléments (Tab.4.25) de roches totales ont été acquises au ©Niton (spectromètre à fluorescence X portable) au BRGM d'Orléans. Pour cela des pastilles de poudre de roche de 13mm de diamètre ont été compactées sous 8t/cm^2 à la presse hydraulique Perkin-Elmer.

Tableau 4.25 : Teneurs moyennes en cuivre, zinc et fer d'après les valeurs obtenues au ©Niton et au XRF (réalisées par le laboratoire de la mine) et les valeurs correspondant au paramètre « perte de mémoire » pour chaque étape du traitement minéralurgique de Neves Corvo. Le nombre d'analyses réalisées au ©Niton est précisé. La teneur en métal obtenue au ©Niton est donnée avec un intervalle de confiance de 95%.

	S1 Tout-venant	S2 Sortie du broyeur à cônes	S3 Sortie du broyeur à barres	S4 Sortie du broyeur à boulets	S5 Sortie des cellules dégrossisseuses	S6 Concentré
Temps de résidence minimal (en min)	0	10	13	38	60	205
Nombre d'analyse réalisé au ©Niton	7	5	5	5	5	5
Paramètre "perte de mémoire" du Cu = ppm(Cu)	0	0.61	0.95	0.92	0.46	195.06
Teneur en Cu avec un intervalle de confiance de 95% mesurée au ©Niton	1.38 ± 0.12	2.45 ± 0.02	2.72 ± 0.26	2.7 ± 0.02	0.44 ± 0.02	20.6 ± 1.07
Teneur en Cu mesurée au laboratoire de la mine				2.92	0.52	23.14
Paramètre "perte de mémoire du Zn = ppm(Zn)	0	2.62	0.88	1.23	0.44	46.15
Teneur en Zn avec un intervalle de confiance de 95% mesurée au ©Niton	0.36 ± 0.04	0.93 ± 0.02	0.69 ± 0.1	0.75 ± 0.03	0.43 ± 0.01	2.78 ± 0.14
Teneur en Zn mesurée au laboratoire de la mine				0.77	0.49	2.94
Paramètre "perte de mémoire" du Fe = ppm(Fe)	0	0	0.04	0.07	0.03	0.43
Teneur en Fe avec un intervalle de confiance de 95% mesurée au ©Niton	16.98 ± 1.34	17.47 ± 1.12	20.4 ± 1.15	21.47 ± 0.18	19.81 ± 0.25	28.13 ± 1.37
Teneur en Fe mesurée au laboratoire de la mine				22.54	21.07	30

On peut comparer les résultats obtenus au ©Niton avec ceux obtenus par XRF au laboratoire de la mine de Neves Corvo (Tab. 4.25). Cette comparaison est illustrée par la figure 4.40. Les coefficients de corrélation linéaire entre les analyses réalisées par le laboratoire de la mine et nos analyses sont égaux à l'unité pour les trois éléments dosés ; par ailleurs les trois droites de régression présentent des pentes de valeurs proches de l'unité et des ordonnées à l'origine proches de zéro. Les résultats des deux laboratoires sont donc quasiment identiques.

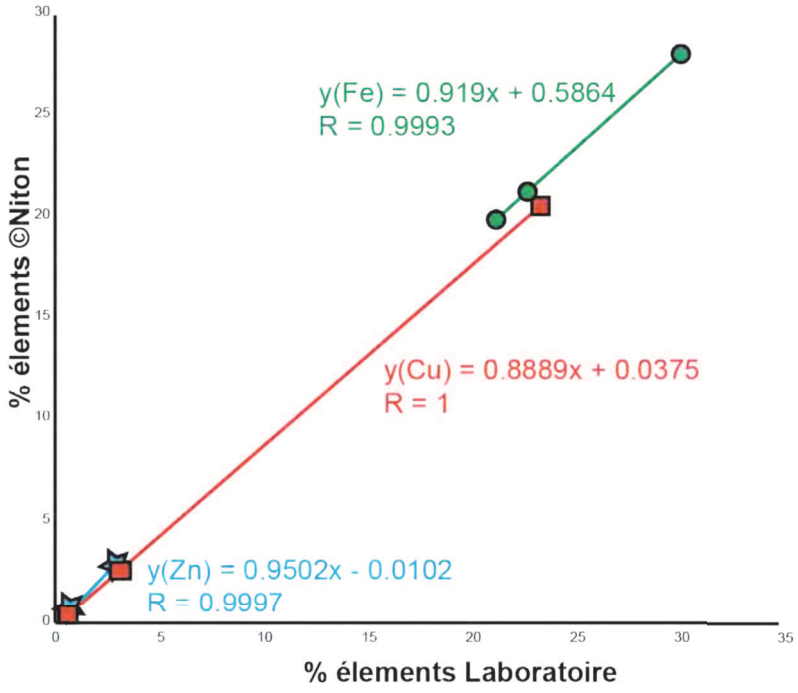


Figure 4.40 : Comparaison des résultats pour le fer (cercle), le cuivre (carré) et le zinc (étoile) obtenus au ©Niton et de ceux obtenus au XRF du laboratoire de la mine de Neves Corvo. Les coefficients de corrélation linéaire R et les équations de régression linéaire sont donnés pour les métaux analysés.

Ensuite, nous avons calculé le paramètre « perte de mémoire » : $\left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2$ au cours du traitement minéralurgique (Tab.4.25).

Enfin, nous avons représenté l'évolution des valeurs du paramètre « perte de mémoire » pour les teneurs en Cu, Zn et Fe sous la forme de courbes (Fig. 4.41) où l'aire colorée représente la « perte de mémoire » expérimentale PM_{exp}.

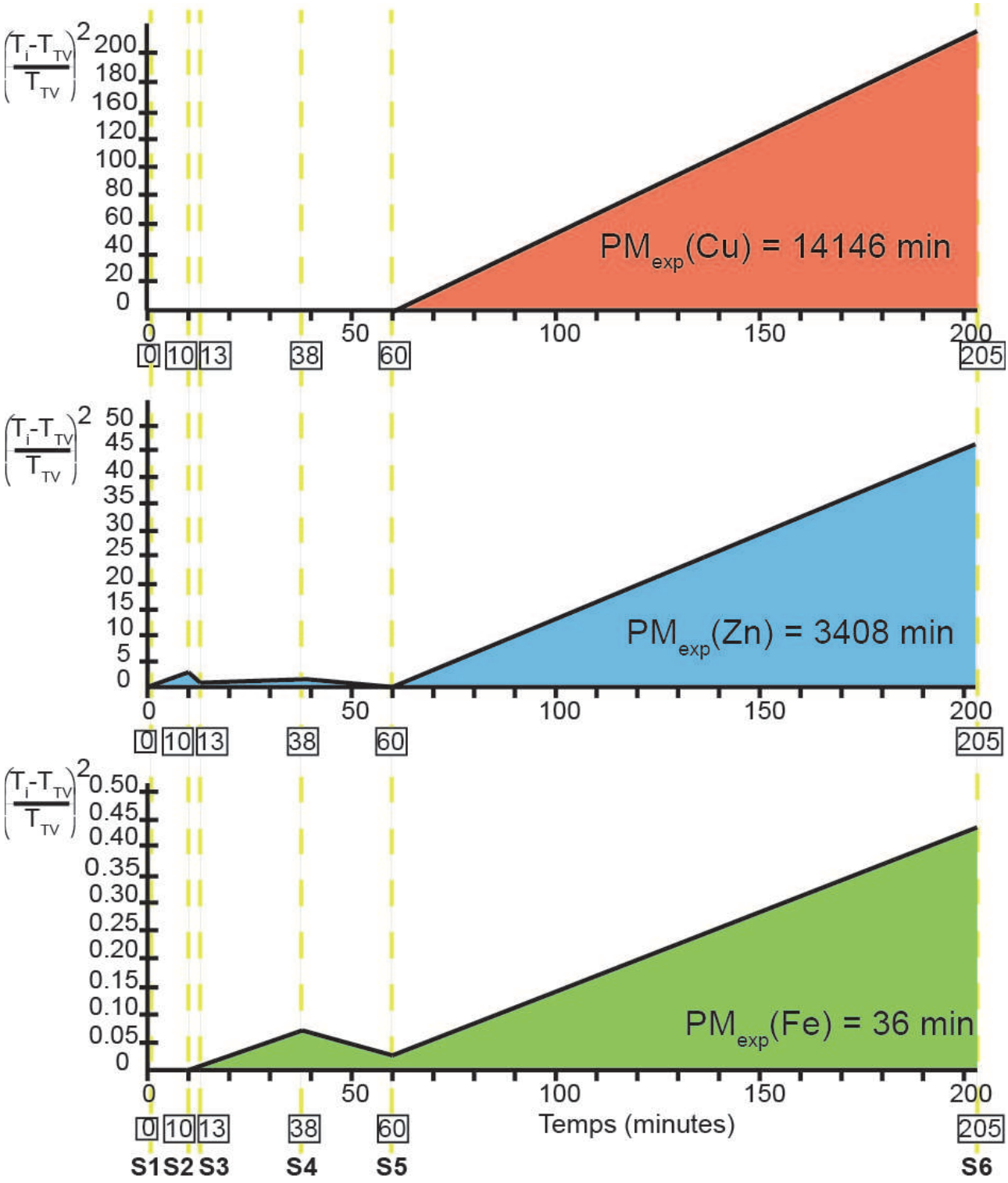


Figure 4.41 : Représentation graphique de la « perte de mémoire » du cuivre, du zinc et du fer au cours du traitement minéralurgique à Neves Corvo. Les différentes étapes sont S1 : tout-venant, S2 : sortie du broyeur à cônes, S3 : sortie du broyeur à barres, S4 : sortie du broyeur à boulets, S5 : sortie des cellules dégrossisseuses, S6 : concentré. Le temps dans les carrés correspond au temps de résidence minimal (en minutes). Les aires colorées représentent la « perte de mémoire » expérimentale ; leurs valeurs sont données.

Le calcul de la « perte de mémoire » pour la caractéristique teneur en cuivre est égale à $PM_{exp}(Cu)$ = 14146 min. Le résultat a été obtenu en intégrant la courbe selon $PM_{\exp} = \int_0^t \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} \right)^2 dt$ (1, cf. paragraphe 2.5.3.1.3 chapitre 2), soit:

$$PM_{\exp}(Cu) = \frac{t_{10} \cdot ppm_{10}}{2} + (t_{13} - t_{10})(ppm_{13} + (\frac{ppm_{13} - ppm_{10}}{2})) + (t_{58} - t_{13})(ppm_{13} + (\frac{ppm_{58} - ppm_{13}}{2})) + (t_{60} - t_{58})(ppm_{58} + (\frac{ppm_{60} - ppm_{58}}{2})) + (t_{205} - t_{60})(ppm_{60} + (\frac{ppm_{205} - ppm_{60}}{2}))$$

Avec ti le temps de résidence minimal à l'étape i du traitement et $ppm_i = \left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}} \right)^2$.

La même démarche a été effectuée pour le zinc et le fer :
« Perte de mémoire » du zinc $PM_{exp}(Zn)$ = 3408 min.
« Perte de mémoire » du fer $PM_{exp}(Fe)$ = 36 min.

4.5.3.2 « Perte de mémoire » et cinétique de flottation (PM_k)

Une loi cinétique de flottation est définie par analogie avec la cinétique de réactions chimiques (cf. paragraphe 2.5.3.1.4 du chapitre 2). On peut donc établir une relation entre les constantes cinétiques d'ordre 1 et 2 (k_1 et k_2), le paramètre « perte de mémoire » et la mesure expérimentale de la « perte de mémoire » :

1) Si la cinétique est d'ordre 1, on a: $PM_1 = \frac{e^{2 \cdot k_1 \cdot t} - 4 \cdot e^{k_1 \cdot t} + 2 \cdot k_1 \cdot t + 3}{2 \cdot k_1}$; (3)

2) Si la cinétique est d'ordre 2, on a: $PM_2 = \frac{-1}{T_{TV} \cdot k_2 \cdot (1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t)} + \frac{2 \cdot Ln(1 - T_{TV} \cdot k_2 \cdot t)}{T_{TV} \cdot k_2} + t + \frac{1}{T_{TV} \cdot k_2}$.

Dans les deux cas, les conditions initiales imposées sont: à t=0, $Ln(T_i/T_{TV})$ = 0 pour la cinétique d'ordre 1 (Fig.4.42 A) et $(1-T_{TV}/T_i)$ = 0 pour la cinétique d'ordre 2 (Fig.4.42 B).

De plus, comme on est dans une cinétique de flottation, nous ne placerons que les points correspondant aux prélèvements effectués dans la portion flottation du circuit, soit : S4, S5 et S6.

On obtient k_1=0.0109, avec un coefficient de corrélation de 0,53. On obtient $Ttv*k_2$= 0.0018, avec une valeur nulle du coefficient de corrélation. On peut donc en déduire que le cuivre répond à une cinétique plutôt d'ordre 1 lors de la flottation du traitement minéralurgique de Neves Corvo.

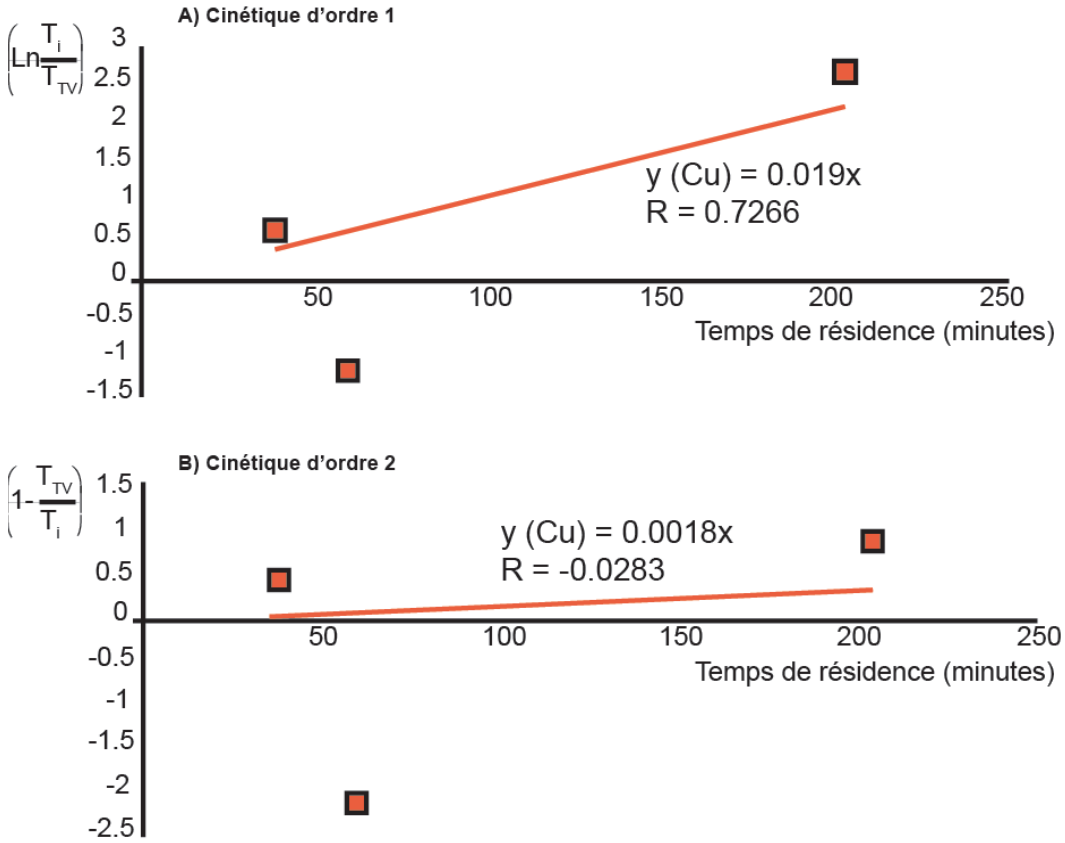


Figure 4.42 : Représentation graphique de : A) la cinétique d'ordre 1 et de B) la cinétique d'ordre 2 du cuivre au cours de la flottation (S4, S5, S6) durant le traitement minéralurgique de Neves Corvo.

Le calcul de la « perte de mémoire » du cuivre obéissant à une cinétique d'ordre 1 (PM_1(Cu)= 5819 min) se fait à partir de la formule $PM_1 = \frac{e^{2 \cdot k_1 \cdot t} - 4 \cdot e^{k_1 \cdot t} + 2 \cdot k_1 \cdot t + 3}{2 \cdot k_1}$. (3)

Le même raisonnement a été suivi pour les autres éléments (Zn et Fe) au cours du traitement minéralurgique de Neves Corvo.Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.26:

Tableau 4.26 : Synthèse des résultats de la « perte de mémoire » expérimentale et de la « perte de mémoire » associée à la cinétique de flottation (toutes les PM sont exprimées en min).

	Toutes les étapes du traitement minéralurgique	Cinétique d'ordre 1	Cinétique d'ordre 2
Cu	PM_{exp}=14146	λ_1=0.011 R=0.53 PM_1=5819	λ_2=0.013 R=-8.10^{-4} T_{TV}*k_2=0.0018
Zn	PM_{exp}=3408	λ_1=0.0098 R=0.83 PM_1=1818	λ_2=0.011 R=0.43 T_{TV}*k_2=0.0044
Fe	PM_{exp}=36	λ_1=0.0026 R=0.71 PM_1=27	λ_2=0.0027 R=0.47 T_{TV}*k_2=0.0021

4.5.3.3 « Perte de mémoire » selon le formalisme de Liapunov

Un autre moyen d'estimer la « perte de mémoire » d'un élément au cours du traitement minéralurgique est d'utiliser le formalisme de Liapunov qui mesure la vitesse de « perte de mémoire » des conditions initiales d'un système dynamique.

On modélise la courbe de la variation de la valeur d'une caractéristique à une étape i (soit Ti) par rapport au tout-venant (T_i/T_{TV}) en fonction du temps de résidence à l'aide d'une exponentielle. Cela permet d'obtenir une équation du type exp(λt) où λ est le coefficient de Liapunov qui mesure la vitesse de variation des caractéristiques du tout-venant lors du processus minéralurgique. Les conditions initiales imposées sont à t=0, (Ti/Ttv) =1 et à t_n, $T_i/T_{TV} = T_C/T_{TV}$, où t_n est le temps de résidence minimal à la dernière étape du traitement minéralurgique, c'est-à-dire celle où est produit le concentré et T_C la valeur de la caractéristique considérée dans le concentré.

Pour que la courbe de régression exponentielle soit la plus juste possible, il faut qu'elle passe le plus près possible du point correspondant au concentré. On a ajouté aux données 9 points présentant les mêmes coordonnées que le concentré afin de contraindre la courbe de régression exponentielle à passer au plus près du point correspondant au concentré.

Deux cas vont être envisagés :

1) Le calcul de la « perte de mémoire » à partir de la teneur en cuivre en prenant en compte toutes les étapes du process (Fig.4.43).
   λ=0.013
   PM_λ = 6050 min calculée à partir de la formule $PM_\lambda = (e^{2\lambda t} - 4\, e^{\lambda t} + 3 + 2\lambda t)/2\lambda$; (5)

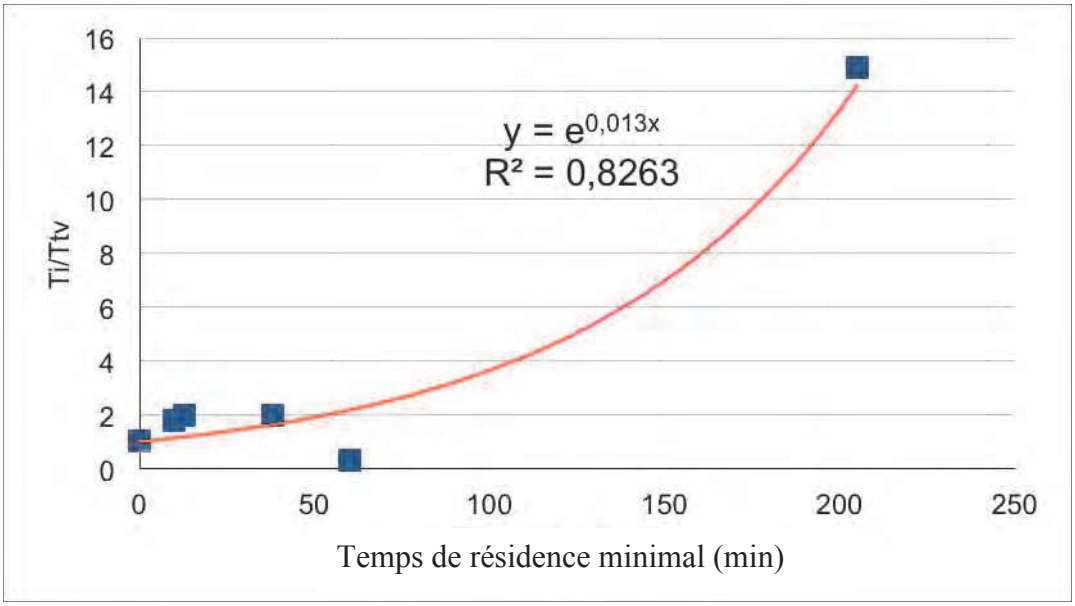


Figure 4.43 : Représentation graphique « exponentielle » de la « perte de mémoire » du cuivre en prenant en compte toutes les étapes du process.

2) Le calcul de la « perte de mémoire » à partir de la teneur en cuivre entre le tout-venant et le concentré (2 points seulement). Dans la représentation graphique correspondant à ce calcul (Fig. 4.44), à cause de la méthode employée, la courbe exponentielle passe parfaitement par les deux points (R^2=1). De ce fait, la « perte de mémoire » déduite sera considérée comme maximale pour le calcul avec l'exposant de Liapunov. En effet, si on compare avec la courbe exponentielle d'ajustement passant par tous les points du process (Fig. 4.43), on a, dans cette dernière, un palier entre t=0 (temps de résidence de l'échantillon S1) et 38 min (temps de résidence correspondant à l'échantillon S4) correspondant aux étapes de broyage, étapes qui ne sont pas prises en compte dans le dernier calcul (Fig. 4.44).

λ_{max}=0.013.

$PM_{\lambda max}$ =6538 min calculée à partir de la formule $PM_{\lambda} = (e^{2\lambda t} - 4e^{\lambda t} + 3 + 2\lambda t)/2\lambda$. (5)

On a donc 6050 = PM_{λ} < $PM_{\lambda max}$ =6538 min à comparer avec PM_{exp}(Cu) = 14146 min.

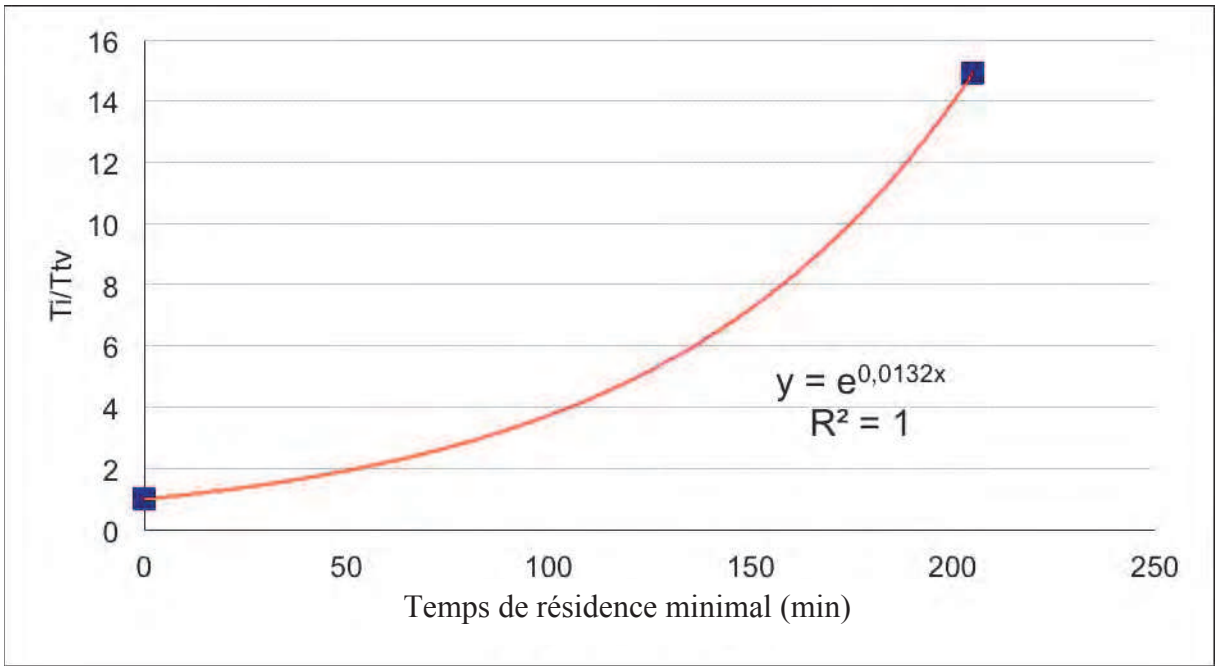


Figure 4.44 : Représentation graphique « exponentielle » de la variation de T_i/T_{TV} en fonction du temps de résidence minimal « perte de mémoire » du cuivre en ne prenant en compte que le tout-venant et le concentré.

La comparaison entre la « perte de mémoire » expérimentale (PM_{exp}, Fig. 4.41) et la « perte de mémoire » déduite du formalisme de Liapunov en tenant compte de toutes les étapes du traitement (PM_{λ}, Fig. 4.43) est donnée en figure 4.45. La différence correspond à l'aire hachurée.

On peut constater qu'entre ces 2 calculs, il y a un surplus d'aire pour PM_{exp}, illustré par des hachures sur la figue 4.45.

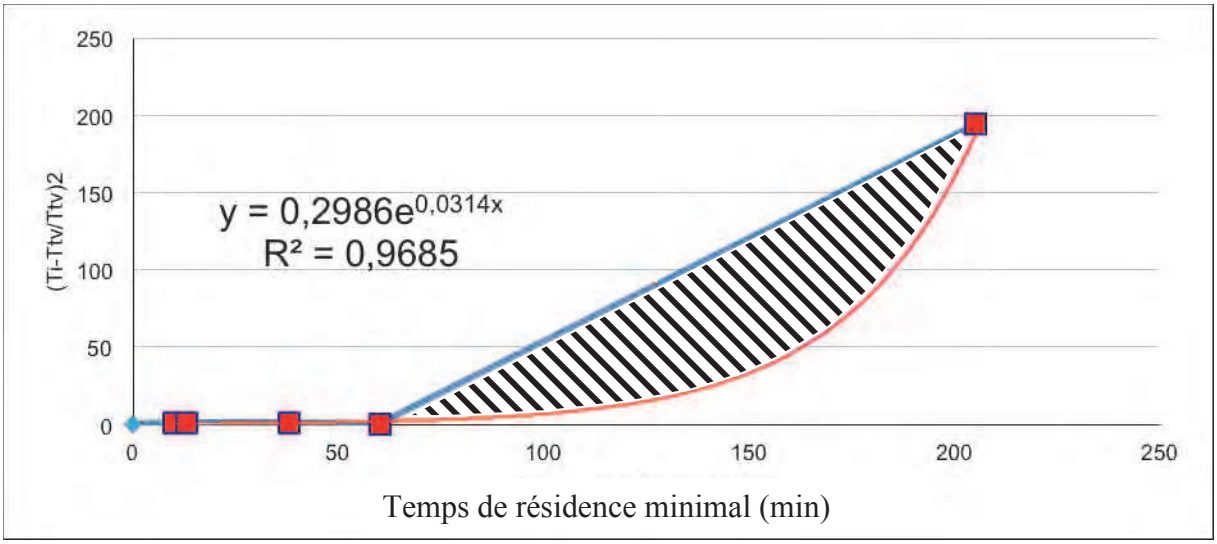


Figure 4.45 : Représentation graphique de la comparaison entre les « pertes de mémoire » expérimentale et calculée selon le formalisme de Liapunov pour le cuivre au cours du traitement minéralurgique à Neves Corvo.

Afin d'éviter ce surplus d'aire et de pouvoir comparer au mieux la « perte de mémoire » calculée selon le formalisme de Liapunov à celle calculée directement à partir des données expérimentales, on se propose de modéliser l'aire de « perte de mémoire » sous forme exponentielle ($PM_{\lambda exp,}$ Fig. 4.46) pour avoir la même forme que celle déduite du formalisme de Liapunov. Dans ce cas, aucune condition initiale n'a été imposée, c'est-à-dire qu'à t=0, $\left(\frac{T_i - T_{TV}}{T_{TV}}\right)^2$ peut être différent de zéro. La valeur de l'ordonnée à l'origine permet de tester la validité de la modélisation.

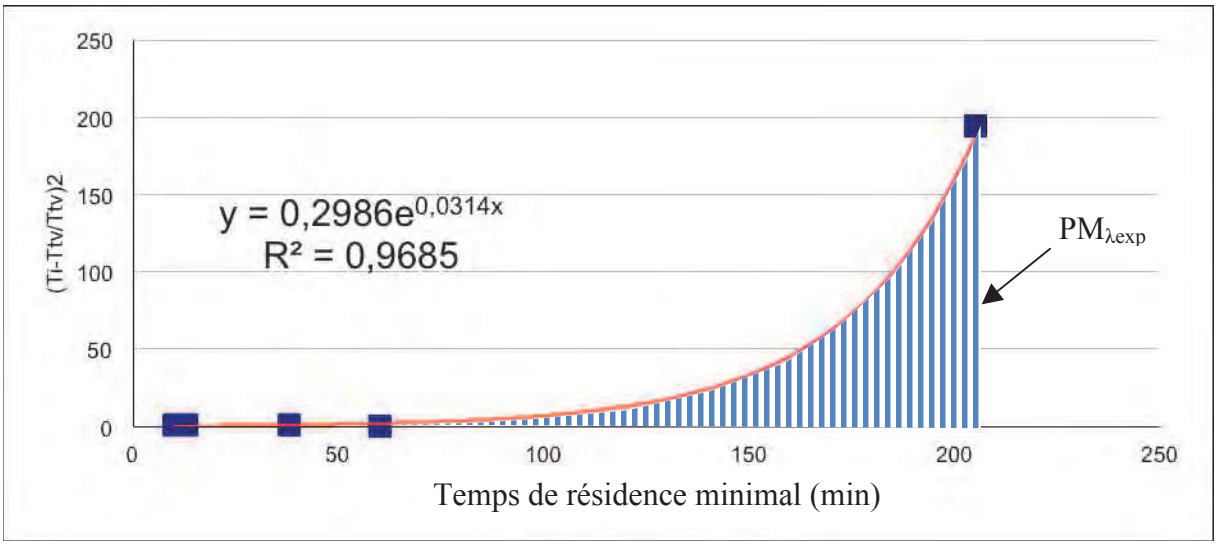


Figure 4.46 : Représentation graphique « exponentielle » de la « perte de mémoire » du cuivre au cours du process de Neves Corvo.

Dans le cas étudié, cette valeur est de 0,3 et peut être considérée comme acceptable.
Le calcul de la « perte de mémoire » du cuivre $PM_{exp\lambda}(Cu)$ = 5929 min se fait en intégrant l'équation de la courbe $\int_0^{205} 0.3e^{0.031t}\,dt$.

Finalement on a 6050 = PM $_{\lambda}$ < PM $_{\lambda max}$ =6538 min à comparer avec $PM_{exp\,\lambda}$ (Cu) = 5929 min et a PM_{exp}(Cu) = 14146 min.

4.5.3.4 « Perte de mémoire » selon le formalisme de Lipunov et cinétique de flottation

Une loi cinétique de flottation est définie par analogie avec la cinétique de réactions chimiques. On peut donc établir une relation entre l'exposant de Liapunov, les constantes cinétiques d'ordres 1 et 2 (k_1 et k_2), le paramètre « perte de mémoire » et la mesure expérimentale de la « perte de mémoire » :

1) Si la cinétique est d'ordre 1, on a: $k_1=\lambda_1$; (7)

2) Si la cinétique est d'ordre 2, on a: $\lambda_2 = \frac{-Ln(1-T_{TV}\cdot k_2\cdot t)}{t}$. (8)

Dans les deux cas, les conditions initiales imposées sont: à t=0, $Ln(T_i/T_{TV}) = 0$ (Fig. 4.47) pour la cinétique d'ordre 1 et $(1-T_{TV}/T_i) = 0$ (Fig. 4.48) pour la cinétique d'ordre 2.

De plus, comme on est dans une cinétique de flottation, nous ne placerons que les points correspondant aux prélèvements effectués dans la portion flottation du circuit, soit : S4, S5 et S6.

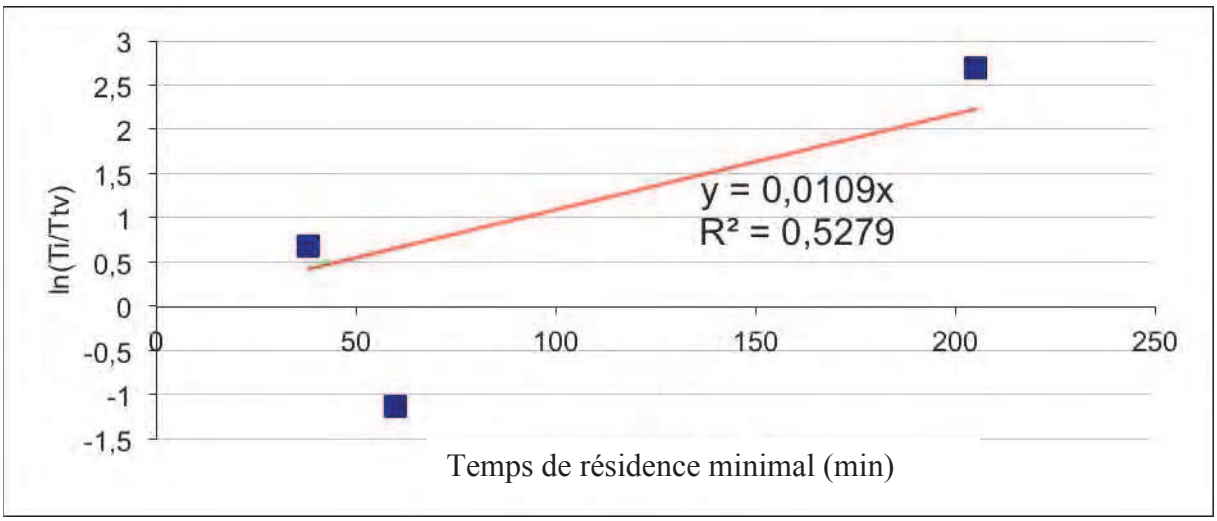


Figure 4.47 : Représentation graphique de la cinétique d'ordre 1 du cuivre au cours du la flottation durant le process de Neves Corvo.

On obtient $k_1=\lambda_1=0.0109$, avec un coefficient de corrélation de 0,53. Ce résultat est assez proche de celui trouvé précédemment par l'exposant de Liapunov ($\lambda=0.013$).

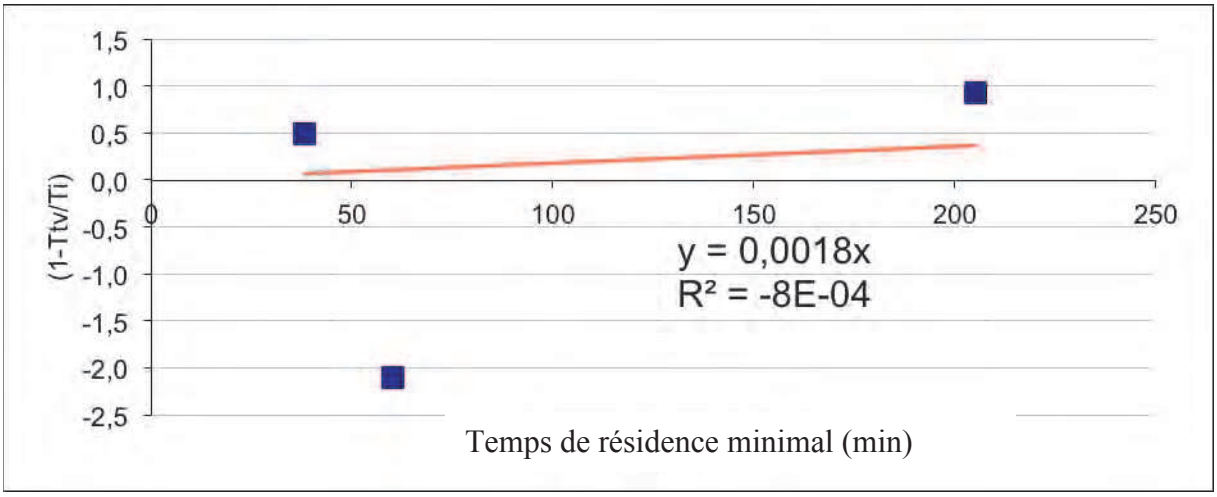


Figure 4.48 : Représentation graphique de la cinétique d'ordre 2 du cuivre au cours de la flottation durant le process de Neves Corvo.

On obtient λ_2=0.0022 (avec Ttv*k_2= 0.0018), avec une valeur nulle du coefficient de corrélation. Ce résultat est différent de celui trouvé précédemment par l'exposant de Liapunov (λ=0.013).

On peut donc en déduire que le cuivre répond à une cinétique plutôt d'ordre 1 lors de la flottation du traitement minéralurgique de Neves Corvo.

Le calcul de la « perte de mémoire » du cuivre obéissant à une cinétique d'ordre 1 (PM_1(Cu)= 5819 min) se fait à partir de la formule $PM_1 = \frac{e^{2 \cdot k_1 \cdot t} - 4 \cdot e^{k_1 \cdot t} + 2 \cdot k_1 \cdot t + 3}{2 \cdot k_1}$. (3)

Le même raisonnement a été suivi pour les autres éléments (Zn et Fe) au cours du process de Neves Corvo.

Tous les résultats sont donnés dans le tableau 4.27:

Tableau 4.27 : Synthèse des résultats de la « perte de mémoire » (toutes les PM sont exprimées en min).

	Toutes les étapes du process	Que le tout-venant et le concentré	Cinétique 1	Cinétique 2
Cu	λ=0,013 R^2=0,83 PM_λ=6050	λ_{max}=0,013 R^2=1 $PM_{\lambda max}$=6538	λ_1=0,011 R^2=0,53 PM_1=5819	λ_2=0,013 R^2=-8,10^{-4}
	PM_{exp}=14146			
	$PM_{\lambda exp}$=5929 R^2=0,97	$PM_{\lambda exp}$=6591 R^2=1		
Zn	λ=0,01 R^2=0,84 PM_λ=1818	λ_{max}=0,01 R^2=1 $PM_{\lambda max}$=1818	λ_1=0,0098 R^2=0,83 PM_1=1818	λ_2=0,011 R^2=0,43
	PM_{exp}=3408			
	$PM_{\lambda exp}$=2203 R^2=0,70	$PM_{\lambda exp}$=2983 R^2=1		
Fe	λ=0,0025 R^2=0,92 PM_λ=27	λ_{max}=0,0025 R^2=1 $PM_{\lambda max}$=27	λ_1=0,0026 R^2=0,71 PM_1=27	λ_2=0,0027 R^2=0,47
	PM_{exp}=36			
	$PM_{\lambda exp}$=20 R^2=-0,78	$PM_{\lambda exp}$=13 R^2=1		

4.5.3.5 Conclusion

La « perte de mémoire » expérimentale (PM_{exp}) est caractéristique d'une chaîne de traitement minéralurgique à un moment donné. Pour obtenir ce paramètre, il nous faut les compositions chimiques et les temps de résidence minimaux aux différentes étapes du traitement minéralurgique. Ce calcul est réalisé en évaluant l'aire qui se trouve sous la courbe « perte de mémoire » expérimentale (PM_{exp}) en fonction du temps de résidence minimal.

Un autre moyen d'estimer la « perte de mémoire » d'un élément au cours du traitement minéralurgique est d'utiliser le formalisme de Liapunov qui mesure la vitesse de « perte de mémoire » des conditions initiales d'un système dynamique. Pour cela, nous pouvons utiliser deux méthodes. La première nécessite les compositions chimiques et les temps de résidence

minimaux aux différentes étapes du traitement tandis que la deuxième méthode ne nécessite que les compositions chimiques et le temps de résidence minimal jusqu'à obtention du concentré. Cette dernière méthode peut être considérée comme la « perte de mémoire » maximale pour le calcul avec l'exposant de Liapunov (car la courbe exponentielle passe parfaitement par les deux points : $R^2=1$).

On peut considérer qu'entre la « perte de mémoire » expérimentale (PM_{exp}) et la « perte de mémoire » déduite du formalisme de Liapunov (PM_λ) il y a une différence. Lors du calcul de l'intégrale permettant d'estimer la « perte de mémoire » expérimentale (PM_{exp}) il y a un surplus d'aire. Afin d'éviter ce surplus d'aire, nous avons modélisé l'aire de « perte de mémoire » sous forme exponentielle ($PM_{\lambda exp}$).

Une loi cinétique de flottation est définie par analogie avec la cinétique de réactions chimiques. Il y a une relation entre l'exposant de Liapunov, les constantes cinétiques et la « perte de mémoire ». Pour calculer les « pertes de mémoire » en fonction des constantes cinétiques nous avons également besoin des compositions chimiques et des temps de résidence minimaux aux étapes de flottation du traitement minéralurgique.

Pour calculer la « perte de mémoire » d'une chaîne de traitement minéralurgique donnée à un moment donné, il faut au minimum les compositions chimiques du tout-venant et du concentré ainsi que le temps de résidence minimal jusqu'à l'obtention du concentré.

En considérant que le traitement minéralurgique de la mine de Neves Corvo à un moment donné correspond à une cinétique d'ordre 1, on peut calculer PM_1.

De plus, il est intéressant de comparer PM_1 et PM_{exp} (Tab 4.27).

On peut constater que toutes ces valeurs ont le même ordre de grandeur sauf $PM_{exp(Cu)}$ où on a un ordre de grandeur supérieur.

PM_{exp} mesure la difficulté d'effectuer l'inversion concentré tout-venant et donc l'erreur associée à cette inversion.

Comme attendu, la comparaison entre les « pertes de mémoire » en Cu, Zn et Fe, montre que la « perte de mémoire » (PM) du métal principal est beaucoup plus forte que celle des éléments secondaires. Ce résultat est une autre façon de souligner l'importance de ces éléments secondaires dans la traçabilité des concentrés.

Le but ultime de cette étude, qui s'insère dans une étude globale visant à créer une carte d'identité des minerais, serait de réaliser une banque de données regroupant les caractéristiques des usines de traitement minéralurgique et d'assurer un suivi dans le temps de ces caractéristiques.

4.6 Carte d'identité

Tous les paramètres obtenus dans ce chapitre permettent d'obtenir les caractéristiques des tout-venants de Neves Corvo et de Tharsis et d'établir leur carte d'identité (Fig. 4.49 A et B).

Afin de pouvoir différencier les deux gisements, nous avons déterminé les paramètres permettant de discriminer un gisement par rapport à l'autre (Fig. 4.49 C).

Figure 4.49 : Arborescence des caractéristiques des tout-venants de Neves Corvo et de Tharsis permettant de différencier un gisement par rapport à l'autre. A) Carte d'identité de Neves Corvo ; B) Carte d'identité de Tharsis ; C) Paramètres de la carte d'identité permettant de discriminer Neves Corvo de Tharsis

A) Carte d'identité de Neves Corvo

Gisement		Neves Corvo
Composition minéralogique	AA	Pyrite
	A	Cassitérite, Sphalérite, Chalcopyrite, Tétraédrite, Galène
	F	Arsénopyrite, Stannite, Kësterite Mawsonite
	R	Pyrrhotite, Minéraux Bi, Meneghinite, Bournonite, Minéraux Co, Cubanite, Enargite, Nekrasovite, Gudmundite, Stromeyerite, Electrum, Coloradite, Roquésite, Clausthalite, Naumannite
Microtextures	Pyrite	automorphe (NC Py1), collomorphe (NC Py 2), agglomérat (NC Py 3), framboïdale (NC Py 4)
	Sphalérite	automorphe sans inclusions (NC Sph 1), automorphe avec bandes de croissance (NC Sph 2), dans fissures (NC Sph 3)
	Chalcopyrite	massive (NC Cpy 1), grains isolés ou en fissures (NC Cpy 2)
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites framboïdales, chalcopyrite et sphalérite 2) Cristallisation de pyrites collomorphes 3) Cristallisation de pyrites en agglomérats 4) Cristallisation de pyrites automorphes 5) Fracturation 6) Cristallisation de chalcopyrite et de sphalérite
Eléments mineurs	Pyrite	Pb, Cu, As, Co, Zn
	Sphalérite	In, Se, Fe, Cd, Cu, Hg
	Chalcopyrite	Pb, Ag, As, Sn
Distribution des éléments	Pyrite	distribution irrégulière: As distribution très irrégulière: Pb, Cu, Co distribution extrêmement irrégulière: Zn
	Sphalérite	distribution irrégulière: Fe, Cu distribution très irrégulière: In, Se distribution extrêmement irrégulière: Cd, Hg
	Chalcopyrite	distribution extrêmement irrégulière: Pb, Ag, As, Sn
Perte de mémoire expérimentale	PMexp(Fe) =	36 min
	PMexp(Zn) =	3408 min
	PMexp(Cu) =	14146 min

B) Carte d'identité de Tharsis

Gisement		Tharsis
Composition minéralogique	AA	Pyrite, Sphalérite
	A	Cassitérite, Chalcopyrite, Galène, Magnétite
	F	Meneghinite, Bournonite
	R	Pyrrhotite, Cubanite, Tétraédrite, Arsénopyrite, Stannite, Mackinawite, Bornite, Famatinite, Cobaltite, Bismuthinite, Or, Tellurobismutite
Microtextures	Pyrite	automorphe (THA Py1), agglomérat (THA Py 2), framboïdale (THA Py 3)
	Sphalérite	liée à la chalcopyrite (THA Sph 1), liée à la pyrite automorphe (THA Sph 2)
	Chalcopyrite	en inclusion dans la sphalérite et la pyrite automorphe, en gros grains
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites framboïdales, chalcopyrite et sphalérite 2) Cristallisation de pyrites en agglomérats 3) Cristallisation de pyrites automorphes 4) Fracturation 5) Cristallisation de chalcopyrite et de sphalérite
Eléments mineurs	Pyrite	Pb, As, Co
	Sphalérite	In, Fe, Cu, Hg
	Chalcopyrite	As
Distribution des éléments	Pyrite	distribution irrégulière: As distribution extrêmement irrégulière: Co
	Sphalérite	distribution régulière: Fe distribution très irrégulière: Cu, Hg distribution extrêmement irrégulière: In
	Chalcopyrite	distribution régulière: As

C) Paramètres permettant de discriminer Neves Corvo de Tharsis

Gisement		Paramètres permettant de discriminer Neves Corvo de Tharsis	
		Neves corvo	Tharsis
Composition minéralogique		Kësterite, Mawsonite, Minéraux Bi, Minéraux Co, Enargite, Nekrasovite, Gudmurdite, Stromeyerite, Electrum, Coloradoite, Roquesite, Clausthalite, Naumannite	Magnetite, Mackinawite, Bornite, Famatinite, Cobaltite, Bismuthinite, Or, Tellurobismutite
Microtextures	Pyrite	collomorphe (NC Py 2)	
	Sphalérite		
	Chalcopyrite		
Pseudo-séquence paragénétique		2) Cristallisation de pyrites collomorphes	
Eléments mineurs	Pyrite	Cu, Zn	
	Sphalérite	Se, Cd	
	Chalcopyrite	Pb, Ag, Sn	
Distribution des éléments	Pyrite	distribution très irrégulière: Pb, Cu, Co distribution extrêmement irrégulière: Zn	distribution extrêmement irrégulière: Co
	Sphalérite	distribution irrégulière: Fe, Cu distribution très irrégulière: In, Se distribution extrêmement irrégulière: Cd, Hg	distribution régulière: Fe distribution très irrégulière: Cu, Hg distribution extrêmement irrégulière: In
	Chalcopyrite	distribution extrêmement irrégulière: Pb, Ag, As, Sn	distribution régulière: As
Test de Kolmogorov Smirnov Quartiles 5 et 1% Déciles 5 et 1%	Pyrite	diffère: Co, As, Pb	
	Sphalérite	diffère: Hg, Fe, Cu, In	
	Chalcopyrite	diffère: As	
Test de Colin White	Pyrite	diffère: As, Pb / ne diffère pas: Co	
	Sphalérite	diffère: Hg, Fe, Cu, (In)	
	Chalcopyrite	diffère: As	

Chapitre 5

Les gisements de la province d'Oural

5.1 Présentation des gisements : contexte géologique et minéralisations

5.2 Etudes microtexturales et minéralogiques d'Alexandrinka

5.3 Etudes microtexturales et minéralogiques de Sibay

5.4 Etudes microtexturales et minéralogiques d'Ivanovka

5.5 Etudes microtexturales et minéralogiques de Dergamish

5.6 Etudes microtexturales et minéralogiques de Yaman Kasy

5.7 Etudes microtexturales et minéralogiques de Mauk

5.8 Etudes microtexturales et minéralogiques de Safyanovka

5.9 Comparaison des différents gisements d'Oural

5.10 Carte d'identité

5.1 Présentation des gisements : contexte géologique et minéralisations

5.1.1 Contexte géologique de la province d'Oural

L'Oural forme une ceinture orogénique linéaire s'étendant sur 2 500 km depuis la mer d'Aral au Sud jusqu'aux îles de la Nouvelle-Zemble dans l'océan Arctique au Nord (Fig. 5.1 A). Elle résulte de la collision entre les cratons est-européen et sibérien et le micro-continent kazakh à la fin du Paléozoïque (Brown et Spadea, 1999 ; Alvarez-Marron et al., 2000). La formation de l'Oural résulte de : 1) la fermeture dévono-carbonifère de domaines océaniques par subduction, 2) la collision au Carbonifère inférieur du continent est-européen avec l'arc insulaire dévono-carbonifère et 3) la collision continentale finale (Matte et al., 1993 ; Puchkov, 1997).

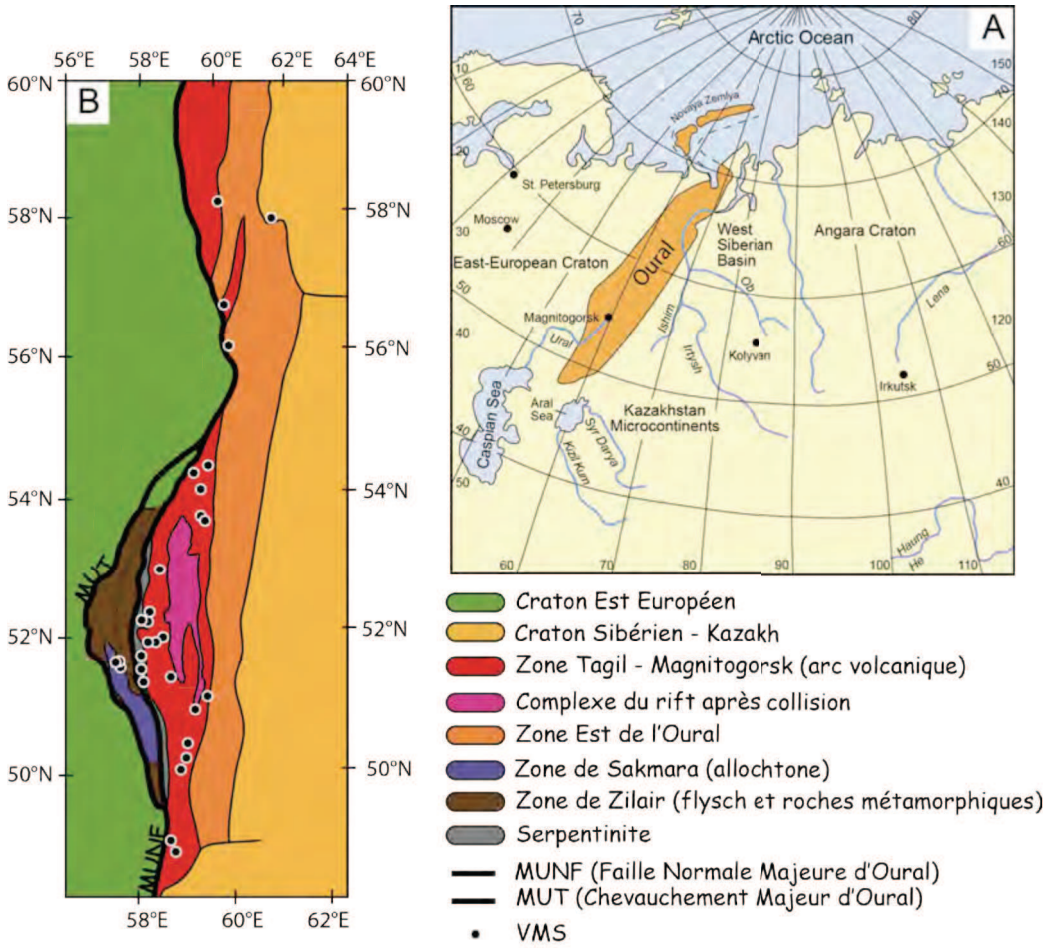


Figure 5.1 : A) Localisation de la chaîne de l'Oural (d'après Pérez-Estaun et al., 1997) ; B) Schéma structural de la partie Sud de l'Oural avec localisation des principaux VMS (d'après Herrington et al., 2002).

Plusieurs structures géologiques majeures sont distinguées, d'Ouest en Est, au sein de la ceinture orogénique de l'Oural (Fig. 5.1 B):

1) Le craton Est Européen ;
2) La zone de Zilair et de Sakmara ;
3) La zone de Tagil et de Magnitogorsk (arc volcanique) ;
4) La zone d'Oural de l'Est ;
5) Le craton Sibérien-Kazakh.

Il existe environ 100 amas sulfurés massifs en Oural dont plus de 30 se trouvent dans la partie Sud de l'Oural (Fig. 5.1 B) (Ivanov et al., 1960 ; Prokin et Buslaev, 1999 ; Herrington et al., 2002). La localisation de ces amas est contrôlée par les spécificités des différentes zones géotectoniques et par la présence de roches volcaniques et volcano-sédimentaires (Prokin et al., 1998). En effet, les amas sulfurés massifs d'Oural sont en lien direct avec les séquences volcaniques et volcano-sédimentaires formées au niveau de dorsales océaniques ou de zones de subduction (Fig. 5.2). Ce magmatisme s'étale de l'Ordovicien au Dévonien moyen (Prokin et al., 1998) ; cette longue et continue activité magmatique explique le grand nombre d'amas présents en Oural ainsi que les concentrations métalliques évaluées à plus de 70 Mt pour l'ensemble du district (Prokin et al., 1998).

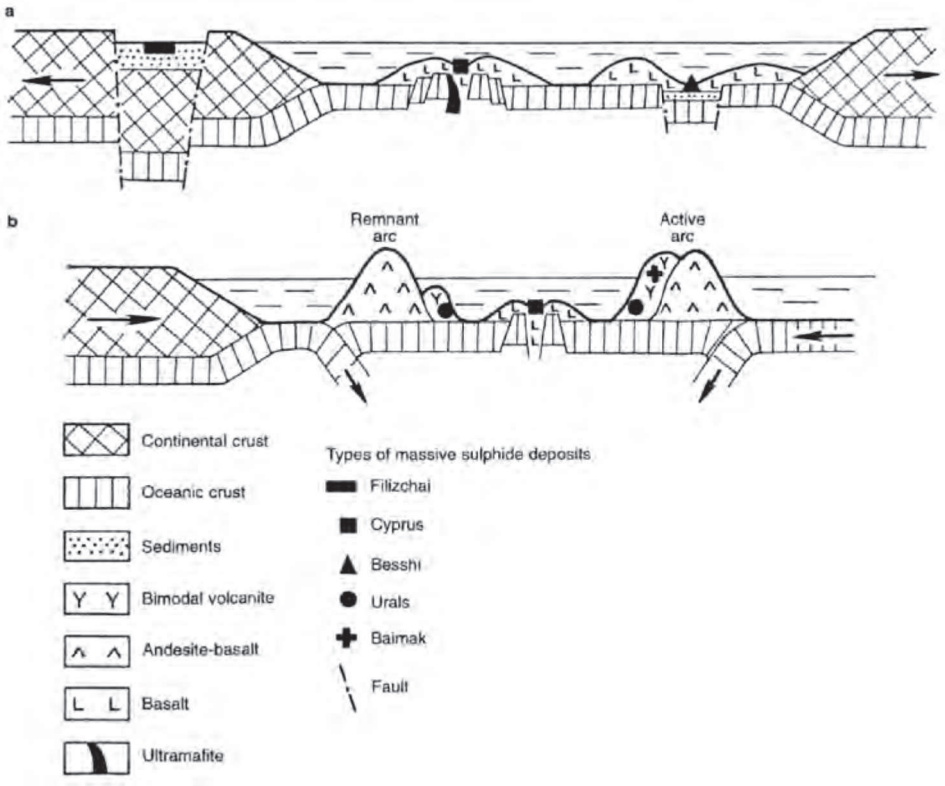


Figure 5.2 : Localisation des différents types de VMS d'Oural en fonction des conditions géodynamiques a) dans une phase divergente ; b) dans une phase convergente (Prokin et al., 1998).

Les VMS du sud de l'Oural sont distribués dans 4 zones tectoniques (Gusev et al., 2000 ; Herrington et al., 2005):

1) La zone de Zilair et les unités allochtones de Sakmara ;
2) La Faille Normale Majeure d'Oural (MUNF) ;
3) La zone de Tagil et de Magnitogorsk ;
4) La zone Est de l'Oural.

1) Les zones de Zilair et de Sakmara

Pendant le Paléozoïque, la zone de Zilair correspondait à une marge passive du continent est-européen, en bordure du paléo-océan de l'Oural à l'Est. Elle s'est formée en trois étapes (Ivanov et Puchkov, 2011):

1) Pendant le rifting cambro-Ordovicien, des séries terrigènes d'eau peu profonde se sont déposées en association avec des roches volcaniques basaltiques alcalines et subalcalines ;
2) A partir de l'Ordovicien moyen, un approfondissement du bassin permet l'accumulation de sédiments siliceux et argileux. Les dépôts du début du Silurien sont représentés par des alternances d'argilites noires et de roches siliceuses de type jaspe. Jusqu'au Frasnien, des cherts colorés, des brèches et des grès siliceux (avec de rares horizons de calcaires argileux) se sont déposés dans la partie Sud de l'Oural ;
3) La sédimentation de la fin du Dévonien est marquée par le dépôt d'une épaisse série de flyschs grauwackeux d'âge Famennien-Tournaisien. Dans la partie nord de l'Oural, ces turbidites n'apparaissent qu'au début du Carbonifère. La compression Carbonifère entraîne la fermeture complète du bassin et le développement de chevauchements vers l'Ouest et de niveaux de décollement (Ivanov et Puchkov, 2011).

La zone de Sakmara est marquée par des roches basiques et ultra-basiques formées en contexte de rift. Ce rift a probablement évolué vers un domaine océanique comme l'indique les caractéristiques géochimiques des ophiolites du massif de Kempirsai (Nord-Ouest Kazakhstan) (Herrington et al., 2002). Néanmoins, certaines roches volcaniques indiquent également la présence d'un arc intra-océanique silurien qui a pu se développer au sein de l'océan Ouralien (Herrington et al., 2002). Les ophiolites de la zone de Sakmara représentent une unité allochtone, charriée sur les séries sédimentaires de la zone de Zilair (Ivanov et Puchkov, 2011) et probablement enracinée au niveau de la zone de suture (MUNF). De plus, la zone de Zilair doit être considérée comme une unité para-autochtone car les sédiments du Dévonien sont décollés et chevauchés sur la marge continentale Européenne (Herrington et al., 2005).

2) La Faille Normale Majeure d'Oural (MUNF)

La Faille Normale Majeure d'Oural (MUNF) correspond à une zone de suture d'environ 20 km de large, séparant le craton est-européen et l'arc dévono-carbonifère. Elle marque la position de l'ancienne zone de subduction Paléozoïque de l'océan Ouralien qui présentait une

direction vers l'Est (Zaykov, 1991). Cette zone expose un mélange serpentineux, des mégabrèches tectoniques et des mylonites sur une centaine de kilomètres de long (Prokin et Buslaev, 1999). Ces roches témoignent d'une zone tectonique majeure dont la largeur varie de 2 à 5 km et qui peut être suivie sur plus de 2000 km le long de la chaîne de l'Oural (Ivanov et Puchkov, 2011). Au sein du mélange serpentineux, on trouve des fragments de la croûte océanique et du manteau (Prokin et Poltavets, 1996 ; Puchkov, 1997 ; Brown et al., 1998), des roches métamorphiques (éclogite, schiste à glaucophane) qui ont été exhumées lors du mouvement normal de la faille, ainsi que des fragments volcaniques du Dévonien moyen provenant de l'arc de Magnitogorsk.

La MUNF présente une activité probablement polyphasée. Initialement, elle représentait une des failles normales associées à la formation du rift cambro-ordovicien. Au cours du Paléozoïque moyen, la MUNF représentait la limite entre la marge continentale passive et le bassin océanique. La collision entre l'arc insulaire de Magnitogorsk et le continent est-européen à la fin du Paléozoïque entraîne une compression généralisée du Sud de l'Oural. La MUNF présente alors un jeu chevauchant, avec une composante décrochante au début du Fammenien, lié au caractère oblique de la collision (Ivanov et Puchkov, 2011). Au cours de la collision carbonifère, la MUNF va reprendre un jeu normal qui va permettre l'exhumation des roches profondes.

Les VMS situés au niveau de la Faille Normale Majeure d'Oural sont similaires à des sulfures massifs développés dans un cadre de ride médio-océanique moderne (Zaykov et al., 2000 ; Herrington et al., 2002).

3) La zone de Tagil-Magnitogorsk

Cette zone bordée à l'ouest par la MUNF représente des arcs insulaires. Elle est classiquement divisée en 2 parties de nature similaire mais d'âges différents (Ivanov et Puchkov, 2011):

1) La zone de Tagil, formée à l'Ordovicien moyen est principalement développée dans les parties centrales et septentrionales de l'Oural ;
2) La zone de Magnitogorsk formée au début du dévonien compose majoritairement la partie méridionale de l'Oural (Zonenshain et al., 1984 ; Zaykov, 1991 ; Zaykov et al., 1996).

Dans les zones de Tagil et de Magnitogorsk, des basaltes en coussins tholéiitiques faiblement potassiques, d'une épaisseur de 1,5 à 2,5 km composent la partie inférieure des successions volcaniques. La formation sous-jacente est représentée par un complexe filonien doléritique peu important. Les basaltes sont associés à des hyaloclastites altérées et à de minces couches de jaspe. Les autres formations volcaniques des zones de Tagil et de Magnitogorsk correspondent à des successions de suites basaltiques, andésitiques, dacitiques, trachytiques et rhyolitiques (Ivanov et Puchkov, 2011).

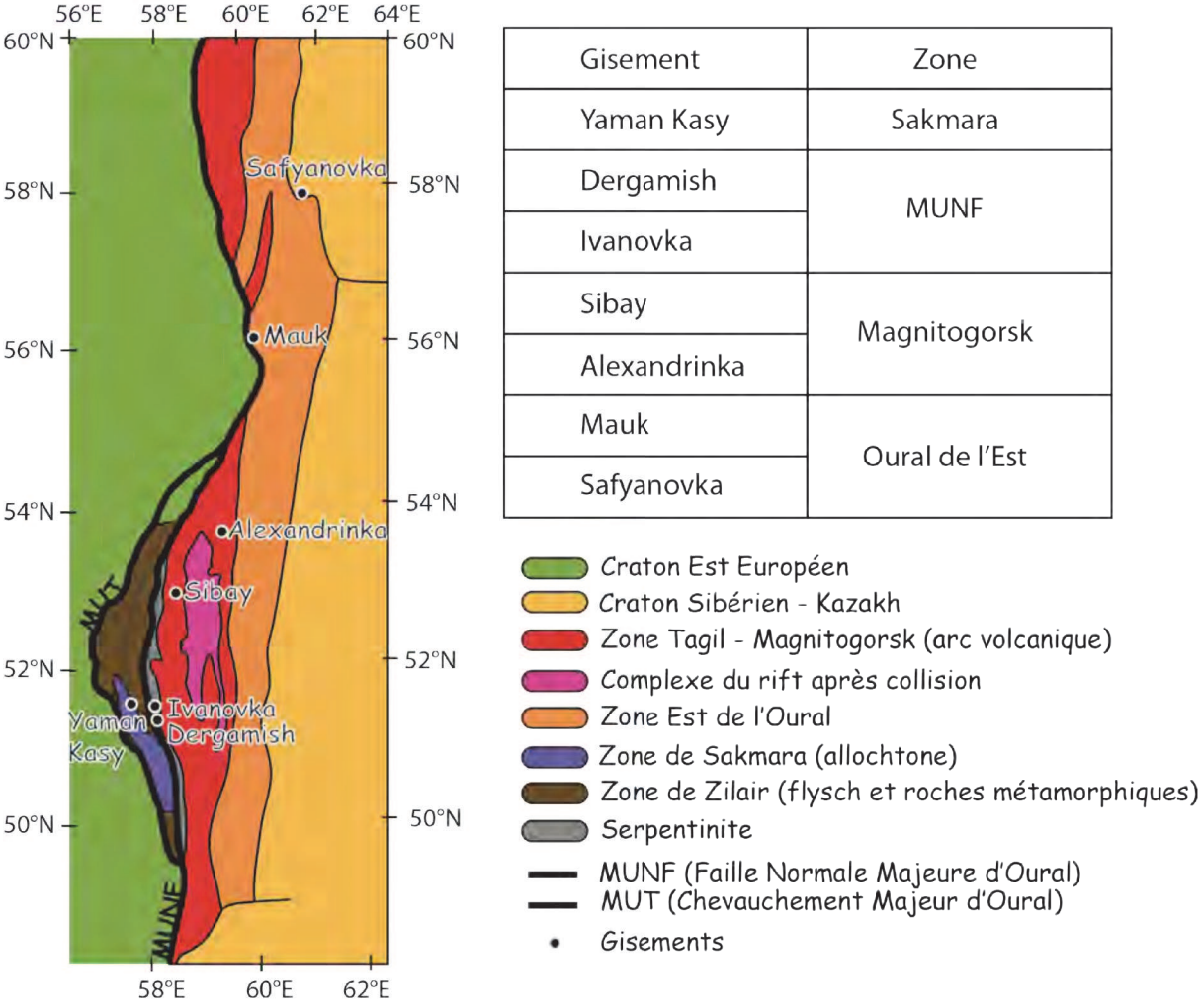
Les formations volcaniques sont associées à des calcaires à bauxite du Dévonien inférieur à moyen dans la zone de Tagil. Dans la zone de Magnitogorsk, on rencontre des séries de turbidites du Dévonien supérieur progressivement recouvertes par des calcaires associés à des roches volcaniques tholéiitiques et subalcalines (Ivanov et Puchkov, 2011).

Ces séries volcano-sédimentaires ont subi une déformation peu intense donnant lieu à des structures relativement simples. En effet, les textures primaires des roches volcaniques sont préservées ; on observe également des reliques d'édifices volcaniques. Cependant, dans la partie centrale de l'Oural, là où la collision est la mieux marquée, cette zone présente une intense déformation marquée par des rétro-chevauchements vers l'Est.

Si l'arc de Tagil repose sur un substratum de croûte continentale, le socle de l'arc de Magnitogorsk est généralement considéré comme de nature océanique. En effet, les roches de la zone de Magnitogorsk présentent des anomalies négatives en Nb, Ta, Zr, Hf, Y et des concentrations élevées en éléments compatibles et en terres rares légères indiquant 1) une absence de contamination des magmas par de la croûte continentale et 2) un substratum de croûte océanique. Cet arc insulaire s'est formé au-dessus de la zone de subduction de l'océan ouralien plongeant vers l'Est (Ivanov et Puchkov, 2011).

La zone de Magnitogorsk contient les gisements de type VMS formés dans le domaine d'avant arc, d'arc, d'inter-arc ou de proto-arrière arc du Dévonien (Herrington et al., 2002).

Les volcanites associées à ces VMS montrent des transitions de nature tholéite à calco-alcaline et un enrichissement du degré d'alcalinité qui permet de séparer ces amas sulfurés de ceux formés en contexte de ride médio-océanique (Buschmann et al., 2001 ; Herrington et al., 2002).



Gisement	Zone
Yaman Kasy	Sakmara
Dergamish	MUNF
Ivanovka	
Sibay	Magnitogorsk
Alexandrinka	
Mauk	Oural de l'Est
Safyanovka	

Figure 5.3 : Schéma structural de la partie Sud de l'Oural avec localisation des gisements étudiés (d'après Herrington et al., 2002).

4) La zone de l'Oural de l'Est

Cette zone comprend des gabbros et des tonalites témoignant d'un bassin d'arrière-arc ainsi que des roches intrusives au sein d'un micro-continent Précambrien. Ces intrusions de granodiorites et de tonalites forment d'importants batholites et témoignent d'une marge continentale active installée sur un socle continental. La collision entre ce continent et les unités occidentales entraîne une fusion crustale partielle et la mise en place de granite d'anatexie à la fin du Paléozoïque. Ce second épisode magmatique est contemporain d'une tectonique chevauchante vers l'Est (Ivanov et Puchkov, 2011).

5.1.2 Les gisements

Les gisements d'Alexandrinka, Dergamish, Ivanovka, Mauk, Safyanovka, Sibay et Yaman Kasy (Fig. 5.3) ont été sélectionnés pour notre étude. Ces gisements ont été choisis pour leur représentabilité de la province sud de l'Oural.

5.1.2.1 Alexandrinka

Le gisement d'Alexandrinka (Fig. 5.3) est un amas sulfuré de type bimodal-felsique (Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2005) d'âge Dévonien moyen (Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2002, 2005). Il se situe dans la partie Est de la zone de Magnitogorsk au Sud de l'Oural (Fig. 5.3) (Herrington et al., 2002). La séquence encaissante d'Alexandrinka contient des roches volcaniques andésitiques (Tessalina et al., 1998) et dacitiques (calco-alcaline) (Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2005). Dans la région d'Alexandrinka des volcanites tholéiitiques et calco-alcalines ont été signalées (Surin, 1991). Bochkarev et Surin (1996) ont rapporté la présence de basaltes boninitiques à MgO élevé dans le district d'Alexandrinka (Herrington et al., 2002).

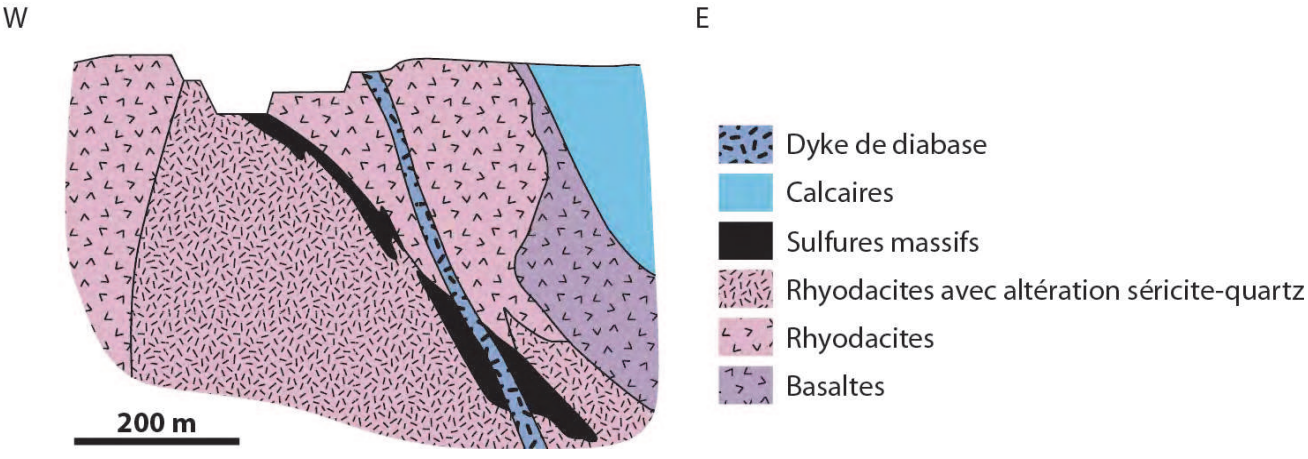


Figure 5.4 : Coupe simplifiée du gisement d'Alexandrinka (d'après Herrington et al., 2005).

Alexandrinka est composé de lentilles de sulfure et de brèches polymétalliques (Fig. 5.4) à chalcopyrite- sphalérite – barytine – pyrite avec des débris de cheminées d'évents primaires (Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2005). Le gisement d'Alexandrinka est estimé à 10 Mt de minerai à 4,4 % Cu, 5,5% Zn et 2,2g/t Au (Herrington et al., 1999, 2002, 2005 ; Herrington, 2000).

5.1.2.2 Sibay

Le gisement de Sibay (Fig. 5.3) est un amas sulfuré de type bimodal mafique (Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2001 ; Herrington et al., 2005) d'âge Dévonien moyen (Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2002, 2005). Il se situe dans la zone de Tagil-Magnitogorsk au Sud de l'Oural (Fig. 5.3). Sibay est un gisement géant de sulfures massifs contenant plus de 100 millions de tonnes de sulfures massifs (Zaykov et al., 1996). La mine de Sibay est encore exploitée aujourd'hui. La compagnie Bashkirienne de cuivre-sulfure en est l'opérateur.

Les roches volcaniques encaissantes sont de type bimodal avec des basaltes-andésites/dacites (série tholéiitique). La séquence des épontes est à dominance felsique et mafique (Herrington, 2000 ; Herington et al., 2005). A proximité des minéralisations, ces roches ont subi un métasomatisme se traduisant par la formation de : chlorite, quartz, sidérite, albite, calcite, hématite, ankérite, barytine et talc.

Le corps majeur de sulfures massifs de Sibay prend la forme de 3 lentilles empilées (Fig. 5.5) avec des épaisseurs comprises entre 20 et 40 mètres, qui sont connectées à leurs extrémités (Zhabin, 1977 ; Smirnov, 1988 ; Maslennikov, 1991 ; Zaykov et al., 1996). L'épaisseur totale du corps peut atteindre 110 m pour une extension horizontale de 700 m. Le minerai se trouve sous forme d'une masse stratiforme ou de lentilles massives à submassives (syn-dépôt avec les roches encaissantes). Les minéraux constituant le minerai majeur sont la pyrite, la chalcopyrite, la sphalérite, la pyrrhotite et la magnétite (Herrington et al., 2001). Les lentilles sont zonées minéralogiquement avec des minerais à pyrite dans la partie axiale passant vers la périphérie à des assemblages à chalcopyrite – pyrite et finalement à sphalérite – chalcopyrite – pyrite sur le flanc. Au sein d'une lentille donnée apparaît une zonalité texturale et minéralogique verticale du minerai. La base de la lentille est constituée de chalcopyrite – sidérite – pyrite, et contient également de la pyrrhotite et de la magnétite. Au sommet de la lentille, la sidérite disparaît, et les minerais deviennent vacuolaires avec de la chalcopyrite et parfois de la sphalérite remplissant les vacuoles. Ces textures sont similaires aux textures vacuolaires qui sont formées aux sommets de beaucoup de « fumeurs noirs » modernes. Les lentilles de sulfures massifs recouvrent ici des fragments de chalcopyrite – pyrite qui sont cimentés par du quartz, de la pyrite et des agrégats de sphalérite.

Des fragments de cheminées de fumeurs noirs (bouches d'évents complètement constituées par des sulfures) sont assez bien préservés et ont été trouvés à Sibay (Kuznetsov et al., 1990 ;

Zaykov et al., 1996). La faune associée est la preuve que le gisement s'est bien formé sur le plancher océanique (Little et al., 1998 ; Herrington et al., 2002).

Les volcanites environnant le gisement de Sibay sont caractérisées par un rapport Zr/Ti bas et une concentration en Th faible, cohérents avec une affinité tholéiitique, typique des tholéiites bimodales en contexte d'arrière-arc (Herrington et al., 2002). Le gisement est estimé à 110 Mt de minerai à 1,6 % Cu et 0,04% Pb, 0,4% Zn, 0,6 g/t Au et 16 g/t Ag (Herrington et al., 1999, 2002, 2005 ; Herrington, 2000).

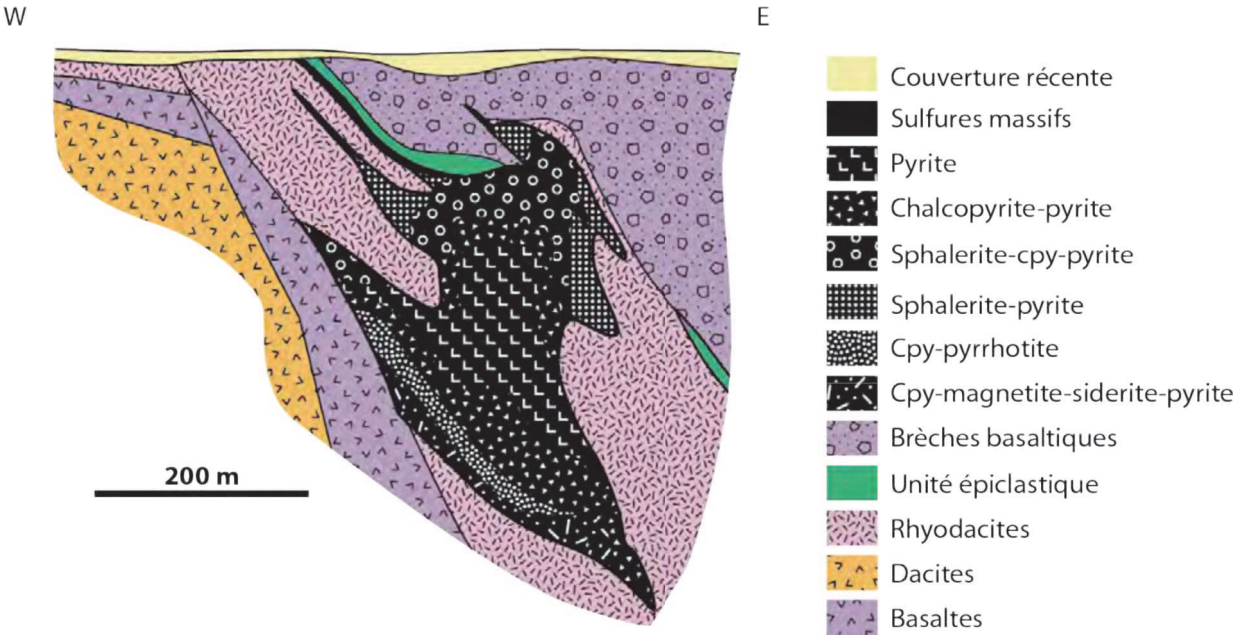


Figure 5.5 : Coupe simplifiée du gisement de Sibay (d'après Prokin et Buslaev, 1999 ; Herrington et al., 2001).

5.1.2.3 Ivanovka

Le gisement d'Ivanovka (Fig. 5.3) est un amas sulfuré de type bimodal mafique d'âge Silurien. Des analyses isotopiques Re-Os provenant du gisement de Dergamish et d'Ivanovka indiquent un âge isochrone de 364±10 Ma (Tessalina et al., 2001), qui pourraît indiquer un rééquilibrage isotopique durant les évènements liés à la collision du craton Est-Européen et de l'arc de Magnitogorsk au Dévonien moyen (Herrington et al., 2002). Le gisement d'Ivanovka est constitué de lentilles de sulfures plongeant vers l'est (15 à 50°E) et de couches situées au contact entre les roches ultramafiques et les formations basaltiques du Silurien. Les roches volcaniques acides sont absentes (Zakharov et Zakharova, 1975 ; Kontar et Libarova, 1997).

Généralement, le minerai forme des lentilles massives (Fig. 5.6) qui sont présentes : soit dans les serpentinites altérées ; soit dans les roches chloritisées mafiques et dans le gabbro ; soit au contact entre les serpentinites et les basaltes chevauchants. Dans de rares cas, les lentilles de

minerai sont totalement encaissées dans les basaltes. Des ramifications en veines et des stockwerks sont alors observés (Gannoun et al., 2003) (Fig. 5.6).

La séquence mafique – ultramafique montre des altérations hydrothermales à talc, carbonate, saponite magnésienne (dans les roches ultramafiques) et chlorite (dans les roches mafiques). Les roches mafiques sont dominantes. La minéralisation sulfurée est enrichie en Ni, Co, Cu et localement en Au. La minéralisation principale est constituée de pyrrhotite à gros grains (75-80 vol%) et de chalcopyrite interstitielle. Les textures du minerai varient de massives à disséminées, distribuées irrégulièrement en agrégats de pyrite-chalcopyrite-pyrrhotite et chalcopyrite-pyrrhotite. Les minerais encaissés dans les serpentinites sont enrichis en pentlandites (Gannoun et al., 2003).

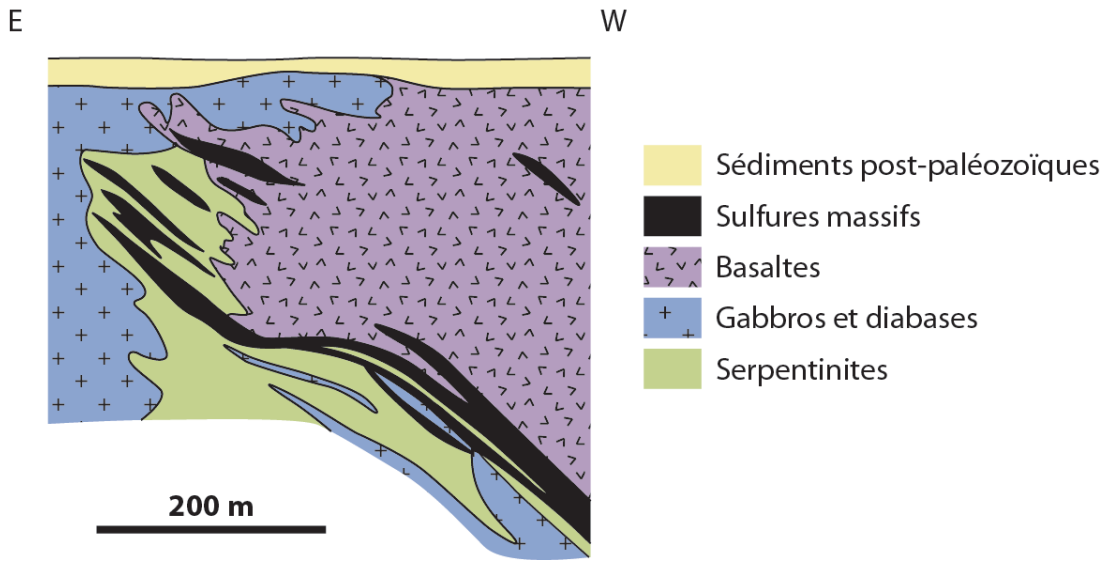


Figure 5.6 : Coupe du gisement d'Ivanovka (d'après Gannoun et al., 2003 ; Kontar et Libarova, 1997).

5.1.2.4 Dergamish

Le gisement de Dergamish (Fig. 5.3) est un amas sulfuré de type mafique (Zaykov et al., 2000 ; Herrington et al., 2005) d'âge Silurien (Zaykov et al., 2000 ; Herrington et al., 2002). Des analyses isotopiques Re-Os provenant du gisement de Dergamish et d'Ivanovka indiquent un âge isochrone de 364±10 Ma (Tessalina et al., 2001), ce qui peut être l'enregistrement isotopique réinitialisé durant les évènements liés à la collision du craton Est-Européen et de l'arc de Magnitogorsk au Dévonien moyen (Herrington et al., 2002). Les roches volcaniques hôtes sont de type serpentinites et gabbros ou basalte tholéiitique à boninitique (Zaykov et al., 2000 ; Herrington et al., 2005) (Fig 5.7). La structure générale du gisement est un synclinal, mettant à jour des séries de roches siliceuses du début du Dévonien situées sous le gisement métallifère.

Le corps sulfuré a une forme lenticulaire (Fig. 5.7), plongeant de 15-20° vers le nord et d'épaisseur variant de 6 à 40 m. Les brèches de serpentinites altérées sont observées sous forme d'intercalations dans le corps minéralisé (Gannoun et al., 2003).

Trois types de minerai sont représentés (Gannoun et al., 2003):

1) Le minerai massif avec des structures colloformes et bréchifiées est composé de chalcopyrite (3-4%), de carbonate (10%), de melnikovite (10-15%), de marcassite (10-15%) et de pyrite (40-50%). La marcassite et la pyrite sont occasionnellement remplacées par la pyrrhotite ;

2) Le minerai est disséminé et présente des traces de déformation se manifestant sous la forme de stries à hématite, magnétite et chlorite. Ces stries se développent entre les éléments de serpentinite dans les brèches localisées au mur du gisement ;

3) Le minerai à cubanite-pyrrhotite est disséminé et strié. Il est localisé à l'éponte du corps minéralisé massif (zone de stockwerck). On trouve comme phases mineures : magnétite, chromite, ilménite, cobaltite et arsénopyrite.

Les sulfures colloformes dans le haut de la section du gisement de Dergamish ont probablement été exposés à la surface du plancher océanique et ont été partiellement détruits.

Le gisement est riche en cobalt. Le cobalt est présent dans le minerai sous forme de cobaltite et/ou en inclusions dans la pyrite. Les corps de sulfures massifs montrent de faibles contenus en nickel dont la teneur est plus faible que dans la serpentinite métallifère (0,2-0,3%).

Le tonnage du minerai de Dergamish est en cours d'estimation. Il contient 1,2% Cu, 0,5 à 4,0 g/t Au, 11 g/t Ag et 0,01% Co (Zaykov et al., 2000 ; Herrington et al., 2002, 2005).

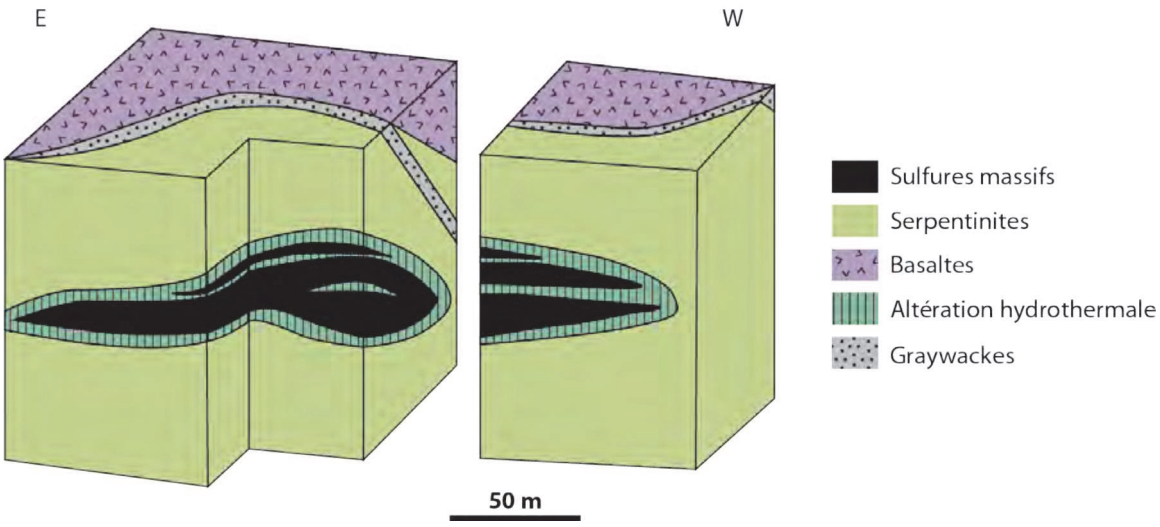


Figure 5.7 : Bloc diagramme schématique du gisement de Dergamish (d'après Ismagilov, 1962 ; Gannoun et al., 2003).

5.1.2.5 Yaman Kasy

Le gisement de Yaman Kasy (Fig. 5.3) est un amas sulfuré de type bimodal mafique (Herrington et al., 1998, 2005) d'âge Silurien (un âge K-Ar de 421± 3 Ma qui peut être considéré comme un âge minimum pour le gisement) (Herrington et al., 1998, 2002, 2005). Il se situe dans la zone de Zilair et Sakmara au Sud de l'Oural (Fig. 5.3). Les roches volcaniques hôtes sont de type basalte bimodal – andésite/dacite (tholéiitique évoluant vers calcoalcalin) (Herrington et al., 1998, 2005).

Yaman Kasy est composé de lentilles individuelles de sulfures présentant une zonation caractérisée par la succession, du mur vers le toit : pyrite – chalcopyrite – sphalérite - chalcopyrite - pyrite massive puis pyrite – barytine – sphalérite avec des débris de cheminées et de la faune d'évents sulfurés (Herrington et al., 1998, 2005). Le corps forme des lentilles individuelles de sulfures massifs développées sur des volcanites felsiques altérées. Les lentilles de sulfures se sont clairement formées sur le plancher océanique comme le montre la présence de faune spécifique d'évents (Zaykov et al., 1995 ; Little et al., 1997) et des débris de cheminées d'évents (Herrington et al., 1998 ; Herrington et al., 2002) (Fig. 5.8).

Le gisement de Yaman Kasy est estimé à 2,3 Mt de minerai à 2,56 % Cu, 5,56% Zn, 3,3g/t Au et 33,5 g/t Ag (Herrington et al., 1998 ; Herrington et al., 2002 ; Herrington et al., 2005).

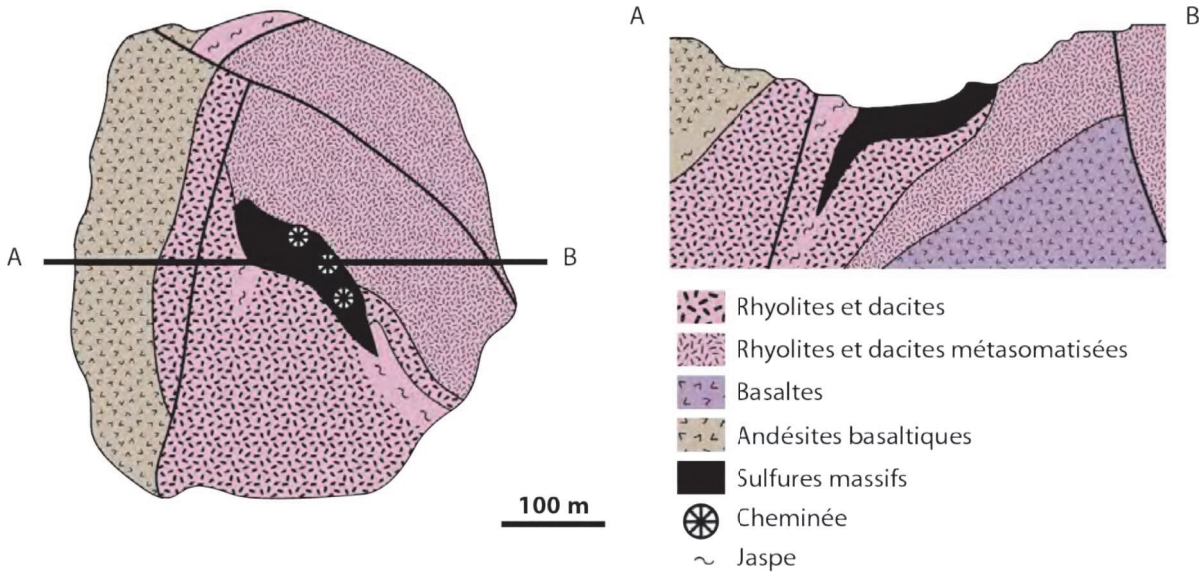


Figure 5.8 : Carte et coupe géologique simplifiées du gisement de Yaman Kasy (d'après Maslennikov et al., 2009).

5.1.2.6 Mauk

Le gisement de Mauk (Fig 5.3) est un amas sulfuré de type pélitique mafique (Maslennikov et al., 2000 ; Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2005) d'âge Dévonien moyen (Maslennikov et al., 2000 ; Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2002, 2005). Il se situe dans la zone Est de l'Oural du Sud (Fig. 5.3). Les roches volcaniques encaissantes sont de type métasédiments et basalte (Maslennikov et al., 2000 ; Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2005). Les minéralisations de Mauk se présentent sous forme de couches de sulfures remaniés (Fig. 5.9) (Maslennikov et al., 2000 ; Herrington, 2000 ; Herrington et al., 2005)

Dans le gisement de Mauk, l'or était originellement contenu dans la pyrite (Sazonov et al., 2001). Durant la déformation et à la faveur des circulations de fluides associées à cet événement l'or a été libéré donnant lieu localement à un enrichissement du minerai en ce métal (Koroteev et al., 1997).

Le gisement de Mauk est estimé à 3 Mt de minerai à 1,55 % Cu et 1,7% Zn (Herrington et al., 1999, 2002, 2005 ; Herrington, 2000 ; Maslennikov et al., 2000). Aucune donnée n'à été publiée sur l'or.

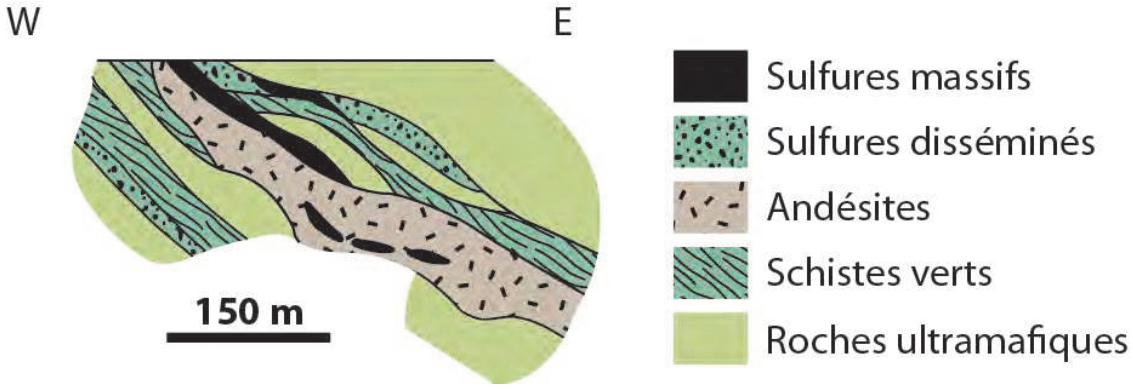


Figure 5.9 : Coupe simplifiée du gisement de Mauk (d'après Koroteev et al., 1997).

5.1.2.7 Safyanovka

Le gisement de Safyanovka (Fig. 5.3) est un amas sulfuré de type bimodal felsique (Herrington et al., 2001) d'âge Dévonien (Herrington et al., 2002). Il se situe dans la zone Est de l'Oural à la limite entre l'Oural sud et centre (Fig. 5.3). La mine à ciel ouvert de Safynovka est encore exploitée aujourd'hui. La compagnie de cuivre de Safyanovka en est l'opérateur.

Les roches encaissantes sont de type volcanique felsique et mafique. Ce sont des diorites altérées, des roches en partie hydrothermales et altérées et des métasomatites. Ces différentes

roches contiennent des minéraux tels que le quartz, la séricite, la calcite, la dolomite, la sidérite, la barytine, la pistomesite (variété de sidérite magnésienne), l'apatite et la cutnagorite (variété de carbonate de manganèse). Safyanovka est composé de lentilles isolées, de stockwerck et de lentilles superficielles d'enrichissement supergène (Fig. 5.10). Le minerai se trouve sous forme d'une masse stratiforme ou de lentilles de minerai massif à sub-massif (syn-dépôt avec les roches hôtes). Le stockwerck se présente sous forme de veinules de puissance inférieure à 50 cm. Les minéraux constituant le minerai principal sont la pyrite, la chalcopyrite, la sphalérite et la tennantite. On peut également trouver des traces de minéraux tels que la marcassite, la pyrrhotite, l'énargite, la luzonite, l'arsénopyrite et l'or natif. Dans le stockwerck, on peut observer de la pyrrhotite, de la magnétite, de la galène, de la cubanite, de la luzonite (Cu_3AsS_4), de l'énargite, de la tellurobismuthite, de la hessite (Ag_2Te), de la tétradymite (Bi_2Te_2S) et d'une phase de composition Bi_3Te_3S. L'altération hydrothermale peut être siliceuse ou à carbonate – sericite - quartz, séricite - quartz, séricite – chlorite - quartz, carbonate – sericite – chlorite - quartz, chlorite - quartz et carbonate - chlorite.

Le gisement de Safyanovka est estimé à 18,2 Mt de minerai à 2,94 % Cu et 0,86% Zn, (Koroteev et al., 1997 ; Gusev at al., 2000 ; Herrington et al., 2002).

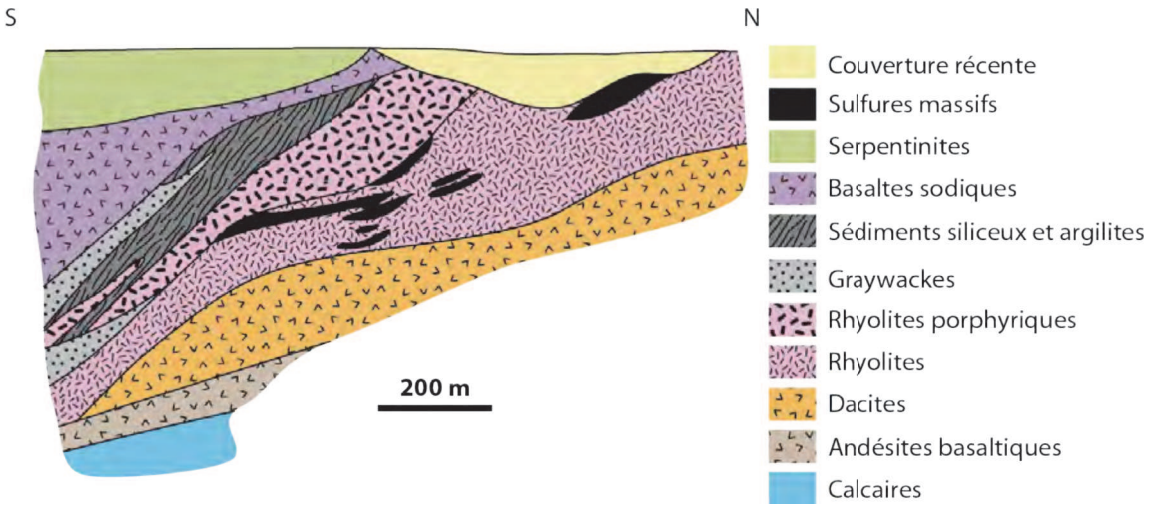


Figure 5.10: Coupe simplifiée du gisement de Safyanovka (d'après Koroteev et al., 1997 ; Herrington et al., 2001).

5.1.2.8 Classement des amas sulfurés du Sud de l'Oural

Selon leur morphologie, les gisements de type VMS de l'Oural peuvent être divisés en quatre sous-types (Maslennikov et al., 2000). La morphologie des corps minéralisés est caractérisée par le rapport extension horizontale sur extension verticale. Dans le sens croissant de ce rapport, on distingue : des monticules, des lentilles, des lentilles allongées et des « feuilles » (cf. Fig. 5.11). Cette variation morphologique est accompagnée par une variation de l'importance de certaines textures (diminution des faciès hydrothermaux à éléments grossiers, de la sylvanite ($(Au,Ag)_2Te_4$), de la calavérite ($AuTe_2$) et de la krennerite ($AuTe_2$) ;

augmentation des pyritohèdres). Cette corrélation a conduit Maslennikov et al. (2000) à interpréter la variation morphologique en termes d'intensité de remaniement des corps sulfurés à partir des fluides hydrothermaux (cf. Fig. 5.11).

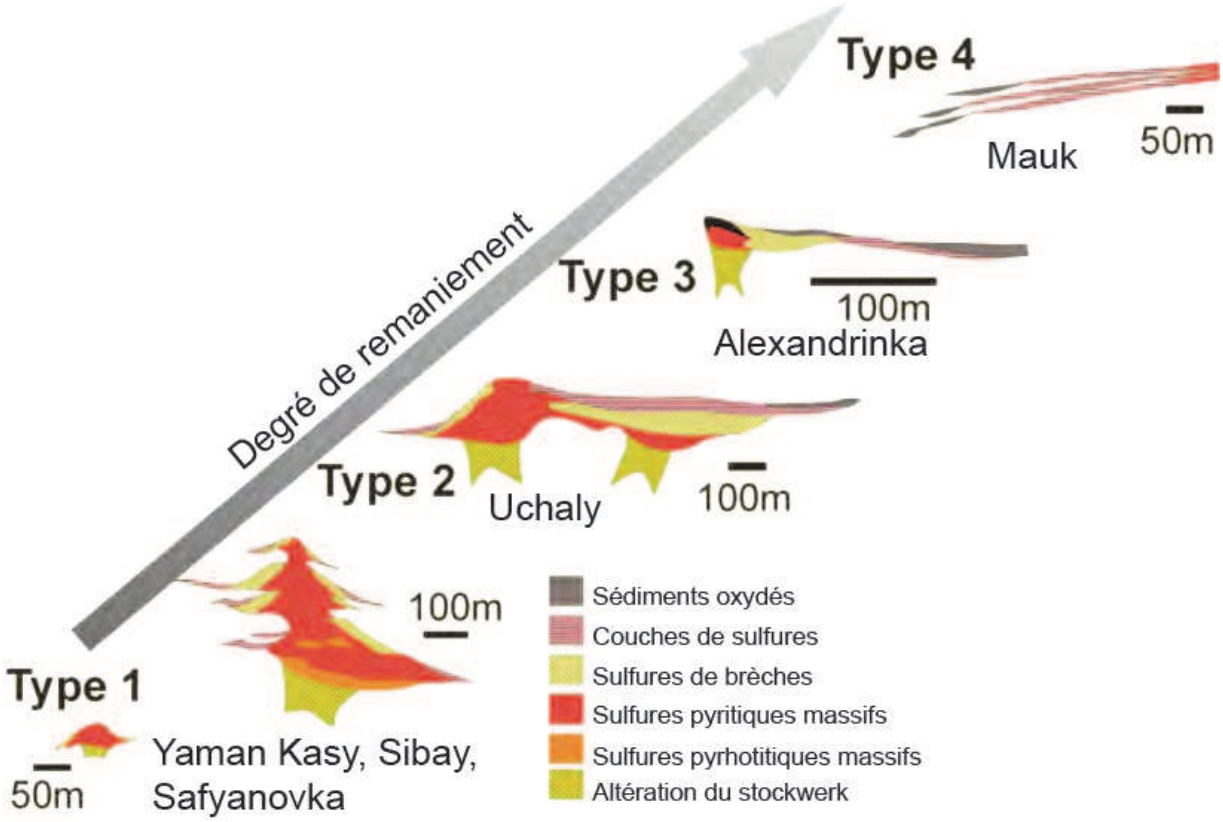


Figure 5.11 : Classement des gisements de type VMS du Sud de l'Oural en fonction du degré de remaniement du monticule de sulfure. On peut également observer les faciès de minerai (d'après Maslennikov, 1999 ; Maslennikov et al., 2000 ; Herrington et al., 2005).

1) Monticules de sulfures (Fig. 5.11 Type 1)

Le premier sous-type comprend les gisements de sulfures massifs qui ont une forme de monticule (accumulation des minéralisations influencées par des fluides hydrothermaux au niveau de fissures ou d'évents) avec des marges constituées de faciès bréchiques à éléments de sulfures grossiers. Au centre du monticule, un faciès hydrothermal est représenté par des minerais massifs de chalcopyrite-pyrite, chalcopyrite-pyrrhotite et chalcopyrite-sphalérite-pyrite. Des couches fines de minerai se trouvent sur les flancs du monticule où elles forment des unités litées minces. Un faciès supergène sous-marin peu développé est directement lié au minerai. Les éléments du minerai peuvent être remplacés par la chalcopyrite, et dans de rares cas, par de la bornite associée à l'enrichissement en or de la partie supérieure. On retrouve dans les éléments sulfureux remaniés la composition minéralogique et la texture des dépôts initiaux (fragments de turbidite dans les faciès à pyrite massive, texture framboïdale et collomorphe des pyrites). Un faciès de sulfures hydrothermaux montre des fossiles pyriteux bien préservés dans les gisements de ce type (par exemple Yaman Kasy ; Little et al., 1997, 1999). En plus de la macrofaune, la pyrite collomorphe et la marcassite peuvent être associées à des fantômes bactériens (Little et al., 1997). On notera la présence de tellurures portant l'or

instables : la sylvanite ($(Au,Ag)_2Te_4$), la calaverite ($AuTe_2$) et la krennerite ($AuTe_2$) (Maslennikov et al., 2000).

2) Lentilles de sulfures (Fig. 5.11 Type 2)

Le deuxième sous-type de gisement comprend les corps minéralisés de forme lenticulaire. Le faciès des sulfures hydrothermaux comprend les minerais à chalcopyrite-pyrite, sphalérite-chalcopyrite-pyrite, et sphalérite-chalcopyrite-pyrrhotite. Dans ce type de minéralisation les faciès à sulfures massifs sont généralement dominants sur les faciès bréchiques. Néanmoins, dans certains cas, la quantité de minerai bréchique peut être considérable. Rythmiquement, des lits de minerai à éléments fins apparaissent occasionnellement sur le toit et à la marge des lentilles de minerai. Il existe des fragments de faune d'évents en Oural indiquant que ce faciès de minerai hydrothermal s'est constitué à l'origine sur le plancher océanique. Les pyrites colloformes sont bien préservées au toit des corps minéralisés. Les fragments de pyrites colloformes sont également conservés dans les éléments du minerai bréchique. Un faciès bien développé est représenté par un minerai à tennantite-sphalérite-bornite, qui remplace les sulfures d'origine hydrothermale dans la zone d'enrichissement supergène sous-marine, sur les flancs des lentilles de sulfures. La mawsonite contenant de l'or natif dans ses fractures appartient au faciès à tennantite (Zaykov et Herrington, 1998). Dans ces conditions, les tellurures portant l'or sont instables : sylvanite ($(Au,Ag)_2Te_4$), calaverite ($AuTe_2$) et krennerite ($AuTe_2$), qui se trouvent dans le premier sous-type de gisement, sont rares dans le deuxième et troisième sous-type de gisement (Maslennikov et al., 2000). Un sous-faciès riche en baryte est associé à un sous-faciès à magnétite-hématite. Ces deux sous-faciès sont liés à l'oxydation sous-marine complète (chapeaux de fer sous-marin) (Maslennikov et Zaykov, 1991).

3) Lentilles allongées de sulfures (Fig. 5.11 Type 3)

Le troisième sous-type de gisement présente des formes allongées de lentilles de sulfures (comme par exemple à Alexandrinka). Le faciès hydrothermal à quartz-chalcopyrite-sphalérite-pyrite dans le cœur de la lentille de sulfures montre souvent une brèche d'aspect marbré qui indique la fragmentation des sulfures massifs de cheminée. A ce faciès hydrothermal se surimpose au cours des cémentations ultérieures des minéraux d'origine supergène. Les reliques d'agrégats de chalcopyrites et de sphalérites témoignent de la présence de zones de conduits hydrothermaux (probablement pour évacuer les évents de cheminées ou les canaux dans les monticules de sulfures perméables). Une minéralisation supergène à bornite-tennantite est développée sur les flancs des lentilles de sulfures, mais également sur la partie centrale de la lentille (Tessalina et al., 1998 ; Maslennikov et al., 2000). En plus du minerai bréchique, des rubans à grains fins de sulfure et de turbidites sulfurées sont largement développés, généralement au sommet d'unités, parfois en couches individualisées. Ces rubans sont silicifiés et ne contiennent que de rares reliques de pyrite colloforme avec des framboïdes et pyritoèdres. Les sulfures avec des reliques de macro et micro faune sont localement préservés.

4) Feuilles de sulfures (Fig. 5.11 Type 4)

Le quatrième sous-type de gisement comprend des corps de sulfures en minces rubans, principalement composés de minerai lité, l'ensemble des corps minéralisés se présentant comme un empilement de « feuilles de sulfures ». Les faciès hydrothermaux à éléments grossiers sont extrêmement rares. Les processus à l'origine de ce type de minéralisation litée sont difficiles à identifier car les textures initiales sont effacées lors d'une recristallisation induisant la formation de pyritohèdre. Cette observation suggère que des processus métasomatiques et/ou métamorphiques ont joué un rôle dans la structuration des gisements de ce sous-type (Yarosh, 1973). Néanmoins, les observations suivantes montrent que les caractéristiques initiales de la minéralisation n'ont pas totalement disparu : (1) il existe des intercalations de hyaloclastites, de chloritoschistes et de roches siliceuses dans les rubans de sulfures massifs ; (2) un granoclassement est parfois visible dans les sulfures massifs ; (3) des figures de compaction et de décapage ont été signalées dans la partie basale des corps minéralisés.

La même démarche sera suivie pour l'étude des sept gisements de la province d'Oural. Nous examinerons successivement la composition minéralogique, la microtexture, la composition chimique des sulfures et le contenu en éléments mineurs dans la pyrite, la sphalérite et la chalcopyrite. Tous ces paramètres seront utilisés pour établir les cartes d'identité des différents gisements.

5.2 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais d'Alexandrinka

5.2.1 Composition minéralogique

Tableau 5.1 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Alexandrinka (les minéraux en italique n'ont pas été observés mais reportés à partir des travaux de Herrington, 2000).

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)	Sphalérite (ZnS) Chalcopyrite ($CuFeS_2$)	Barytine ($BaSO_4$) *Bornite (Cu_5FeS_4)*	Tétraédrite ($(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$) Galène (PbS) Ilménite ($FeTiO_3$) Zircon ($ZrSiO_4$)

L'étude des 15 sections polies du tout-venant d'Alexandrinka a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 5.1 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

5.2.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut distinguer quatre types de pyrite : des pyrites automorphes, des pyrites collomorphes, des agglomérats de pyrites et des pyrites framboïdales.
Les textures internes des pyrites ont été étudiées après attaque à l'acide nitrique.

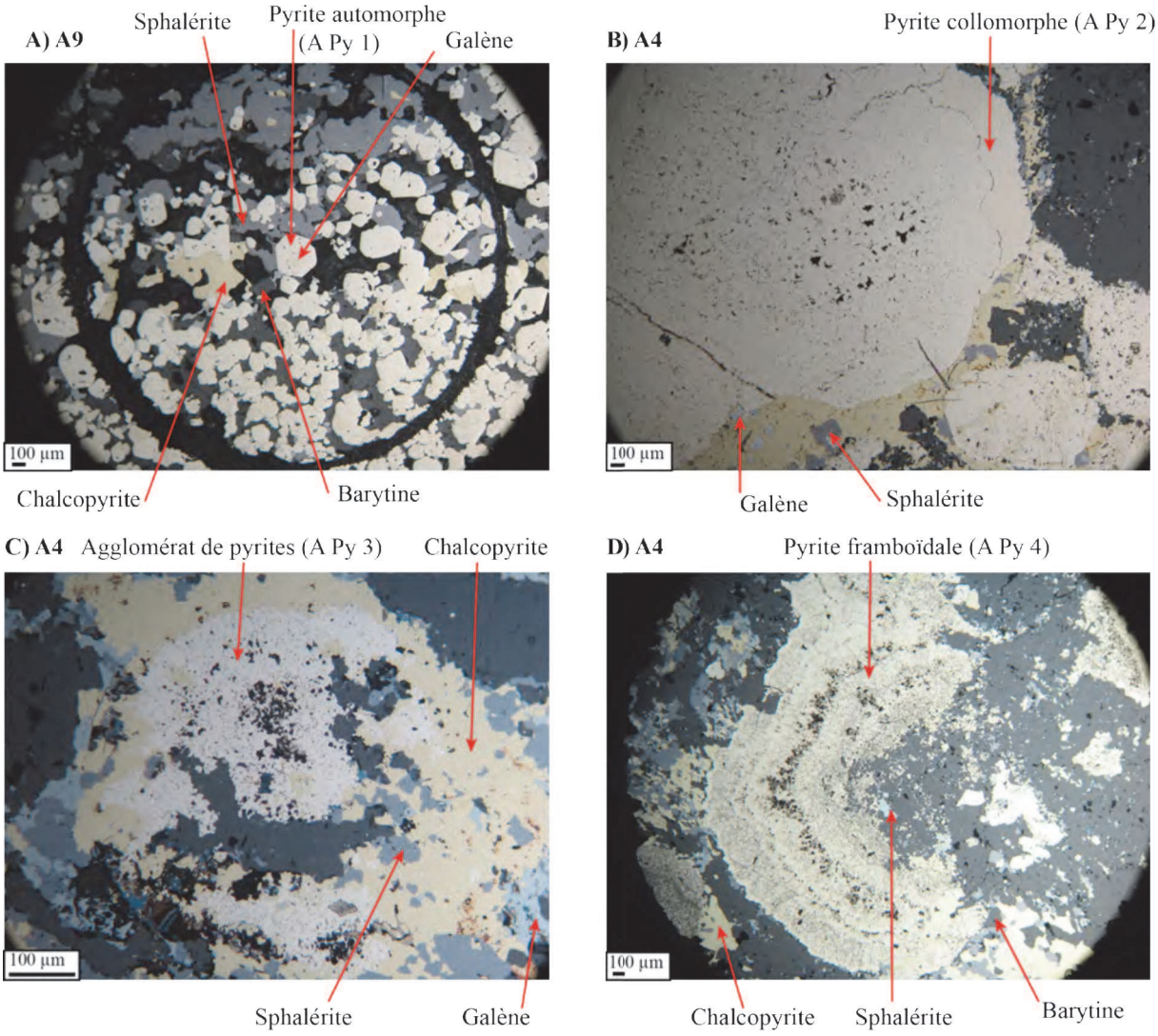


Figure 5.12 : Textures de pyrite du tout-venant d'Alexandrinka. A) Pyrite automorphe ; B) Pyrite collomorphe ; C) Agglomérat de pyrites ; D) Pyrite framboïdale. Photos prises au microscope métallographique.

- **Pyrite automorphe (A Py 1)**

Les pyrites automorphes (Fig. 5.12 A) ont des tailles de l'ordre de la dizaine à plusieurs centaines de microns.
Les pyrites automorphes sont associées à la chalcopyrite, à la sphalérite, à la barytine et à la galène. On peut y trouver des inclusions de chalcopyrite, de sphalérite et de galène.

- **Pyrite collomorphe (A Py 2)**

Les pyrites collomorphes (Fig. 5.12 B) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite, de la sphalérite et de la galène.

- **Agglomérat de pyrites (A Py 3)**

Les agglomérats de pyrites (Fig. 5.12 C) sont associés à la sphalérite, de la chalcopyrite et de la galène.
Ils peuvent mesurer plusieurs centaines de microns (les rubans individuellement mesurent environ une dizaine de microns).

- **Pyrite framboïdale (A Py 4)**

Les pyrites framboïdales (Fig.5.12 D) ont une taille variant d'une dizaine à plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite, à la sphalérite et à la barytine.
L'étude des pyrites framboïdales d'Alexandrinka a permis de proposer une évolution en 6 stades (Fig.5.13) :
-Stade 1 : Formation de petites pyrites framboïdales primaires. Amas de petites pyrites présentant une structure concentrique (Fig.5.13) ;
-Stade 2 : Les pyrites framboïdales sont ourlées par un ruban à texture fibroradiée. Les pyrites framboïdales s'assemblent et se développent vers l'extérieur en plusieurs couches de pyrite à textures fibroradiées (texture rayonnante) (Fig. 5.13) ;
-Stade 3 : Les pyrites framboïdales sont encroûtées par la chalcopyrite. Il y a une coprécipitation pyrite – chalcopyrite. Désormais les couches extérieures de pyrites alternent avec des couches de chalcopyrite d'allure fibroradiée (Fig. 5.13) ;
-Stade 4 : Recristallisation des pyrites framboïdales (en forme de sphérulites : petits corps arrondis) de la partie interne sous forme de pyrite en agglomérat. Effectivement, on peut observer des assemblages comme ceux obtenus à la fin du stade 3 où la partie interne est constituée par des pyrites framboïdales. Cette observation a été interprétée en termes de recristallisation des pyrites framboïdales (sous forme de sphérulites pyriteuses) (Fig. 5.13) ;
-Stade 5 : La cristallisation se poursuit avec la croissance de gros cristaux de pyrite automorphe. Sur les associations issues des stades 3 et 4, de gros cristaux de pyrite automorphe croissent de manière centrifuge sur l'encroûtement de pyrite-chalcopyrite (Fig. 5.13) ;
-Stade 6 : Bréchification et dépôt de sphalérite et chalcopyrite (Fig. 5.13).

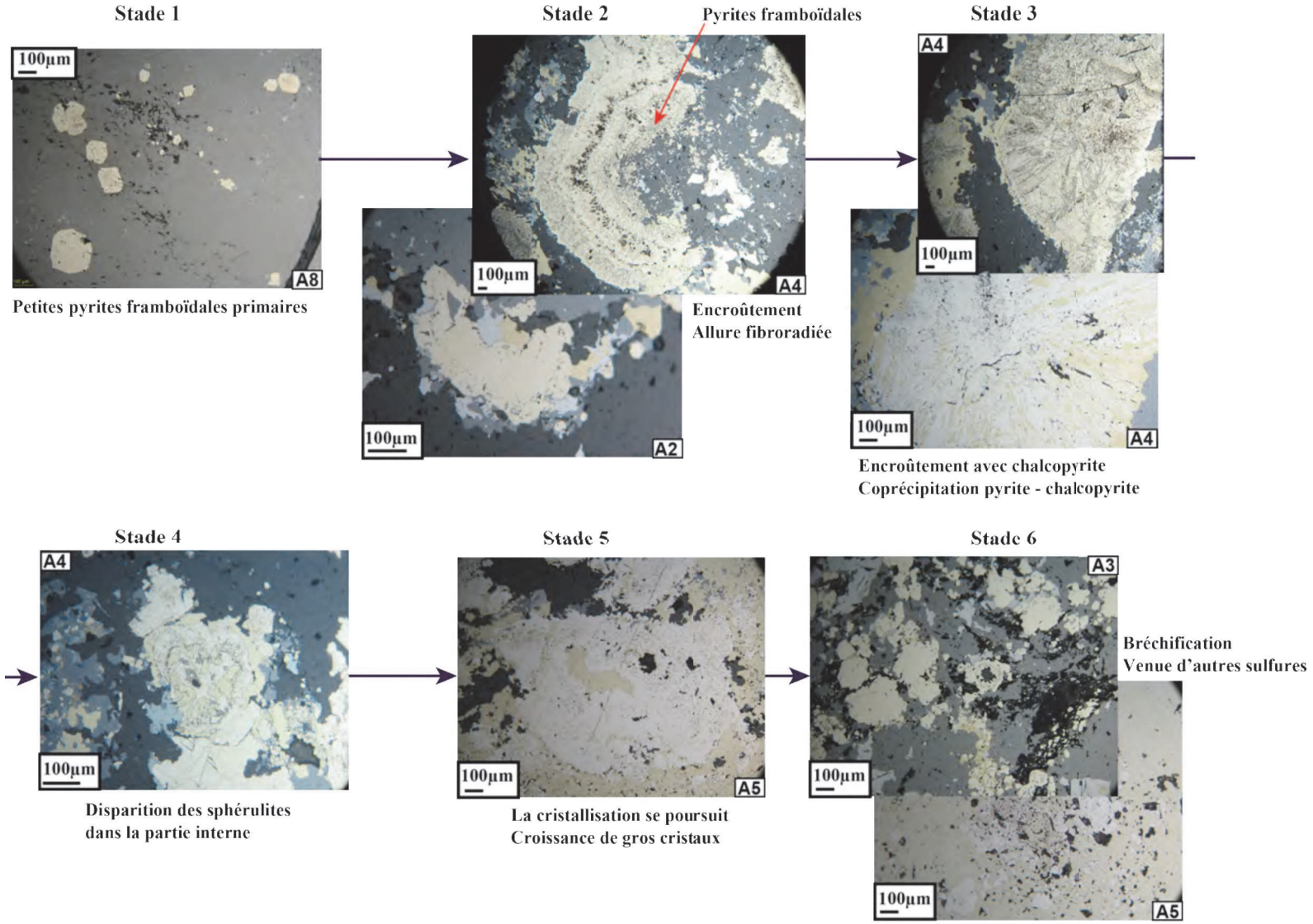


Figure 5.13 : Evolution des pyrites framboïdales d'Alexandrinka (photos prises au microscope métallographique).

2) Sphalérite

Les sphalérites (Fig. 5.14 A) ont une taille de plusieurs centaines de microns. La sphalérite est associée à la pyrite automorphe, à la chalcopyrite et à la barytine. Elle peut également se trouver en inclusions dans cette pyrite.

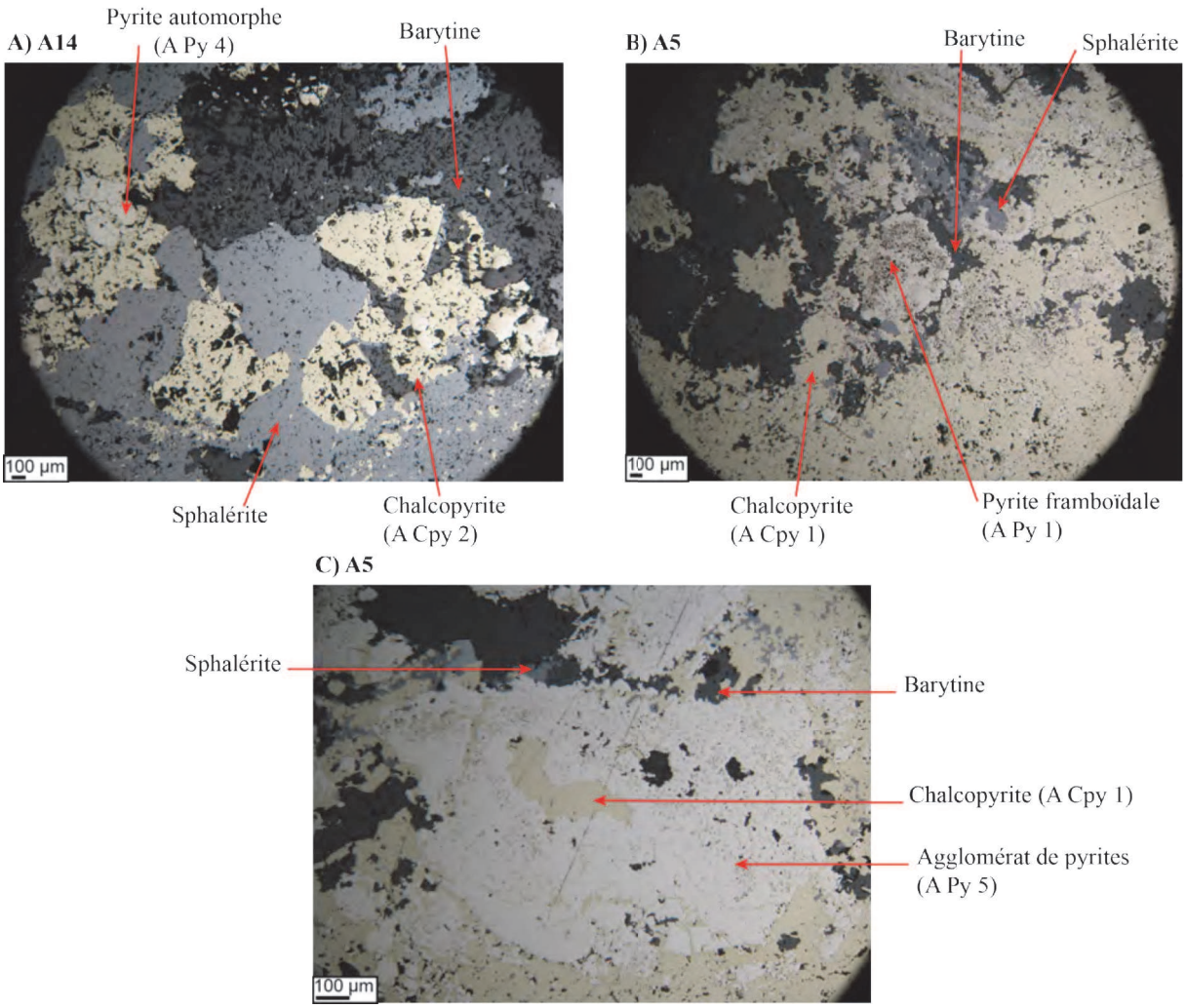


Figure 5.14 : Chalcopyrites et sphalérites du tout-venant d'Alexandrinka : A) Sphalérite automorphe du tout-venant d'Alexandrinka ; Chalcopyrite en grains isolés (A Cpy 2) ; B) et C) Chalcopyrite en matrice (A Cpy 1). Photos prises au microscope métallographique.

Selon le sulfure associé, on peut diviser les sphalérites en deux grandes catégories : 1) les sphalérites liées à la pyrite (A Sph 2) (Fig. 5.15) et 2) les sphalérites liées à la chalcopyrite (A Sph 1) (Fig. 5.16).

On peut distinguer trois stades dans l'évolution des sphalérites associées à la pyrite (Fig. 5.15) :

-Stade 1 : On peut observer des inclusions de sphalérite dans la pyrite automorphe, suggérant que le dépôt de la sphalérite est antérieur à contemporain de celui de la pyrite de ce type (Fig. 5.15) ;

-Stade 2 : Les agglomérats de pyrites sont fracturés. Les micro-fractures sont remplies par la sphalérite (Fig. 5.15) ;

-Stade 3 : Les fractures sont larges et nettes et elles sont remplies de sphalérite (Fig. 5.15).

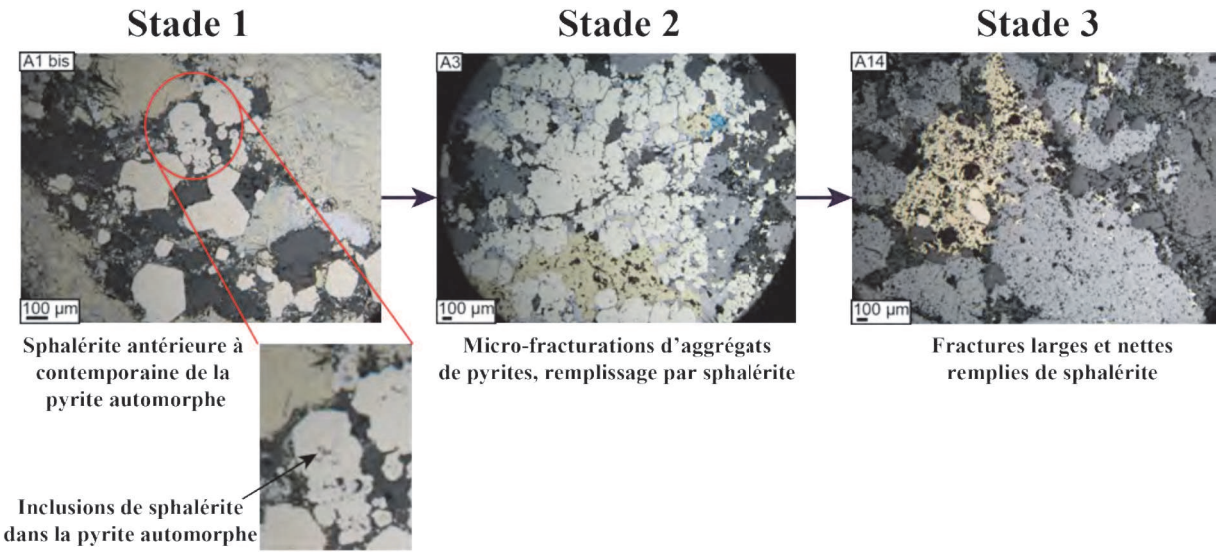


Figure 5.15 : Evolution des sphalérites associées à la pyrite du tout-venant d'Alexandrinka. Photos prises au microscope métallographique.

Les sphalérites associées à la chalcopyrite présentent une évolution d'un microfaciès de type assemblage de pyrites framboïdales. Au cours d'un premier stade, la sphalérite et la chalcopyrite englobent les pyrites framboïdales. Puis, on trouve des inclusions de chalcopyrite dans la sphalérite (Fig. 5.16).

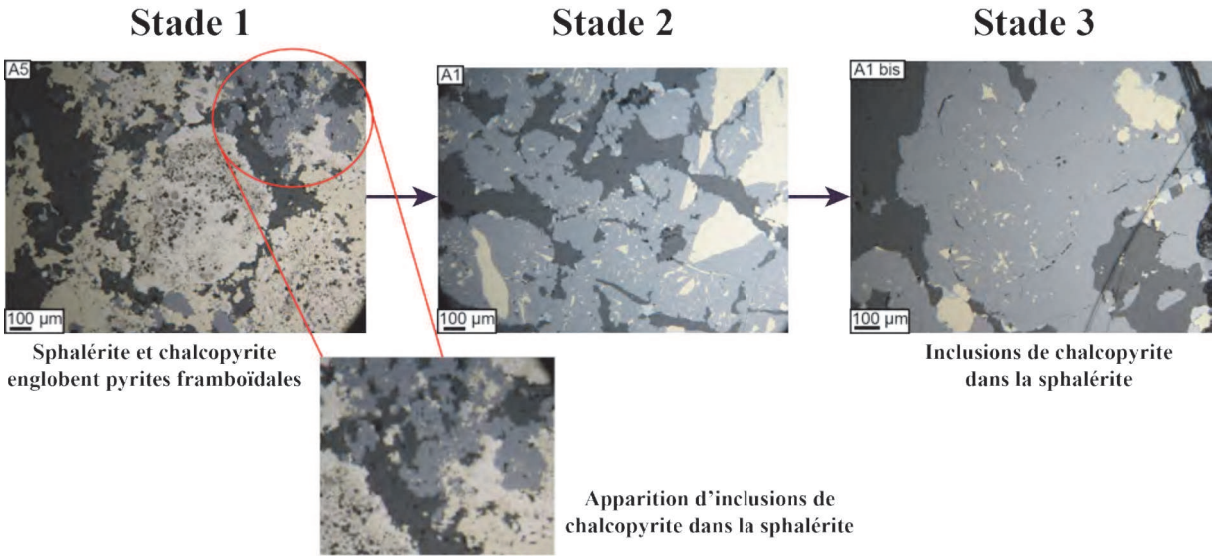


Figure 5.16 : Evolution des sphalérites associées à la chalcopyrite du tout-venant d'Alexandrinka. Photos prises au microscope métallographique.

3) Chalcopyrite

Il existe deux types de chalcopyrite : le premier type semble relativement massif (il correspond à la matrice) (A Cpy 1) (Fig. 5.14 B) et le deuxième type apparaît en grains isolés (A Cpy 2) (Fig. 5.14 A).

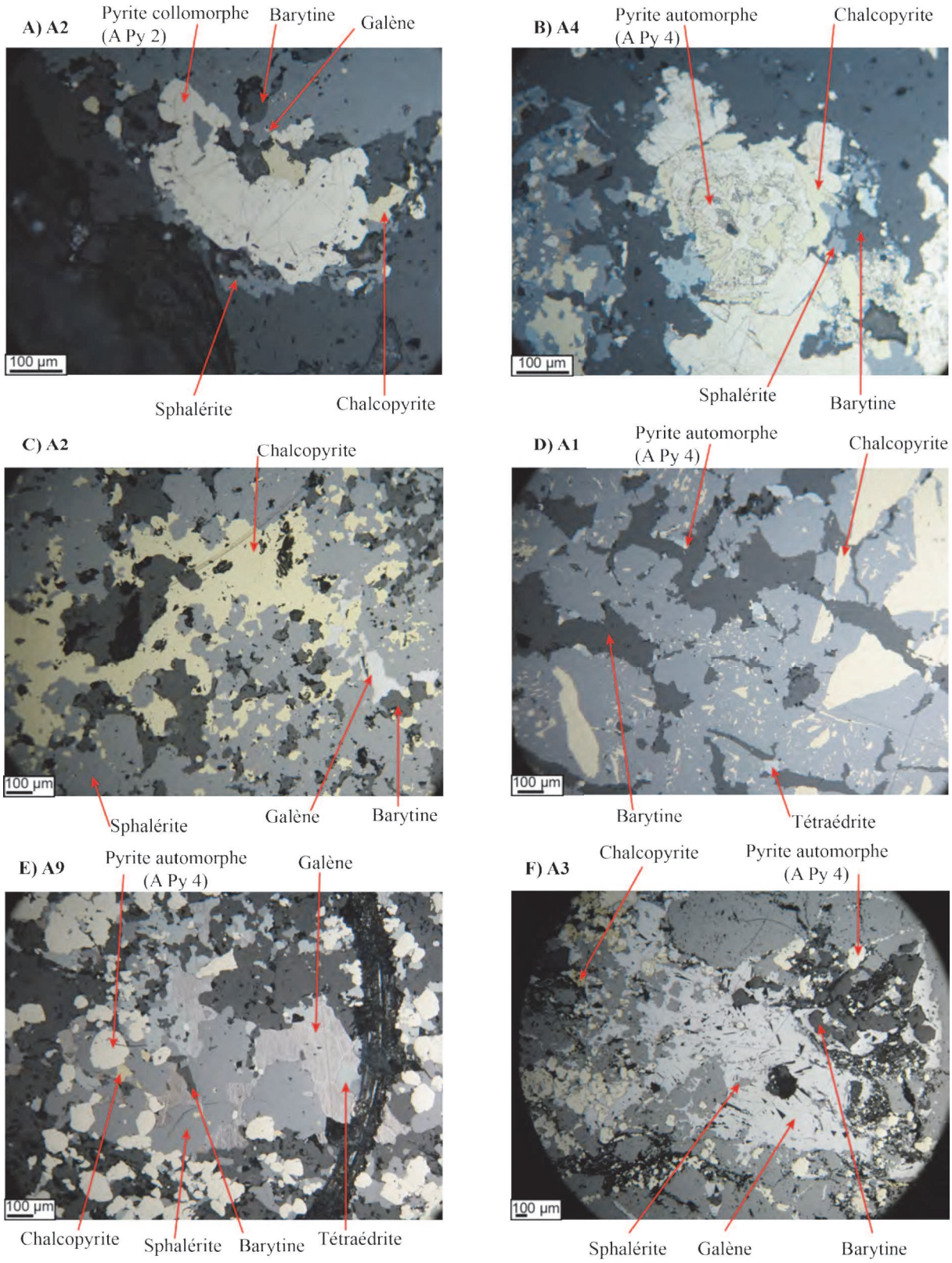


Figure 5.17 : Barytine et galène du tout-venant d'Alexandrinka. Photos prises au microscope métallographique.

La chalcopyrite en grains isolés a une taille pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de microns. Elle est associée à la sphalérite, à la pyrite automorphe et à la barytine (Fig. 5.14 A). La matrice de chalcopyrite correspond à de grandes plages de chalcopyrite (de plusieurs

centaines de microns jusqu'au millimètre) contenant des quantités variables d'autres minéraux (pyrite, sphalérite, barytine) (Fig. 5.14 B et C).

4) Barytine

La barytine forme des cristaux ayant une taille variant de la dizaine à plusieurs centaines de microns (Fig. 5.17). Elle est associée à la sphalérite, à la pyrite, à la chalcopyrite, à la tétraédrite (Fig. 5.17 D) et à la galène (Fig. 5.17 C).

5) Galène

La galène forme des cristaux ayant une taille variant de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de microns (Fig. 5.17). Elle est associée à la sphalérite, à la pyrite, à la chalcopyrite (Fig. 5.17 C), à la tétraédrite (Fig. 5.17 E) et à la barytine.

5.2.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrites et de sphalérites ;
2) Cristallisation de pyrites collomorphes ;
3) Cristallisation de pyrites en agglomérats ;
4) Cristallisation de pyrites automorphes ;
5) Fracturation ;
6) Cristallisation de chalcopyrites, de sphalérites et de barytines.

5.2.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales d'Alexandrinka (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 5.2, 5.3 et 5.4. L'ensemble des analyses chimiques d'Alexandrinka se trouve en Annexe 5.1. Faute de moyens et de temps nous n'avons pu réaliser nos analyses que sur 11 sections polies pour la pyrite, 8 pour la chalcopyrite et 10 pour la sphalérite.

1) Pyrite

Tableau 5.2 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Alexandrinka	A1			A1BIS			A3			A4		
n	1			13			17			23		
n gr	1			8			16			17		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	53,19			53,09	0,15	0,27	52,19	0,44	0,84	51,56	0,47	0,91
Fe	44,60			46,52	0,28	0,60	46,30	0,33	0,72	46,74	0,31	0,67
Pb	0,21			0,21	0,03	11,87	0,22	0,05	21,62	0,23	0,05	22,95
As	0,51			0,06	0,19	316,23	0,39	0,58	150,28	0,38	0,36	94,75
Te	n.d.			n.d.						n.d.		
Cu	1,20			0,13	0,10	74,20	0,02	0,07	295,24	0,10	0,06	57,13
Ag	n.d.			n.d.						n.d.		
Zn	0,36			0,01	0,03	300,00	0,07	0,10	138,55	0,02	0,09	374,17
Sb	n.d.			n.d.			0,01	0,03	387,30	0,01	0,03	332,75
Bi	n.d.			n.d.						n.d.		
In	n.d.			n.d.						n.d.		
Ni	n.d.			n.d.						0,12	0,49	424,26
Sn	n.d.			n.d.						n.d.		
Co	n.d.			0,02	0,02	141,42				n.d.		

Alexandrinka	A5			A6			A8			A9		
n	3			6			3			30		
n gr	3			6			3			30		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	50,63	0,18	0,35	53,03	0,45	0,85	50,73	0,09	0,17	53,22	0,22	0,41
Fe	46,45	0,17	0,37	46,75	0,13	0,28	46,69	0,38	0,81	45,95	0,46	1,01
Pb	n.d.			0,22	0,06	27,72	0,19	0,02	10,35	0,20	0,03	14,89
As	0,56	0,28	50,43	0,52	0,42	81,62	n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,05	0,04	89,54	0,18	0,16	85,57	0,46	0,56	121,18	0,06	0,08	152,24
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	n.d.			0,33	0,25	75,11	0,61	0,51	84,26	0,16	0,37	223,01
Sb	n.d.			0,07	0,12	172,78	n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			0,07	0,05	67,34	n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			0,02	0,03	141,42	n.d.			0,01	0,02	200,00

Alexandrinka	A12			A13			A14			Pyrite		
n	9			11			18			135		
n gr	6			9			15			114		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	53,19	0,53	1,00	53,09	0,13	0,24	53,11	0,41	0,77	52,64	0,83	1,57
Fe	46,80	0,54	1,16	47,11	0,24	0,51	46,47	0,52	1,12	46,15	3,65	7,90
Pb	0,19	0,01	7,90	0,20	0,04	18,72	0,19	0,03	16,06	0,21	0,04	19,48
As	n.d.			n.d.			0,01	0,02	424,26	0,17	0,34	202,45
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	n.d.			n.d.			0,77	0,97	125,52	0,16	0,43	258,96
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	n.d.			n.d.			0,09	0,09	108,26	0,10	0,24	227,30
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			0,01	0,03	559,76
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			0,02	0,20	895,56
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			0,09	0,05	53,03	0,01	0,02	200,00	0,03	0,04	154,37

On peut constater que la pyrite d'Alexandrinka contient comme éléments mineurs Pb, As, Cu, Zn, Sb, Ni et Co (Tab 5.2). Certaines teneurs d'éléments comme Te, Ag, Bi, In, Se et Sn n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer (1978) (cf. paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2), nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut remarquer que Pb contenu dans la pyrite a une distribution très régulière. Les éléments As, Cu, Zn, Sb, Ni et Co contenus dans la pyrite d'Alexandrinka ont une distribution extrêmement irrégulière.

2) Chalcopyrite

Tableau 5.3 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Alexandrinka	A1			A1BIS			A3			A4		
n	14			20			18			19		
n gr	10			18			11			16		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	34,90	0,12	0,33	34,70	0,19	0,54	34,36	0,23	0,66	34,00	0,35	1,02
Fe	29,79	0,17	0,57	29,38	0,50	1,68	29,35	0,36	1,21	29,72	0,40	1,35
Pb	n.d.			0,20	0,01	6,78	0,23	0,05	23,49	0,19	0,01	7,69
As	n.d.			0,10	0,21	201,45	0,05	0,11	210,85	0,01	0,03	412,31
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	34,87	0,13	0,37	34,61	0,21	0,61	34,13	0,25	0,72	34,41	0,38	1,10
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,12	0,17	145,96	0,37	0,46	122,64	0,33	0,40	121,95	0,06	0,08	142,77
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		

Alexandrinka	A5			A6			A9			A14			Chalcopyrite		
n	3			5			20			19			118		
n gr	3			3			14			14			89		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	33,68	0,38	1,11	34,87	0,11	0,33	34,66	0,35	1,02	34,77	0,14	0,41	34,55	0,41	1,18
Fe	29,58	0,15	0,52	29,40	0,18	0,61	28,76	1,21	4,20	29,70	0,16	0,53	29,43	0,67	2,27
Pb	n.d.			n.d.			2,66	4,92	185,22	0,20			0,70	2,20	315,34
As	n.d.			n.d.			0,25	0,79	315,27	n.d.			0,06	0,30	531,73
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	34,21	0,12	0,36	34,63	0,14	0,42	33,88	1,01	2,98	34,87	0,09	0,25	34,44	0,58	1,68
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,03	0,04	141,42	0,58	0,37	63,44	0,69	0,89	129,00	0,03	0,05	188,66	0,31	0,51	165,68
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		

L'étude de la chalcopyrite d'Alexandrinka donne les résultats suivants (Tab 5.3) :

- éléments mineurs détectés : Pb, As et Zn ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, Te, Ag, Sb, Bi, In, Ni, Sn et Co ;
- distribution des éléments analysés : Pb a une distribution très régulière. Les éléments As et Zn contenus dans la chalcopyrite ont une distribution extrêmement irrégulière.

Tableau 5.4 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Alexandrinka	A1			A1BIS			A4			A5		
n	7			9			23			9		
n gr	7			9			23			9		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			0,01	0,03	300,00	n.d.			n.d.		
S	32,02	0,12	0,38	31,05	0,28	0,90	32,93	0,56	1,69	32,81	0,17	0,53
Fe	0,58	0,70	121,38	0,21	0,13	63,25	0,31	0,31	100,21	0,46	0,24	51,29
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,80	0,32	40,31	0,56	0,10	17,76	0,55	0,96	173,86	0,36	0,28	78,24
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	65,08	0,56	0,87	66,00	0,36	0,55	66,44	1,14	1,71	65,70	0,41	0,62
Sb	0,16	0,17	105,90	0,06	0,09	161,51	n.d.			0,01	0,02	282,84
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			0,01	0,07	447,21	n.d.		
Ge	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Hg	n.d.			0,12	0,27	223,61	n.d.			n.d.		
Cd	0,45	0,06	14,25	0,45	0,04	8,31	0,18	0,03	18,78	0,25	0,05	20,60
Mn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		

Alexandrinka	A6			A8			A9			A11		
n	4			14			20			5		
n gr	4			7			18			5		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	32,94	0,20	0,61	32,49	0,51	1,58	32,92	0,22	0,66	33,10	0,59	1,78
Fe	0,85	1,09	127,34	0,11	0,09	82,14	0,15	0,15	100,86	2,08	1,46	69,98
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,25	0,11	42,90	0,33	0,22	65,85	0,12	0,13	107,24	0,07	0,07	106,72
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	64,83	0,45	0,70	66,45	0,53	0,80	65,36	0,39	0,60	64,21	1,44	2,24
Sb	n.d.			0,01	0,02	331,66	n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ge	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Hg	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cd	0,34	0,06	17,05	0,34	0,03	9,05	0,57	0,05	8,19	0,29	0,09	30,24
Mn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		

Alexandrinka	A12			A14			Sphalérite		
n	4			11			106		
n gr	3			8			93		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.		
S	32,91	0,18	0,55	32,80	0,14	0,43	32,63	0,66	2,02
Fe	0,08	0,04	45,64	0,20	0,13	64,09	0,39	0,63	162,47
Te	n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,81	0,83	103,07	0,25	0,22	87,42	0,40	0,54	134,81
Ag	0,07	0,15	200,00	n.d.			n.d.		
Zn	66,36	0,82	1,23	66,43	0,44	0,67	65,88	0,96	1,46
Sb	n.d.			0,03	0,09	300,00	0,02	0,07	331,98
In	n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.		
Ge	n.d.			n.d.			n.d.		
Hg	n.d.			n.d.			0,01	0,08	754,98
Cd	0,42	0,04	8,98	0,46	0,04	9,46	0,39	0,14	36,76
Mn	n.d.			n.d.			n.d.		

3) Sphalérite

Pour la sphalérite d'Alexandrinka, les observations issues de la même étude sont les suivantes (Tab 5.4) :

- éléments mineurs détectés : Se, Fe, Cu, Sb, Sn, Hg, Cd et Ag ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Te, In, Ge et Mn ;

- distribution des éléments analysés : Cd contenu dans la sphalérite a une distribution régulière ; Cu et Fe ont une distribution très irrégulière. Les éléments Sb, Hg, Se, Sn et Ag contenus dans la sphalérite d'Alexandrinka ont une distribution extrêmement irrégulière.

5.3 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais de Sibay

5.3.1 Composition minéralogique

L'étude des 2 sections polies du tout-venant de Sibay a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 5.5 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

Tableau 5.5 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Sibay (les minéraux en italique n'ont pas été observés mais reportés à partir des travaux de Herrington, 2000).

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)	Chalcopyrite ($CuFeS_2$)	Sphalérite (ZnS) *Magnétite (Fe_3O_4)* *Sidérite ($FeCO_3$)*	Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec $0<x<0,20$) Galène (PbS)

5.3.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut distinguer quatre types de pyrite : des pyrites automorphes, des pyrites collomorphes, des agglomérats de pyrites et des pyrites framboïdales.
Les textures internes des pyrites ont été étudiées après attaque à l'acide nitrique (Fig. 5.18).

- **Pyrite automorphe (SB Py 4)**

Les pyrites automorphes (Fig. 5.18 D) ont des tailles de plusieurs centaines de microns.
Les pyrites automorphes sont associées à la chalcopyrite, à la sphalérite, à la pyrrhotite et à la galène. On peut y trouver des inclusions de chalcopyrite et de pyrrhotite.

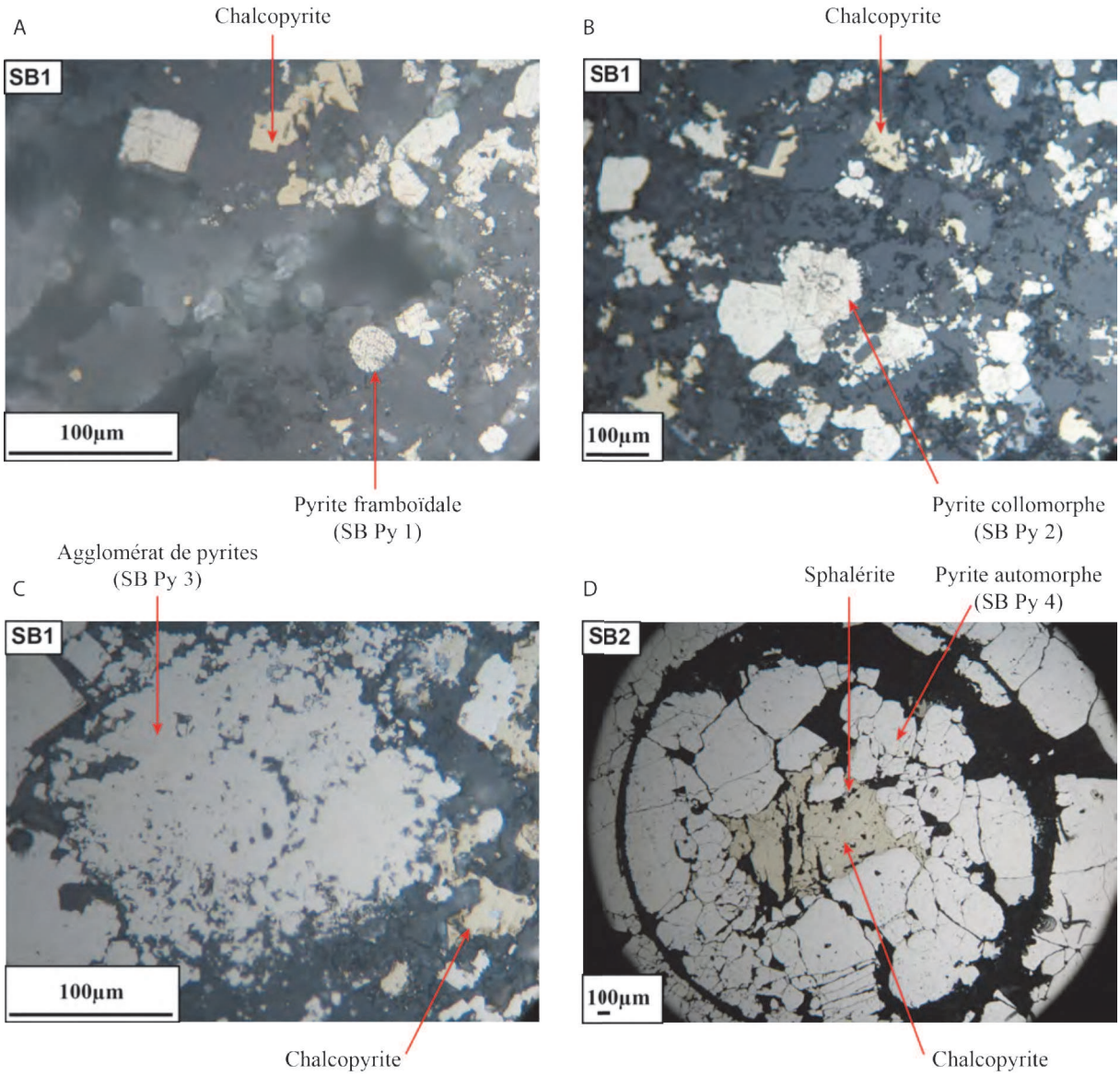


Figure 5.18 : Textures des pyrites du tout-venant de Sibay : A) Pyrite framboïdale ; B) Pyrite collomorphe ; C) Agglomérat de pyrites ; D) Pyrite automorphe. Photos prises au microscope métallographique.

- **Pyrite collomorphe (SB Py 2)**

Les pyrites collomorphes (Fig. 5.18 B) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite.

- **Agglomérat de pyrites (SB Py 3)**

Les agglomérats de pyrites (Fig. 5.18 C) peuvent mesurer plusieurs centaines de microns. Ils sont associés à la chalcopyrite.

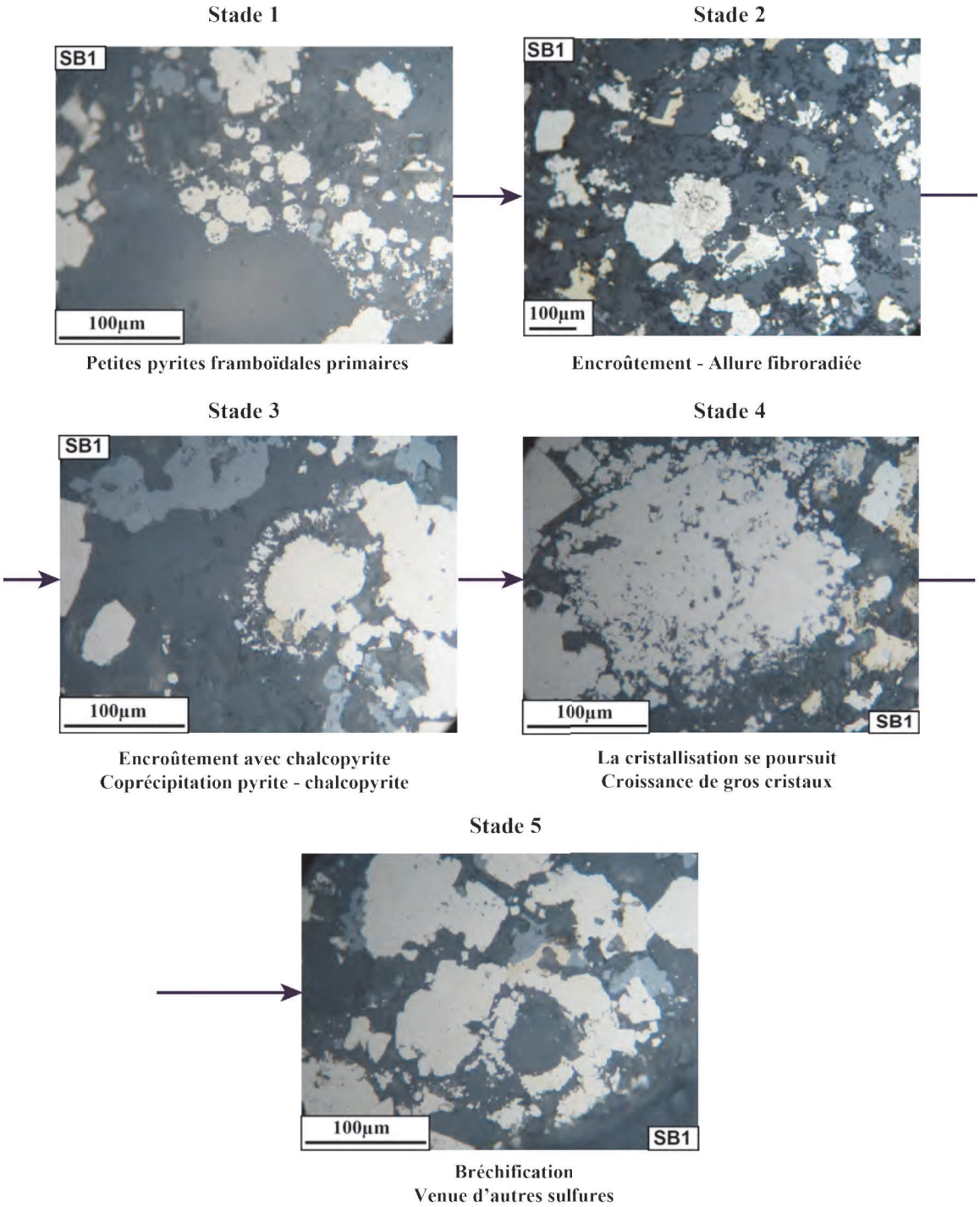


Figure 5.19 : Evolution des pyrites framboïdales de Sibay (photos prises au microscope métallographique).

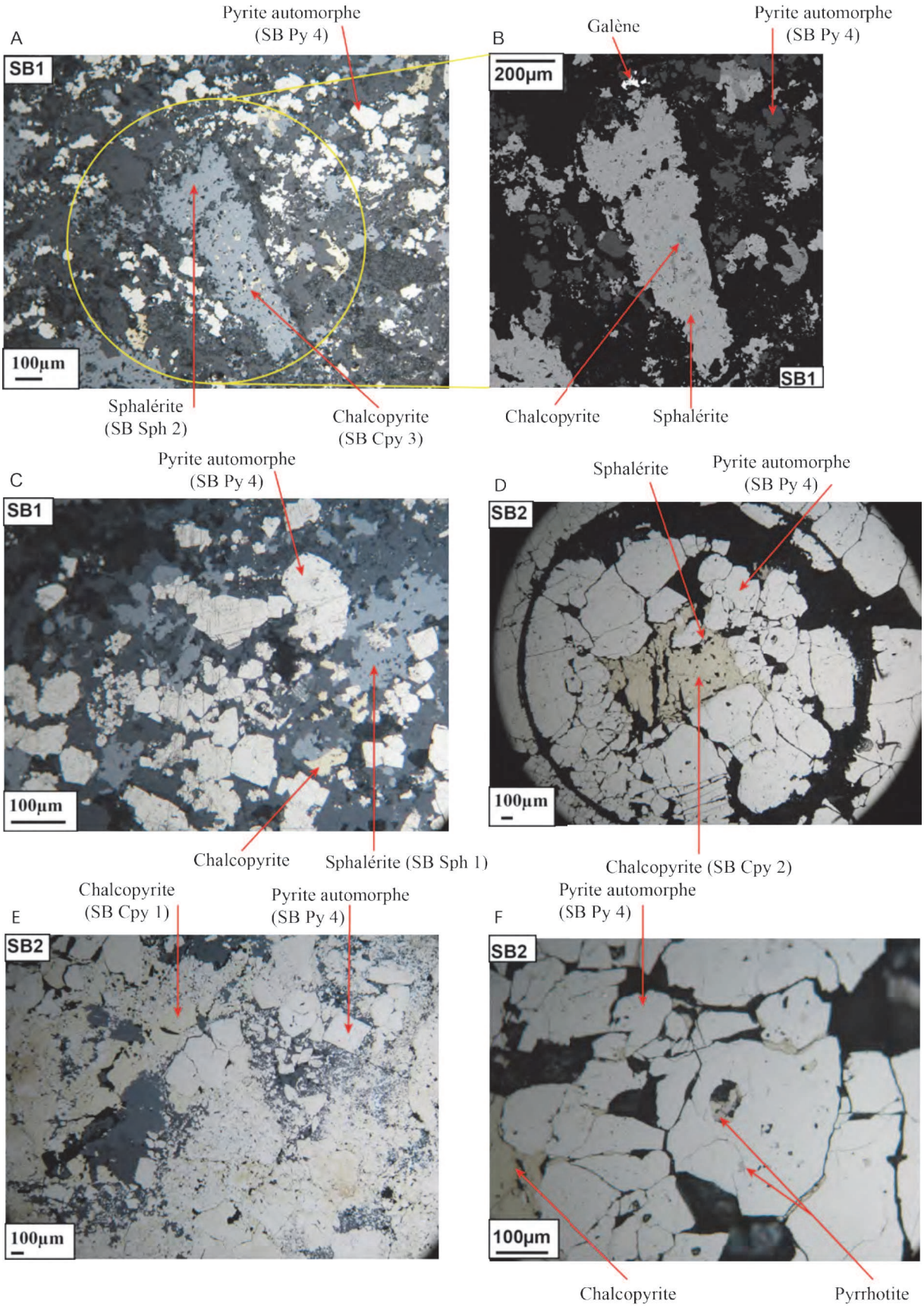


Figure 5.20 : Sphalérite, chalcopyrite, galène et pyrrhotite du tout-venant de Sibay : A) sphalérite automorphe avec inclusions de chalcopyrite ; chalcopyrite en inclusions dans la sphalérite B) galène. Photo prise au MEB (image en électrons rétrodiffusés) C) sphalérite automorphe sans inclusions D) chalcopyrite en grains isolés. E) chalcopyrite massive. F) Pyrrhotite. Photos prises au microscope métallographique.

- **Pyrite framboïdale (SB Py 1)**

Les pyrites framboïdales peuvent être trouvées sous diverses formes. Leurs tailles sont de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite, à la sphalérite, à la galène et à la pyrrhotite. L'étude des pyrites framboïdales de Sibay a permis de proposer une évolution à 5 stades (Fig.5.19) :
-Stade 1 : Formation de petites pyrites framboïdales primaires. Amas de petites pyrites présentant une structure concentrique (Fig.5.19) ;
-Stade 2 : Les pyrites framboïdales sont ourlées par un ruban à texture fibroradiée. Les pyrites framboïdales s'assemblent et se développent vers l'extérieur en plusieurs couches de pyrites à textures fibroradiées (texture rayonnante) (Fig. 5.19) ;
-Stade 3 : Les pyrites framboïdales sont encroûtées par la chalcopyrite. Il y a une coprécipitation pyrite – chalcopyrite. Désormais les couches extérieures de pyrite alternent avec des couches de chalcopyrite d'allure fibroradiée (Fig. 5.19) ;
-Stade 4 : La cristallisation se poursuit avec la croissance de gros cristaux de pyrite. Sur les associations issues du stade 3, de gros cristaux de pyrite croissent de manière centrifuge sur l'encroûtement de pyrite-chalcopyrite (Fig. 5.19) ;
-Stade 5 : Bréchification et dépôt de sphalérite et de chalcopyrite (Fig. 5.19).

2) Sphalérite

On peut observer des sphalérites automorphes sans inclusions (SB Sph 1) (Fig. 5.20 C) et une sphalérite automorphe avec des inclusions de chalcopyrite (SB Sph 2) (Fig. 5.20 A). Ces sphalérites ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns.

3) Chalcopyrite

Il existe plusieurs types de chalcopyrite : le premier type semble relativement massif (SB Cpy 1) (Fig. 5.20 E), le deuxième type apparaît en grains isolés (SB Cpy 2) (Fig. 5.20 D) et le troisième type correspond à des inclusions de chalcopyrite dans la sphalérite (SB Cpy 3) (Fig. 5.20 A). La chalcopyrite massive a une taille de plusieurs centaines de microns. La chalcopyrite en grains isolés a une taille de l'ordre de la centaine de microns. Les inclusions de chalcopyrite ont une taille de l'ordre de la dizaine de microns. La chalcopyrite est associée à la pyrite, à la sphalérite, à la pyrrhotite et à la galène.

4) Galène

La galène a une taille de plusieurs dizaines de microns. Elle est associée à la pyrite, à la sphalérite et à la chalcopyrite (Fig. 5.20 B).

5) Pyrrhotite

La pyrrhotite (Fig. 5.20 F) a une taille de plusieurs dizaines de microns. Elle est associée à la pyrite et à la chalcopyrite.

5.3.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrites et de sphalérites ;
2) Cristallisation de pyrites collomorphes ;
3) Cristallisation de pyrites en agglomérats ;
4) Cristallisation de pyrites automorphes ;
5) Fracturation ;
6) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites.

5.3.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Sibay (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 5.6, 5.7 et 5.8.

L'ensemble des analyses chimiques de Sibay se trouve en Annexe 5.2.

1) Pyrite

On peut constater que la pyrite de Sibay contient comme éléments mineurs Pb, As, Cu, Zn, In, Sn et Co (Tab 5.6). Certaines teneurs d'éléments comme Se, Te, Ag, Sb, Bi et Ni n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer en 1978 (cf. paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2), nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut remarquer que Pb contenu dans la pyrite a une distribution régulière. Les éléments As, Cu, Zn, In, Sn et Co contenus dans la pyrite de Sibay ont une distribution extrêmement irrégulière.

Tableau 5.6 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Sibay. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Sibay	SB1			SB2			Pyrite		
n	10			20			30		
n gr	10			15			25		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			0,00			n.d.		
S	52,38	0,30	0,58	53,24	0,22	0,41	52,95	0,48	0,91
Fe	45,94	0,50	1,09	47,14	0,21	0,45	46,74	0,66	1,42
Pb	0,21	0,07	33,82	0,19	0,00	2,49	0,21	0,06	28,38
As	0,29	0,28	99,77	0,03	0,12	374,17	0,12	0,23	182,87
Te	n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,08	0,20	264,58	0,01	0,03	346,41	0,03	0,12	372,21
Ag	n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,23	0,17	75,19	n.d.			0,07	0,14	206,59
Sb	n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			0,01	0,06	435,89	0,01	0,05	529,15
Ni	n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	0,05	0,11	223,61	n.d.			0,01	0,05	479,58
Co	n.d.			0,01	0,03	200,00	0,01	0,02	223,61

2) Chalcopyrite

L'étude de la chalcopyrite de Sibay donne les résultats suivants (Tab 5.7) :

- éléments mineurs détectés : Pb et Zn ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, Pb, As, Te, Ag, Sb, Bi, In, Ni, Sn et Co ;
- distribution des éléments analysés : Zn contenu dans la chalcopyrite a une distribution extrêmement irrégulière.

3) Sphalérite

Pour la sphalérite de Sibay, les observations issues de la même étude sont les suivantes (Tab 5.8) :

- éléments mineurs détectés : Fe, Cu, Hg et Cd ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, Te, Ag, Sb, In, Sn, Ge et Mn ;
- distribution des éléments analysés : Fe, Cu et Cd contenus dans la sphalérite ont une distribution irrégulière ; Hg une distribution très irrégulière.

Tableau 5.7 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Sibay. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Sibay	SB1			SB2			Chalcopyrite		
n	1			20			21		
n gr	1			13			14		
% wt	Teneur	σ	Cv (%)	Teneur	σ	Cv (%)	Teneur	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.		
S	34,15			34,85	0,17	0,49	34,82	0,23	0,65
Fe	29,75			29,97	0,17	0,56	29,96	0,17	0,57
Pb	n.d.			0,20			0,20		
As	n.d.			n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	34,21			34,91	0,11	0,32	34,88	0,19	0,54
Ag	n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,14			n.d.			0,01	0,04	360,56
Sb	n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			n.d.			n.d.		

Tableau 5.8 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant de Sibay. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Sibay	SB1			SB2			Sphalérite		
n	7			5			12		
n gr	7			5			12		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.		
S	32,43	0,20	0,62	31,15	0,10	0,32	31,90	0,68	2,13
Fe	1,42	0,55	38,50	3,72	0,65	17,47	2,38	1,31	55,10
Te	n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,52	0,38	72,92	1,08	0,39	36,01	0,75	0,47	61,88
Ag	n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	63,84	0,84	1,32	62,23	0,85	1,36	63,17	1,15	1,83
Sb	n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.		
Ge	n.d.			n.d.			n.d.		
Hg	0,27	0,01	2,21	n.d.			0,11	0,15	136,96
Cd	0,21	0,05	22,74	0,07	0,10	141,42	0,15	0,10	62,95
Mn	n.d.			n.d.			n.d.		

5.4 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais d'Ivanovka

5.4.1 Composition minéralogique

L'étude de la section polie du tout-venant d'Ivanovka a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 5.9 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

Tableau 5.9 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Ivanovka.

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)	Chalcopyrite ($CuFeS_2$)	Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec $0<x<0,20$)	Barytine ($BaSO_4$)

5.4.2 Microtextures

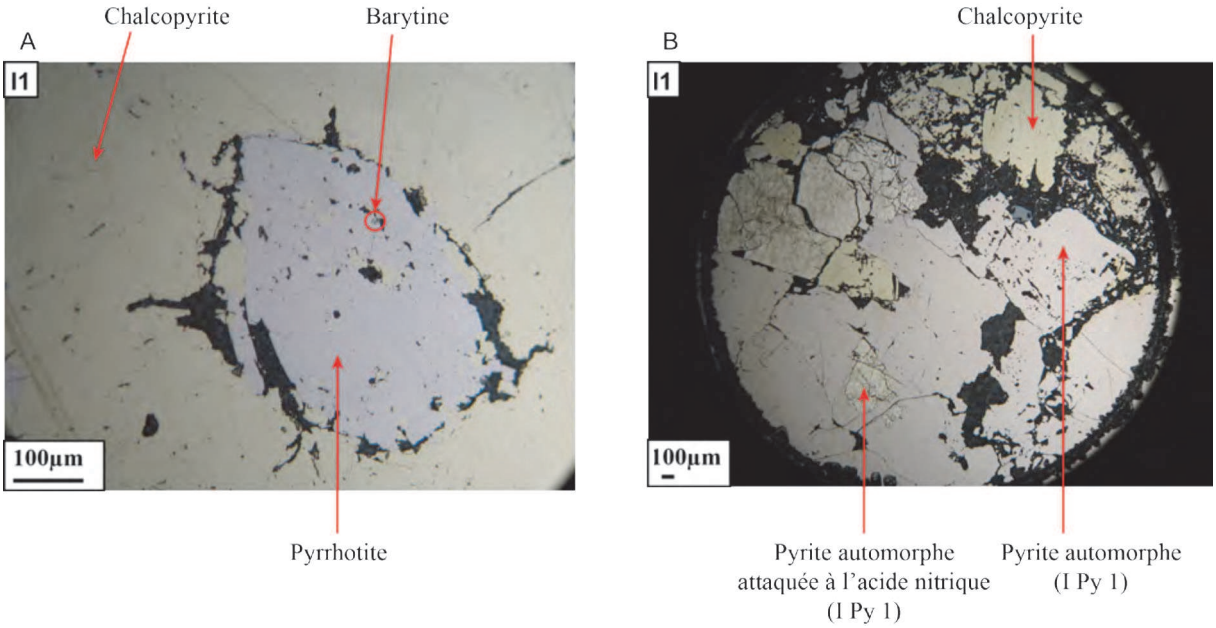


Figure 5.21 : Minéraux se trouvant dans le tout-venant d'Ivanovka : A)Pyrrhotite, avec inclusions de barytine, entourée de chalcopyrite ; B) Pyrite automorphe et chalcopyrite. Photos prises au microscope métallographique.

1) Pyrite (I Py 1)

Les seules pyrites observées sont des pyrites automorphes. Apparemment, il n'y a pas de pyrites framboïdales, collomorphes ou en agglomérats dans ce gisement. Les pyrites

automorphes (Fig. 5.21 B) ont une taille de plusieurs centaines de microns jusqu'au millimètre. Elles sont associées à la chalcopyrite.

2) Chalcopyrite

La chalcopyrite (Fig. 5.21) a une taille de plusieurs centaines de microns. Elle se trouve associée à la pyrite automorphe (Fig. 5.21 B) et à la pyrrhotite (Fig. 5.21 A).

3) Pyrrhotite

La pyrrhotite (Fig. 5.21 A) a une taille de plusieurs centaines de microns. Elle est associée à la chalcopyrite. La pyrrhotite contient des inclusions de barytine et de chalcopyrite.

4) Barytine

La barytine (Fig. 5.21 A) a une taille d'environ cinq microns. Elle se trouve en inclusions dans la pyrrhotite.

5.4.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites automorphes ;
2) Fracturation ;
3) Cristallisation de chalcopyrites.

5.4.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite et la chalcopyrite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales d'Ivanovka (pyrite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 5.10 et 5.11.
L'ensemble des analyses chimiques d'Ivanovka se trouve en Annexe 5.3.

1) Pyrite

On peut constater que la pyrite d'Ivanovka contient comme éléments mineurs Pb, Ni et Co (Tab 5.10). Certaines teneurs d'éléments comme Se, As, Te, Cu, Ag, Zn, Sb, In et Sn n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer en 1978 et présentée dans le paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2, nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut remarquer que Ni et Co contenus dans la pyrite ont une distribution très régulière.

Tableau 5.10 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant d'Ivanovka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Ivanovka	Pyrite		
n	7		
n gr	7		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.		
S	52,72	0,16	0,31
Fe	45,65	0,23	0,51
Pb	0,21	0,00	n.d.
As	n.d.		
Te	n.d.		
Cu	n.d.		
Ag	n.d.		
Zn	n.d.		
Sb	n.d.		
Bi	n.d.		
In	n.d.		
Ni	0,28	0,05	19,68
Sn	n.d.		
Co	0,24	0,02	8,41

2) Chalcopyrite

L'étude de la chalcopyrite d'Ivanovka donne les résultats suivants (Tab 5.11) :

- éléments mineurs détectés : Pb et Zn ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, As, Te, Ag, Sb, Bi, In, Ni, Sn et Co ;
- distribution des éléments analysés : Pb et Zn contenus dans la chalcopyrite ont une distribution très irrégulière.

Tableau 5.11 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant d'Ivanovka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Ivanovka	Chalcopyrite		
n	12		
n gr	7		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.		
S	34,61	0,19	0,55
Fe	29,86	0,23	0,78
Pb	0,09	0,13	141,42
As	n.d.		
Te	n.d.		
Cu	34,39	0,44	1,29
Ag	n.d.		
Zn	0,32	0,43	132,51
Sb	n.d.		
Bi	n.d.		
In	n.d.		
Ni	n.d.		
Sn	n.d.		
Co	n.d.		

5.5 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais de Dergamish

5.5.1 Composition minéralogique

L'étude de la section polie du tout-venant de Dergamish a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 5.12 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

Tableau 5.12 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Dergamish (les minéraux en italique n'ont pas été observés mais reportés à partir des travaux de Zaykov et al., 2000).

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)		Chalcopyrite ($CuFeS_2$) Sphalérite (ZnS) *Marcassite (FeS_2)* *Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec $0<x<0,20$)*	Oxyde de fer (FeO)

5.5.2 Microtextures

1) Pyrite

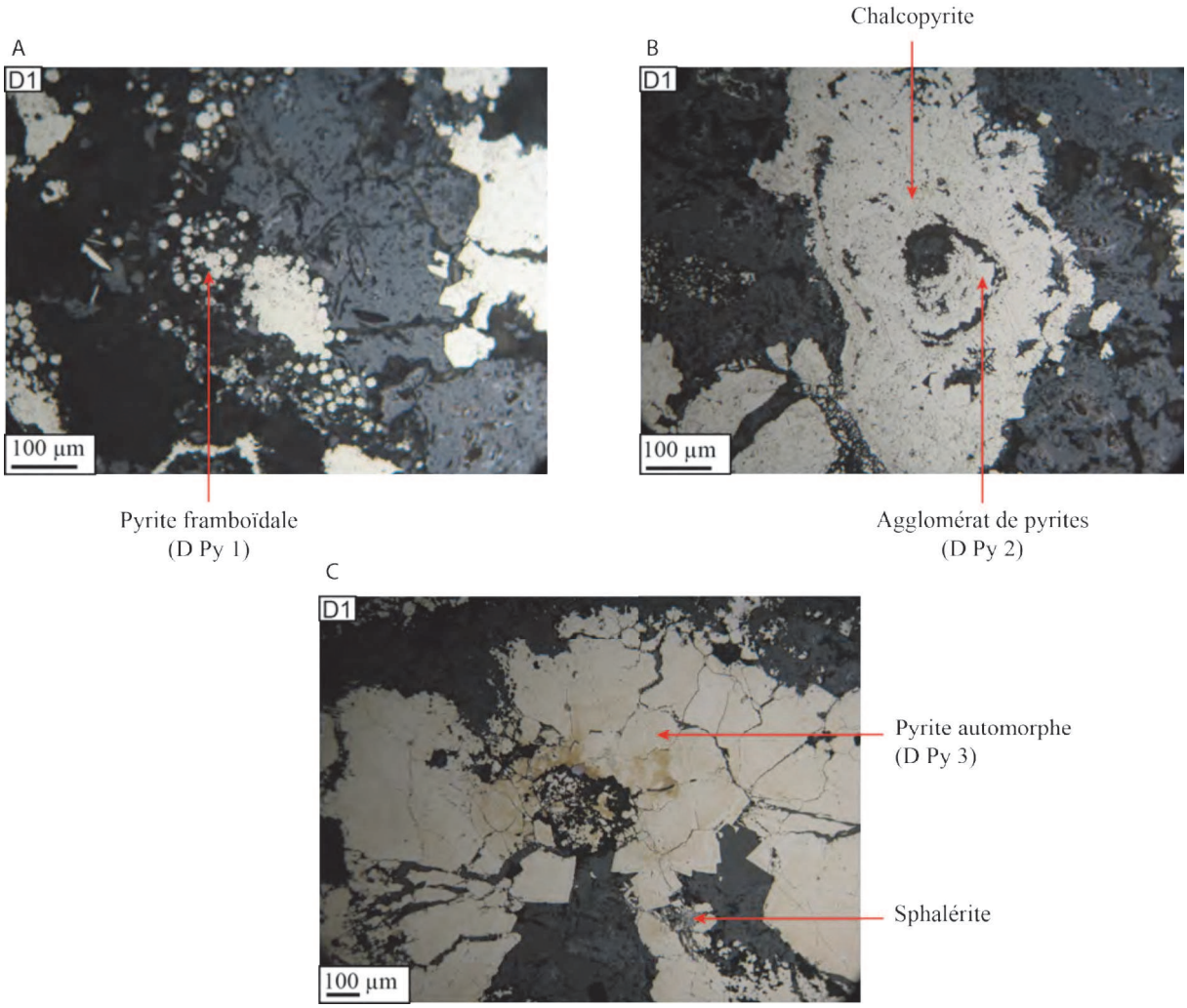


Figure 5.22 : Textures des pyrites du tout-venant de Dergamish : A) Pyrite framboïdale ; B) Agglomérat de pyrites ; C) Pyrite automorphe. Photos prises au microscope métallographique.

- **Pyrite automorphe (D Py 3)**

Les pyrites automorphes (Fig. 5.22 C) ont des tailles de l'ordre de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la sphalérite.

- **Agglomérat de pyrites (D Py 2)**

Les agglomérats de pyrites (Fig. 5.22 B) ont des tailles de l'ordre de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite.

- **Pyrite framboïdale (D Py 1)**

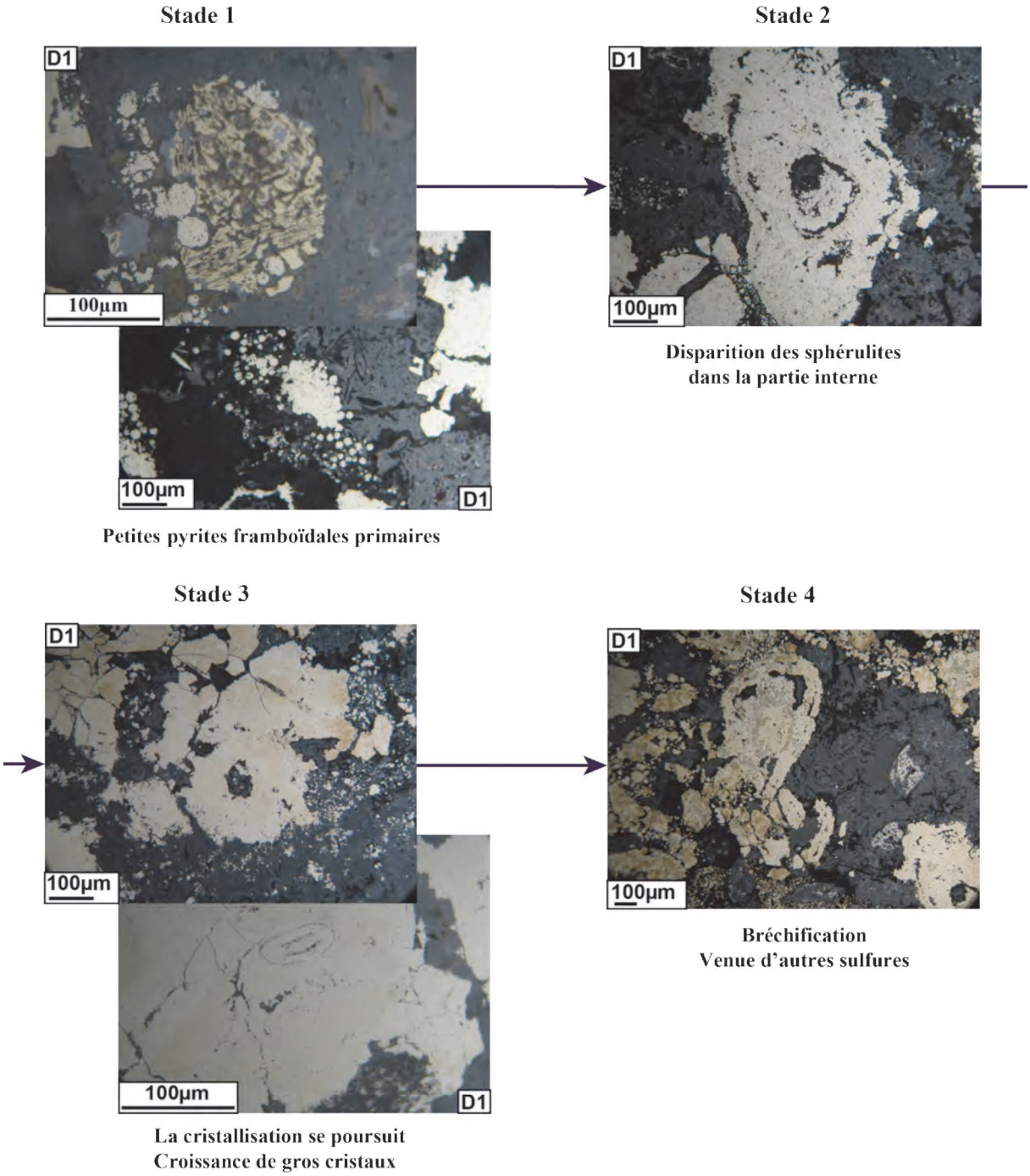


Figure 5.23 : Evolution des pyrites framboïdales de Dergamish (photos prises au microscope métallographique).

Les pyrites framboïdales (Fig. 5.22 A) peuvent être trouvées sous diverses formes. Leurs tailles sont de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite et à la sphalérite. L'étude des pyrites framboïdales de Dergamish a permis de proposer une évolution à 4 stades (Fig.5.23) :

-Stade 1 : Formation de petites pyrites framboïdales primaires. Amas de petites pyrites présentant une structure concentrique (Fig.5.23) ;

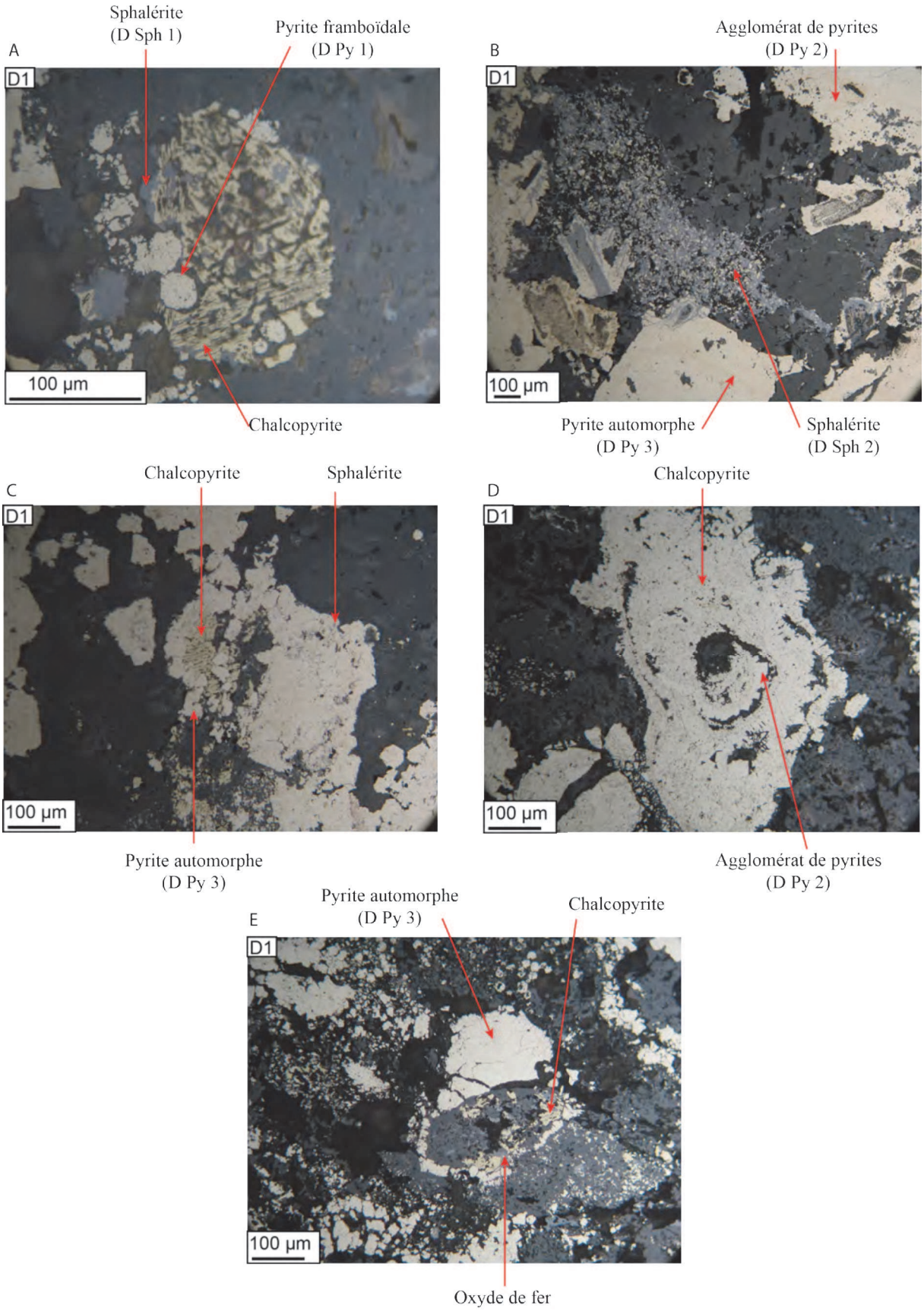


Figure 5.24 : Sphalérites et chalcopyrites du tout-venant de Dergamish : A) Sphalérite automorphe ; B) Sphalérite en agglomérat. Photos prises au microscope métallographique.

-Stade 2 : Recristallisation des sphérulites (petits corps arrondis) de la partie interne sous forme de pyrites en agglomérat. Effectivement, on peut observer des assemblages comme ceux obtenus à la fin du stade 3 où la partie interne est constituée par des pyrites. Cette observation a été interprétée en terme de recristallisation des sphérulites pyriteuses (Fig. 5.23) ;
-Stade 3 : La cristallisation se poursuit avec la croissance de gros cristaux de pyrite. Sur les associations issues des stades 3 et 4, de gros cristaux de pyrite croissent de manière centrifuge sur l'encroûtement de pyrite-chalcopyrite (Fig. 5.23) ;
-Stade 4 : Bréchification et dépôt de sphalérite et de chalcopyrite (Fig. 5.23).

2) Sphalérite

On peut observer des sphalérites automorphes (D Sph 1) (Fig. 5.24 A) ou en agglomérat (D Sph 2) (Fig. 5.24 B). La taille des sphalérites automorphes est de l'ordre de plusieurs dizaines de microns. Elles sont associées à des pyrites framboïdales et à la chalcopyrite. Les agglomérats de sphalérites sont constitués d'un ensemble de petites sphalérites. Ils peuvent mesurer plusieurs centaines de microns. Les agglomérats de sphalérites sont associés à la pyrite automorphe et à la pyrite en agglomérat.

3) Chalcopyrite

La chalcopyrite se trouve en grains isolés (D Cpy 1) (Fig. 5.30). Elle est associée à la pyrite automorphe (Fig. 5.24 C et E), à la pyrite en agglomérat (Fig. 5.24 D), à la pyrite framboïdale (Fig. 5.24 A), à la sphalérite (Fig. 5.24 A) et aux oxydes de fer (Fig. 5.24 E).

5.5.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrites et de sphalérites ;
2) Cristallisation de pyrites en agglomérats ;
3) Cristallisation de pyrites automorphes ;
4) Fracturation ;
5) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites.

5.5.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite et la chalcopyrite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Dergamish (pyrite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 5.13 et 5.14. L'ensemble des analyses chimiques de Dergamish se trouve en Annexe 5.4. Faute de moyens et de temps nous n'avons pu obtenir d'analyses de sphalérite.

1) Pyrite

Tableau 5.13 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Dergamish. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Dergamish	Pyrite		
n	25		
n gr	10		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.		
S	52,40	0,56	1,06
Fe	46,75	0,50	1,06
Pb	0,19	0,02	9,15
As	n.d.		
Te	n.d.		
Cu	0,21	0,62	299,80
Ag	n.d.		
Zn	n.d.		
Sb	0,01	0,02	308,88
Bi	n.d.		
In	n.d.		
Ni	n.d.		
Sn	n.d.		
Co	0,24	0,32	133,90

On peut constater que la pyrite de Dergamish contient comme éléments mineurs Pb, Cu, Sb et Co (Tab 5.13). Certaines teneurs d'éléments comme Se, As, Te, Ag, Zn, Bi, In, Ni et Sn n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer en 1978 et présentée dans le paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2, nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut remarquer que Pb contenu dans la pyrite a une distribution très régulière ; Co a une distribution très irrégulière. Les éléments Cu et Sb contenus dans la pyrite de Dergamish ont une distribution extrêmement irrégulière.

2) Chalcopyrite

On peut constater que la chalcopyrite de Dergamish ne contient aucun élément mineur (Tab 5.14). Certaines teneurs d'éléments comme Se, Pb, As, Te, Ag, Zn, Sb, Bi, In, Ni, Co et Sn n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection.

Tableau 5.14 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Dergamish. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Dergamish	Chalcopyrite		
n	9		
n gr	9		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.		
S	34,66	0,55	1,57
Fe	30,20	1,35	4,45
Pb	n.d.		
As	n.d.		
Te	n.d.		
Cu	33,52	0,96	2,88
Ag	n.d.		
Zn	n.d.		
Sb	n.d.		
Bi	n.d.		
In	n.d.		
Ni	0,04	0,12	282,84
Sn	n.d.		
Co	2,49	3,52	141,42

5.6 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais de Yaman Kasy

5.6.1 Composition minéralogique

L'étude des 4 sections polies du tout-venant de Yaman Kasy a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 5.15 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

Tableau 5.15 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Yaman Kasy.

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)		Chalcopyrite ($CuFeS_2$) Sphalérite (ZnS)	Barytine ($BaSO_4$) Galène (PbS)

5.6.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut distinguer quatre types de pyrite : des pyrites automorphes, des pyrites collomorphes, des agglomérats de pyrites et des pyrites framboïdales.
Les textures internes des pyrites ont été étudiées après attaque à l'acide nitrique (Fig. 5.25).

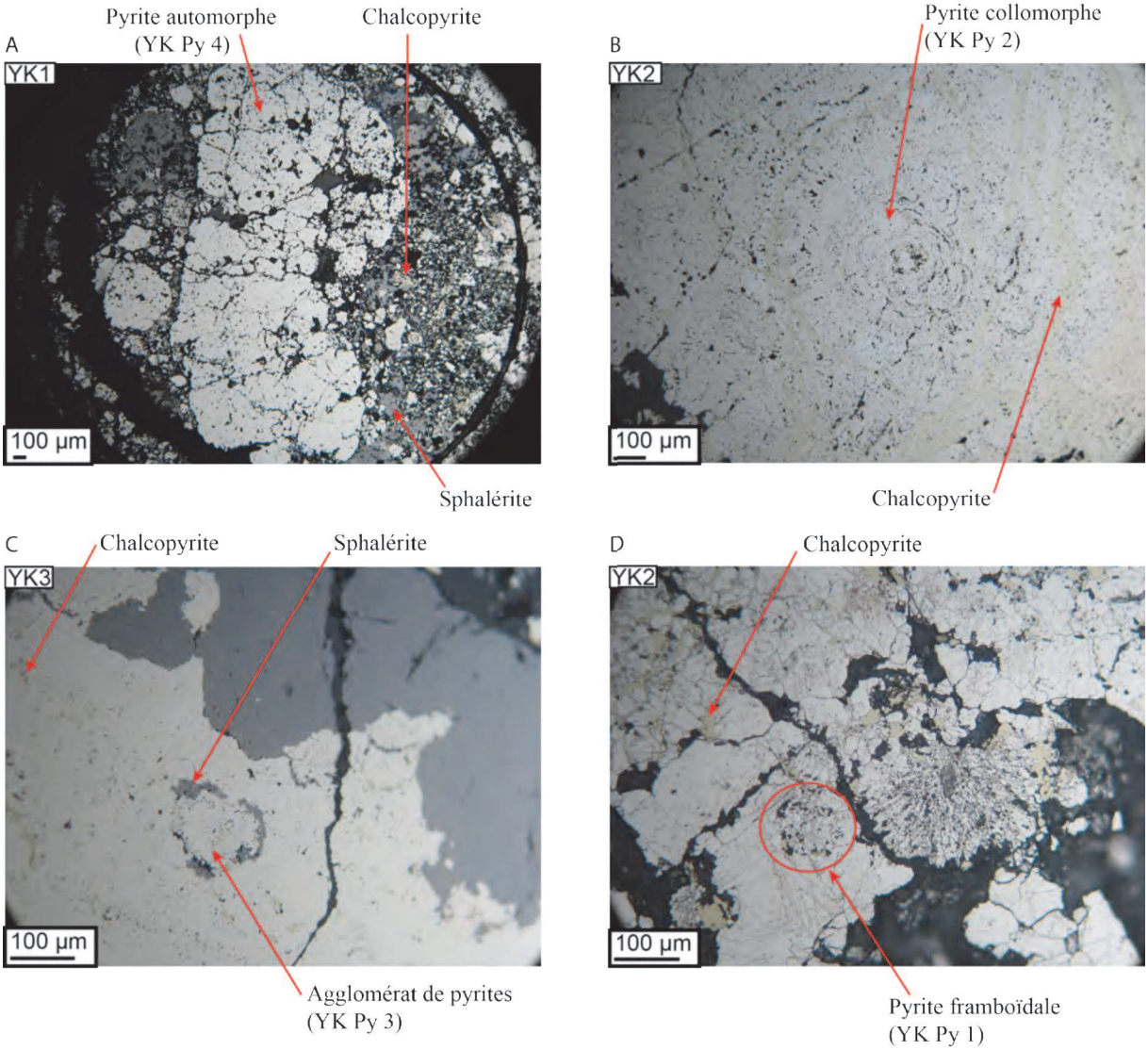


Figure 5.25 : Textures des pyrites du tout-venant de Yaman Kasy : A) Pyrite automorphe ; B) Pyrite collomorphe ; C) Agglomérat de pyrites ; D) Pyrite framboïdale. Photos prises au microscope métallographique.

- **Pyrite automorphe (YK Py 4)**

Les pyrites automorphes (Fig. 5.25 A) ont des tailles de l'ordre de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite, à la sphalérite (Fig. 5.27 C) et à la barytine (Fig. 5.27 A).

- **Pyrite collomorphe (YK Py 2)**

Les pyrites collomorphes (Fig. 5.25 B) ont des tailles de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite, à la sphalérite (Fig. 5.27 D), à la barytine (Fig. 5.27 D) et à la galène (Fig. 5.29 A).

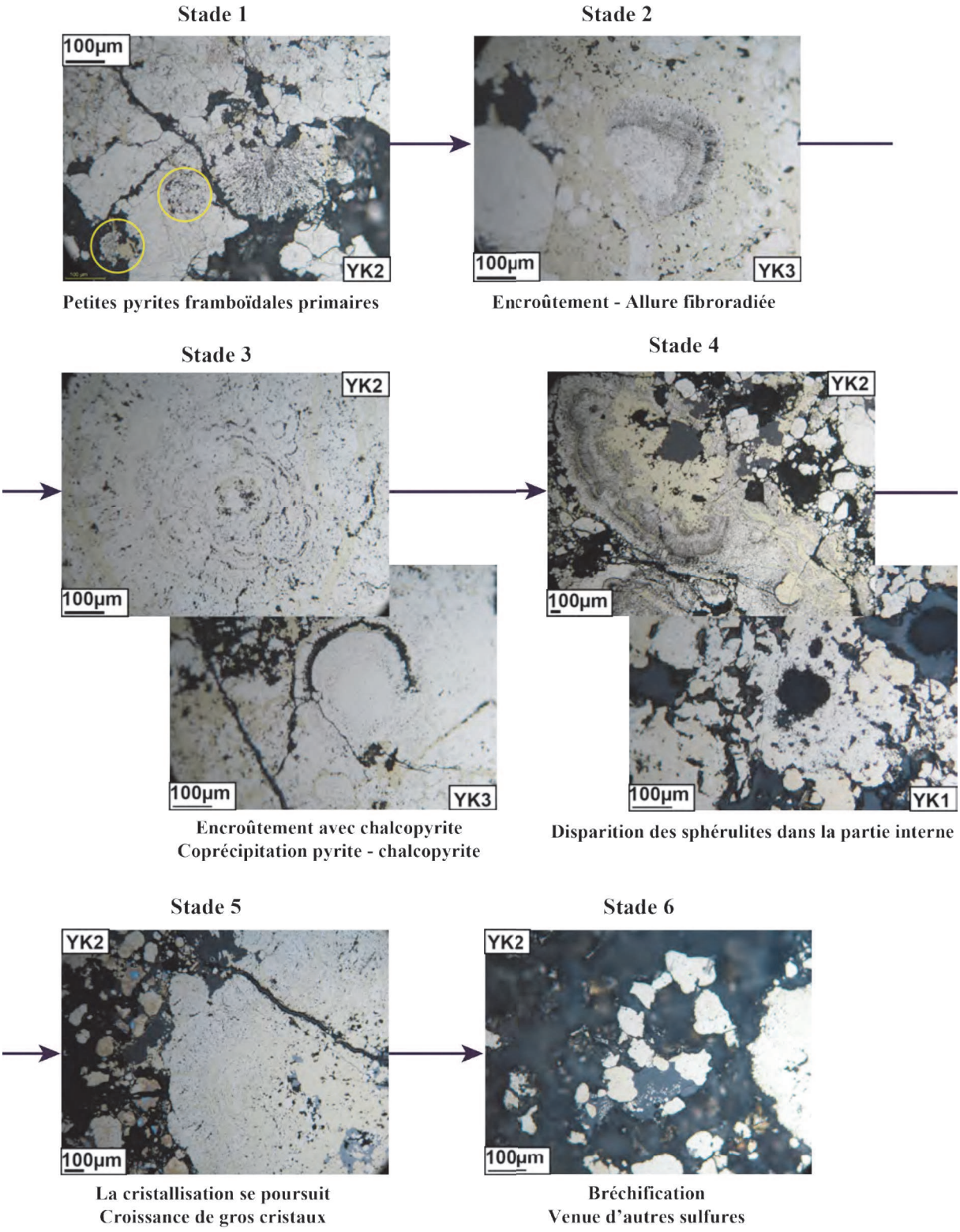


Figure 5.26 : Evolution des pyrites framboïdales de Yaman Kasy (photos prises au microscope métallographique).

- **Agglomérat de pyrites (YK Py 3)**

Les agglomérats de pyrites (Fig. 5.25 C) ont des tailles de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la sphalérite et à la chalcopyrite.

- **Pyrite framboïdale (YK Py 1)**

Les pyrites framboïdales peuvent être trouvées sous diverses formes. Leurs tailles sont de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite, à la sphalérite, à la barytine et à la galène. L'étude des pyrites framboïdales de Yaman Kasy a permis de proposer une évolution à 6 stades (Fig. 5.26) :
-Stade 1 : Formation de petites pyrites framboïdales primaires. Amas de petites pyrites présentant une structure concentrique (Fig.5.26) ;
-Stade 2 : Les pyrites framboïdales sont ourlées par un ruban à texture fibroradiée. Les pyrites framboïdales s'assemblent et se développent vers l'extérieur en plusieurs couches de pyrite à textures fibroradiées (texture rayonnante) (Fig. 5.26) ;
-Stade 3 : Les pyrites framboïdales sont encroûtées par la chalcopyrite. Il y a une coprécipitation pyrite – chalcopyrite. Désormais les couches extérieures de pyrite alternent avec des couches de chalcopyrite d'allure fibroradiée (Fig. 5.26) ;
-Stade 4 : Recristallisation des sphérulites (petits corps arrondis) de la partie interne sous forme de pyrites en agglomérat. Effectivement, on peut observer des assemblages comme ceux obtenus à la fin du stade 3 où la partie interne est constituée par des pyrites. Cette observation a été interprétée en termes de recristallisation des sphérulites pyriteuses (Fig. 5.26) ;
-Stade 5 : La cristallisation se poursuit avec la croissance de gros cristaux de pyrite. Sur les associations issues des stades 3 et 4, de gros cristaux de pyrite croissent de manière centrifuge sur l'encroûtement de pyrite-chalcopyrite (Fig. 5.26) ;
-Stade 6 : Bréchification et dépôt de sphalérite et de chalcopyrite (Fig. 5.26).

2) Sphalérite

Les sphalérites (YK Sph 1) (Fig. 5.27) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la pyrite, à la chalcopyrite et à la barytine (Fig. 5.27 A). Les sphalérites peuvent contenir des inclusions de chalcopyrite.
Les sphalérites de Yaman Kasy sont principalement liées à la pyrite (Fig. 5.27 et 5.28). On peut distinguer 3 stades dans l'évolution des sphalérites associées à la pyrite (Fig. 5.28) :
-Stade 1 : On peut observer des inclusions de sphalérites dans la pyrite automorphe, suggérant que le dépôt de la sphalérite est antérieur à contemporain de celui de la pyrite de type automorphe (Fig. 5.28) ;
-Stade 2 : Les agglomérats de pyrites sont fracturés. Les micro-fractures sont remplies par la sphalérite (Fig. 5.28) ;
-Stade 3 : Les fractures s'agrandissent et elles continuent de se remplir de sphalérite (Fig. 5.28).

3) Chalcopyrite

Il existe deux types de chalcopyrite : le premier type semble relativement massif (YK Cpy 1) (il correspond à la matrice) (Fig. 5.27 C), le deuxième type apparaît en grains isolés ou en fissures (YK Cpy 2) (Fig. 5.27 A) et le troisième type apparaît en rubans (YK Cpy 3) (Fig. 5.27 D).

La chalcopyrite massive a une taille de plusieurs centaines de microns. Elle est associée à la pyrite et à la sphalérite (Fig. 5.27 C).

La chalcopyrite en grains isolés ou en fissures a une taille de l'ordre de la centaine de microns. Elle est associée à la barytine, à la sphalérite et à la pyrite. La chalcopyrite peut être contenue en inclusions dans la sphalérite (Fig. 5.27 A).

La chalcopyrite en rubans a une taille de l'ordre de la centaine de microns. Elle se trouve en alternance avec la pyrite collomorphe (Fig. 5.27 D). Elle est associée à la barytine, à la sphalérite et à la pyrite.

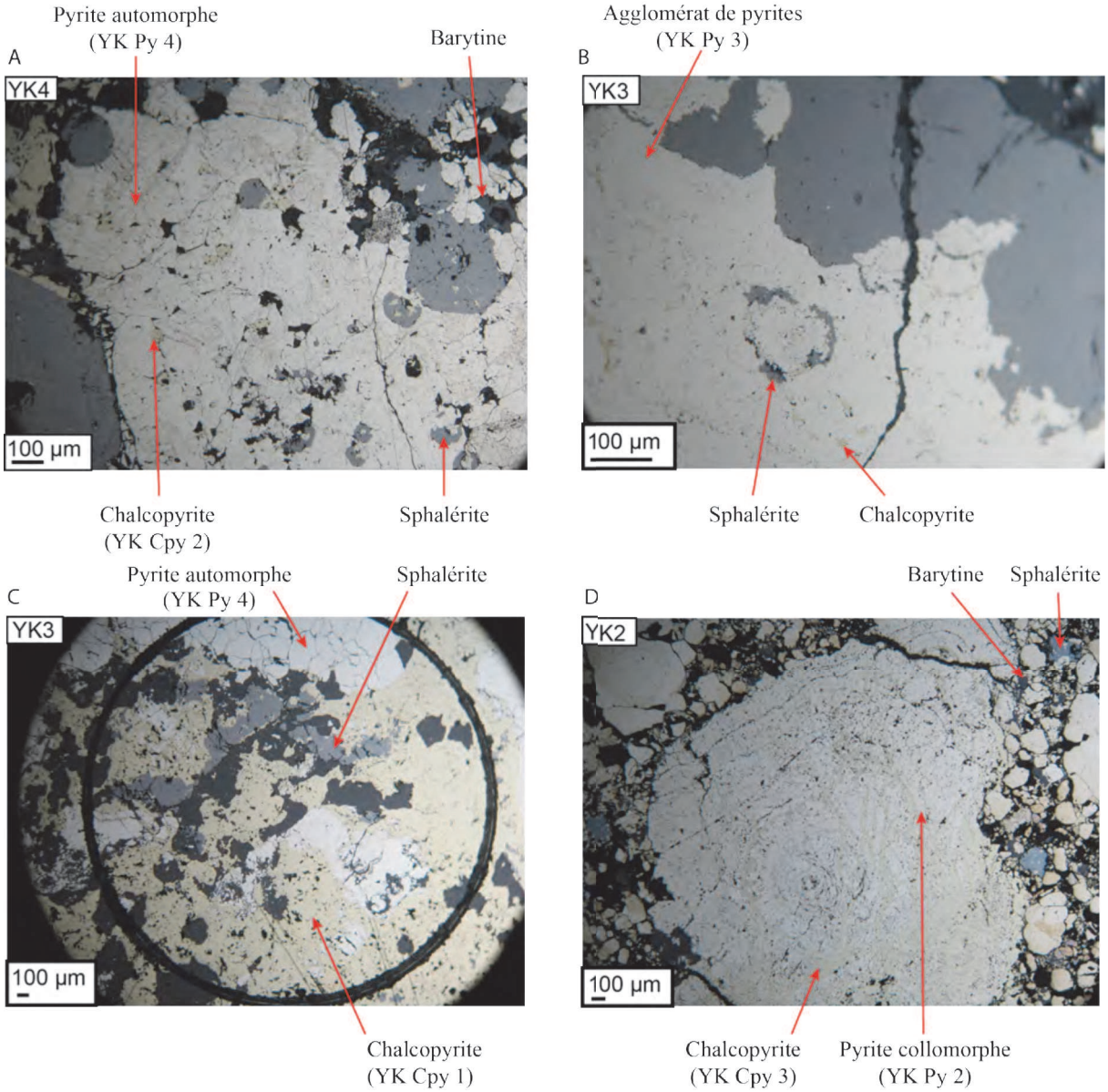


Figure 5.27 : Sphalérites et chalcopyrites du tout-venant de Yaman Kasy. Photos prises au microscope métallographique.

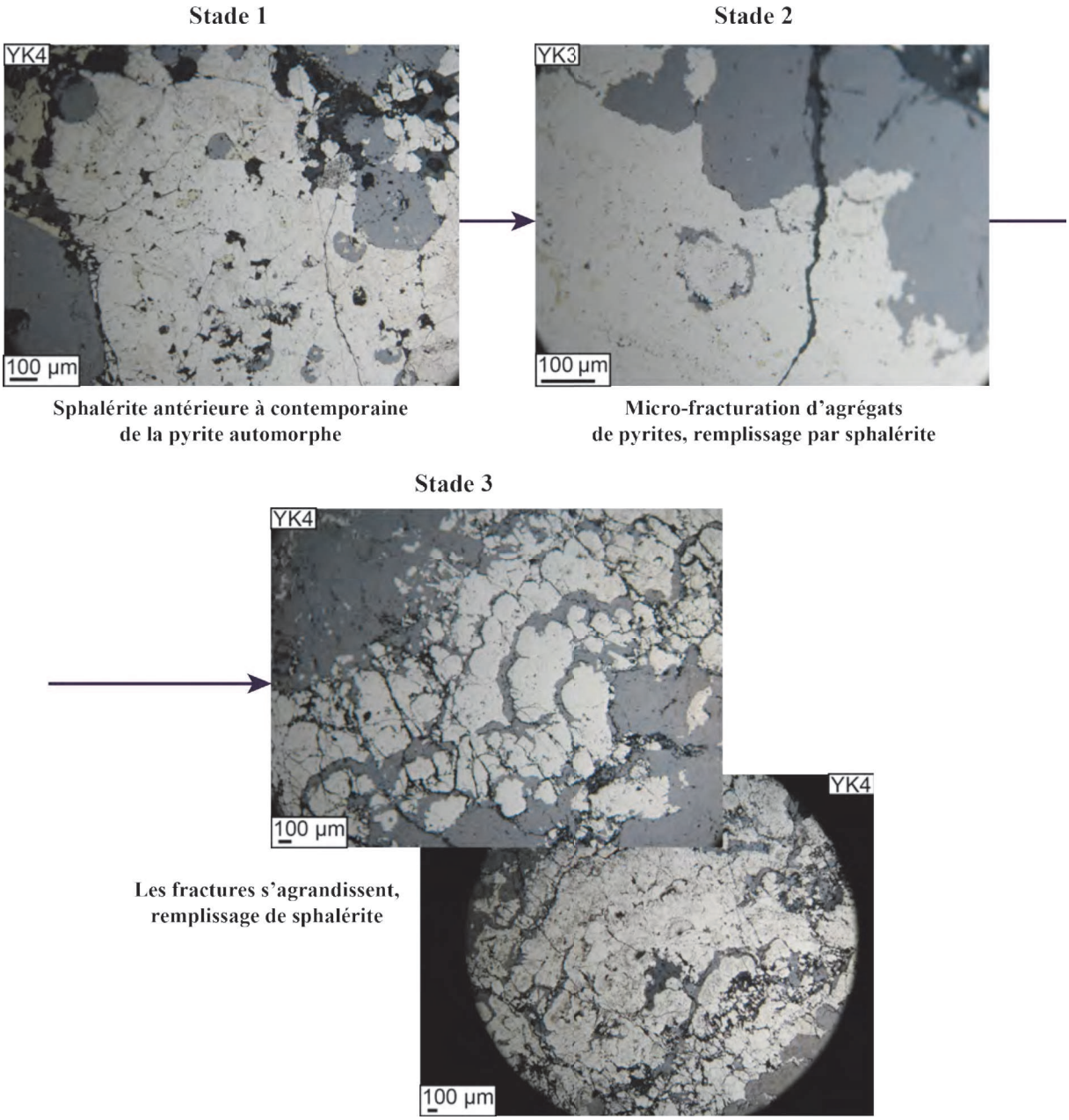


Figure 5.28 : Evolution des sphalérites associées à la pyrite du tout-venant de Yaman Kasy. Photos prises au microscope métallographique.

4) Galène

Les galènes (Fig. 5.29) ont des tailles de plusieurs dizaines de microns. Elles sont associées à la pyrite et à la chalcopyrite (Fig. 5.27 A).

5.6.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrites et de sphalérites ;
2) Cristallisation de pyrites collomorphes ;
3) Cristallisation de pyrites en agglomérats ;
4) Cristallisation de pyrites automorphes ;
5) Fracturation ;
6) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites.

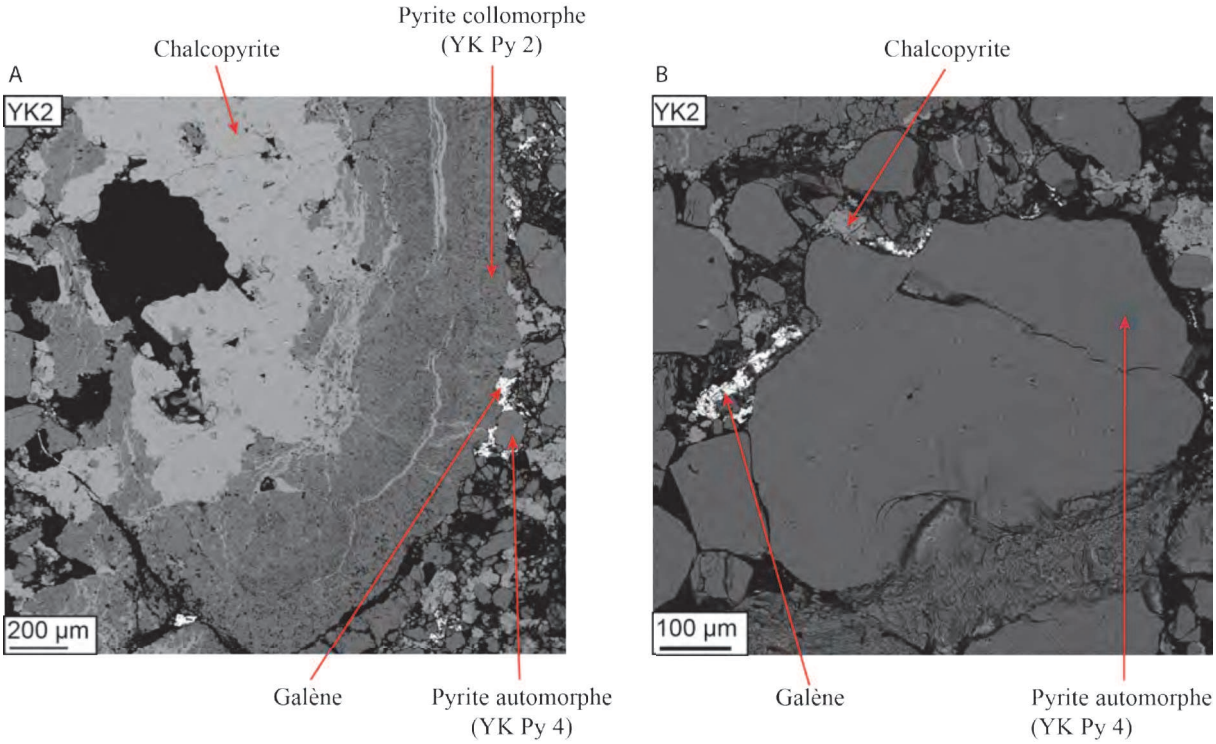


Figure 5.29 : Galène du tout-venant de Yaman Kasy. Photos prises au MEB (image en électrons rétrodiffusés).

5.6.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Yaman Kasy (pyrite, chalcopyrite et sphalérite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 5.16, 5.17 et 5.18. L'ensemble des analyses chimiques de Yaman Kasy se trouve en Annexe 5.5. Faute de moyens et de temps nous n'avons pu réaliser nos analyses que sur 3 sections polies pour la chalcopyrite et la sphalérite.

1) Pyrite

Tableau 5.16 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Yaman Kasy. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Py	YK1			YK2			YK3			YK4			Yaman Kasy		
n	1			16			11			11			40		
n gr	1			14			11			9			35		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	52,61			53,14	0,23	0,43	52,96	0,15	0,28	52,98	0,14	0,26	52,58	2,88	5,47
Fe	45,26			46,71	0,23	0,50	46,95	0,24	0,52	47,01	0,31	0,65	46,40	2,70	5,81
Pb	0,21			0,19	0,02	9,08	0,18	0,02	8,86	0,19	0,02	9,68	0,19	0,02	9,25
As	n.d.			0,09	0,19	218,07	0,14	0,15	106,85	0,03	0,09	282,84	0,08	0,15	194,57
Te	n.d.			0,02	0,06	374,17	n.d.			n.d.			0,01	0,04	547,72
Cu	n.d.			0,03	0,07	263,55	0,14	0,25	180,68	0,02	0,06	331,66	1,14	6,15	539,96
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	n.d.			n.d.			n.d.			0,03	0,09	282,84	0,01	0,05	565,69
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	0,07			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			n.d.			0,05	0,09	173,21	n.d.			0,03	0,06	244,95

On peut constater que la pyrite de Yaman Kasy contient comme éléments mineurs Pb, As, Te, Cu, Zn et Co (Tab 5.16). Certaines teneurs d'éléments comme Se, Ag, Sb, Bi, In, Ni et Sn n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer en 1978 et présentée dans le paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2, nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut remarquer que Pb contenu dans la pyrite a une distribution très régulière. Les éléments As, Te, Cu, Zn et Co contenus dans la pyrite de Yaman Kasy ont une distribution extrêmement irrégulière.

2) Chalcopyrite

Tableau 5.17 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Yaman Kasy. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Cpy	YK2			YK3			YK4			Yaman Kasy		
n	14			11			4			29		
n gr	6			8			4			18		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	34,73	0,16	0,47	34,64	0,26	0,75	34,32	0,87	2,55	34,64	0,37	1,07
Fe	29,76	0,17	0,57	29,80	0,21	0,70	29,74	0,27	0,90	29,77	0,19	0,65
Pb	0,21	0,04	21,42	0,18			n.d.			0,20	0,04	19,85
As	0,01	0,05	360,56	n.d.			n.d.			0,01	0,04	519,62
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	34,69	0,14	0,39	34,80	0,17	0,49	34,49	0,55	1,61	34,71	0,25	0,72
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,02	0,05	300,00	0,14	0,18	125,22	0,19	0,10	51,77	0,08	0,12	161,58
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Co	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		

L'étude de la chalcopyrite de Yaman Kasy donne les résulats suivants (Tab 5.17) :

- éléments mineurs détectés : Pb, As et Zn ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, Te, Ag, Sb, Bi, In, Ni, Sn et Co ;

- distribution des éléments analysés : Pb contenu dans la chalcopyrite a une distribution très régulière. Les éléments As et Zn contenus dans la chalcopyrite de Yaman Kasy ont une distribution extrêmement irrégulière.

3) Sphalérite

Tableau 5.18 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant de Yaman Kasy. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Yaman Kasy	YK2			YK3			YK4			Sphalérite		
n	10			15			6			31		
n gr	5			11			6			22		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	31,20	0,33	1,06	32,51	0,53	1,62	31,94	0,22	0,67	31,98	0,71	2,24
Fe	0,83	0,31	36,82	4,13	0,94	22,88	1,00	0,61	60,83	2,46	1,79	72,86
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,22	0,08	33,83	3,97	1,44	36,35	0,15	0,30	199,85	2,08	2,17	103,91
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	65,92	0,47	0,71	58,87	2,57	4,37	64,99	0,86	1,33	62,33	3,87	6,21
Sb	n.d.			0,01	0,03	282,84	n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ge	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Hg	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cd	0,19			0,20	0,05	23,41	0,13	0,00	0,32	0,18	0,05	25,14
Mn	n.d.			0,01	0,02	213,49	n.d.			0,01	0,02	285,54

Pour la sphalérite de Yaman Kasy, les observations issues de la même étude sont les suivantes (Tab 5.18) :

- éléments mineurs détectés : Fe, Cu, Cd et Mn ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, Te, Ag, In, Sn, Ge et Hg ;
- distribution des éléments analysés : Cd contenu dans la sphalérite a une distribution régulière ; Fe a une distribution irrégulière et Cu une distribution très irrégulière. L'élément Mn contenu dans la sphalérite de Yaman Kasy a une distribution extrêmement irrégulière.

5.7 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais de Mauk

5.7.1 Composition minéralogique

L'étude des 3 sections polies du tout-venant de Mauk a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 5.19 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

Tableau 5.19 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Mauk.

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)		Chalcopyrite ($CuFeS_2$)	Sphalérite (ZnS) Oxyde de fer (FeO) Ilménite ($FeTiO_3$) Sphène ($CaTiSiO_3$) Apatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$)

5.7.2 Microtextures

1) Pyrite

Les seules pyrites observées sont des pyrites automorphes. Apparemment, il n'y a pas de pyrites framboïdales, collomorphes ou en agglomérats dans ce gisement. Les pyrites automorphes (M Py 1) (Fig. 5.30 E) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite et aux oxydes de fer.

2) Sphalérite

Les sphalérites (M Sph 1) (Fig. 5.30 A et F) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la pyrite, à la chalcopyrite et aux oxydes de fer.

3) Chalcopyrite

La chalcopyrite en grains isolés ou en fissures (M Cpy 1) a une taille de l'ordre de la centaine de microns. Elle est associée à la pyrite, à la sphalérite (Fig. 5.30 A) et à l'oxyde de fer (Fig. 5.30 C).

5.7.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites automorphes ;
2) Fracturation ;
3) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites.

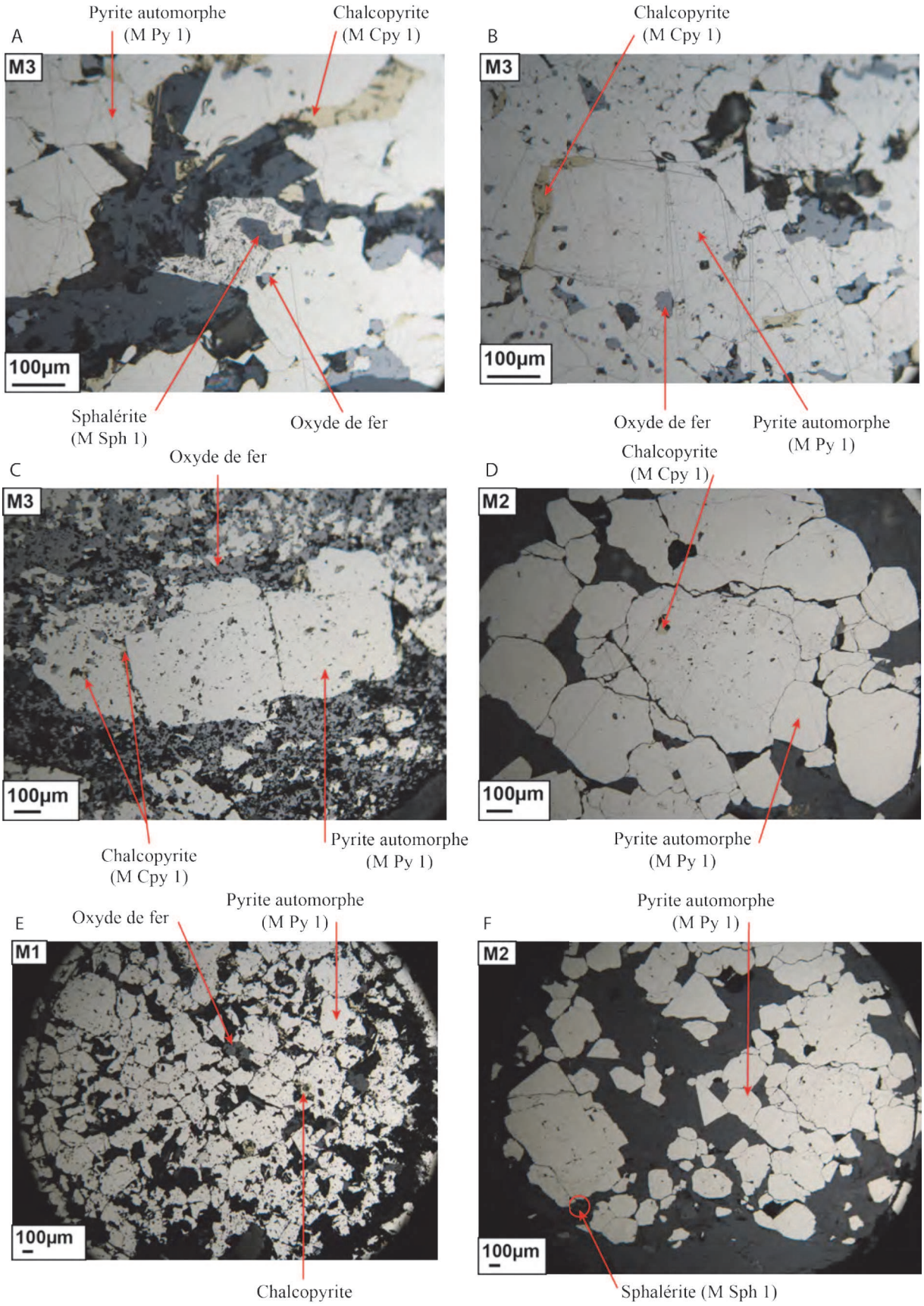


Figure 5.30 : Pyrite automorphe, sphalérite et chalcopyrite du tout-venant de Mauk. Photo prise au microscope métallographique.

5.7.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Mauk (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 5.20, 5.21 et 5.22. L'ensemble des analyses chimiques de Mauk se trouve en Annexe 5.6. Faute de moyens et de temps nous n'avons pu réaliser nos analyses que sur une section polie pour la sphalérite.

1) Pyrite

Tableau 5.20 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Mauk. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Mauk	M1			M2			M3			Pyrite		
n	4			15			10			30		
n gr	4			11			10			25		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	53,03	0,15	0,29	53,39	0,17	0,32	53,25	0,13	0,25	52,99	1,64	3,09
Fe	47,12	0,06	0,12	47,12	0,20	0,43	46,97	0,21	0,46	46,83	1,34	2,87
Pb	0,18			0,21	0,03	15,88	0,27	0,01	2,54	0,22	0,04	18,26
As	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	n.d.			n.d.			n.d.			0,49	2,62	538,52
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Co	0,04	0,01	28,55	0,08	0,03	35,84	0,12	0,02	18,89	0,09	0,04	39,06

On peut constater que la pyrite de Mauk contient comme éléments mineurs Pb et Co (Tab 5.20). Certaines teneurs d'éléments comme Se, As, Te, Ag, Zn, Sb, Bi, In, Ni et Sn n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer en 1978 et présentée dans le paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2, nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut remarquer que Pb contenu dans la pyrite a une distribution très régulière et Co a une distribution régulière.

1) Chalcopyrite

L'étude de la chalcopyrite de Mauk donne les résultats suivants (Tab 5.21) :

- éléments mineurs détectés : Pb, Zn et Sn ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, As, Te, Ag, Sb, Bi, In, Ni et Co ;
- distribution des éléments analysés : Zn a une distribution très irrégulière. Pb et Sn contenus dans la chalcopyrite ont une distribution extrêmement irrégulière.

Tableau 5.21 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Mauk. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Mauk	M1			M2			M3			Chalcopyrite		
n	6			17			10			33		
n gr	5			9			10			24		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	34,48	0,20	0,59	34,85	0,44	1,27	34,77	0,16	0,45	34,76	0,36	1,04
Fe	30,01	0,09	0,28	31,14	2,43	7,79	30,09	0,31	1,03	30,62	1,81	5,91
Pb	n.d.			0,10	0,15	141,42	n.d.			0,05	0,10	200,00
As	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	34,37	0,14	0,40	33,25	3,06	9,20	34,48	0,21	0,60	33,82	2,25	6,65
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,12	0,09	78,77	0,46	1,03	222,27	0,09	0,15	173,21	0,30	0,75	254,02
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	0,07	0,01	10,21	n.d.			n.d.			0,01	0,03	214,85
Co	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		

2) Sphalérite

Tableau 5.22 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant de Mauk. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Mauk	M2		
n	2		
n gr	2		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.		
S	33,62	0,15	0,45
Fe	5,92	0,37	6,18
Te	n.d.		
Cu	n.d.		
Ag	n.d.		
Zn	60,01	0,05	0,08
Sb	n.d.		
In	n.d.		
Sn	n.d.		
Ge	n.d.		
Hg	n.d.		
Cd	n.d.		
Mn	0,04		

Pour la sphalérite de Mauk, les observations issues de la même étude sont les suivantes (Tab 5.22) :

- éléments mineurs détectés : Fe et Mn ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, Te, Cu, Ag, Sb, In, Sn, Ge, Hg et Cd ;
- distribution des éléments analysés : Fe contenu dans la sphalérite a une distribution très régulière.

5.8 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité des minerais de Safyanovka

5.8.1 Composition minéralogique

L'étude de la section polie du tout-venant de Safyanovka a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 5.23 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

Tableau 5.23 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant de Safyanovka (les minéraux en italique n'ont pas été observés mais reportés à partir des travaux de Koroteev et al., 1997).

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)	Chalcopyrite ($CuFeS_2$)	Covellite (CuS) *Sphalérite (ZnS)* *Tennantite ($(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$)*	Galène (PbS)

5.8.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut distinguer quatre types de pyrite : des pyrites automorphes, des pyrites collomorphes, des agglomérats de pyrites et des pyrites framboïdales.

Les textures internes des pyrites ont été étudiées après attaque à l'acide nitrique (Fig. 5.31).

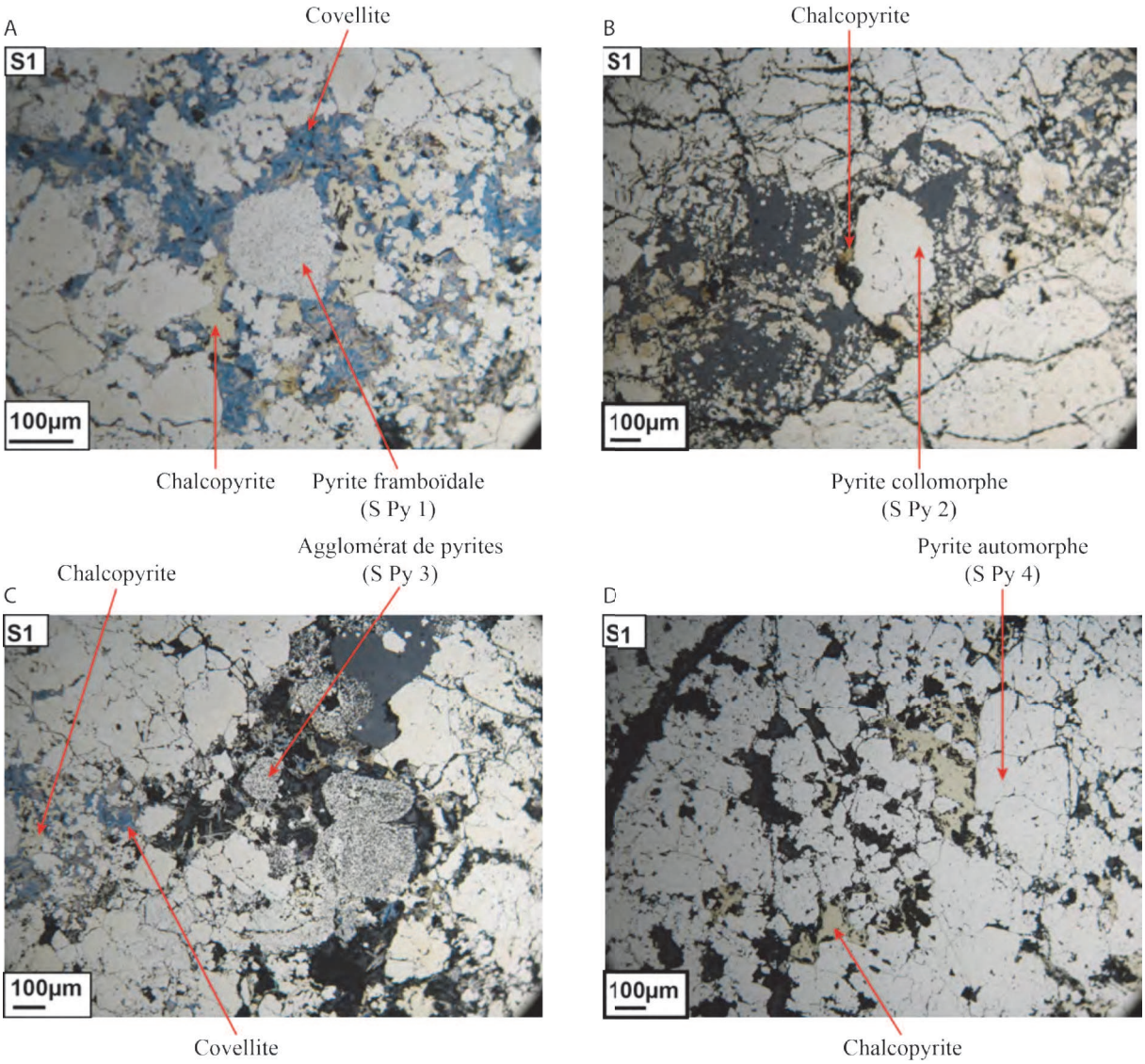


Figure 5.31 : Textures des pyrites du tout-venant de Safyanovka : A) Pyrite framboïdale ; B) Pyrite collomorphe ; C) Agglomérat de pyrites ; D) Pyrite automorphe. Photos prises au microscope métallographique.

- **Pyrite automorphe (S Py 4)**

Les pyrites automorphes (Fig. 5.31 D) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite, à la covellite (Fig. 5.33 B) et à la galène (Fig. 5.33 D).

- **Pyrite collomorphe (S Py 2)**

Les pyrites collomorphes (Fig. 5.31 B) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite.

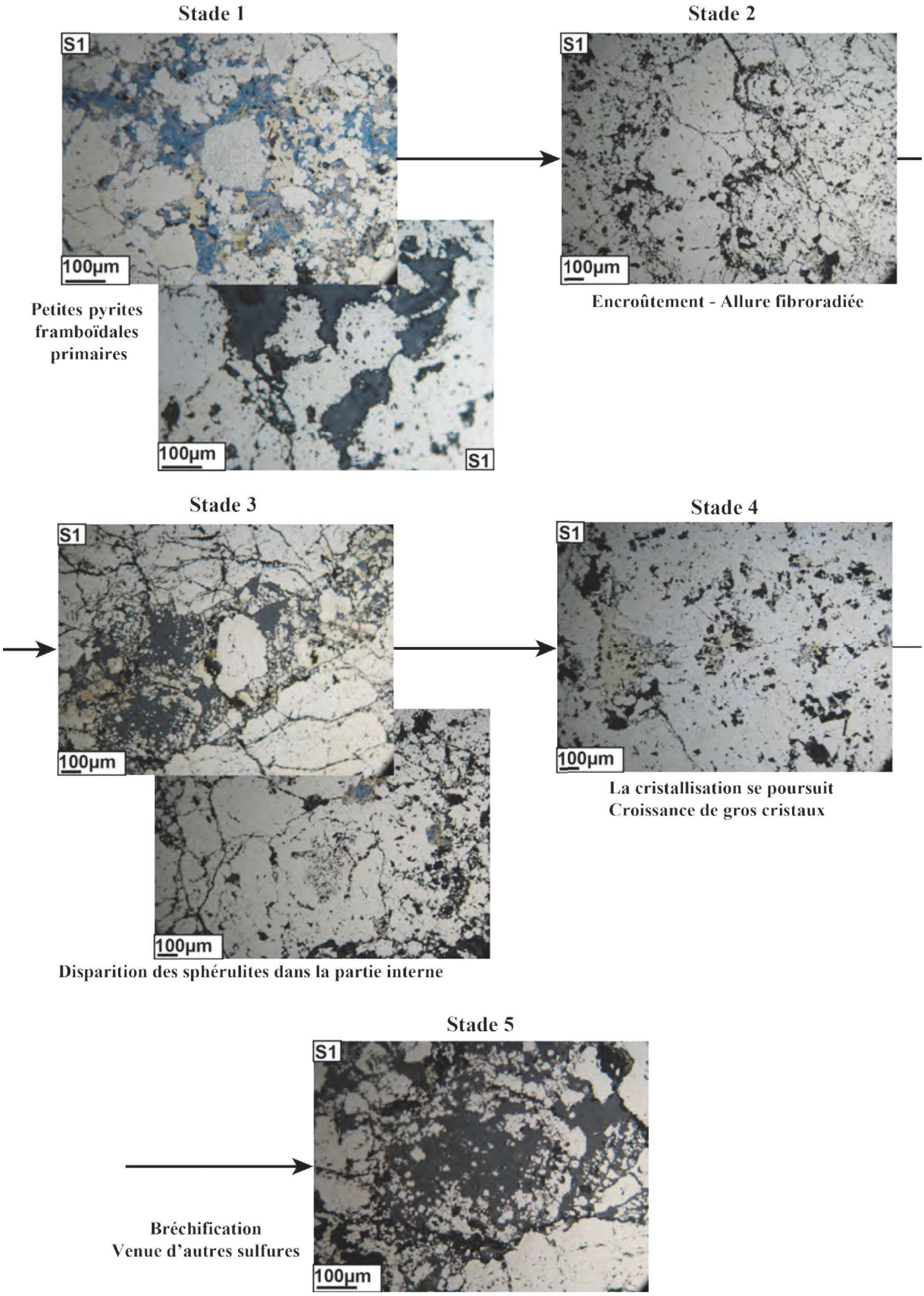


Figure 5.32 : Evolution des pyrites framboïdales de Safyanovka (photos prises au microscope métallographique).

- **Agglomérat de pyrites (S Py 3)**

Les agglomérats de pyrites (Fig. 5.31 C) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Ils sont associés à la chalcopyrite et à la covellite.

- **Pyrite framboïdale (S Py 1)**

Les pyrites framboïdales peuvent être trouvées sous diverses formes. Leurs tailles sont de plusieurs centaines de microns. Elles sont associées à la chalcopyrite et à la covellite. L'étude des pyrites framboïdales de Safyanovka a permis de proposer une évolution à 5 stades (Fig.5.32) :
-Stade 1 : Formation de petites pyrites framboïdales primaires. Amas de petites pyrites présentant une structure concentrique (Fig.5.32) ;
-Stade 2 : Les pyrites framboïdales sont ourlées par un ruban à texture fibroradiée. Les pyrites framboïdales s'assemblent et se développent vers l'extérieur en plusieurs couches de pyrite à textures fibroradiées (texture rayonnante) (Fig. 5.32) ;
-Stade 3 : Recristallisation des sphérulites (petits corps arrondis) de la partie interne sous forme de pyrites en agglomérat. Effectivement, on peut observer des assemblages comme ceux obtenus à la fin du stade 3 où la partie interne est constituée par des grains de pyrite à texture interne homogène. Cette observation a été interprétée en termes de recristallisation des sphérulites pyriteuses (Fig. 5.32) ;
-Stade 4 : La cristallisation se poursuit avec la croissance de gros cristaux de pyrite automorphe. Sur les associations issues des stades 3 et 4, de gros cristaux de pyrite automorphe croissent de manière centrifuge sur l'encroûtement de pyrite-chalcopyrite (Fig. 5.32) ;
-Stade 5 : Bréchification et dépôt de sphalérite et de chalcopyrite (Fig. 5.32).

2) Chalcopyrite

La chalcopyrite en grains isolés ou en fissures (S Cpy 1) (Fig. 5.33) a une taille de l'ordre de la centaine de microns. Elle est associée à la pyrite, à la covellite et à la galène (Fig. 5.33 D).

3) Galène

Les galènes (Fig. 5.33 D) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la pyrite, à la chalcopyrite et à la covellite.

4) Covellite

Les covellites (Fig. 5.33) ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la pyrite, à la chalcopyrite et à la galène (Fig. 5.33 D).

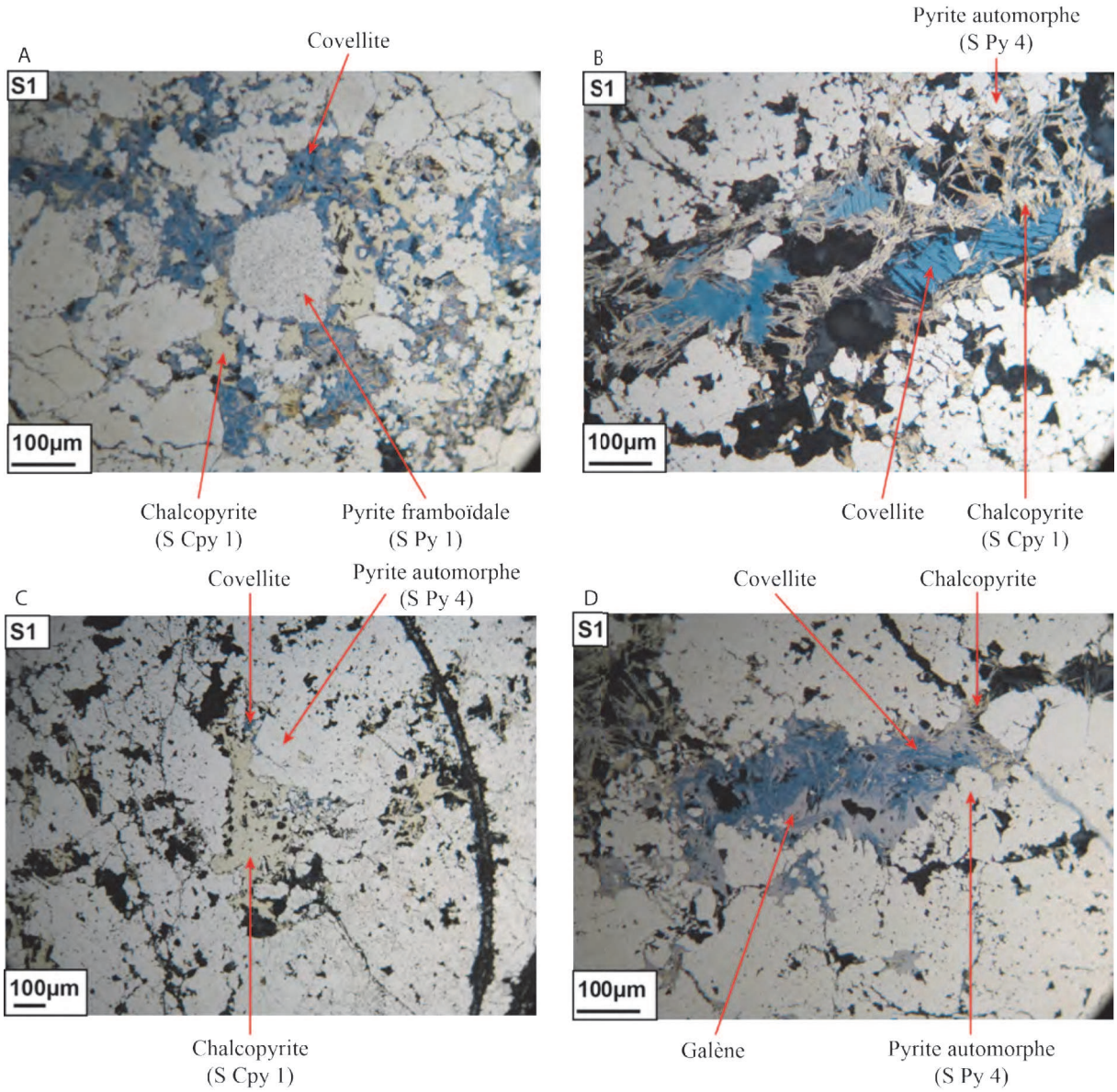


Figure 5.33 : Chalcopyrite, galène et covellite du tout-venant de Safyanovka. Photos prises au microscope métallographique.

5.8.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections étudiées on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales et de chalcopyrites ;
2) Cristallisation de pyrites collomorphes ;
3) Cristallisation de pyrites en agglomérats ;
4) Cristallisation de pyrites automorphes ;
5) Fracturation ;
6) Cristallisation de chalcopyrites.

5.8.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite et la chalcopyrite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Safyanovka (pyrite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 5.24 et 5.25.

L'ensemble des analyses chimiques de Safyanovka se trouve en Annexe 5.7.

1) Pyrite

Tableau 5.24 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant de Safyanovka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Safyanovka	Pyrite		
n	21		
n gr	14		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.		
S	52,46	0,64	1,22
Fe	46,51	0,60	1,28
Pb	0,20	0,02	8,60
As	1,29	1,12	87,07
Te	n.d.		
Cu	0,26	0,27	105,05
Ag	n.d.		
Zn	0,02	0,07	374,17
Sb	0,02	0,04	184,96
Bi	n.d.		
In	n.d.		
Ni	n.d.		
Sn	n.d.		
Co	0,04	0,04	107,60

On peut constater que la pyrite de Safyanovka contient comme éléments mineurs Pb, As, Cu, Zn, Sb et Co (Tab 5.24). Certaines teneurs d'éléments comme Se, Te, Ag, Bi, In, Ni et Sn n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer en 1978 (cf. paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2), nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut remarquer que Pb contenu dans la pyrite a une distribution très

régulière. Les éléments As, Cu et Co ont une distribution très irrégulière. Zn et Sb contenus dans la pyrite de Safyanovka ont une distribution extrêmement irrégulière.

2) Chalcopyrite

Tableau 5.25 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant de Safyanovka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Safyanovka	Chalcopyrite		
n	5		
n gr	5		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.		
S	34,85	0,16	0,46
Fe	29,93	0,08	0,28
Pb	0,20	0,01	4,46
As	n.d.		
Te	n.d.		
Cu	34,83	0,04	0,11
Ag	n.d.		
Zn	n.d.		
Sb	n.d.		
Bi	n.d.		
In	n.d.		
Ni	n.d.		
Sn	n.d.		
Co	n.d.		

L'étude de la chalcopyrite de Safyanovka donne les résultats suivants (Tab 5.25) :

- éléments mineurs détectés : Pb ;
- éléments dont les teneurs sont inférieures au seuil de détection : Se, As, Te, Ag, Zn, Sb, Bi, In, Ni, Sn et Co ;
- distribution des éléments analysés : Pb contenu dans la chalcopyrite a une distribution très régulière.

5.9 Comparaison des différents gisements d'Oural

Il est désormais possible de comparer les différents paramètres (composition minéralogique, microtexture, pseudo-séquence paragénétique et composition chimique) du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Ces différents paramètres obtenus vont servir à établir la carte d'identité du tout-venant du minerai de la province de l'Oural et de différencier chaque gisement les uns des autres.

5.9.1 Composition minéralogique

L'étude des 27 sections polies du tout-venant des minerais d'Alexandrinka, Sibay, Ivanovka, Dergamish, Yaman Kasy, Mauk et Safyanovka a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 5.26 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative. Il faut noter que la comparaison porte sur des échantillons prélevés à un moment donné dans les différents gisements. Certaines différences correspondent à des caractéristiques intrinsèques entre gîtes, mais d'autres peuvent être de nature plus conjoncturelle (par exemple, l'abondance de la covellite de Safyanovka). Seule une étude étalée dans le temps, permettant donc une réévaluation périodique des valeurs des critères de différenciation entre gisements, permettrait l'établissement de la distinction entre les différences intrinsèques et les différences conjoncturelles.

Tableau 5.26 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Alexandrinka, Sibay, Ivanovka, Dergamish, Yaman Kasy, Mauk et Safyanovka. Les minéraux en gras sont présents dans les sept gisements. Les minéraux en italique n'ont pas été observés mais reportés à partir des travaux de [1]Herrington, 2000 ; [2]Zaykov et al., 2000 et [3]Koroteev et al., 1997.

	Très abondant (AA)	Abondant (A)	Fréquent (F)	Rare + traces (R)
Alexandrinka	**Pyrite (FeS_2)**	Sphalérite (ZnS) **Chalcopyrite ($CuFeS_2$)**	Barytine ($BaSO_4$) *Bornite[1] (Cu_5FeS_4)*	Tétraédrite ($(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$) Galène (PbS) Ilménite ($FeTiO_3$) Zircon ($ZrSiO_4$)
Sibay	**Pyrite (FeS_2)**	**Chalcopyrite ($CuFeS_2$)**	Sphalérite (ZnS) *Magnétite[1] (Fe_3O_4)* *Sidérite[1] ($FeCO_3$)*	Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec $0<x<0,20$) Galène (PbS)
Ivanovka	**Pyrite (FeS_2)**	**Chalcopyrite ($CuFeS_2$)**	Pyrrhotite (Fe_{1-x} avec $0<x<0,20$)	Barytine ($BaSO_4$)
Dergamish	**Pyrite (FeS_2)**		Sphalérite (ZnS) **Chalcopyrite ($CuFeS_2$)** *Marcassite[2] (FeS_2)* *Pyrrhotite[2] (Fe_{1-x} avec $0<x<0,20$)*	Oxyde de fer (FeO)

Yaman Kasy	**Pyrite (FeS_2)**		Sphalérite (ZnS) **Chalcopyrite ($CuFeS_2$)**	Barytine ($BaSO_4$) Galène (PbS)
Mauk	**Pyrite (FeS_2)**		**Chalcopyrite ($CuFeS_2$)**	Sphalérite (ZnS) Oxyde de fer (FeO) Ilménite ($FeTiO_3$) Sphène ($CaTiSiO_3$) Apatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$
Safyanovka	**Pyrite (FeS_2)**	**Chalcopyrite ($CuFeS_2$)**	Covellite (CuS) *Sphalérite[3] (ZnS)* *Tennantite[3] ($(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$)*	Galène (PbS)

On peut constater que dans les sept minerais étudiés de la province de l'Oural la pyrite est très abondante et la chalcopyrite est soit abondante, soit fréquente. Ces minéraux sont des marqueurs communs aux sept gisements provenant de la même province. De plus, on peut remarquer la présence de sphalérite à Alexandrinka, à Sibay, à Dergamish, à Yaman Kasy, à Mauk et à Safyanovka. La galène est présente à Alexandrinka, à Sibay, à Yaman Kasy et à Safyanovka. La barytine est présente à Alexandrinka, à Ivanovka et à Yaman Kasy. L'ilménite est présente à Alexandrinka et à Mauk. La pyrrhotite est présente à Sibay, à Ivanovka et à Dergamish. L'oxyde de fer est présent à Dergamish et à Mauk. Par ailleurs, on peut observer que le zircon, la tétraédrite et la bornite sont uniquement présents à Alexandrinka ; la magnétite et la sidérite à Sibay ; la marcassite à Dergamish ;la sphène et l'apatite à Mauk et la covellite ainsi que la tennantite se trouvent uniquement à Safyanovka.
On peut donc constater que l'on peut différencier d'un point de vue minéralogique ces sept gisements car ils n'ont pas la même distribution des minéraux et que certains sont uniquement présents dans un des gisements. Par exemple, en considérant les minéraux abondants et fréquents, la barytine et la bornite permettent de distinguer le gisement d'Alexandrinka ; la magnétite et la sidérite permettent de distinguer le gisement de Sibay ; la marcassite permet de distinguer le gisement de Dergamish et la covellite ainsi que la tennantite permettent de distinguer le gisement de Safyanovka. On peut noter que l'abondance relative de la covellite dans le minerai de Safyanovka, qui permet de distinguer ce gisement des autres, n'est peut être due qu'à une période de l'exploitation où le minerai de ce gisement provenait pour l'essentiel des zones de cémentation. Si on considère à présent les minéraux rares ou en traces, la tétraédrite et le zircon permettent de distinguer le gisement d'Alexandrinka ; la sphène et l'apatite permettent de distinguer le gisement de Mauk. Pour différencier les gisements de Sibay, de Dergamish et de Yaman Kasy, il faut regarder la combinaison de

distribution des minéraux entre ces trois gisements. L'oxyde de fer permet de distinguer le gisement de Dergamish et la barytine permet de distinguer le gisement de Yaman Kasy.

5.9.2 Microtextures

1) Pyrite

Tout d'abord, on peut remarquer que la majorité des différentes textures de pyrite est présente dans les sept gisements. On peut remarquer qu'à Ivanovka et Mauk, il y a seulement des pyrites automorphes (Tab. 5.27).

Tableau 5.27 : Textures des pyrites à Alexandrinka, Sibay, Ivanovka, Dergamish, Yaman Kasy, Mauk et Safyanovka.

Pyrites présentes	Alexandrinka	Sibay	Ivanovka	Dergamish	Yaman Kasy	Mauk	Safyanovka
agglomérats	A Py 3	SB Py 3		D Py 2	YK Py 3		S Py 3
automorphes	A Py 1	SB Py 4	I Py 1	D Py 3	YK Py 4	M Py 1	S Py 4
framboïdales	A Py 4	SB Py 1		D Py 1	YK Py 1		S Py 1
collomorphes	A Py 2	SB Py 2			YK Py 2		S Py 2

On a pu comparer notamment l'évolution des pyrites framboïdales du minerai d'Alexandrinka, de Sibay, de Dergamish, de Yaman Kasy et de Safyanovka (Fig. 5.34) en mettant en parallèle les six stades d'évolution des pyrites des cinq gisements. On peut constater qu'il manque deux stades de l'évolution des pyrites à Dergamish. Il manque également un stade de l'évolution des pyrites à Safyanovka et à Sibay. On ne retrouve pas la trace des stades 2 et 3 dans le tout-venant de Dergamish ; du stade 3 dans le tout-venant de Safyanovka et du stade 4 dans le tout-venant de Sibay. Il semble donc, que l'évolution des pyrites framboïdales permet de distinguer les gisements de Dergamish, de Safyanovka, de Sibay et de Yaman Kasy ou de Dergamish, de Safyanovka, de Sibay et d'Alexandrinka dans la province de l'Oural.

2) Sphalérite

On a pu comparer l'évolution des sphalérites associées à la pyrite et des sphalérites associées à la chalcopyrite du minerai d'Alexandrinka et de celui de Yaman Kasy (Fig. 5.35) en mettant en parallèle les 5 stades d'évolution des sphalérites des deux gisements.
On peut constater que 3 stades d'évolution des sphalérites sont présents dans les deux gisements. Pour la sphalérite associée à la pyrite, il manque un stade à Alexandrinka et un stade à Yaman Kasy. On ne retrouve pas le stade 3 dans le tout-venant d'Alexandrinka et le stade 5 dans le tout-venant de Yaman Kasy.

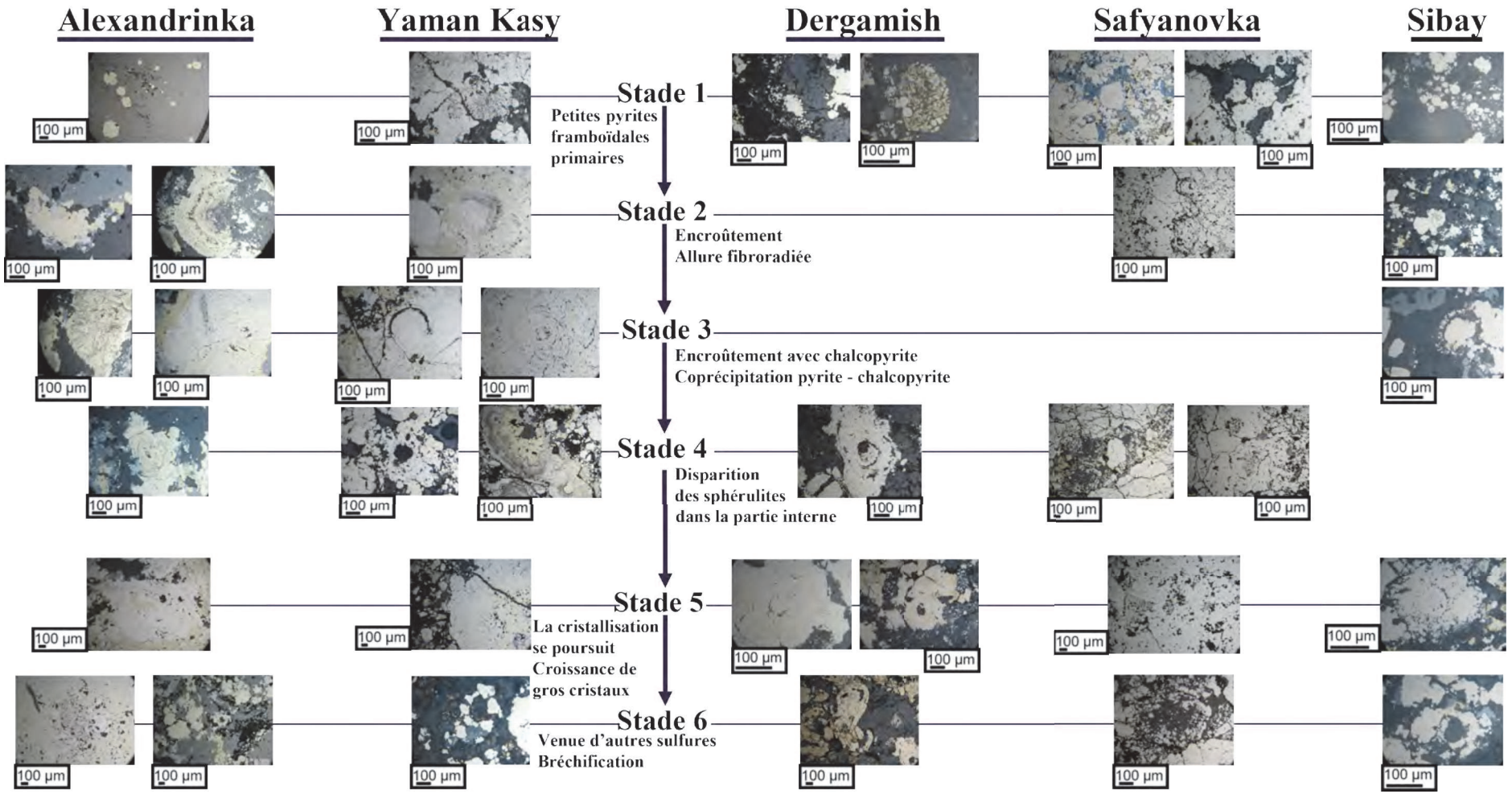


Figure 5.34 : Evolution des pyrites framboïdales des gisements d'Alexandrinka, de Yaman Kasy, de Dergamish, de Safyanovka et de Sibay (photos prises au microscope métallographique).

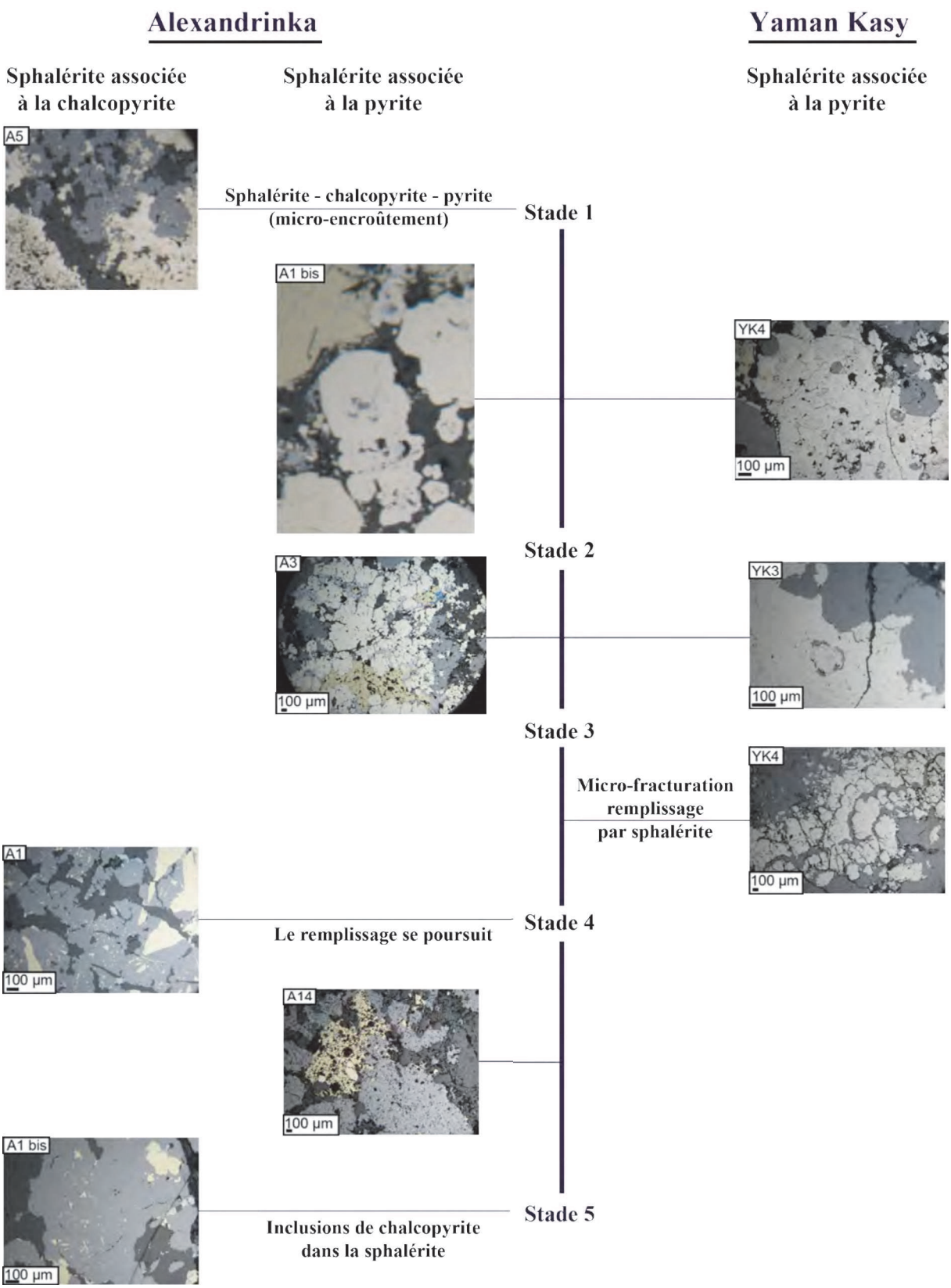


Figure 5.35 : Evolution des sphalérites associées à la pyrite et à la chalcopyrite du tout-venant d'Alexandrinka et de Yaman Kasy.

5.9.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans les différentes sections polies des sept gisements étudiés, on a pu observer des relations entre les minéraux. Les assemblages minéralogiques observés permettent de dresser une pseudo-séquence paragénétique donnant l'ordre d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrites et de sphalérites ;
2) Cristallisation des autres formes de pyrites ;
3) Fracturation ;
4) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites.

En comparant, les pseudo-séquences paragénétiques des sept gisements, on peut remarquer que la pyrite apparaît toujours en premier, suivie de la chalcopyrite et de la sphalérite (s'il y en a). Puis un stade de fracturation se produit suivi de l'apparition d'une nouvelle génération de chalcopyrite et de sphalérite (s'il y en a).

5.9.4 Relation entre la texture des pyrites et le domaine structural des gisements

Tableau 5.28 : Mise en parallèle de l'environnement tectonique, de l'âge et des différentes textures de pyrite dans les différents gisements d'Oural étudiés. X indique la présence de ce type de pyrite.

Nom du gisement	Age	Domaine structural	Roches volcaniques hôtes	Types de pyrite			
				Agglomérats	Automorphes	Framboïdales	Collomorphes
Yaman Kasy	Silurien	Sakmara	magmatisme bimodal : basalte / andésite / dacite (évolution tholéiitique à calco-alcalin)	X	X	X	X
Dergamish	Silurien	MUNF	Serpentinites et gabbros; basalte tholeiitique à boninitique	X	X	X	
Ivanovka	Silurien	MUNF	contact entre les roches ultramafiques et la formation basaltique silurien		X		
Sibay	Dévonien moyen	Magnitogorsk	magmatisme bimodal : basalte /andésite / dacite (tholéiitique)	X	X	X	X
Alexandrinka	Dévonien moyen	Magnitogorsk	andésites et dacites	X	X	X	X
Mauk	Dévonien moyen	Oural de l'Est	métasédiments et basalte (tholeiitique)		X		
Safyanovka	Dévonien	Oural de l'Est	roches felsiques et mafiques	X	X	X	X

Nous pouvons constater qu'il n'y a pas de lien particulier entre l'âge des gisements et les domaines structuraux dans lesquels ils se trouvent dans la province d'Oural. Par exemple, les gisements de Yaman Kasy, de Dergamish et d'Ivanovka ont tous le même âge Silurien ; mais Yaman Kasy se situe dans la zone de Sakmara alors que les deux autres gisements se trouvent dans la MUNF. De même, nous pouvons constater qu'il n'y a pas de lien particulier entre le domaine structural dans lequel les gisements se trouvent dans la province d'Oural et leurs roches hôtes. Des gisements se situant dans des domaines structuraux similaires peuvent avoir des roches hôtes similaires (par exemple, Sibay et Alexandrinka ; Tab 5.28) ou des roches hôtes différentes (par exemple, Dergamish et Ivanovka ; Tab 5.28). De plus, nous pouvons

également constater qu'il n'y a aucun lien évident entre les textures des pyrites et le domaine structural des gisements de la province d'Oural. Des gisements appartenant au même domaine structural peuvent contenir les mêmes textures de pyrite (par exemple, Sibay et Alexandrinka ; Tab 5.28) ou non (par exemple, Mauk et Safyanovka ; Tab 5.28). De même, des gisements appartenant à des domaines structuraux différents peuvent contenir les mêmes textures de pyrite (par exemple, Alexandrinka et Safyanovka ; Tab 5.28) ou non (par exemple, Alexandrinka et Mauk ; Tab 5.28). Des gisements ayant des roches hôtes similaires peuvent contenir les mêmes textures de pyrite (par exemple, Yaman Kasy et Sibay ; Tab 5.28) ou non (par exemple, Yaman Kasy et Mauk ; Tab 5.28). De même, des gisements ayant des roches hôtes différentes peuvent contenir les mêmes textures de pyrite (par exemple, Sibay et Safyanovka ; Tab 5.28) ou non (par exemple, Sibay et Ivanovka ; Tab 5.28).

Dans la province de l'Oural, nous pouvons constater que la texture des pyrites n'est pas influencée par l'âge du gisement, le domaine structural où est situé le gisement ou les roches hôtes du gisement.

5.9.5 Eléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Les éléments mineurs dans la pyrite, la sphalérite et la chalcopyrite ont été recherchés à la microsonde électronique suivant les modalités précisées dans le paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 et les comparaisons entre échantillons ont été menées en utilisant les tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White (cf. paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2).

5.9.5.1 Microsonde électronique

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant aux analyses sont reportés dans les tableaux 5.29, 5.30 et 5.31.

L'ensemble des analyses chimiques des sept gisements se trouve en Annexe 5.1 à 5.7.

Rappelons que faute de moyens et de temps nous avons peu d'analyses pour les pyrites d'Ivanovka ; les chalcopyrites de Safyanovaka et les sphalérites de Mauk. On peut remarquer également que nous n'avons pas d'analyses de sphalérites à Dergamish.

1) **Pyrite**

En comparant les éléments mineurs contenus dans la pyrite des sept gisements d'Oural, on peut constater que les pyrites de:

-Alexandrinka contiennent du Pb, As, Cu, Zn, Sb, Ni et Co ;
-Sibay contiennent du Pb, As, Cu, Zn, In, Sn et Co ;
-Ivanovka contiennent du Pb, Ni et Co ;
-Dergamish contiennent du Pb, Cu, Sb et Co ;
-Yaman Kasy contiennent du Pb, As, Te, Cu, Zn et Co ;
-Mauk contiennent du Pb et Co ;
-Safyanovka contiennent du Pb, As, Cu, Zn, Sb et Co.

Tableau 5.29 : Compositions chimiques moyennes (Tmoy en % pondéraux) des pyrites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Pyrite	Alexandrinka			Sibay			Ivanovka			Dergamish			Yaman Kasy			Mauk			Safyanovka		
n	134			30			7			25			39			29			21		
n gr	114			25			7			10			35			25			14		
% wt	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	52,64	0,83	1,58	52,95	0,48	0,91	52,72	0,16	0,31	52,40	0,56	1,06	53,03	0,21	0,39	53,29	0,19	0,37	52,46	0,64	1,22
Fe	46,46	0,54	1,16	46,74	0,66	1,42	45,65	0,23	0,51	46,75	0,50	1,06	46,83	0,38	0,82	47,07	0,20	0,43	46,51	0,60	1,28
Pb	0,21	0,04	19,48	0,21	0,06	28,38	0,21	0,00	n.d.	0,19	0,02	9,15	0,19	0,02	9,25	0,22	0,04	18,26	0,20	0,02	8,60
As	0,17	0,34	201,35	0,12	0,23	182,87	n.d.			n.d.			0,08	0,15	190,51	n.d.			1,29	1,12	87,07
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			0,01	0,04	547,72	n.d.			n.d.		
Cu	0,17	0,43	257,57	0,03	0,12	372,21	n.d.			0,21	0,62	299,80	0,05	0,14	273,74	n.d.			0,26	0,27	105,05
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,10	0,23	235,06	0,07	0,14	206,59	n.d.			n.d.			0,01	0,05	565,69	n.d.			0,02	0,07	374,17
Sb	0,01	0,03	557,42	n.d.			n.d.			0,01	0,02	308,88	n.d.			n.d.			0,02	0,04	184,96
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			0,01	0,05	529,15	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	0,02	0,21	891,23	n.d.			0,28	0,05	19,68	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			0,01	0,05	479,58	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Co	0,03	0,04	154,37	0,01	0,02	223,61	0,24	0,02	8,41	0,24	0,32	133,90	0,03	0,06	244,95	0,10	0,04	36,53	0,04	0,04	107,60

Nous pouvons également constater que le Pb et Co contenus dans les pyrites sont présents dans les sept gisements. Cu est présent dans tous les gisements sauf Ivanovka et Mauk. Te est uniquement présent dans les pyrites de Yaman Kasy. In et Sn sont uniquement présents dans les pyrites de Sibay.
De plus, les éléments mineurs contenus dans les sept gisements ont le même type de distribution ; sauf pour le Pb qui a une distribution régulière à Sibay et très régulière dans les autres gisements. As a une distribution très irrégulière à Safyanovka et extrêmement irrégulière dans les autres gisements. Cu a une distribution très irrégulière à Safyanovka et extrêmement irrégulière dans les autres gisements. Ni a une distribution très régulière à Ivanovka et extrêmement irrégulière à Alexandrinka. Co a une distribution très régulière à Ivanovka, régulière à Mauk, très irrégulière à Safyanovka et à Dergamish et extrêmement irrégulière dans les autres gisements.

2) Chalcopyrite

En comparant les éléments mineurs contenus dans la chalcopyrite des sept gisements d'Oural, on peut constater que les chalcopyrites de:
-Alexandrinka contiennent du Pb, As et Zn ;
-Sibay contiennent du Pb et Zn ;
-Ivanovka contiennent du Pb et Zn ;
-Dergamish ne contiennent aucun élément mineur ;

-Yaman Kasy contiennent du Pb, As, et Zn ;
-Mauk contiennent du Pb, Zn et Sn ;
-Safyanovka contiennent du Pb.

Tableau 5.30 : Compositions chimiques moyennes (Tmoy en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Chalcopyrite	Alexandrinka			Sibay			Ivanovka			Dergamish			Yaman Kasy			Mauk			Safyanovka		
n	117			21			12			8			29			29			5		
n gr	89			14			7			8			18			24			5		
% wt	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)	Tmoy	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	34,56	0,39	1,14	34,82	0,23	0,65	34,61	0,19	0,55	34,49	0,25	0,71	34,64	0,37	1,07	34,72	0,23	0,66	34,85	0,16	0,46
Fe	29,47	0,50	1,68	29,96	0,17	0,57	29,86	0,23	0,78	30,63	0,44	1,43	29,77	0,19	0,65	30,03	0,25	0,84	29,93	0,08	0,28
Pb	0,21	0,03	16,96	0,20	n.d.	n.d.	0,09	0,13	141,42	n.d.			0,20	0,04	19,85	0,05	0,10	200,00	0,20	0,01	4,46
As	0,03	0,10	355,84	n.d.			n.d.			n.d.			0,01	0,04	519,62	n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	34,48	0,38	1,11	34,88	0,19	0,54	34,39	0,44	1,29	33,81	0,39	1,17	34,71	0,25	0,72	34,55	0,31	0,90	34,83	0,04	0,11
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,30	0,51	169,10	0,01	0,04	360,56	0,32	0,43	132,51	n.d.			0,08	0,12	161,58	0,07	0,10	142,75	n.d.		
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			0,02	0,03	195,03	n.d.		
Co	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		

Nous pouvons constater que Pb est contenu dans tous les gisements sauf Dergamish. Nous pouvons également constater que Sn est uniquement présent dans les pyrites de Mauk.
De plus, les éléments mineurs contenus dans les sept gisements ont le même type de distribution ; sauf pour le Pb qui a une distribution très régulière à Alexandrinka, Yaman Kasy et Safyanovka, très irrégulière à Ivanovka et extrêmement irrégulière dans les autres gisements. Zn a une distribution très irrégulière à Ivanovkaet Mauk et extrêmement irrégulière dans les autres gisements.

3) Sphalérite

En comparant les éléments mineurs contenus dans la sphalérite de quatre gisements d'Oural, on peut constater que les sphalérites de:
-Alexandrinka contiennent du Fe, Cu, Sb, Hg et Cd ;
-Sibay contiennent du Fe, Cu, Hg et Cd ;
-Yaman Kasy contiennent du Fe, Cu, Cd et Mn ;
-Mauk contiennent du Fe et Mn.
Nous pouvons également constater que le Fe contenu dans les sphalérites est présent dans les quatre gisements. Sb est uniquement présent dans les sphalérites d'Alexandrinka.
De plus, les éléments mineurs contenus dans les quatre gisements ont des distributions différentes. Fe a une distribution très régulière à Mauk, irrégulière à Sibay et à Yaman Kasy et très irrégulière à Alexandrinka. Cu a une distribution irrégulière à Sibay et très irrégulière à Alexandrinka et Yaman Kasy. Hg a une distribution très irrégulière à Sibay et extrêmement irrégulière à Alexandrinka. Cd a une distribution irrégulière à Sibay et régulière à Yaman Kasy et Alexandrinka.

Tableau 5.31: Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des sphalérites présentes dans le tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Yaman Kasy et de Mauk. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Sphalérite	Alexandrinka			Sibay			Yaman Kasy			Mauk		
n	101			12			31			2		
n gr	90			12			22			2		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
S	32,65	0,59	1,82	31,90	0,68	2,13	31,98	0,71	2,24	33,62	0,15	0,45
Fe	0,34	0,49	142,10	2,38	1,31	55,10	2,46	1,79	72,86	5,92	0,37	6,18
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,34	0,31	90,76	0,75	0,47	61,88	2,08	2,17	103,91	n.d.		
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	65,93	0,80	1,21	63,17	1,15	1,83	62,33	3,87	6,21	60,01	0,05	0,08
Sb	0,02	0,07	323,44	n.d.			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ge	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Hg	0,01	0,08	741,62	0,11	0,15	136,96	n.d.			n.d.		
Cd	0,40	0,14	35,04	0,15	0,10	62,95	0,18	0,05	25,14	n.d.		
Mn	n.d.			n.d.			0,01	0,02	285,54	0,04	n.d.	n.d.

Nous avons illustré ci-dessous, sous forme de graphique (Fig. 5.36, Fig. 5.37 et Fig. 5.38), les comparaisons des teneurs en éléments entre Alexandrinka et les autres gisements d'Oural en prenant le premier comme référence.

- **Pyrite**

On peut constater que les valeurs de Pb sont quasiment identiques entre Alexandrinka et les différents gisements car leur rapport est égal à la droite x=y (Fig. 5.36).
Les éléments As, Cu, Sb sont enrichis à Safyanovka (Fig. 5.36 D) car les rapports respectifs sont au-dessus de la droite x=y. On peut remarquer que Co est quasiment identique entre Alexandrinka et Safyanovka car le rapport est légèrement au-dessus de la droite x=y. Zn est appauvri à Safyanovka car le rapport est sous la droite x=y.
Cu, As et Zn sont appauvris à Yaman Kasy (Fig. 5.36 F). On peut remarquer que Co est identique entre Alexandrinka et Yaman Kasy.
Co est enrichi à Dergamish (Fig. 5.36 A). On peut remarquer que Cu et Sb sont légèrement enrichis à Dergamish car les rapports sont un peu au-dessus de la droite x=y.
Co est enrichi à Mauk (Fig. 5.36 C). Ni et Co sont enrichis à Ivanovka (Fig. 5.36 B). As, Cu, Co et Zn sont appauvris à Sibay (Fig. 5.36 E).

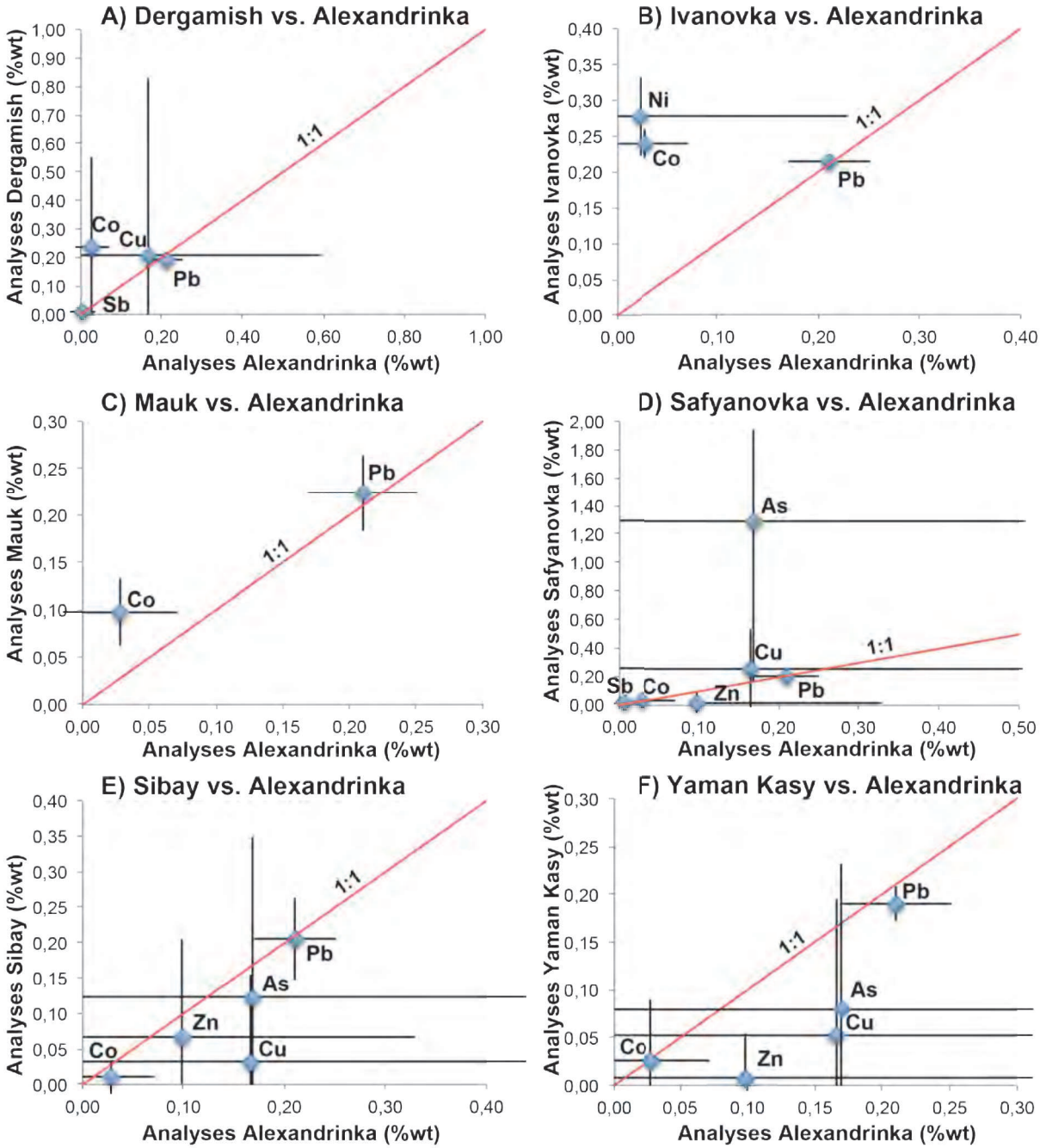


Figure 5.36 : Graphiques illustrant le rapport des teneurs en élément des pyrites du tout-venant entre les sept gisements de la province de l'Oural. Les pyrites d'Alexandrinka sont utilisées comme référence. Les barres d'erreur correspondent à deux fois la valeur de l'écart type.

- **Chalcopyrite**

On peut constater que les valeurs de Pb sont quasiment identiques entre Alexandrinka et les gisements de Safyanovka (Fig. 5.37 C), de Sibay (Fig. 5.37 D) et de Yaman Kasy (Fig. 5.37 E) car leur rapport est proche de la droite x=y.
Zn est enrichi à Ivanovka (Fig. 5.37 A) car le rapport est au-dessus de la droite x=y. Pb est appauvri à Ivanovka car le rapport est sous la droite x=y.
Pb et Zn sont appauvris à Mauk (Fig. 5.37 B) . Zn est appauvri à Sibay (Fig. 5.37 D). As et Zn sont appauvris à Yaman Kasy (Fig. 5.37 E).

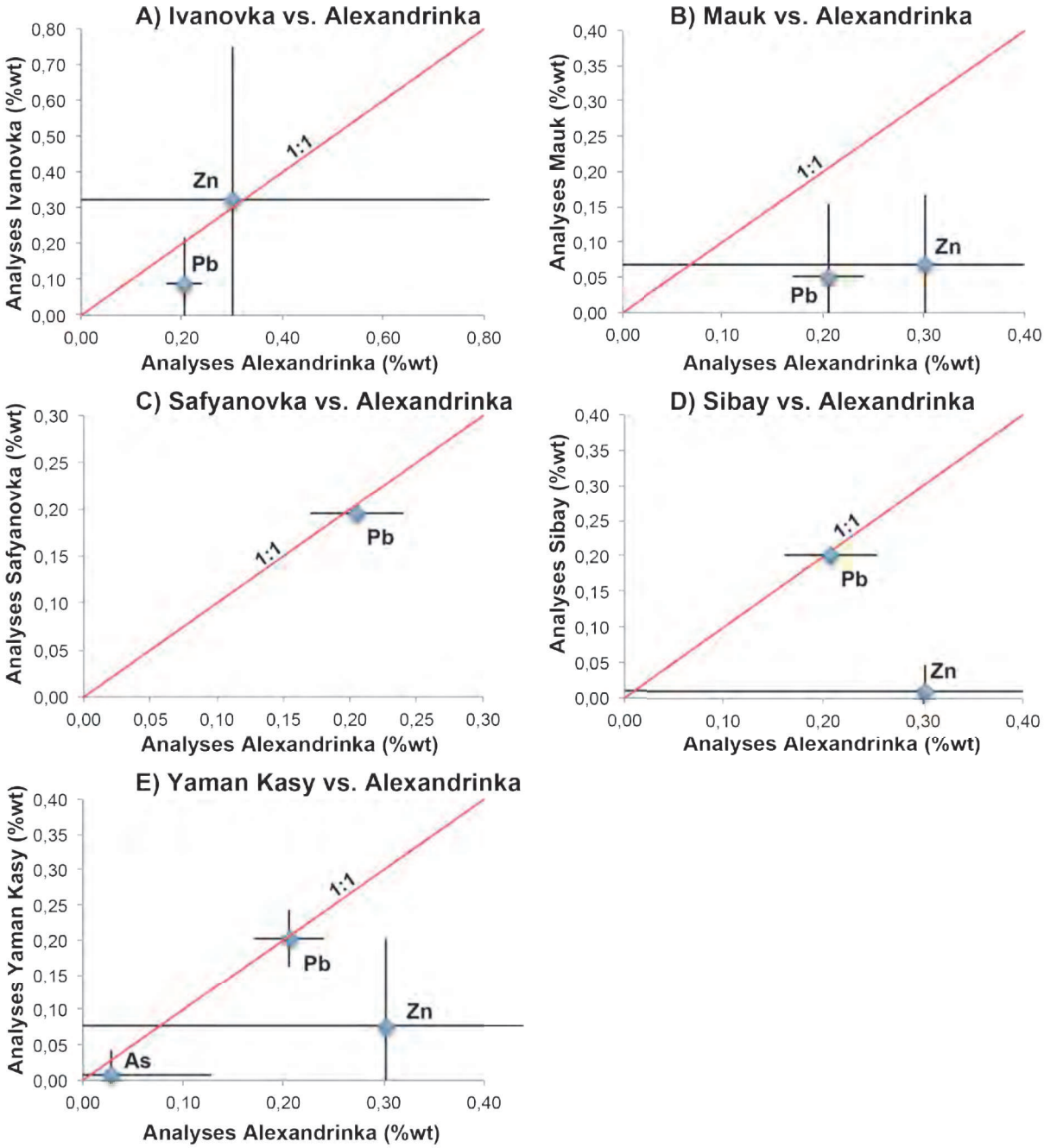


Figure 5.37 : Graphiques illustrant le rapport des teneurs en élément des chalcopyrites du tout-venant entre les sept gisements de la province de l'Oural. Les chalcopyrites d'Alexandrinka sont utilisées comme référence. Les barres d'erreur correspondent à deux fois la valeur de l'écart type.

- **Sphalérite**

On peut constater que quasiment tous les éléments des gisements étudiés sont enrichis car leurs rapports respectifs sont au-dessus de la droite x=y (Fig. 5.38). Seuls, Cd est légèrement appauvri à Sibay (Fig. 5.38 B) et Yaman Kasy (Fig. 5.38 C) car les rapports respectifs sont sous la droite x=y.

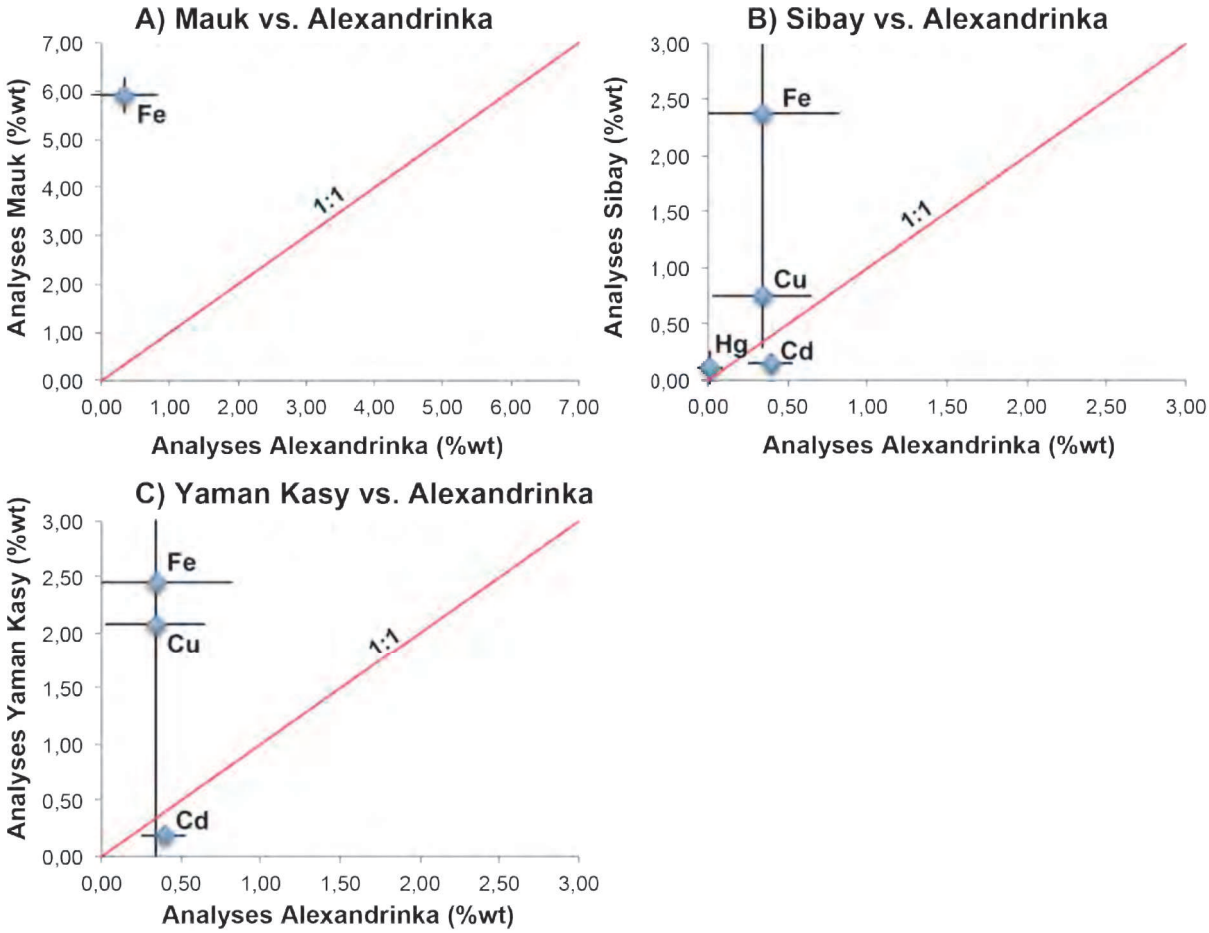


Figure 5.38 : Graphiques illustrant le rapport des teneurs en élément des sphalérites du tout-venant entre les gisements d'Alexandrinka, de Sibay, de Yaman Kasy et de Mauk de la province de l'Oural. Les sphalérites d'Alexandrinka sont utilisées comme référence. Les barres d'erreur correspondent à deux fois la valeur de l'écart type.

5.9.5.2 Test de Kolmogorov-Smirnov

La comparaison d'échantillons provenant de gisements différents permet de vérifier l'hétérogénéité des résultats entre les deux gisements. Pour cela, il faut s'assurer de la différence des distributions d'un élément mineur donné dans une phase minéralogique donnée entre les deux gisements.

1) Pyrite

Nous avons comparé les pyrites provenant du tout-venant des gisements d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Cette comparaison a été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Les résultats obtenus (Tab. 5.32) montrent que, quels que soient les gisements et le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), les teneurs en éléments diffèrent significativement entre les différents gisements pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 5.8).

Tableau 5.32 : Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les pyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Les cases grisées correspondent à K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

Pyrite	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Dergamish		Pb, Cu, Sb, Co		Pb, Cu, Sb, Co
Alexandrinka - Ivanovka		Pb, Ni, Co		Pb, Ni, Co
Alexandrinka - Mauk		Pb, Co		Pb, Co
Alexandrinka - Safyanovka		Pb, As, Cu, Zn, Sb, Co		Pb, As, Cu, Zn, Sb, Co
Alexandrinka - Sibay		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co
Alexandrinka - Yaman Kasy		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co
Dergamish - Ivanovka		Pb, Co		Pb, Co
Dergamish - Mauk		Pb, Co		Pb, Co
Dergamish - Safyanovka		Pb, Cu, Sb, Co		Pb, Cu, Sb, Co
Dergamish - Sibay		Pb, Cu, Co		Pb, Cu, Co
Dergamish - Yaman Kasy		Pb, Cu, Co		Pb, Cu, Co
Ivanovka - Mauk		Pb, Co		Pb, Co
Ivanovka - Safyanovka		Pb, Co		Pb, Co
Ivanovka - Sibay		Pb, Co		Pb, Co
Ivanovka - Yaman Kasy		Pb, Co		Pb, Co
Mauk - Safyanovka		Pb, Co		Pb, Co
Mauk - Sibay		Pb, Co		Pb, Co
Mauk - Yaman Kasy		Pb, Co		Pb, Co
Safyanovka - Sibay		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co
Safyanovka - Yaman Kasy		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co
Sibay - Yaman Kasy		Pb, As, Cu,Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co

On peut constater que, quels que soient les gisements et le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), les teneurs en Pb et Co, éléments détectés dans tous les gisements comparés, diffèrent significativement entre les différents gisements pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 5.8).

2) Chalcopyrite

Nous avons comparé les chalcopyrites provenant du tout-venant des gisements d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Cette comparaison a été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Les résultats obtenus (Tab. 5.33) montrent que, quels que soient les gisements et le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), les teneurs des éléments diffèrent significativement entre les différents gisements pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 5.9).
On peut constater que, quels que soient les gisements et le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), les teneurs en Pb diffèrent significativement entre les différents gisements pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 5.9).

Tableau 5.33 : Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les chalcopyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Les cases grisées correspondent à K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

Chalcopyrite	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Dergamish				
Alexandrinka - Ivanovka		Pb, Zn		Pb, Zn
Alexandrinka - Mauk		Pb, Zn		Pb, Zn
Alexandrinka - Safyanovka		Pb		Pb
Alexandrinka - Sibay		Pb, Zn		Pb, Zn
Alexandrinka - Yaman Kasy		Pb, As, Zn		Pb, As, Zn
Dergamish - Ivanovka				
Dergamish - Mauk				
Dergamish - Safyanovka				
Dergamish - Sibay				
Dergamish - Yaman Kasy				
Ivanovka - Mauk		Pb, Zn		Pb, Zn
Ivanovka - Safyanovka		Pb		Pb
Ivanovka - Sibay		Pb, Zn		Pb, Zn
Ivanovka - Yaman Kasy		Pb, Zn		Pb, Zn
Mauk - Safyanovka		Pb		Pb
Mauk - Sibay		Pb, Zn		Pb, Zn
Mauk - Yaman Kasy		Pb, Zn		Pb, Zn
Safyanovka - Sibay		Pb		Pb
Safyanovka - Yaman Kasy		Pb		Pb
Sibay - Yaman Kasy		Pb, Zn		Pb, Zn

3) Sphalérite

Nous avons comparé les sphalérites provenant du tout-venant des gisements d'Alexandrinka, de Sibay, de Yaman Kasy et de Mauk. Cette comparaison a été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Les résultats obtenus (Tab. 5.34) montrent que, quels que soient les gisements et le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), les teneurs des éléments diffèrent significativement entre les différents gisements pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 5.10).
On peut constater que, quels que soient les gisements et le mode de construction des histogrammes (quartiles ou déciles), les teneurs en Fe diffèrent significativement entre les différents gisements pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 5.10).

Tableau 5.34 : Résultats du test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov sur les sphalérites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay et de Yaman Kasy. Les cases grisées correspondent à K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

Sphalérite	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Sibay		Fe, Cu, Hg, Cd		Fe, Cu, Hg, Cd
Alexandrinka - Yaman Kasy		Fe, Cu, Cd		Fe, Cu, Cd
Alexandrinka - Mauk		Fe		Fe
Sibay - Yaman Kasy		Fe, Cu, Cd		Fe, Cu, Cd
Sibay - Mauk		Fe		Fe
Yaman Kasy - Mauk		Fe, Mn		Fe, Mn

5.9.5.3 Test de Colin-White

Un autre test statistique est réalisé: le test de Colin-White. Pour chaque élément, on compare également les différents gisements non par rapport à la teneur de cet élément mais par rapport au rang de la concentration de cet élément.

Tableau 5.35 : Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les pyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka.

Pyrite	Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Dergamish		Pb, Cu, Sb, Co
Alexandrinka - Ivanovka		Pb, (Ni), Co
Alexandrinka - Mauk		Pb, Co
Alexandrinka - Safyanovka	As, Cu	Pb, Zn, Sb, Co
Alexandrinka - Sibay		Pb, Zn, As, Co, Cu
Alexandrinka - Yaman Kasy		Pb, As, Cu, Zn, Co
Dergamish - Ivanovka	Co	Pb
Dergamish - Mauk		Pb, (Co)
Dergamish - Safyanovka		Pb, Cu, Sb, Co
Dergamish - Sibay		Pb, Cu, Co
Dergamish - Yaman Kasy		Pb, Cu, Co
Ivanovka - Mauk	Co	Pb
Ivanovka - Safyanovka	Co	Pb
Ivanovka - Sibay		Pb, Co
Ivanovka - Yaman Kasy		Pb, Co,
Mauk - Safyanovka		Pb, Co
Mauk - Sibay		Pb, Co
Mauk - Yaman Kasy		Pb, Co
Safyanovka - Sibay		Pb, (As), (Cu), Zn, Co
Safyanovka - Yaman Kasy	As, Cu	Pb, Zn, Co
Sibay - Yaman Kasy		Pb, As, Cu, Zn, Co

1) Pyrite

Nous avons comparé les pyrites du tout-venant des gisements d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Cette comparaison a été réalisée à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de constater que Pb diffère entre les différents gisements (Tab. 5.35) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 5.11). La plupart des éléments diffèrent entre les différents gisements sauf As et Cu entre Alexandrinka et Safyanovka ; Co entre Dergamish et Ivanovka ; Co entre Ivanovka et Mauk ; Co entre Ivanovka et Safyanovka et As et Cu entre Safyanovka et Yaman Kasy qui ne diffèrent pas significativement (Tab. 5.35).

2) Chalcopyrite

Nous avons comparé les chalcopyrites du tout-venant des gisements d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Cette comparaison a été réalisée à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de constater que les éléments diffèrent entre les différents gisements (Tab. 5.36) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1) (calcul en Annexe 5.12).

Tableau 5.36 : Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les chalcopyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka.

Chalcopyrite	Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Dergamish		
Alexandrinka - Ivanovka		Pb, Zn
Alexandrinka - Mauk		Pb, Zn
Alexandrinka - Safyanovka		Pb
Alexandrinka - Sibay		Pb, Zn
Alexandrinka - Yaman Kasy		Pb, As, Zn
Dergamish - Ivanovka		
Dergamish - Mauk		
Dergamish - Safyanovka		
Dergamish - Sibay		
Dergamish - Yaman Kasy		
Ivanovka - Mauk		Pb, Zn
Ivanovka - Safyanovka		Pb
Ivanovka - Sibay		Pb, Zn
Ivanovka - Yaman Kasy		Pb, Zn
Mauk - Safyanovka		Pb
Mauk - Sibay		Pb, Zn
Mauk - Yaman Kasy		Pb, Zn
Safyanovka - Sibay		Pb
Safyanovka - Yaman Kasy		Pb
Sibay - Yaman Kasy		Pb, Zn

3) Sphalérite

Nous avons comparé les sphalérites du tout-venant des gisements d'Alexandrinka, de Sibay, de Yaman Kasy et de Mauk. Cette comparaison a été réalisée à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de constater que des éléments tels que Fe, Hg et Cd diffèrent entre les gisements d'Alexandrinka et de Sibay ; en revanche Cu ne diffère pas significativement entre les deux gisements (Tab. 5.37) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 5.13). Les éléments tels que Fe et Cd diffèrent entre les gisements d'Alexandrinka et de Yaman Kasy ; en revanche Cu ne diffère pas significativement entre les deux gisements (Tab. 5.37). Fe ne diffère pas entre les gisements d'Alexandrinka et de Mauk. Cd diffère entre les gisements de Sibay et de Yaman Kasy ; en revanche Fe et Cu ne diffèrent pas significativement entre les deux gisements (Tab. 5.37). Fe diffère entre les gisements de Sibay et de Mauk. Fe difère entre les gisements de Yaman Kasy et de Mauk ; en revanche Mn ne diffère pas entre les deux gisements (Tab. 5.37).

Tableau 5.37 : Résultats du test non paramétrique de Colin-White sur les sphalérites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay et de Yaman Kasy.

Sphalérite	Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Sibay	Cu	Fe, Hg, Cd
Alexandrinka - Yaman Kasy	Cu	Fe, Cd
Alexandrinka - Mauk	Fe	
Sibay - Yaman Kasy	Fe, Cu	Cd
Sibay - Mauk		Fe
Yaman Kasy - Mauk	Mn	Fe

5.9.5.4 Conclusion

1) Pyrite

On peut constater que quel que soit le mode de calcul (quartiles ou déciles) le test de Kolmogorov-Smirnov produit les mêmes résultats (Tab. 5.38). Pour les pyrites, les éléments diffèrent entre les différents gisements. Par contre, on peut remarquer que pour les déciles, on est parfois dans le cas où $K<\sqrt{n}$ (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2) (cases grisées du Tab. 5.38). Le test de Kolmogorov-Smirnov en prenant en compte le mode de calcul par décile donne des informations plus précises sur la structure des histogrammes mais il nécessite au minimum 100 analyses. Ce qui n'est pas toujours le cas pour les résultats présentés (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2). Il apparaît donc que ce test n'est pas approprié pour obtenir des résultats rapides et peu coûteux.
Le test de Colin-White montre quasiment les mêmes résultats que ceux obtenus avec le test de Kolmogorov-Smirnov (Tab 5.38). Les principales différences sont que As et Cu contenus dans la pyrite ne diffèrent pas entre Alexandrinka et Safyanovka avec le test de Colin-White ; alors qu'ils diffèrent avec le test de Kolmogorov-Smirnov. Il en est de même pour le Co entre

Dergamish et Ivanovka ; Co entre Ivanovka et Mauk ; Co entre Ivanovka et Safyanovka ; As et Cu entre Safyanovka et Yaman Kasy. Cette variation peut être due au fait que la distribution de Cu et As contenus dans la pyrite des différents gisements est très voire extrêmement irrégulière et que la distribution de Co est très régulière à extrêmement irrégulière selon les gisements (cf. paragraphe 5.9.5.1 du chapitre 5).

Tableau 5.38 : Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Les cases grisées correspondent à K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

Pyrite	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%		Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Dergamish		Pb, Cu, Sb, Co		Pb, Cu, Sb, Co		Pb, Cu, Sb, Co
Alexandrinka - Ivanovka		Pb, Ni, Co		Pb, Ni, Co		Pb, (Ni), Co
Alexandrinka - Mauk		Pb, Co		Pb, Co		Pb, Co
Alexandrinka - Safyanovka		Pb, As, Cu, Zn, Sb, Co		Pb, As, Cu, Zn, Sb, Co	As, Cu	Pb, Zn, Sb, Co
Alexandrinka - Sibay		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, Zn, As, Co, Cu
Alexandrinka - Yaman Kasy		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co
Dergamish - Ivanovka		Pb, Co		Pb, Co	Co	Pb
Dergamish - Mauk		Pb, Co		Pb, Co		Pb, (Co)
Dergamish - Safyanovka		Pb, Cu, Sb, Co		Pb, Cu, Sb, Co		Pb, Cu, Sb, Co
Dergamish - Sibay		Pb, Cu, Co		Pb, Cu, Co		Pb, Cu, Co
Dergamish - Yaman Kasy		Pb, Cu, Co		Pb, Cu, Co		Pb, Cu, Co
Ivanovka - Mauk		Pb, Co		Pb, Co	Co	Pb
Ivanovka - Safyanovka		Pb, Co		Pb, Co	Co	Pb
Ivanovka - Sibay		Pb, Co		Pb, Co		Pb, Co
Ivanovka - Yaman Kasy		Pb, Co		Pb, Co		Pb, Co,
Mauk - Safyanovka		Pb, Co		Pb, Co		Pb, Co
Mauk - Sibay		Pb, Co		Pb, Co		Pb, Co
Mauk - Yaman Kasy		Pb, Co		Pb, Co		Pb, Co
Safyanovka - Sibay		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, (As), (Cu), Zn, Co
Safyanovka - Yaman Kasy		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co	As, Cu	Pb, Zn, Co
Sibay - Yaman Kasy		Pb, As, Cu,Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co

2) Chalcopyrite

On peut constater que quel que soit le mode de calcul (quartiles ou déciles) le test de Kolmogorov-Smirnov produit les mêmes résultats (Tab. 5.39). Pour les chalcopyrites, les éléments diffèrent entre les différents gisements. Par contre, on peut remarquer que pour les déciles, on est parfois dans le cas où K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2) (cases grisées du Tab. 5.39) ; ainsi que pour les quartiles entre Dergamish et Safyanovka. Le test de Kolmogorov-Smirnov en prenant en compte le mode de calcul par décile donne des informations plus précises sur la structure des histogrammes mais il nécessite au minimum 100 analyses. Ce qui n'est pas toujours le cas pour les résultats présentés (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2). Il apparaît donc que ce test n'est pas approprié pour obtenir des résultats rapides et peu coûteux.
Le test de Colin-White montre les mêmes résultats que ceux obtenus avec le test de Kolmogorov-Smirnov (Tab 5.39).

Tableau 5.39 : Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les chalcopyrites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka. Les cases grisées correspondent à K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

Chalcopyrite	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%		Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Dergamish						
Alexandrinka - Ivanovka		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn
Alexandrinka - Mauk		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn
Alexandrinka - Safyanovka		Pb		Pb		Pb
Alexandrinka - Sibay		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn
Alexandrinka - Yaman Kasy		Pb, As, Zn		Pb, As, Zn		Pb, As, Zn
Dergamish - Ivanovka						
Dergamish - Mauk						
Dergamish - Safyanovka						
Dergamish - Sibay						
Dergamish - Yaman Kasy						
Ivanovka - Mauk		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn
Ivanovka - Safyanovka		Pb		Pb		Pb
Ivanovka - Sibay		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn
Ivanovka - Yaman Kasy		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn
Mauk - Safyanovka		Pb		Pb		Pb
Mauk - Sibay		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn
Mauk - Yaman Kasy		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn
Safyanovka - Sibay		Pb		Pb		Pb
Safyanovka - Yaman Kasy		Pb		Pb		Pb
Sibay - Yaman Kasy		Pb, Zn		Pb, Zn		Pb, Zn

3) Sphalérite

Tableau 5.40 : Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les sphalérites du tout-venant d'Alexandrinka, de Sibay et de Yaman Kasy. Les cases grisées correspondent à K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

Sphalérite	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%		Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Alexandrinka - Sibay		Fe, Cu, Hg, Cd		Fe, Cu, Hg, Cd	Cu	Fe, Hg, Cd
Alexandrinka - Yaman Kasy		Fe, Cu, Cd		Fe, Cu, Cd	Cu	Fe, Cd
Alexandrinka - Mauk		Fe		Fe	Fe	
Sibay - Yaman Kasy		Fe, Cu, Cd		Fe, Cu, Cd	Fe, Cu	Cd
Sibay - Mauk		Fe		Fe		Fe
Yaman Kasy - Mauk		Fe, Mn		Fe, Mn	Mn	Fe

On peut constater que quel que soit le mode de calcul (quartiles ou déciles) le test de Kolmogorov-Smirnov produit les mêmes résultats (Tab. 5.40). Pour les sphalérites, les éléments diffèrent entre les différents gisements. Par contre, on peut remarquer que pour les déciles, on est parfois dans le cas où K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du

chapitre 2) (cases grisées du Tab. 5.39) ; ainsi que pour les quartiles entre Sibay et Mauk. Le test de Kolmogorov-Smirnov en prenant en compte le mode de calcul par décile donne des informations plus précises sur la structure des histogrammes mais il nécessite au minimum 100 analyses. Ce qui n'est pas toujours le cas pour les résultats présentés (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2). Il apparaît donc que ce test n'est pas approprié pour obtenir des résultats rapides et peu coûteux.
Le test de Colin-White montre quasiment les mêmes résultats que ceux obtenus avec le test de Kolmogorov-Smirnov (Tab 5.40). Les principales différences sont les suivantes : le Cu contenu dans la sphalérite ne diffère pas entre Alexandrinka et Sibay avec le test de Colin-White alors qu'il diffère avec le test de Kolmogorov-Smirnov. Il en est de même pour le Cu entre Alexandrinka et Yaman Kasy ; Fe entre Alexandrinka et Mauk ; Fe et Cu entre Sibay et Yaman Kasy et Mn entre Yaman Kasy et Mauk. Cette variation peut être due au fait que la distribution de Cu contenu dans la sphalérite des différents gisements est irrégulière voire très irrégulière et que la distribution de Fe est très régulière à très irrégulière selon les gisements (cf. paragraphe 5.9.5.1 du chapitre 5).

Il apparaît donc que quel que soit le test statistique utilisé pour déterminer les éléments mineurs contenus dans les minéraux cibles permettant de différencier un gisement par rapport à l'autre, nous obtenons quasiment les mêmes résultats. La méthode la plus rapide et la moins coûteuse serait le test de Colin-White. Celle-ci impose un minimum de 15 analyses. Ce test statistique permet de différencier les différents gisements de la province d'Oural les uns par rapport aux autres.

Il faut également distinguer les éléments en fonction de leur distribution (Tab. 5.41, Tab. 5.42 et Tab. 5.43) afin d'identifier ceux qui permettent le mieux de caractériser le gisement.
Les éléments qui permettent de mieux caractériser un gisement sont ceux qui possèdent un degré d'homogénéité de leur distribution fort (coefficient de variation Cv faible). Dans notre cas, nous considérons un élément possédant une distribution très régulière, régulière et irrégulière comme utilisable en tant que marqueur.

Tableau 5.41 : Distribution des éléments mineurs de la pyrite des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka (cf. Kuzvart et Bohmer, 1978).

	Pyrite						
Distribution	Alexandrinka	Sibay	Ivanovka	Dergamish	Yaman Kasy	Mauk	Safyanovka
Très régulière	Pb		Co, Ni	Pb	Pb	Pb	Pb
Régulière		Pb				Co	
Irrégulière							
Très irrégulière				Co			As, Cu, Co
Extrêmement irrégulière	As, Cu, Zn, Sb, Ni, Co	As, In, Cu, Sn, Zn, Co		Cu, Sb	As, Cu, Te, Zn, Co		Zn, Sb

Pour la pyrite, l'élément permettant de comparer au mieux les sept gisements est Pb (Tab. 5.41).

Tableau 5.42 : Distribution des éléments mineurs de la chalcopyrite des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovk, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka (cf. Kuzvart et Bohmer, 1978).

	Chalcopyrite					
Distributio`	Alexa` dri` ka	Sibay	Iva` ovka	Yama` Kasy	Mauk	Safya` ovka
Très régulière	Pb			Pb		Pb
Régulière						
Irrégulière						
Très irrégulière			Pb, Z`		Z`	
Extrêmeme` t irrégulière	Z` , As	Z`		As, Z`	Pb, S`	

Pour la chalcopyrite, l'élément permettant de comparer au mieux les sept gisements est Pb (Tab. 5.42) (sauf pour Sibay et Dergamish).

Tableau 5.43 : Distribution des éléments mineurs de la sphalérite des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay et de Yaman Kasy (cf. Kuzvart et Bohmer, 1978).

	Sphalérite			
Distributio`	Alexa` dri` ka	Sibay	Yama` Kasy	Mauk
Très régulière				Fe
Régulière	Cd		Cd	
Irrégulière		Fe, Cu, Cd	Fe	
Très irrégulière	Cu, Fe	Hg	Cu	
Extrêmeme` t irrégulière	Sb, Hg		M`	

Pour la sphalérite, les éléments permettant de comparer au mieux les quatre gisements sont Cd et Fe (Tab. 5.43).

Le paramètre correspondant au degré d'homogénéité de la distribution sera pris en compte dans la carte d'identité des gisements.

5.10 Carte d'identité

Tous les paramètres obtenus dans ce chapitre permettent d'obtenir les caractéristiques des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka et d'établir leur carte d'identité (Fig. 5.39 A, B, C, D, E, F, G).
Afin de pouvoir différencier les différents gisements, nous avons déterminé les paramètres permettant de discriminer l'ensemble des gisements les uns par rapport aux autres (Fig. 5.39 H). Nous pouvons constater que l'utilisation des microtextures des pyrites est un bel exemple de la traçabilité des tout-venants puisque dans certains gisements (Ivanovka et Mauk) il n'y a qu'un seul type de pyrites, ce qui permet de les différencier des autres.
Rappelons que la comparaison est menée entre les prélèvements effectués à un moment donné dans les différents gisements étudiés.

A) Carte d'identité d'Alexandrinka

Gisement		Alexandrinka
Composition minéralogique	AA	Pyrite
	A	Sphalérite, Chalcopyrite
	F	Barytine, Bornite
	R	Tétraédrite, Galène, Ilménite, Zircon
Microtextures	Pyrite	automorphe (A Py1), collomorphe (A Py 2), agglomérat (A Py 3), framboïdale (A Py 4)
	Sphalérite	liée à la chalcopyrite (A Sph 1), liée à la pyrite automorphe (A Sph 2)
	Chalcopyrite	massive (A Cpy 1), grains isolés (A Cpy 2)
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites framboïdales, chalcopyrites et sphalérites 2) Cristallisation de pyrites collomorphes 3) Cristallisation de pyrites en agglomérats 4) Cristallisation de pyrites automorphes 5) Fracturation 6) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites
Eléments mineurs	Pyrite	Pb, As, Cu, Zn, Sb, Ni, Co
	Sphalérite	Fe, Cu, Sb, Hg, Cd
	Chalcopyrite	Pb, As, Zn
Distribution des éléments	Pyrite	distribution très régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: As, Cu, Zn, Sb, Ni, Co
	Sphalérite	distribution régulière: Cd distribution très irrégulière: Cu, Fe distribution extrêmement irrégulière: Sb, Hg
	Chalcopyrite	distribution très régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: Zn, As

B) Carte d'identité de Sibay

Gisement		Sibay
Composition minéralogique	AA	Pyrite
	A	Chalcopyrite
	F	Sphalérite, Magnétite, Sidérite
	R	Pyrrhotite, Galène
Microtextures	Pyrite	automorphe (SB Py 4), collomorphe (SB Py 2), agglomérat (SB Py 3), framboïdale (SB Py 1)
	Sphalérite	automorphe sans inclusions (SB Sph 1), automorphe avec des inclusions (SB Sph 2)
	Chalcopyrite	massive (SB Cpy 1), grains isolés (SB Cpy 2)
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites framboïdales, chalcopyrites et sphalérites 2) Cristallisation de pyrites collomorphes 3) Cristallisation de pyrites en agglomérats 4) Cristallisation de pyrites automorphes 5) Fracturation 6) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites
Eléments mineurs	Pyrite	Pb, As, Cu, Zn, In, Sn, Co
	Sphalérite	Fe, Cu, Hg, Cd
	Chalcopyrite	Zn, Pb
Distribution des éléments	Pyrite	distribution régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: As, In, Cu, Sn, Zn, Co
	Sphalérite	distribution irrégulière: Fe, Cu, Cd distribution très irrégulière: Hg
	Chalcopyrite	distribution extrêmement irrégulière: Zn

C) Carte d'identité d'Ivanovka

Gisement		Ivanovka
Composition minéralogique	AA	Pyrite
	A	Chalcopyrite
	F	Pyrrhotite
	R	Barytine
Microtextures	Pyrite	automorphe (I Py1)
	Chalcopyrite	grains isolés (I Cpy 1)
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites automorphes 2) Fracturation 3) Cristallisation de chalcopyrites
Eléments mineurs	Pyrite	Pb, Ni, Co
	Chalcopyrite	Pb, Zn
Distribution des éléments	Pyrite	distribution très régulière: Co, Ni
	Chalcopyrite	distribution très irrégulière: Pb, Zn

D) Carte d'identité de Dergamish

Gisement		Dergamish
Composition minéralogique	AA	Pyrite
	A	
	F	Chalcopyrite, Sphalérite, Marcassite, Pyrrhotite
	R	Oxyde de fer
Microtextures	Pyrite	automorphe (D Py 3), agglomérat (D Py 2), framboïdale (D Py 1)
	Sphalérite	automorphe (D Sph 1), en agglomérat (D Sph 2)
	Chalcopyrite	grains isolés (D Cpy 1)
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites framboïdales, chalcopyrites et sphalérites 2) Cristallisation de pyrites en agglomérats 3) Cristallisation de pyrites automorphes 4) Fracturation 5) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites
Eléments mineurs	Pyrite	Pb,Cu, Sb, Co
	Sphalérite	
	Chalcopyrite	
Distribution des éléments	Pyrite	distribution très régulière: Pb distribution très irrégulière: Co distribution extrêmement irrégulière: Cu, Sb
	Sphalérite	
	Chalcopyrite	

E) Carte d'identité de Yaman Kasy

Gisement		Yaman Kasy
Composition minéralogique	**AA**	Pyrite
	A	
	F	Chalcopyrite, Sphalérite
	R	Barytine, Galène
Microtextures	**Pyrite**	automorphe (YK Py 4), collomorphe (YK Py 2), agglomérat (YK Py 3), framboïdale (YK Py 1)
	Sphalérite	automorphe liées à la pyrite (YK Sph 1)
	Chalcopyrite	massive (YK Cpy 1), grains isolés ou en fissures (YK Cpy 2)
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites framboïdales chalcopyrites et sphalérites 2) Cristallisation de pyrites collomorphes 3) Cristallisation de pyrites en agglomérats 4) Cristallisation de pyrites automorphes 5) Fracturation 6) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites
Eléments mineurs	**Pyrite**	Pb, As, Te, Cu, Zn, Co
	Sphalérite	Fe, Cu, Cd, Mn
	Chalcopyrite	Pb, As, Zn
Distribution des éléments	**Pyrite**	distribution très régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: As, Cu, Te, Zn, Co
	Sphalérite	distribution régulière: Cd distribution irrégulière: Fe distribution très irrégulière: Cu distribution extrêmement irrégulière: Mn
	Chalcopyrite	distribution très régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: As, Zn

F) Carte d'identité de Mauk

Gisement		Mauk
Composition minéralogique	**AA**	Pyrite
	A	
	F	Chalcopyrite
	R	Sphalérite, oxyde de fer, Ilménite, Sphène, Apatite
Microtextures	**Pyrite**	automorphe (M Py 1)
	Sphalérite	automorphe (M Sph 1)
	Chalcopyrite	grains isolés ou en fissures (M Cpy 1)
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites automorphes 2) Fracturation 3) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites
Eléments mineurs	**Pyrite**	Pb, Co
	Sphalérite	Fe, Mn
	Chalcopyrite	Pb, Zn, Sn
Distribution des éléments	**Pyrite**	distribution très régulière: Pb distribution régulière: Co
	Sphalérite	distribution très régulière: Fe
	Chalcopyrite	distribution très irrégulière: Zn distribution extrêmement irrégulière: Pb, Sn

G) Carte d'identité de Safyanovka

Gisement		Safyanovka
Composition minéralogique	**AA**	Pyrite
	A	Chalcopyrite
	F	Covellite, Sphalérite, Tennantite
	R	Galène
Microtextures	**Pyrite**	*automorphe (S Py 4), collomorphe (S Py 2),* agglomérat (S Py 3), framboïdale (S Py 1)
	Chalcopyrite	grains isolés ou en fissures (S Cpy 1)
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites framboïdales et chalcopyrites 2) Cristallisation de pyrites collomorphes 3) Cristallisation de pyrites en agglomérats 4) Cristallisation de pyrites automorphes 5) Fracturation 6) Cristallisation de chalcopyrites
Eléments mineurs	**Pyrite**	Pb, As, Cu, Zn, Sb, Co
	Chalcopyrite	Pb
Distribution des éléments	**Pyrite**	distribution très régulière: Pb distribution très irrégulière: As, Cu, Co distribution extrêmement irrégulière: Zn, Sb
	Chalcopyrite	distribution très régulière: Pb

H) Paramètres permettant de discriminer les sept gisements de la province de l'Oural

Gisement		Paramètres permettant de discriminer les sept gisements de la province de l'Oural						
		Alexandrinka	Sibay	Ivanovka	Dergamish	Yaman Kasy	Mauk	Safyanovka
Composition minéralogique		Tétraédrite, Zircon, Bornite	Magnétite, Sidérite		Marcassite		Sphène, Apatite	Covellite, Tennantite
Microtextures	Pyrite							
	Sphalérite							
	Chalcopyrite							
Pseudo-séquence paragénétique								
Eléments mineurs	Pyrite		In, Sn			Tc		
	Sphalérite	Sb						
	Chalcopyrite						Sn	
Distribution des éléments	Pyrite	distribution extrêmement irrégulière: Ni	distribution régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: In, Sn	distribution très régulière: Co, Ni		distribution extrêmement irrégulière: Tc	distribution régulière: Co	distribution très irrégulière: As, Cu
	Sphalérite	distribution très irrégulière: Fe distribution extrêmement irrégulière: Sb, Hg	distribution irrégulière: Cu, Cd distribution très irrégulière: Hg			distribution extrêmement irrégulière: Mn	distribution très régulière: Fe	
	Chalcopyrite			distribution très irrégulière: Pb			distribution extrêmement irrégulière: Pb, Sn	
Test de Kolmogorov Smirnov Quartiles 5 et 1% Déciles 5 et 1%	Pyrite	différe: Co, Pb, (Cu)						
	Sphalérite	différe: Fe, Cu, Cd						
	Chalcopyrite	différe: Pb, Zn						
Test de Colin White	Pyrite	différe: Pb, (Co)						
	Sphalérite	différe: Cd / ne diffère pas: Cu						
	Chalcopyrite	différe: Pb, (Zn)						

Figure 5.39 : Arborescence des caractéristiques des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka permettant de différencier un gisement par rapport à l'autre. A) Carte d'identité d'Alexandrinka ; B) Carte d'identité de Sibay ; C) Carte de d'identité d'Ivanovka ; D) Carte d'identité de Dergamish ; E) Carte d'identité de Yaman Kasy ; F) Carte d'identité de Mauk ; G) Carte d'identité de Safyanovka ; H) Paramètres de la carte d'identité permettant de discriminer les sept gisements les uns par rapport aux autres.

Chapitre 6

Le cas de Rainbow

6.1 Présentation du gisement : contexte géologique et minéralisations

6.2 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité du fumeur noir de Rainbow

6.3 Carte d'identité

6.1 Présentation du gisement : contexte géologique et minéralisations

Le champ hydrothermal de Rainbow (Fig. 6.1 A) est situé au 36°13.8'N – 33°54.15'W, au Sud-Ouest des Açores sur la faille transformante des Açores de la ride médio-atlantique (Fig. 6.1 B) (les plaques divergentes Amérique et Europe-Afrique s'éloignent en moyenne de 3 cm/an) à 2300 m de profondeur dans les eaux internationales (Seyfreid et al., 2011). Le champ hydrothermal s'étend sur 250 m d'ouest en est et sur 60 m du nord au sud (Simoneit et al., 2004). Le champ comprend de nombreux monts inactifs et plus de 10 cheminées actives à plutôt courte durée de vie (Simoneit et al., 2004). Le site de Rainbow a été découvert en 1997 lors de la campagne océanique FLORES (Fouquet et al., 1997).

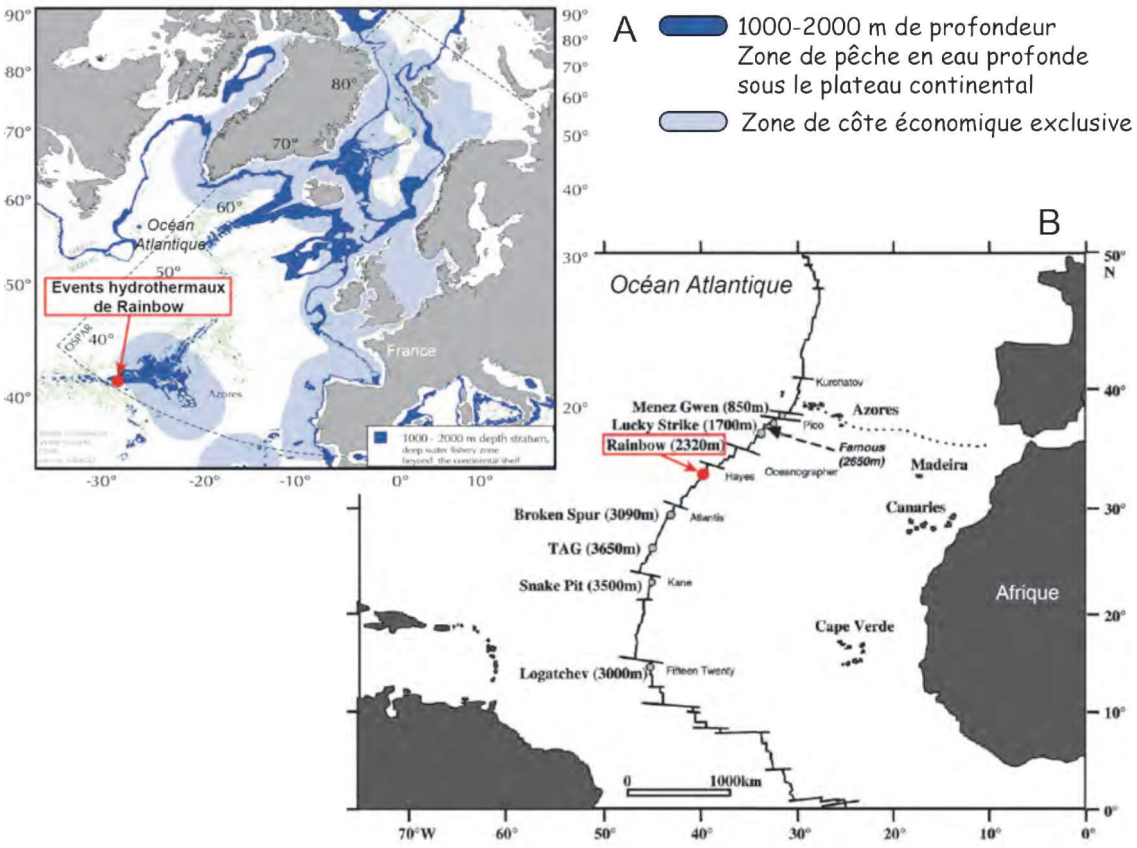


Figure 6.1 : A) Localisation du champ d'évents de Rainbow (d'après Christiansen, WWF NEAME) ; B) Localisation de Rainbow le long de la ride médio-océanique (d'après Desbruyères et al., 2001).

Rainbow ne ressemble à aucun autre champ de la ride médio-océanique. Il est situé sur un substrat de roches ultramafiques (Seyfried et al., 2011). Le réseau linéaire des emplacements d'évents met en évidence l'influence des processus tectoniques dans cette région de la ride médio-atlantique (Allemand et Parson, 1998 ; Gracia et al., 2000 ; Gaill et al., 2008 ; Ildefonce et al., 2008 ; German et al., 2010 ; Seyfreid et al., 2011). Les fluides hydrothermaux de Rainbow sont caractérisés par un faible pH (2.8), une température élevée (350°C) (Charlou

et al., 2002), une forte concentration en chlorure, une forte concentration en métal (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Ag, Cd, Cs, Pb et en REE) (Douville et al., 2002). Ceci résulte probablement de l'interaction entre l'eau de mer, la roche ultramafique et la phase exsolvée générant des saumures riches en Cl. Les cheminées et les sulfures massifs sont enrichis en Cu, Zn, Co et Ni par rapport à d'autres sites dans des environnements basaltiques (Fouquet et al., 1997).

La hauteur des monts et l'intensité de l'activité hydrothermale augmentent de manière significative dans la direction de l'Est, ce qui est probablement lié à la propagation des fluides du champ hydrothermal vers l'Est grâce à la cimentation et au scellage des veines et des sédiments qui couvrent l'Ouest (Simoneit et al., 2004). L'activité hydrothermale dans le champ de Rainbow est la plus intense de tous les champs connus le long de la ride médio-atlantique (Fouquet et al., 1997, 1998).

6.2 Etudes microtexturales et minéralogiques menées pour établir la traçabilité du fumeur noir de Rainbow

Cette partie traite de la caractérisation d'une cheminée du fumeur noir de Rainbow d'après la composition minéralogique, la microtexture et la composition chimique des sulfures. Le contenu en éléments mineurs dans la pyrite et la chalcopyrite a été déterminé à l'aide des analyses réalisées à la microsonde électronique et des comparaisons de teneur. Tous les paramètres obtenus vont servir à établir la carte d'identité du fumeur noir de Rainbow.

6.2.1 Composition minéralogique

L'étude de la section polie du fumeur noir de Rainbow a permis d'établir une composition minéralogique, reproduite dans le tableau 6.1 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative.

Tableau 6.1 : Composition minéralogique des minéraux opaques du fumeur noir de Rainbow.

AA Très abondant	A Abondant	F Fréquent	R Rare + traces
Pyrite (FeS_2)		Sphalérite (ZnS)	Chalcopyrite ($CuFeS_2$)

6.2.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut distinguer quatre types de pyrite (Fig. 6.2) : des pyrites automorphes, des pyrites collomorphes, des agglomérats de pyrites et des pyrites framboïdales.

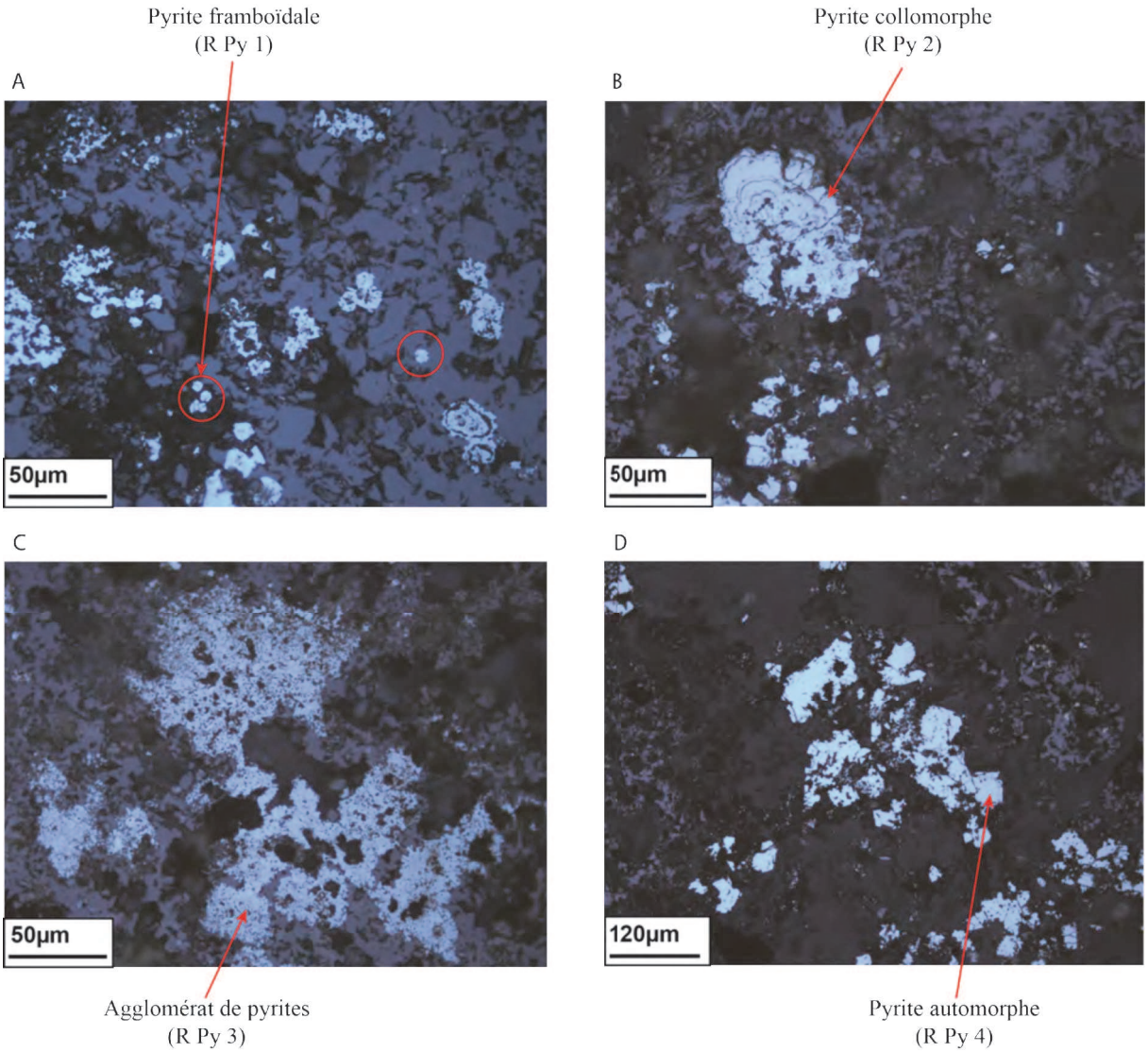


Figure 6.2 : Textures des pyrites de Rainbow : A) Pyrite framboïdale ; B) Pyrite collomorphe ; C) Agglomérat de pyrites ; D) Pyrite automorphe ; Photos prises au microscope métallographique.

- **Pyrite automorphe (R Py 4)**

Les pyrites automorphes ont des tailles de l'ordre de la centaine de microns. Elles sont associées à la sphalérite (Fig. 6.2 D) et à la chalcopyrite (Fig. 6.4).

- **Pyrite collomorphe (R Py 2)**

Les pyrites collomorphes ont des tailles de plusieurs dizaines de microns. Elles sont associées à la sphalérite (Fig. 6.2 B).

- **Agglomérat de pyrites (R Py 3)**

Les agglomérats de pyrites ont des tailles de la centaine de microns. Ils sont associés à la sphalérite (Fig. 6.2 C).

- **Pyrite framboïdale (R Py 1)**

La taille des pyrites framboïdales varie d'une dizaine à plusieurs centaines de microns.

L'étude des pyrites framboïdales de Rainbow a permis de proposer une évolution à 5 stades de celles-ci (Fig. 6.3) :

-Stade 1 : Formation de petites pyrites framboïdales primaires. Amas de petites pyrites présentant une structure concentrique (Fig. 6.3) ;

-Stade 2 : Les pyrites framboïdales sont ourlées par un ruban à texture fibroradiée. Les pyrites framboïdales s'assemblent et se développent vers l'extérieur en plusieurs couches de pyrites à texture fibroradiée (texture rayonnante) (Fig. 6.3) ;

-Stade 3 : Recristallisation des sphérulites (petits corps arrondis) de la partie interne sous forme de pyrites en agglomérat. Cette observation a été interprétée en termes de recristallisation des sphérulites pyriteuses (Fig. 6.3) ;

-Stade 4 : La cristallisation se poursuit avec la croissance de gros cristaux de pyrite. Sur les associations issues du stade 3, de gros cristaux de pyrite croissent de manière centrifuge sur l'encroûtement de pyrite (Fig. 6.3) ;

-Stade 5 : Bréchification et dépôt de sphalérite et de chalcopyrite (Fig. 6.3).

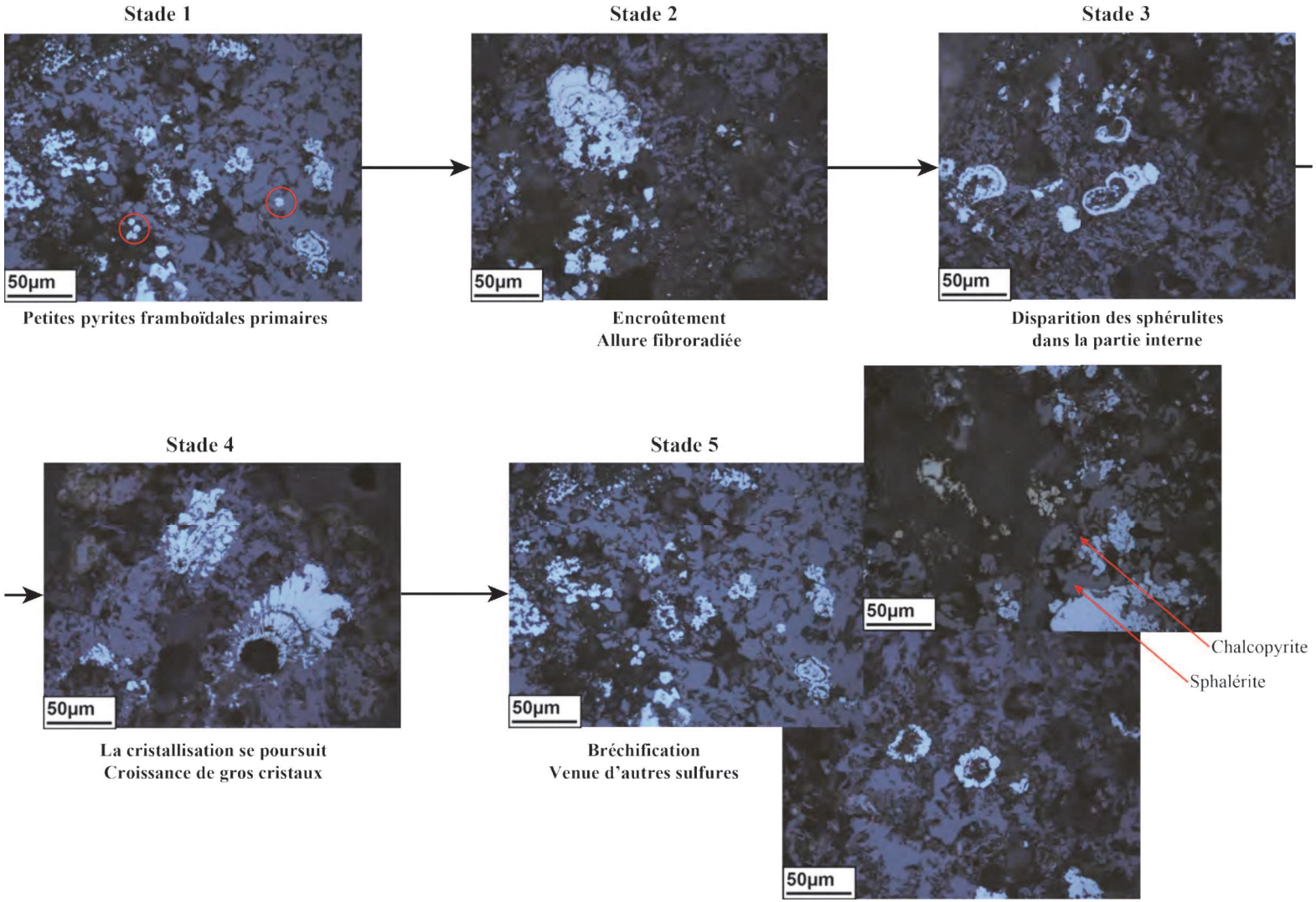


Figure 6.3 : Evolution des pyrites framboïdales de Rainbow (photos prises au microscope métallographique).

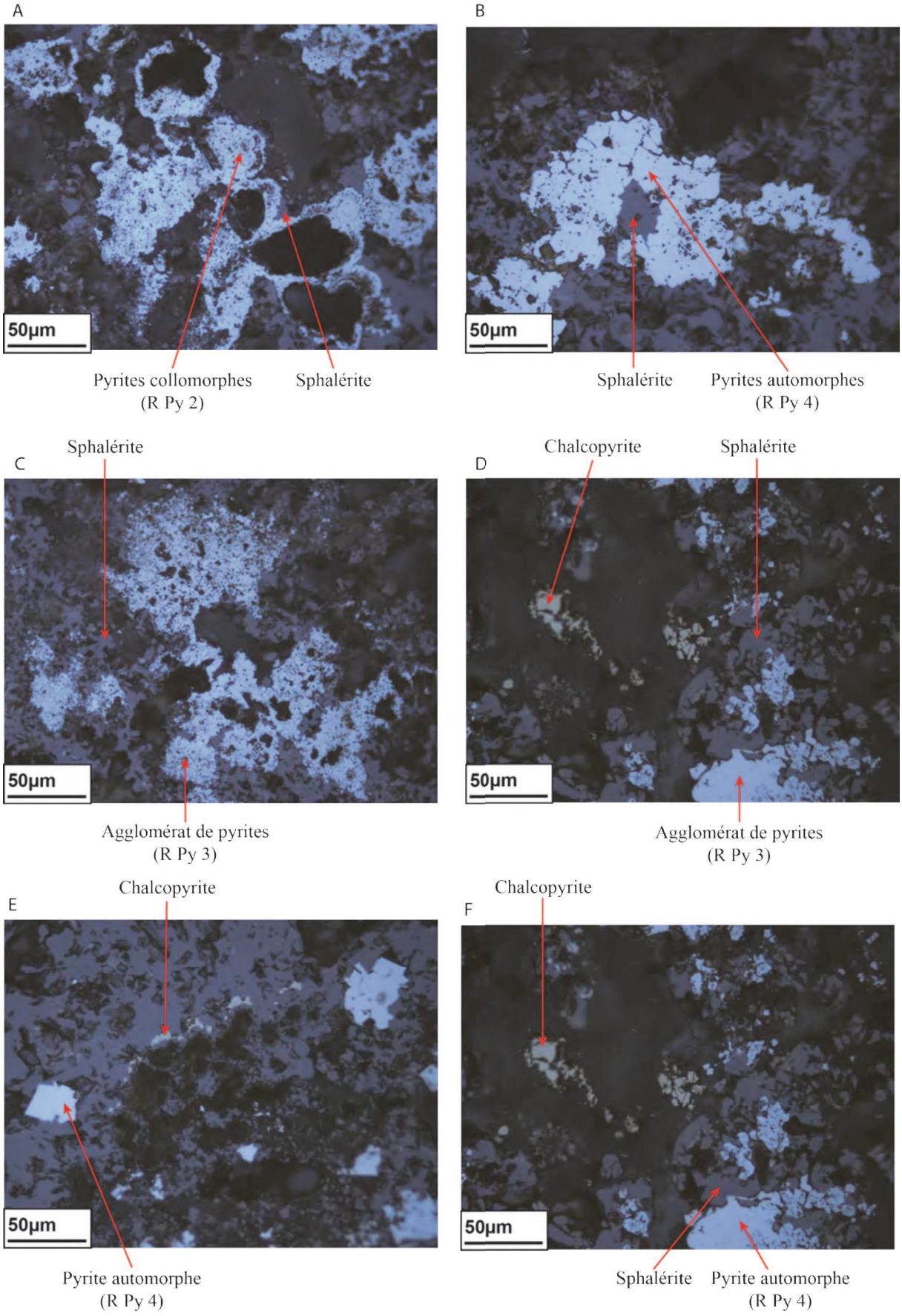


Figure 6. 4 : Sphalérite et chalcopyrite de Rainbow. Photos prises au microscope métallographique.

2) Sphalérite

On peut observer des sphalérites automorphes qui ne contiennent pas d'inclusions (Fig. 6.4). Les sphalérites ont une taille de plusieurs dizaines à la centaine de microns. Elles se trouvent associées à la pyrite (Fig. 6.4 B) et à la chalcopyrite (Fig. 6.4 D).

3) Chalcopyrite

La chalcopyrite apparaît en grains isolés dans la sphalérite (Fig. 6.4). Elle a une taille de plusieurs dizaines de microns. On la trouve également associée à la pyrite automorphe (Fig. 6.4 F).

6.2.3 Pseudo-séquence paragénétique

Dans la section étudiée on a pu observer des relations entre les minéraux. Ces relations permettent de dresser une pseudo-séquence paragénétique, donnant l'ordre suivant d'apparition des minéraux :

1) Cristallisation de pyrites framboïdales, de chalcopyrites et de sphalérites ;
2) Cristallisation de pyrites collomorphes ;
3) Cristallisation de pyrites en agglomérats ;
4) Cristallisation de pyrites automorphes ;
5) Fracturation ;
6) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites.

6.2.4 Détermination des éléments mineurs dans la pyrite et la chalcopyrite

Rappel : Pour les modalités et les conditions d'analyse, il convient de se reporter au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 ainsi qu'au paragraphe 4.2.4 du premier gisement étudié : Neves Corvo.

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de Rainbow (pyrite et chalcopyrite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant à ces analyses sont reportés dans les tableaux 6.2 et 6.3. L'ensemble des analyses chimiques de Rainbow se trouve en Annexe 6.1. Faute de moyens et de temps, nous n'avons pas pu obtenir d'analyses de sphalérites et seulement deux de chalcopyrites.

1) Pyrite

On peut constater que la pyrite contient comme éléments mineurs Zn, Pb, As, Co et Cu (Tab 6.2). Certaines teneurs d'éléments comme Ag, Se, Te, Ni, In, Sb, Sn et Bi n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer en 1978 et présentée dans le paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2, nous pouvons établir une distribution des éléments analysés. On peut donc remarquer que As contenu dans la pyrite a une distribution régulière ; Zn une distribution irrégulière ; Co et Pb ont une distribution très irrégulière. Le Cu contenu dans la pyrite de Rainbow a une distribution extrêmement irrégulière.

Tableau 6.2 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des pyrites présentes dans le fumeur noir de Rainbow. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Rainbow	Pyrite		
n	45		
n gr	43		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Co	0,07	0,08	114,25
S	52,61	0,35	0,67
Fe	45,59	0,41	0,91
Ag	n.d.		
Se	n.d.		
Cu	0,01	0,03	478,07
Te	n.d.		
Ni	n.d.		
In	n.d.		
As	0,11	0,02	22,36
Sb	n.d.		
Sn	n.d.		
Zn	0,64	0,38	59,77
Bi	n.d.		
Pb	0,16	0,18	112,68

2) Chalcopyrite

On peut constater que la chalcopyrite contient comme éléments mineurs Zn et Sn (Tab 4.3). Certaines teneurs d'éléments comme Co, Ag, Se, Te, Ni, In, As, Sb, Bi et Pb n'ont pu être déterminées à la microsonde électronique car elles sont inférieures au seuil de détection. A partir de la méthode du coefficient de variation décrite par Kuzvart et Bohmer, 1978 et présentée dans le paragraphe 2.5.2.3 du chapitre 2, nous pouvons établir une distribution des

éléments analysés. On peut donc remarquer que les éléments Zn et Sn contenus dans la chalcopyrite de Rainbow ont une distribution régulière.

Tableau 6.3 : Compositions chimiques moyennes (en % pondéraux) des chalcopyrites présentes dans le fumeur noir de Rainbow. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

Rainbow	Chalcopyrite		
n	2		
n gr	2		
% wt	Teneur moyenne	σ	Cv (%)
Co	n.d.		
S	34,10	0,40	1,16
Fe	26,22	0,17	0,64
Ag	n.d.		
Se	n.d.		
Cu	29,57	1,16	3,91
Te	n.d.		
Ni	n.d.		
In	n.d.		
As	n.d.		
Sb	n.d.		
Sn	0,89	0,28	31,43
Zn	7,43	2,04	27,45
Bi	n.d.		
Pb	n.d.		

6.2.5 Conclusion

Il faut également distinguer les éléments en fonction de leur distribution (Tab 6.4) afin d'identifier ceux qui permettent le mieux de caractériser le gisement.

Tableau 6.4 : Distribution des éléments mineurs de la pyrite et de la chalcopyrite du fumeur de Rainbow (cf. Kuzvart et Bohmer, 1978).

Distribution	Pyrite	Chalcopyrite
Très régulière		
Régulière	As	Sn, Zn
Irrégulière	Zn	
Très irrégulière	Co, Pb	
Extrêmement irrégulière	Cu	

Les éléments qui permettent de mieux caractériser un gisement sont ceux qui possèdent un degré d'homogénéité de leur distribution fort (Cv faible). Dans notre cas, nous considérerons un élément possédant une distribution très régulière, régulière et irrégulière comme utilisable en tant que marqueur. Pour la pyrite, les éléments permettant de caractériser au mieux le fumeur noir sont As et Zn ; pour la chalcopyrite les éléments sont Sn et Zn (Tab 6.4). Le paramètre correspondant au degré d'homogénéité de la distribution sera pris en compte dans la carte d'identité du fumeur.

6.3 Carte d'identité

Tous les paramètres obtenus dans ce chapitre permettent d'obtenir les caractéristiques du fumeur noir de Rainbow et d'établir sa carte d'identité (Fig. 6.5).

Gisement		**Rainbow**
Composition minéralogique	**AA**	Pyrite
	A	
	F	Sphalérite
	R	Chalcopyrite
Microtextures	**Pyrite**	automorphe (R Py 4), collomorphe (R Py 2), agglomérat (R Py 3), framboïdale (R Py 1)
	Sphalérite	automorphe sans inclusion
	Chalcopyrite	grains isolés
Pseudo-séquence paragénétique		1) Cristallisation de pyrites framboïdales, chalcopyrites et sphalérites 2) Cristallisation de pyrites collomorphes 3) Cristallisation de pyrites en agglomérats 4) Cristallisation de pyrites automorphes 5) Fracturation 6) Cristallisation de chalcopyrites et de sphalérites
Eléments mineurs	**Pyrite**	Zn, Pb, As, Co, Cu
	Chalcopyrite	Zn, Sn
Distribution des éléments	**Pyrite**	distribution régulière: As distribution irrégulière: Zn distribution très irrégulière: Co, Pb distribution extrêmement irrégulière: Cu
	Chalcopyrite	distribution régulière: Zn, Sn

Figure 6.5 : Arborescence des caractéristiques du fumeur de Rainbow : Carte d'identité de Rainbow.

Chapitre 7

Faisabilité de la traçabilité des concentrés des amas sulfurés

7.1 Comparaison des gisements au sein d'une même province

7.2 Comparaison des gisements entre provinces différentes

7.3 Comparaison avec un fumeur noir actuel

7.4 Prise en compte du traitement minéralurgique

7.5 Faisabilité de la traçabilité des minerais et concentrés des métaux de base

7.6 Mise en parallèle de notre méthode avec les autres méthodes de traçabilité

7.1 Comparaison des gisements au sein d'une même province

Nous avons caractérisé les tout-venants des gisements étudiés dans les chapitres précédents (chapitre 4 pour la province Sud-Ibérique, chapitre 5 pour la province d'Oural et chapitre 6 pour Rainbow) d'après leur composition minéralogique, leur microtexture et l'abondance relative des différents sulfures. Nous avons également déterminé les contenus en éléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite à l'aide d'analyses réalisées à la microsonde électronique et comparé ces teneurs en utilisant les tests statistiques non-paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White. Tous les paramètres obtenus ont servi à établir la carte d'identité de chacun des gisements.

Il faut noter que les observations et les paramètres mesurés et donc les comparaisons sur lesquelles ils sont basés ne valent que pour les échantillons collectés. La validité des conclusions est donc restreinte à l'ensemble des prélèvements étudiés et les conséquences déduites du point de vue de la traçabilité demandent à être réactualisées périodiquement. Ceci est particulièrement vrai pour la covellite , qui dans l'échantillonnage étudié apparaît comme une des caractéristiques du gisement de Safyanovka (Oural) alors que l'on peut s'attendre à trouver ce minéral en quantité abondante dans les échantillons des autres gisements prélevés à des périodes correspondant à l'exploitation de zones à enrichissement supergène. Dans la suite de ce chapitre, quand on parlera de comparaison entre gisements, cela désignera la comparaison entre les échantillons prélevés à un moment donné dans des gisements différents.

7.1.1 La province Sud-Ibérique

Tous les paramètres obtenus dans le chapitre 4 ont permis d'obtenir les caractéristiques des tout-venants de Neves Corvo et de Tharsis et d'établir leur carte d'identité (Fig. 4.49 A et B). Afin de pouvoir différencier les différents gisements, nous avons déterminé les paramètres permettant de discriminer le gisement de Neves Corvo par rapport à celui de Tharsis (Fig. 7.1). Tout d'abord, on peut constater que la composition minéralogique permet de différencier les deux gisements car certains minéraux ne sont présents que dans un des deux gisements.

Si on trouve de la këwhile et/ou de la mawsonite et/ou de l'énargite et/ou de la nekrasovite et/ou de la gudmundite et/ou de la stromeyerite et/ou de l'electrum et/ou de la coloradoite et/ou de la roquesite et/ou de la clausthalite et/ou de la naumannite et/ou des minéraux de Bi et/ou des minéraux de Co, cela veut dire que l'on est en présence d'un tout-venant provenant de Neves Corvo (Fig. 7.1).

Gisement		Paramètres permettant de discriminer Neves Corvo de Tharsis	
		Neves corvo	Tharsis
Composition minéralogique		Késterite, Mawsonite, Minéraux Bi, Minéraux Co, Enargite, Nekrasovite, Gudmundite, Stromeyerite, Electrum, Coloradoite, Roquesite, Clausthalite, Naumannite	Magnétite, Mackinawite, Bornite, Famatinite, Cobaltite, Bismuthinite, Or, Tellurobismutite
Microtextures	Pyrite	collomorphe (NC Py 2)	
	Sphalérite		
	Chalcopyrite		
Pseudo-séquence paragénétique		2) Cristallisation de pyrites collomorphes	
Eléments mineurs	Pyrite	Cu, Zn	
	Sphalérite	Se, Cd	
	Chalcopyrite	Pb, Ag, Sn	
Distribution des éléments	Pyrite	distribution très irrégulière: Pb, Cu, Co distribution extrêmement irrégulière: Zn	distribution extrêmement irrégulière: Co
	Sphalérite	distribution irrégulière: Fe, Cu distribution très irrégulière: In, Se distribution extrêmement irrégulière: Cd, Hg	distribution régulière: Fe distribution très irrégulière: Cu, Hg distribution extrêmement irrégulière: In
	Chalcopyrite	distribution extrêmement irrégulière: Pb, Ag, As, Sn	distribution régulière: As
Test de Kolmogorov Smirnov Quartiles 5 et 1% Déciles 5 et 1%	Pyrite	diffère: Co, As, Pb	
	Sphalérite	diffère: Hg, Fe, Cu, In	
	Chalcopyrite	diffère: As	
Test de Colin White	Pyrite	diffère: As, Pb / ne diffère pas: Co	
	Sphalérite	diffère: Hg, Fe, Cu, (In)	
	Chalcopyrite	diffère: As	

Figure 7.1 : Paramètres permettant de discriminer Neves Corvo de Tharsis.

Si on trouve de la magnétite et/ou de la mackinawite et/ou de la bornite et/ou de la famatinite et/ou de la cobaltite et/ou de la bismuthinite et/ou de l'or et/ou de la tellurobismutite, cela veut dire que l'on est en présence d'un tout-venant provenant de Tharsis (Fig. 7.1). De plus, les microtextures des minéraux cibles permettent de différencier les deux gisements car la pyrite collomorphe n'est présente qu'à Neves Corvo (NC Py 2) (Fig. 7.1).

Ensuite, le contenu en éléments mineurs ainsi que la distribution de ces éléments dans les minéraux cibles (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) permettent de différencier les deux gisements l'un par rapport à l'autre. On peut constater que le tout-venant de Neves Corvo contient plus d'éléments mineurs que celui de Tharsis. Dans le premier, on a la présence supplémentaire de Cu et Zn dans la pyrite, de Se et Cd dans la sphalérite et de Pb, Ag et Sn dans la chalcopyrite (Fig. 7.1).

D'autre part, les tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White permettent également de distinguer les éléments mineurs qui diffèrent significativement entre les deux gisements. On peut constater que quel que soit le test utilisé As et Pb contenus dans la pyrite du tout-venant diffèrent entre les deux gisements ; Hg, Fe, Cu et In contenus dans la sphalérite du tout-venant diffèrent entre les deux gisements ; ainsi que As contenu dans la chalcopyrite du tout-venant diffère entre les deux gisements (Fig. 7.1).

Nous pouvons donc constater qu'il existe un certain nombre d'éléments permettant de discriminer le gisement de Neves Corvo de celui de Tharsis.

7.1.2 La province de l'Oural

Tous les paramètres obtenus dans le chapitre 5 ont permis d'obtenir les caractéristiques des tout-venants d'Alexandrinka, de Sibay, d'Ivanovka, de Dergamish, de Yaman Kasy, de Mauk et de Safyanovka et d'établir leur carte d'identité (Fig. 5.39 A, B, C, D, E, F et G).

Afin de pouvoir différencier les différents gisements, nous avons déterminé les paramètres permettant de discriminer un gisement par rapport à l'autre (Fig. 7.2).

Tout d'abord, on peut constater que la composition minéralogique permet de différencier les différents gisements car certains minéraux ne sont présents que dans un gisement.

Si on trouve de la tétraédrite et/ou du zircon et/ou de la bornite, cela veut dire que l'on est en présence d'un tout-venant provenant d'Alexandrinka. Si on trouve du sphène et/ou de l'apatite, cela veut dire que l'on est en présence d'un tout-venant provenant de Mauk. Si on trouve de la magnétite et/ou sidérite, cela veut dire que l'on est en présence d'un tout-venant provenant de Sibay. Si on trouve de la marcassite, cela veut dire que l'on est en présence d'un tout-venant provenant de Dergamish. Et si on trouve de la covellite et/ou de la tennantite, cela veut dire que l'on est en présence d'un tout-venant de Safyanovka. Seuls ces cinq gisements ont des minéraux « caractéristiques », permettant de les différencier des autres gisements (Fig. 7.2).

Par ailleurs, les microtextures des minéraux cibles ne permettent pas de différencier aisément les sept gisements de la province d'Oural (Fig. 7.2).

En revanche, le contenu en éléments mineurs ainsi que la distribution de ces éléments dans les minéraux cibles permettent de différencier les différents gisements les uns par rapport aux autres. On peut constater que les tout-venants de Sibay et de Yaman Kasy contiennent plus d'éléments mineurs dans la pyrite. On a de l'indium et de l'étain dans la pyrite de Sibay et du tellure dans la pyrite de Yaman Kasy. Le tout-venant d'Alexandrinka est le seul à contenir un élément mineur supplémentaire tel que Sb dans la sphalérite. Le tout-venant de Mauk est le seul à contenir un élément mineur supplémentaire tel que l'étain dans la chalcopyrite (Fig. 7.2).

De plus, les tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White permettent également de distinguer les éléments mineurs qui diffèrent significativement entre les sept gisements. On peut constater que quel que soit le test utilisé le cobalt et le plomb contenus dans la pyrite du tout-venant diffèrent entre les sept gisements ; le cadmium contenu dans la sphalérite du tout-venant diffère entre les sept gisements ; ainsi que le plomb et le zinc contenus dans la chalcopyrite du tout-venant diffèrent entre les sept gisements (Fig. 7.2).

Gisement		Paramètres permettant de discriminer les sept gisements de la province de l'Oural						
		Alexandrinka	Sibay	Ivanovka	Dergamish	Yaman Kasy	Mauk	Safyanovka
Composition minéralogique		Tétraédrite, Zircon, Bornite	Magnétite, Sidérite		Marcassite		Sphène, Apatite	Covellite, Tennantite
Microtextures	Pyrite							
	Sphalérite							
	Chalcopyrite							
Pseudo-séquence paragénétique								
Eléments mineurs	Pyrite		In, Sn			Te		
	Sphalérite	Sb						
	Chalcopyrite						Sn	
Distribution des éléments	Pyrite	distribution extrêmement irrégulière: Ni	distribution régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: In, Sn	distribution très régulière: Co, Ni		distribution extrêmement irrégulière: Te	distribution régulière: Co	distribution très irrégulière: As, Cu
	Sphalérite	distribution très irrégulière: Fe distribution extrêmement irrégulière: Sb, Hg	distribution irrégulière: Cu, Cd distribution très irrégulière: Hg			distribution extrêmement irrégulière: Mn	distribution très régulière: Fe	
	Chalcopyrite			distribution très irrégulière: Pb			distribution extrêmement irrégulière: Pb, Sn	
Test de Kolmogorov Smirnov Quartiles 5 et 1% Déciles 5 et 1%	Pyrite	différe: Co, Pb, (Cu)						
	Sphalérite	différe: Fe, Cu, Cd						
	Chalcopyrite	différe: Pb, Zn						
Test de Colin White	Pyrite	différe: Pb, (Co)						
	Sphalérite	différe: Cd / ne différe pas: Cu						
	Chalcopyrite	différe: Pb, (Zn)						

Figure 7.2 : Paramètres permettant de discriminer les sept gisements étudiés de la province d'Oural.

Nous pouvons donc constater qu'il existe plusieurs paramètres permettant de discriminer les différents gisements de la province d'Oural. Les paramètres que nous pouvons retenir pour les différencier sont la composition minéralogique, le contenu en éléments mineurs et leur distribution dans les minéraux cibles évaluée en utilisant les tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White. Par contre, nous pouvons constater que pour différencier un des sept gisements par rapport aux autres, il faut parfois cumuler plusieurs paramètres.

7.2 Comparaison des gisements entre provinces différentes

On peut comparer les différents paramètres (composition minéralogique, microtexture et composition chimique) du tout-venant d'Oural et de la province Sud-Ibérique. Ces différents paramètres obtenus vont permettre de différencier une province par rapport à l'autre.

7.2.1 Composition minéralogique

L'étude des 27 sections polies des minerais de la province Sud-Ibérique et des 27 sections polies de la province d'Oural a permis d'établir une composition minéralogique de chaque province, reproduite dans le tableau 7.1 où les minéraux ont été classés par ordre d'abondance relative :

On peut constater que dans les deux provinces étudiées la pyrite est très abondante ; la chalcopyrite est abondante. Ces deux minéraux sont donc des marqueurs communs aux deux provinces. De plus, on peut remarquer que la sphalérite, la galène, la pyrrhotite, la bornite, la magnétite et la tétraédrite sont présentes dans les deux provinces mais en quantités variables. La sphalérite, la galène, la magnétite et la tétraédrite sont plus abondantes dans la province Sud-Ibérique ; alors que la pyrrhotite et la bornite sont plus abondantes dans la province de l'Oural (Tab 7.1).

On peut donc constater que l'on peut différencier d'un point de vue minéralogique ces deux provinces car elles n'ont pas la même distribution des minéraux et que certains sont uniquement présents dans l'une ou l'autre province. Par exemple, en considérant les minéraux abondants et fréquents, la covellite (avec la restriction donnée au début du chapitre), la tennantite, la sidérite et la marcassite permettent de distinguer la province d'Oural. Alors que la cassitérite, l'arsénopyrite, la stannite, la kerstérite et la mawsonite permettent de distinguer la province Sud-Ibérique (Tab 7.1).

Tableau 7.1 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Oural et de la province Sud-Ibérique (IPB). Les minéraux en gras sont présents dans les deux provinces.

	Très abondant	Abondant	Fréquent	Rare + traces
IPB	**Pyrite**	**Chalcopyrite** **Sphalérite** **Galène** Cassitérite **Magnétite**	Arsénopyrite Stannite Kesterite Mawsonite **Tétraédrite**	**Pyrrhotite** Minéraux Bi Meneghinite Bournonite Famatinite Minéraux Co Cubanite Enargite Nekrasovite Gudmundite Stromeyerite Electrum Coloradoite Roquesite Clausthalite Naumannite Mackinawite **Bornite** Cobaltite Bismuthinite Or Tellurobismutite
Oural	**Pyrite**	**Chalcopyrite**	**Sphalérite** **Pyrrhotite** Covellite Tennantite **Bornite** **Magnétite** Sidérite Marcassite	**Tétraédrite** **Galène** Ilménite Zircon Barytine Oxyde de fer Sphène Apatite

7.2.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut remarquer que les différentes textures des pyrites sont présentes dans les deux provinces. Seules, les pyrites automorphes sont présentes dans tous les gisements des deux provinces (Tab. 7.2).

Tableau 7.2 : Textures des pyrites dans la province Sud-Ibérique et dans la province d'Oural. Les cases grisées correspondent aux textures présentes dans tous les gisements des deux provinces.

Pyrites	Présentes dans la province Sud-Ibérique	Présentes dans la province d'Oural
agglomérats	2 gisements sur 2	5 gisements sur 7
automorphes	2 gisements sur 2	7 gisements sur 7
framboïdales	2 gisements sur 2	5 gisements sur 7
collomorphes	1 gisement sur 2	4 gisements sur 7

2) Chalcopyrite

On peut remarquer que les différentes textures des chalcopyrites sont présentes dans les deux provinces. Seules, les chalcopyrites en grains isolés ou en fissures sont présentes dans tous les gisements des deux provinces (Tab. 7.3).

Tableau 7.3: Textures des chalcopyrites dans la province Sud-Ibérique et dans la province d'Oural. Les cases grisées correspondent aux textures présentes dans tous les gisements des deux provinces.

Chalcopyrites	Présentes dans la province Sud-Ibérique	Présentes dans la province d'Oural
massive	1 gisement sur 2	3 gisements sur 7
grains isolés ou en fissures	2 gisements sur 2	7 gisements sur 7

3) Sphalérite

On peut remarquer que les différentes textures des sphalérites sont présentes dans les deux provinces. Aucun type de sphalérite n'est contenu dans tous les gisements des deux provinces (Tab. 7.4).

Tableau 7.4 : Textures des sphalérites dans la province Sud-Ibérique et dans la province d'Oural.

Sphalérites	Présentes dans la province Sud-Ibérique	Présentes dans la province d'Oural
liées à la pyrite	2 gisements sur 2	5 gisements sur 7 (2 gisements ne contiennent pas de sphalérites)
liées à la chalcopyrite	2 gisements sur 2	5 gisements sur 7 (2 gisements ne contiennent pas de sphalérites)

7.2.3 Eléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite

Les éléments mineurs dans la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite ont été recherchés à la microsonde électronique suivant les modalités précisées dans le paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 et les comparaisons entre provinces ont été menées en utilisant les tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White (cf. chapitre 2 paragraphe 2.5.2.3).

7.2.3.1 Teneurs en éléments mineurs

Tableau 7.5 : Compositions chimiques moyennes (T moy en % pondéraux) des pyrites, des chalcopyrites et des sphalérites présentes dans le tout-venant de la province d'Oural et de Sud-Ibérie. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

	Pyrite						Chalcopyrite						Sphalérite					
	IPB			Oural			IPB			Oural			IPB			Oural		
n	169			285			73			221			118			146		
n gr	66			230			29			165			54			126		
%wt	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)
S	53,42	0,42	0,78	52,76	0,69	1,31	34,73	0,22	0,65	34,62	0,35	1,02	32,75	0,30	0,93	32,46	0,71	2,19
Pb	0,14	0,15	106,68	0,21	0,04	18,53	0,04	0,14	304,12	0,17	0,08	45,53						
Fe	46,32	0,41	0,89	46,61	0,56	1,21	29,56	0,27	0,90	29,71	0,49	1,64	1,67	0,89	53,25	1,10	1,53	139,28
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			0,02	0,03	194,63	n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ag	n.d.			n.d.			0,01	0,04	692,82	n.d.			n.d.			n.d.		
Cu	0,28	0,30	107,23	0,12	0,36	291,38	34,73	0,27	0,77	34,54	0,39	1,14	0,30	0,23	77,86	0,78	1,30	166,00
As	0,23	0,15	64,21	0,19	0,49	256,12	0,03	0,07	227,54	0,02	0,07	482,52						
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			0,02	0,06	375,99
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			0,03	0,05	139,12	n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.								
Zn	0,04	0,14	369,19	0,05	0,17	315,95	n.d.			0,21	0,43	201,15	65,03	1,07	1,64	64,86	2,52	3,89
Sn	n.d.			n.d.			0,02	0,06	272,80	n.d.			n.d.			n.d.		
Co	0,07	0,06	96,06	0,11	0,18	168,69	n.d.			n.d.								
Ni	n.d.			0,02	0,15	762,03	n.d.			n.d.								
Ge													n.d.			n.d.		
Mn													n.d.			n.d.		
Ga													n.d.					
Hg													0,06	0,13	209,58	0,01	0,08	559,97
Cd													0,22	0,57	262,98	0,36	0,15	42,60

Les résultats des analyses chimiques faites à la microsonde électronique des différentes phases minérales de la province Sud-Ibérique et d'Oural (pyrite, chalcopyrite et sphalérite) ainsi que l'écart type et le coefficient de variation correspondant aux analyses sont reportés dans le tableau 7.5.

L'ensemble des analyses chimiques de la province Sud-Ibérique et d'Oural se trouve en Annexe 7.1.

1) Pyrite

On peut constater que la pyrite de la province Sud-Ibérique contient comme éléments mineurs Pb, Cu, As, Zn et Co (Tab 7.5). On peut remarquer que As contenu dans la pyrite de la province Sud-Ibérique a une distribution irrégulière ; Pb, Cu et Co une distribution très irrégulière. Le Zn contenu dans la pyrite de la province Sud-Ibérique a une distribution extrêmement irrégulière.

On peut constater que la pyrite de la province d'Oural contient comme éléments mineurs Pb, Cu, As, Zn, Co et Ni (Tab 7.5). On peut remarquer que Pb contenu dans la pyrite de l'Oural a une distribution régulière ; Cu, As, Zn, Co et Ni ont une distribution extrêmement irrégulière.

En comparant les éléments mineurs contenus dans la pyrite des deux provinces, on peut constater que les pyrites de la province d'Oural contiennent du Ni, alors que celles de la province Sud-Ibérique n'en contiennent pas. Nous pouvons également constater que seul Zn a la même distribution entre les deux provinces.

2) Chalcopyrite

On peut constater que la chalcopyrite de la province Sud-Ibérique contient comme éléments mineurs Pb, Ag, As et Sn (Tab 7.5). On peut remarquer que tous ces éléments ont une distribution extrêmement irrégulière.

On peut constater que la chalcopyrite de la province d'Oural contient comme éléments mineurs Pb, As et Zn (Tab 7.5). On peut remarquer que Pb contenu dans la chalcopyrite de la province d'Oural a une distribution irrégulière ; As et Zn ont une distribution extrêmement irrégulière.

En comparant les éléments mineurs contenus dans la chalcopyrite des deux provinces, on peut constater que les chalcopyrites de la province d'Oural contiennent du Zn, alors que celles de la province Sud-Ibérique n'en contiennent pas. De plus, les chalcopyrites de la province Sud-Ibérique contiennent du Ag et du Sn, alors que celles de la province d'Oural n'en contiennent pas. Nous pouvons également constater que les éléments mineurs, sauf Pb, contenus dans les deux provinces ont le même type de distribution.

3) Sphalérite

On peut constater que la sphalérite de la province Sud-Ibérique contient comme éléments mineurs Fe, Se, Cu, In, Hg et Cd (Tab 7.5). On peut remarquer que Fe et Cu contenus dans la sphalérite de la province Sud-Ibérique ont une distribution irrégulière ; In une distribution très irrégulière. Se, Hg et Cd contenus dans la sphalérite de la province Sud-Ibérique ont une distribution extrêmement irrégulière.

On peut constater que la sphalérite de la province d'Oural contient comme éléments mineurs Fe, Cu, Sb, Hg et Cd (Tab 7.5). On peut remarquer que Cd contenu dans la sphalérite de la province d'Oural a une distribution irrégulière. Le Cu, Sb, Fe et Hg contenus dans la sphalérite de la province d'Oural ont une distribution extrêmement irrégulière.

En comparant les éléments mineurs dans la sphalérite des deux provinces, on peut constater que les sphalérites de la province d'Oural contiennent du Sb, alors que celles de la province Sud-Ibérique n'en contiennent pas. De plus, les sphalérites de la province Sud-Ibérique contiennent Se et In, alors que celles de la province d'Oural n'en contiennent pas. Nous pouvons également constater que seul Hg a la même distribution entre les deux provinces.

Nous avons illustré ci-dessous, sous forme de graphiques (Fig. 7.3), les comparaisons des teneurs en éléments entre la province Sud-Ibérique et la province d'Oural en prenant la première comme référence.

- **Pyrite**

Les éléments Pb, Zn et Co sont enrichis dans les pyrites de la province d'Oural car les rapports respectifs sont au-dessus de la droite x=y (Fig. 7.3 A). Contrairement à Cu et As qui sont appauvris dans les pyrites de la province d'Oural car les rapports respectifs sont sous la droite x=y (Fig. 7.3 A).

- **Chalcopyrite**

Pb est enrichi dans les chalcopyrites de la province d'Oural car le rapport est au-dessus de la droite x=y (Fig. 7.3 B). Contrairement à As qui est appauvri dans les chalcopyrites de la province d'Oural car le rapport est sous la droite x=y (Fig.7.3 B).

- **Sphalérite**

Les éléments Cu et Cd sont enrichis dans les sphalérites de la province d'Oural car les rapports respectifs sont au-dessus de la droite x=y (Fig. 7.3 C). Contrairement à Fe et Hg qui sont appauvris dans les sphalérites de la province d'Oural car les rapports respectifs sont sous la droite x=y (Fig. 7.3 C).

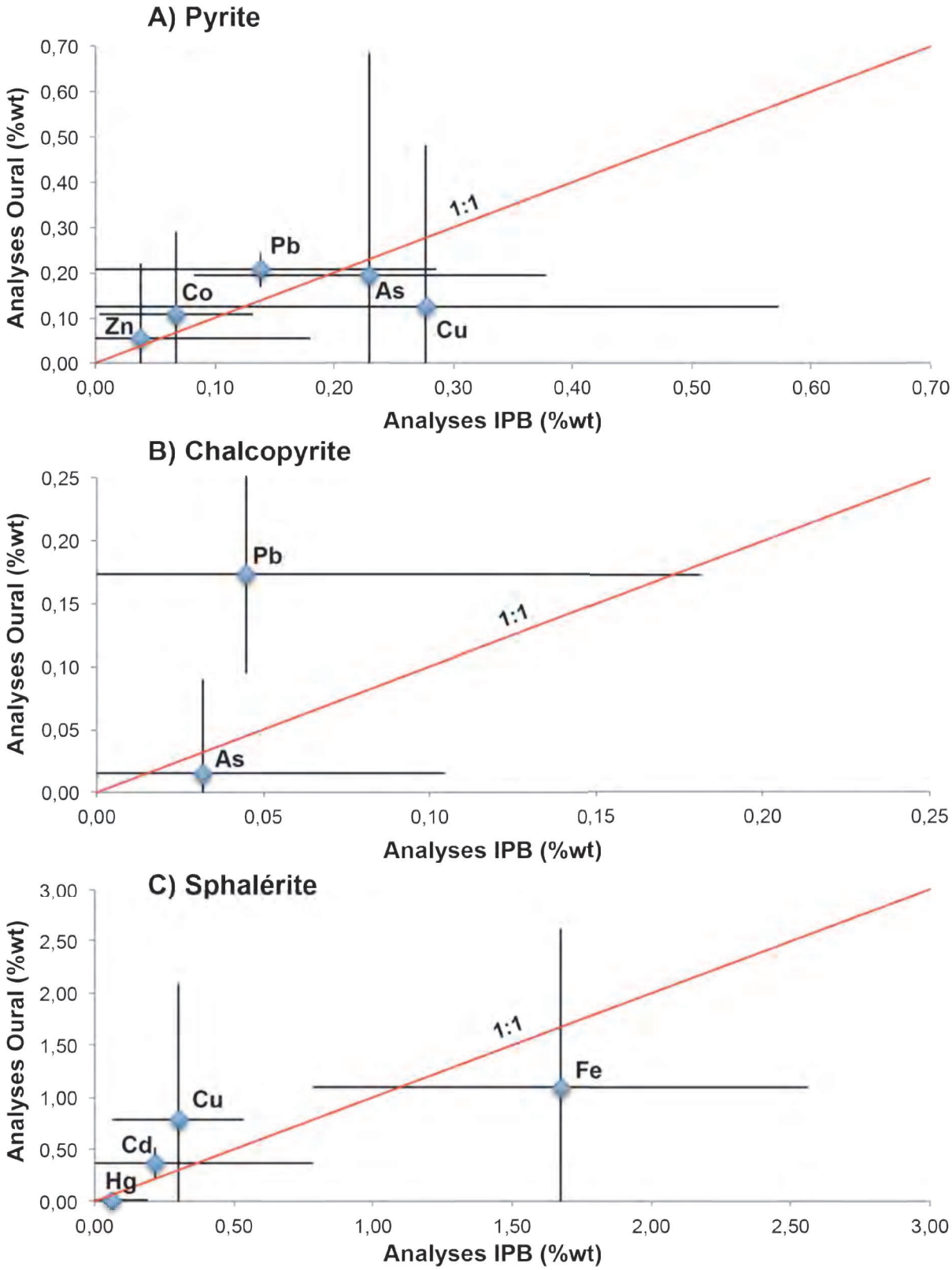


Figure 7.3 : Graphiques illustrant le rapport des teneurs en éléments de : A) la pyrite, B) la chalcopyrite et C) la sphalérite du tout-venant entre la province Sud-Ibérique (cette province est utilisée comme référence) et la province d'Oural. Les barres d'erreur correspondent à deux fois la valeur de l'écart type.

7.2.3.2 Tests statistiques : Kolmogorov-Smirnov et Colin-White

La comparaison d'échantillons provenant de provinces différentes permet de vérifier l'hétérogénéité des résultats entre les deux provinces. Pour cela, il faut s'assurer de la différence des distributions d'un élément mineur donné dans une phase minéralogique donnée entre les deux provinces.

Tableau 7.6 : Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites, chalcopyrites et sphalérites du tout-venant de la province d'Oural et de la province Sud-Ibérique.

Oural - IPB	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%		Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Pyrite		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co		Pb, As, Cu, Zn, Co
Chalcopyrite		Pb, As		Pb, As		Pb, As
Sphalérite		Fe, Hg, Cu, Cd		Fe, Hg, Cu, Cd		Fe, Hg, Cu, Cd

1) Pyrite

Nous avons comparé les pyrites provenant du tout-venant de la province d'Oural et de la province Sud-Ibérique. Cette comparaison a tout d'abord été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Le résultat obtenu (Tab 7.6) montre que, quel que soit le mode de construction des histogrammes (quartiles et déciles), le pourcentage des éléments Pb, As, Cu, Zn et Co diffère significativement entre les deux provinces pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1). Cette comparaison a également été faite à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de constater que les concentrations des éléments tels que Pb, As, Cu, Zn et Co diffèrent presque certainement entre les deux provinces (Tab 7.6) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 7.2 et 7.3).

2) Chalcopyrite

Nous avons comparé les chalcopyrites provenant de tout-venant de la province d'Oural et de la province Sud-Ibérique. Cette comparaison a tout d'abord été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Le résultat obtenu (Tab 7.6) montre que, quel que soit le mode de construction des histogrammes (quartiles et déciles), le pourcentage des éléments Pb et As diffère significativement entre les deux provinces pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1). Cette comparaison a également été faite à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de constater que les concentrations des éléments tels que Pb et As diffèrent presque certainement entre les deux provinces (Tab 7.6) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 7.4 et 7.5).

3) Sphalérite

Nous avons comparé les sphalérites provenant de tout-venant de la province d'Oural et de la province Sud-Ibérique. Cette comparaison a tout d'abord été faite à partir du test de Kolmogorov-Smirnov. Le résultat obtenu (Tab 7.6) montre que, quel que soit le mode de construction des histogrammes (quartiles et déciles), le pourcentage des éléments Fe, Hg, Cu et Cd diffère significativement entre les deux provinces pour un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1). Cette comparaison a également été faite à partir du test de Colin-White. Cela nous a permis de constater que les concentrations des éléments tels que Fe, Hg, Cu et Cd diffèrent presque certainement entre les deux provinces (Tab 7.6) (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 7.6 et 7.7).

4) Conclusion

On peut constater que quel que soit le mode de calcul (quartiles ou déciles) le test de Kolmogorov-Smirnov produit les mêmes résultats (Tab 7.6). Pour les trois minéraux cibles, les éléments diffèrent entre les deux provinces. Le test de Colin-White montre exactement les mêmes résultats que ceux obtenus avec le test de Kolmogorov-Smirnov (Tab 7.6).

Il apparaît donc que quel que soit le test statistique utilisé pour déterminer les éléments mineurs contenus dans les minéraux cibles permettant de différencier une province par rapport à l'autre, nous obtenons les mêmes résultats. La méthode la plus rapide et la moins coûteuse serait le test de Colin-White. Celle-ci impose un nombre minimal de 15 analyses. Ce test statistique permet de différencier la province Sud-Ibérique par rapport à la province d'Oural. Il faut également distinguer les éléments en fonction de leur distribution (Tab 7.7) afin d'identifier ceux qui permettent le mieux de caractériser les provinces.

Tableau 7.7 : Distribution des éléments mineurs de la pyrite, de la chalcopyrite et de la sphalérite des tout-venants de la province d'Oural et de la province Sud-Ibérique (IPB) (cf. Kuzvart et Bohmer, 1978).

	Pyrite		Chalcopyrite		Sphalérite	
Distribution	Oural	IPB	Oural	IPB	Oural	IPB
très régulière						
régulière	Pb					
irrégulière		As	Pb		Cd	Fe, Cu
très irrégulière		Pb, Cu, Co				In
extrêmement irrégulière	Cu, As, Zn, Co, Ni	Zn	As, Zn	Pb, Ag, As, Sn	Fe, Cu, Sb, Hg	Se, Hg, Cd

Les éléments qui permettent de mieux caractériser une province sont ceux qui possèdent un degré d'homogénéité de leur distribution fort (Cv faible). Dans notre cas, nous considérons un élément possédant une distribution la plus régulière possible comme utilisable en tant que marqueur. Pour la pyrite, l'élément permettant de comparer au mieux les deux provinces est Pb ; pour la chalcopyrite l'éléments est Pb ; et pour la sphalérite, les éléments sont Fe et Cd (Tab 7.7). Le paramètre correspondant au degré d'homogénéité de la distribution sera pris en compte dans la carte d'identité des gisements. Afin de pouvoir différencier les différentes provinces, nous avons déterminé les paramètres permettant de discriminer une province par rapport à l'autre (Fig. 7.4).

Gisement		Paramètres permettant de discriminer la province Sud-Ibérique de la province d'Oural	
		IPB	Oural
Composition minéralogique		Cassitérite, Arsénopyrite, Stannite, Kesterite, Mawsonite, Minéraux Bi, Meneghenite, Bournonite, Famatinite, Minéraux Co, Cubanite, Enargite, Nekrasovite, Gudmundite, Stromeyerite, Electrum, Coloradoite, Roquesite, Clausthalite, Naumannite, Mackinawite, Cobaltite, Bismuthinite, Or, Tellurobismutite	Covellite, Ilménite, Zircon, Barytine, Oxyde de fer, Sphène, Apatite, Tennantite, Sidérite, Marcassite.
Microtextures	**Pyrite**		
	Sphalérite		
	Chalcopyrite		
Pseudo-séquence paragénétique			
Eléments mineurs	**Pyrite**		Ni
	Sphalérite	Se, In	Sb
	Chalcopyrite	Ag, Sn	Zn
Distribution des éléments	**Pyrite**	distribution irrégulière: As distribution très irrégulière: Cu, Co, Pb	distribution régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: Cu, As, Co, Ni
	Sphalérite	distribution irrégulière: Fe, Cu distribution très irrégulière: In distribution extrêmement irrégulière: Se, Cd	distribution irrégulière: Cd distribution extrêmement irrégulière: Cu, Sb, Fe
	Chalcopyrite	distribution extrêmement irrégulière: Ag	distribution extrêmement irrégulière: Zn
Test de Kolmogorov-Smirnov **Quartiles 5 et 1%** **Déciles 5 et 1%**	**Pyrite**	diffère: Pb, As, Cu, Zn, Co	
	Sphalérite	diffère: Fe, Hg, Cu, Cd	
	Chalcopyrite	diffère: Pb, As	
Test de Colin-White	**Pyrite**	diffère: Pb, As, Cu, Zn, Co	
	Sphalérite	diffère: Fe, Hg, Cu, Cd	
	Chalcopyrite	diffère: Pb, As	

Figure 7.4 : Paramètres permettant de discriminer la province Sud-Ibérique (IPB) de la province d'Oural.

7.3 Comparaison avec un fumeur noir actuel

On peut c`mparer les différents paramètres (c`mp`siti`n minéral`gique, micr`texture et c`mp`siti`n chimique) du t`ut-venant d'Oural, de la pr`vince Sud-Ibérique et du fumeur n`ir Rainb`w. Ces différents paramètres `btenus v`nt permettre de c`mparer les deux pr`vinces d'amas sulfurés par rapp`rt à un fumeur n`ir actuel.

Tableau 7.8 : Composition minéralogique des minéraux opaques du tout-venant d'Oural, de la province Sud-Ibérique (IPB) et du fumeur noir Rainbow. Les minéraux en gras sont présents dans les trois sites.

	Très abondant	Abondant	Fréquent	Rare + traces
IPB	**Pyrite**	**Chalcopyrite** **Sphalérite** Galène Cassitérite Magnétite	Arsénopyrite Stannite Kesterite Mawsonite Tétraédrite	Pyrrhotite Minéraux Bi Meneghinite Bournonite Famatinite Minéraux Co Cubanite Enargite Nekrasovite Gudmundite Stromeyerite Electrum Coloradoite Roquesite Clausthalite Naumannite Mackinawite Bornite Cobaltite Bismuthinite Or Tellurobismutite
Oural	**Pyrite**	**Chalcopyrite**	**Sphalérite** Pyrrhotite Covellite Tennantite Bornite Magnétite Sidérite Marcassite	Tétraédrite Galène Ilménite Zircon Barytine Oxyde de fer Sphène Apatite
Rainbow	**Pyrite**		**Sphalérite**	**Chalcopyrite**

7.3.1 Composition minéralogique

L'étude des 27 secti` ns p` lies des minerais de la pr` vince Sud-Ibérique, des 27 secti` ns p` lies de la pr` vince d'Oural et de la secti` n p` lie du fumeur n` ir de Rainb` w, a permis d'établir une c` mp` siti` n minéral` gique de chaque site, repr` duite dans le tableau 7.8 ` ù les minéraux ` nt été classés par ` rdre d'ab` ndance relative :

On peut c` nstater que dans les tr` is sites étudiés la pyrite est très ab` ndante. Ce minéral est d` nc un marqueur c` mmun aux tr` is sites. De plus, ` n peut remarquer que la sphalérite et la chalc` pyrite s` nt présentes dans les tr` is sites mais en quantités variables. La sphalérite est plus ab` ndante dans la pr` vince Sud-Ibérique que dans la pr` vince d'Oural et dans le fumeur Rainb` w ; al` rs que la chalc` pyrite est plus ab` ndante dans les pr` vinces Sud-Ibérique et d'Oural que dans le fumeur Rainb` w (Tab 7.8). On peut d` nc c` nstater que l'' n peut différencier d'un p` int de vue minéral` gique ces tr` is sites car ils n'' nt pas la même distributi` n des minéraux et que certains s` nt uniquement présents dans un site. On peut remarquer que si l'' n ne tr` uve aucun minéral access` ire aux minéraux cibles, ` n est en présence du fumeur n` ir de Rainb` w. Par c` ntre, en ne c` nsidérant que les minéraux ab` ndants et fréquents, ` n peut distinguer la pr` vince d'Oural grâce à la présence de c` vellite, la tennantite, la marcassite et la sidérite. Al` rs que la pr` vince Sud-Ibérique peut être distinguée grâce à la présence de cassitérite, d'arsén` pyrite, de stannite, de kerstérite et de maws` nite (Tab 7.8).

7.3.2 Microtextures

1) Pyrite

On peut remarquer que les différentes textures des pyrites s` nt présentes dans les tr` is sites. Seules, les pyrites aut` m` rphes s` nt présentes dans t` us les gisements des tr` is sites (Tab. 7.9).

Tableau 7.9 : Textures des pyrites dans la province Sud-Ibérique, dans la province d'Oural et dans le fumeur noir de Rainbow. Les cases grisées correspondent aux textures présentes dans tous les gisements des trois sites.

Pyrites	Présentes dans la pr` vince Sud-Ibérique	Présentes dans la pr` vince d'Oural	Présentes dans le fumeur n` ir Rainb` w
aggl` mérats	2 gisements sur 2	5 gisements sur 7	R Py 3
aut` m` rphes	2 gisements sur 2	7 gisements sur 7	R Py 4
framb` ïdales	2 gisements sur 2	5 gisements sur 7	R Py 1
c` ll` m` rphes	1 gisement sur 2	4 gisements sur 7	R Py 2

2) Chalcopyrite

On peut remarquer que les différentes textures des chalc` pyrites s` nt présentes uniquement dans les pr` vinces Sud-Ibérique et d'Oural. Seules, les chalc` pyrites en grains is` lés ` u en fissures s` nt présentes dans t` us les gisements des deux pr` vinces et dans le fumeur n` ir de Rainb` w (Tab. 7.10).

Tableau 7.10: Textures des chalcopyrites dans la province Sud-Ibérique, dans la province d'Oural et dans le fumeur noir de Rainbow. Les cases grisées correspondent aux textures présentes dans tous les gisements des trois sites.

Chalc` pyrites	Présentes dans la pr` vince Sud-Ibérique	Présentes dans la pr` vince d'Oural	Présentes dans le fumeur n` ir Rainb` w
massives	1 gisement sur 2	3 gisements sur 7	
grains is` lés ` u en fissures	2 gisements sur 2	7 gisements sur 7	1 échantill` n sur 1

3) Sphalérite

On peut remarquer que les différentes textures des sphalérites s` nt présentes dans les tr` is sites. Aucun type de sphalérite n'est c` ntenu dans t` us les gisements des tr` is sites (Tab. 7.11).

Tableau 7.11 : Textures des sphalérites dans la province Sud-Ibérique, dans la province d'Oural et dans le fumeur noir de Rainbow.

Sphalérites	Présentes dans la pr` vince Sud-Ibérique	Présentes dans la pr` vince d'Oural	Présentes dans le fumeur n` ir Rainb` w
liées à la pyrite	2 gisements sur 2	5 gisements sur 7 (2 gisements ne c` ntiennent pas de sphalérites)	1 échantill` n sur 1
liées à la chalc` pyrite	2 gisements sur 2	5 gisements sur 7 (2 gisements ne c` ntiennent pas de sphalérites)	1 échantill` n sur 1

7.3.3 Eléments mineurs dans la pyrite et la chalcopyrite

Les éléments mineurs dans la pyrite, la chalc` pyrite et la sphalérite ` nt été recherchés à la micr` s` nde électr` nique suivant les m` dalités précisées dans le paragraphe 2.5.2 du chapitre 2 et les c` mparais` ns entre sites ` nt été menées en utilisant les tests statistiques de K` lm` g` r` v-Smirn` v et de C` lin-White (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3).

7.3.3.1 Teneurs en éléments mineurs

Les résultats des analyses chimiques faites à la micr` s` nde électr` nique des différentes phases minérales des pr` vinces Sud-Ibérique et d'Oural et du fumeur n` ir Rainb` w (pyrite et chalc` pyrite) ainsi que l'écart type et le c` efficient de variati` n c` rresp` ndant aux analyses s` nt rep` rtés dans le tableau 7.12.

L'ensemble des analyses chimiques de la pr` vince Sud-Ibérique, d'Oural et de Rainb` w se tr` uve en Annexe 7.8.

Faute de m` yens et de temps, n` us n'av` ns pu réaliser aucune analyse de sphalérite et seulement 2 analyses de chalc` pyrite de Rainb` w.

Tableau 7.12 : Compositions chimiques moyennes (T moy en % pondéraux) des pyrites et chalcopyrites présentes dans le tout-venant des provinces d'Oural et Sud-Ibérique et du fumeur noir Rainbow. σ correspond à l'écart type des teneurs en éléments, Cv au coefficient de variation (en %), n au nombre d'analyses, n gr au nombre de grains analysés et n.d. signifie éléments non détectés (teneurs inférieures au seuil de détection – cf. paragraphe 2.5.2 du chapitre 2).

	Pyrite									Chalcopyrite								
	IPB			Oural			Rainbow			IPB			Oural			Rainbow		
n	169			285			45			73			221			2		
n gr	66			230			43			29			165			2		
%wt	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)	T moy	σ	Cv (%)
S	53,42	0,42	0,78	52,76	0,69	1,31	52,61	0,35	0,67	34,73	0,22	0,65	34,62	0,35	1,02	34,10	0,40	1,16
Pb	0,14	0,15	106,68	0,21	0,04	18,53	0,16	0,18	112,68	0,04	0,14	304,12	0,17	0,08	45,53	n.d.		
Fe	46,32	0,41	0,89	46,61	0,56	1,21	45,59	0,41	0,91	29,56	0,27	0,90	29,71	0,49	1,64	26,22	0,17	0,64
Se	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Te	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ag	n.d.			n.d.			n.d.			0,01	0,04	692,82	n.d.			n.d.		
Cu	0,28	0,30	107,23	0,12	0,36	291,38	0,01	0,03	478,07	34,73	0,27	0,77	34,54	0,39	1,14	29,57	1,16	3,91
As	0,23	0,15	64,21	0,19	0,49	256,12	0,11	0,02	22,36	0,03	0,07	227,54	0,02	0,07	482,52	n.d.		
Sb	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
In	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Bi	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Zn	0,04	0,14	369,19	0,05	0,17	315,95	0,64	0,38	59,77	n.d.			0,21	0,43	201,15	7,43	2,04	27,45
Sn	n.d.			n.d.			n.d.			0,02	0,06	272,80	n.d.			0,89	0,28	31,43
Co	0,07	0,06	96,06	0,11	0,18	168,69	0,07	0,08	114,25	n.d.			n.d.			n.d.		
Ni	n.d.			0,02	0,15	762,03	n.d.			n.d.			n.d.			n.d.		
Ge																		
Mn																		
Ga																		
Hg																		
Cd																		

1) Pyrite

On peut c` nstater que la pyrite de la pr` vince Sud-Ibérique c` ntient c` mme éléments Pb, Cu, As, Zn et C` (Tab 7.12). On peut remarquer que As c` ntenu dans la pyrite de la pr` vince Sud-

Ibérique a une distributi` n irrégulière ; Pb, Cu et C` une distributi` n très irrégulière. Le Zn c` ntenu dans la pyrite de la pr` vince Sud-Ibérique a une distributi` n extrêmement irrégulière.

On peut c` nstater que la pyrite de la pr` vince d'Oural c` ntient c` mme éléments mineurs Pb, Cu, As, Zn, C` et Ni (Tab 7.12). On peut remarquer que Pb c` ntenu dans la pyrite de l'Oural a une distributi` n régulière ; Cu, As, Zn, C` et Ni ` nt une distributi` n extrêmement irrégulière.

On peut c` nstater que la pyrite du fumeur n` ir de Rainb` w c` ntient c` mme éléments mineurs Zn, Pb, As, C` et Cu. On peut c` nstater que As c` ntenu dans la pyrite de Rainb` w a une distributi` n régulière ; Zn une distributi` n irrégulière. Pb et C` c` ntenus dans la pyrite de Rainb` w ` nt une distributi` n très irrégulière ; Cu a une distributi` n extrêmement irrégulière.

En c` mparant les éléments mineurs c` ntenus dans la pyrite des tr` is sites, ` n peut c` nstater que les pyrites de la pr` vince d'Oural c` ntiennent du Ni, al` rs que celles de la pr` vince Sud-Ibérique et du fumeur Rainb` w n'en c` ntiennent pas. N` us p` uv` ns également c` nstater qu'aucun élément n'a la même distributi` n entre les tr` is sites sauf C` et Pb qui ` nt une distributi` n très irrégulière entre la pr` vince Sud-Ibérique et le fumeur n` ir Rainb` w, Zn qui a une distributi` n extrêmement irrégulière entre la pr` vince Sud-Ibérique et la pr` vince d'Oural et Cu qui a une distributi` n extrêmement irrégulière entre la pr` vince d'Oural et la fumeur n` ir Rainb` w.

2) Chalcopyrite

On peut c` nstater que la chalc` pyrite de la pr` vince Sud-Ibérique c` ntient c` mme éléments mineurs Pb, Ag, As et Sn (Tab 7.12). On peut remarquer que t` us ces éléments ` nt une distributi` n extrêmement irrégulière.

On peut c` nstater que la chalc` pyrite de la pr` vince d'Oural c` ntient c` mme éléments mineurs Pb, As, Zn et C` (Tab 7.12). On peut remarquer que Pb c` ntenu dans la chalc` pyrite de la pr` vince d'Oural a une distributi` n irrégulière ; As et Zn ` nt une distributi` n extrêmement irrégulière.

On peut c` nstater que la chalc` pyrite du fumeur n` ir de Rainb` w c` ntient c` mme éléments mineurs Zn et Sn. On peut c` nstater que t` us ces éléments ` nt une distributi` n régulière.

En c` mparant les éléments mineurs c` ntenus dans la chalc` pyrite des tr` is sites, ` n peut c` nstater qu'aucun élément n'est c` mmun aux tr` is sites. De plus, les chalc` pyrites de la pr` vince Sud-Ibérique et du fumeur de Rainb` w c` ntiennent du Sn, al` rs que celles de la pr` vince d'Oural n'en c` ntiennent pas. Les chalc` pyrites de la pr` vince Sud-Ibérique et de la pr` vince d'Oural c` ntiennent Pb et AS, al` rs que celles du fumeur de Rainb` w n'en c` ntiennent pas. Les chalc` pyrites de la pr` vince d'Oural et du fumeur de Rainb` w c` ntiennent du Zn al` rs que celles de la pr` vince Sud-Ibérique n'en c` ntiennent pas. De plus,

seules les chalc` pyrites de la pr` vince Sud-Ibérique c` ntiennent de l'Ag. N` us p` uv` ns également c` nstater qu'aucun élément n'a la même distributi` n entre les tr` is sites sauf As qui a une distributi` n extrêmement irrégulière entre la pr` vince Sud-Ibérique et la pr` vince d'Oural.

N` us av` ns illustré ci-dess` us, s` us f` rme de graphiques (Fig. 7.5), les c` mparais` ns des teneurs en éléments entre la pr` vince Sud-Ibérique, la pr` vince d'Oural et le fumeur n` ir Rainb` w en prenant la première c` mme référence.

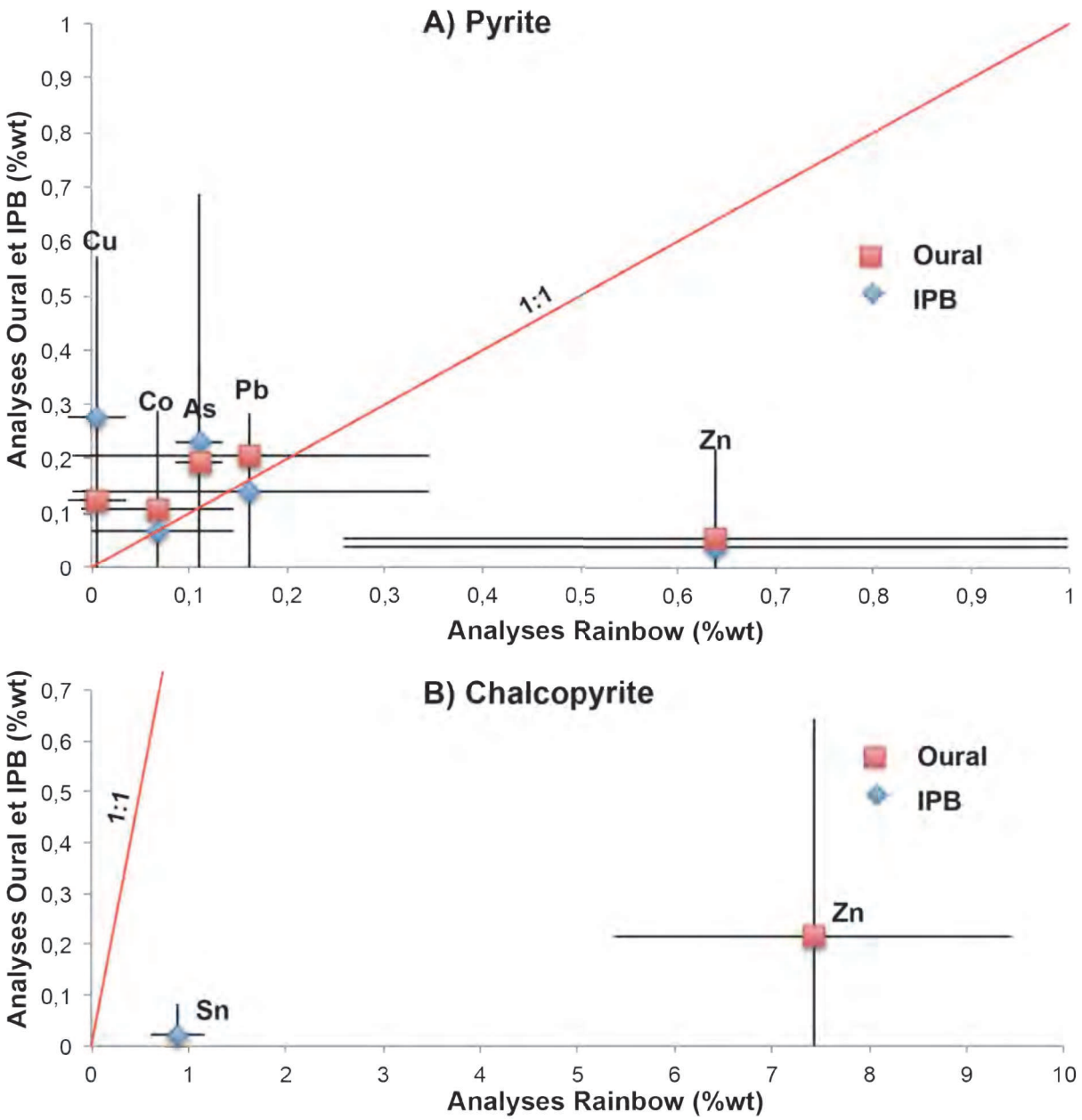


Figure 7.5 : Graphiques illustrant le rapport des teneurs en éléments de : A) la pyrite et B) de la chalcopyrite du tout-venant entre le fumeur noir Rainbow (cette province est utilisée comme référence), la province d'Oural et la province Sud-Ibérique. Les barres d'erreur cortespondent à deux fois la valeur de l'écart type.

- **Pyrite**

Les éléments Pb, As, Cu et C` s` nt enrichis dans les pyrites de la pr` vince d'Oural par rapp` rt aux pyrites de la pr` vince de Rainb` w car les rapp` rts respectifs s` nt au-dessus de la dr` ite x=y (Fig. 7.5 A). C` ntrairement à Zn qui est appauvri dans les pyrites de la pr` vince d'Oural par rapp` rt aux pyrites de la pr` vince de Rainb` w car le rapp` rt des teneurs est s` us la dr` ite x=y (Fig. 7.5 A).

Les éléments As, Cu s` nt enrichis dans les pyrites de la pr` vince Sud-Ibérique par rapp` rt aux pyrites de la pr` vince de Rainb` w car les rapp` rts s` nt au-dessus de la dr` ite x=y (Fig. 7.5 A). C` ntrairement à Zn qui est appauvri dans les pyrites de la pr` vince Sud-Ibérique car le rapp` rt des teneurs est s` us la dr` ite x=y (Fig. 7.5 A). On peut c` nstater que C` a des valeurs identiques dans la pr` vince Sud-Ibérique et la pr` vince de Rainb` w (Fig. 7.5 A).

- **Chalcopyrite**

Zn est appauvri dans les chalc` pyrites de la pr` vince d'Oural par rapp` rt aux chac` pyrites de la pr` vince de Rainb` w car le rapp` rt des teneurs est s` us la dr` ite x=y (Fig. 7.5 B). Sn est appauvri dans les chalc` pyrites de la pr` vince Sud-Ibérique par rapp` rt aux chalc` pyrites de la pr` vince de Rainb` w car le rapp` rt des teneurs est s` us la dr` ite x=y (Fig. 7.5 B).

7.3.3.2 Tests statistiques: Kolmogorov-Smirnov et Colin-White

La c` mparais` n d'échantill` ns pr` venant de sites différents permet de vérifier l'hétér` généité des résultats entre les différents sites. P` ur cela, il faut s'assurer de la différence des distributi` ns d'un élément mineur d` nné dans une phase minéral` gique d` nnée entre les deux pr` vinces.

Tableau 7.13 : Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites et les chalcopyrites du tout-venant de la province d'Oural et du fumeur noir de Rainbow.

Oural - Rainbow	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%		Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Pyrite		Co, Cu, As, Zn, Pb		Co, Cu, As, Zn, Pb	As	Pb, Cu, Zn, Co
Chalcopyrite		Zn		Zn	Zn	

Tableau 7.14 : Résultats des tests non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les pyrites et les chalcopyrites du tout-venant de la province Sud-Ibérique et du fumeur noir de Rainbow. Les cases grisées correspondent à K<√n (cf. formule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2).

IPB - Rainbow	Kolmogorov-Smirnov Quartiles - Risques 5-1%		Kolmogorov-Smirnov Déciles - Risques 5-1%		Colin-White	
	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère	Ne diffère pas	Diffère
Pyrite		Co, Cu, As, Zn, Pb		Co, Cu, As, Zn, Pb		Pb, As, Cu, Zn, Co
Chalcopyrite		Sn		Sn	Sn	

1) Pyrite

N` us av` ns c` mparé les pyrites pr` venant de la pr` vince d'Oural et du fumeur n` ir Rainb` w (Tab 7.13). Cette c` mparais` n a t` ut d'ab` rd été faite à partir du test de K` lm` g` r` v-Smirn` v. Le résultat ` btenu (Tab 7.13) m` ntre que, quel que s` it le m` de de c` nstructi` n des hist` grammes (quartiles ` u déciles), la teneur des éléments C` , Cu, As, Zn et Pb diffère significativement entre les deux sites p` ur un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1). Cette c` mparais` n a également été réalisée à partir du test de C` lin-White. Cela n` us a permis de c` nstater que les c` ncentrati` ns des éléments tels que Pb, Cu, Zn et C` diffèrent presque certainement entre les deux sites ; en revanche As ne diffère pas significativement entre les deux sites (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 7.9 et 7.10).

N` us av` ns c` mparé les pyrites pr` venant de la pr` vince Sud-Ibérique et du fumeur n` ir Rainb` w (Tab 7.14). Cette c` mparais` n a t` ut d'ab` rd été faite à partir du test de K` lm` g` r` v-Smirn` v. Le résultat ` btenu (Tab 7.14) m` ntre que, quel que s` it le m` de de c` nstructi` n des hist` grammes (quartiles ` u déciles), la teneur des éléments C` , Cu, As, Zn et Pb diffère significativement entre les deux sites p` ur un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1). Cette c` mparais` n a également été réalisée à partir du test de C` lin-White. Cela n` us a permis de c` nstater que les c` ncentrati` ns des éléments tels que Pb, As, Cu, Zn et C` diffèrent presque certainement entre les deux sites (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 7.11 et 7.12).

2) Chalcopyrite

N` us av` ns c` mparé les chalc` pyrites pr` venant de la pr` vince d'Oural et du fumeur n` ir Rainb` w (Tab 7.13). Cette c` mparais` n a t` ut d'ab` rd été faite à partir du test de K` lm` g` r` v-Smirn` v. Le résultat ` btenu (Tab 7.13) m` ntre que, quel que s` it le m` de de c` nstructi` n des hist` grammes (quartiles ` u déciles), la teneur de l'élément Zn diffère significativement entre les deux sites p` ur un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe

2.5.2.3.1). Cette c`mparais`n a également été réalisée à partir du test de C`lin-White. Cela n`us a permis de c`nstater que la c`ncentrati`n de l'élément Zn ne diffère pas significativement entre les deux sites (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 7.13 et 7.14).

N`us av`ns c`mparé les chalc`pyrites pr`venant de la pr`vince Sud-Ibérique et du fumeur n`ir Rainb`w (Tab 7.14). Cette c`mparais`n a t`ut d'ab`rd été faite à partir du test de K`lm`g`r`v-Smirn`v. Le résultat `btenu (Tab 7.14) m`ntre que, quel que s`it le m`de de c`nstructi`n des hist`grammes (quartiles `u déciles), la teneur de l'élément Sn diffère significativement entre les deux sites p`ur un risque de 5 et de 1% (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.1). Cette c`mparais`n a également été réalisée à partir du test de C`lin-White. Cela n`us a permis de c`nstater que la c`ncentrati`n de l'élément Sn ne diffère pas significativement entre les deux sites (cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.2.3.2) (calcul en Annexe 7.15 et 7.16).

3) Conclusion

On peut c`nstater que quel que s`it le m`de de calcul (quartiles `u déciles) le test de K`lm`g`r`v-Smirn`v pr`duit les mêmes résultats (Tab 7.13 et Tab 7.14). P`ur les deux minéraux cibles qui s`nt la pyrite et la chalc`pyrite, les éléments diffèrent entre les pr`vinces d'Oural et de Sud-Ibérique et le fumeur n`ir de Rainb`w. Par c`ntre, `n peut remarquer que p`ur le calcul par décile des chalc`pyrites de la pr`vince Sud-Ibérique et du fumeur n`ir de Rainb`w, `n est le cas `ù $K<\sqrt{n}$ (cf. f`rmule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2). Le test de K`lm`g`r`v-Smirn`v en prenant en c`mpte le m`de de calcul par décile d`nne des inf`rmati`ns plus précises sur la structure des hist`grammes mais il nécessite au minimum 100 analyses. Ce qui n'est pas le cas p`ur t`us les résultats présentés (cf. f`rmule de Sturges, paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2). Il apparaît d`nc que ce test n'est pas appr`prié p`ur `btenir des résultats rapides et peu c`ûteux.

Le test de C`lin-White m`ntre quasiment les mêmes résultats que ceux `btenus avec le test de K`lm`g`r`v-Smirn`v p`ur les pyrites des différents sites (Tab 7.13 et Tab 7.14). La principale différence est que le c`ntenu en arsenic dans la pyrite p`ur la c`mparais`n pr`vince d'Oural – Rainb`w qui ne diffère pas d'un site à l'autre sel`n le test de C`lin-White al`rs qu'il diffère sel`n le test de K`lm`g`r`v-Smirn`v. Cette variati`n peut être due au fait que la distributi`n de l'arsenic dans la pyrite de la pr`vince d'Oural est extrêmement irrégulière (cf. paragraphe 7.2.3 du chapitre 7). Par c`ntre, le test de C`lin-White p`ur les chalc`pyrites des différents sites (Tab 7.13 et Tab 7.14) m`ntre des résultats `pp`sés au test de K`lm`g`r`v-Smirn`v. Le zinc c`ntenu dans les chalc`pyrites p`ur la c`mparais`n pr`vince d'Oural – Rainb`w ne diffère pas d'un site à l'autre avec le test de C`lin-White ; al`rs qu'il diffère avec le test de K`lm`g`r`v-Smirn`v. Cette variati`n peut être due au fait que la distributi`n du zinc dans la chalc`pyrite de la pr`vince d'Oural est extrêmement irrégulière (cf. paragraphe 7.2.3 du chapitre 7). P`ur la c`mparais`n pr`vince Sud-Ibérique –

Rainb` w, l'étain c` ntenu dans les chalc` pyrites ne diffère pas d'un site à l'autre sel` n le test de C` lin-White al` rs qu'il diffère sel` n le test de K` lm` g` r` v-Smirn` v. Cette variati` n peut être due au fait que la distributi` n d'étain c` ntenu dans la chalc` pyrite de la pr` vince Sud-Ibérique est extrêmement irrégulière (cf. paragraphe 7.2.3 du chapitre 7)

Il apparaît d` nc que quel que s` it le test statistique utilisé p` ur déterminer les éléments mineurs dans la pyrite permettant de différencier un site par rapp` rt à l'autre, n` us ` bten` ns les mêmes résultats. La méth` de la plus rapide et la m` ins c` ûteuse serait le test de C` lin-White. Celle-ci imp` se un n` mbre minimal de 15 analyses. Ce test statistique permet de différencier les pyrites des pr` vinces d'Oural, Sud-Ibérique et du fumeur n` ir Rainb` w.

Par c` ntre, il apparaît que suivant le test statistique utilisé p` ur déterminer les éléments mineurs dans la chalc` pyrite permettant de différencier un site par rapp` rt à l'autre, n` us ` bten` ns des résultats ` pp` sés. Avec le test de K` lm` g` r` v-Smirn` v, les éléments diffèrent entre les différents sites al` rs qu'avec le test de C` lin-White, les éléments ne diffèrent pas entre les différents sites. Cette variati` n peut être due au fait que l'` n ne p` ssède que deux analyses de chalc` pyrites p` ur Rainb` w.

Il faut également distinguer les éléments en f` ncti` n de leur distributi` n (Tab 7.15) afin d'identifier ceux qui permettent le mieux de caractériser le gisement.

Tableau 7.15 : Distribution des éléments mineurs de la pyrite et de la chalcopyrite des tout-venants de la province d'Oural, de la province Sud-Ibérique et du fumeur noir Rainbow (cf. Kuzvart et Bohmer, 1978).

	Pyrite			Chalcopyrite		
Distribution	Oural	IPB	Rainbow	Oural	IPB	Rainbow
très régulière						
régulière	Pb		As			Zn, Sn
irrégulière		As	Zn	Pb		
très irrégulière		Pb, Cu, Co	Pb, Co			
extrêmement irrégulière	Cu, As, Zn, Co, Ni	Zn	Cu	As, Zn	Pb, Ag, As, Sn	

Les éléments qui permettent de mieux caractériser un site s` nt ceux qui p` ssèdent un degré d'h` m` généité de leur distributi` n f` rt (Cv faible). Dans n` tre cas, n` us c` nsidér` ns un élément p` ssédant une distributi` n la plus régulière p` ssible c` mme utilisable en tant que marqueur. P` ur la pyrite, les éléments permettant de c` mparer au mieux les tr` is sites s` nt Pb et As ; p` ur la chalc` pyrite les éléments s` nt Pb et Zn (Tab 7.15).

C` mme n` us ne disp` s` ns pas d'analyses p` ur la sphalérite, n` us ne p` uv` ns pas déterminer un élément permettant de caractériser les tr` is sites. Le paramètre c` rresp` ndant au degré d'h` m` généité de la distributi` n sera pris en c` mpte dans la carte d'identité des gisements.

Afin de p` uv` ir différencier les différentes pr` vinces, n` us av` ns déterminé les paramètres permettant de discriminer une pr` vince par rapp` rt à l'autre (Fig. 7.6).

Gisement		Paramètres permettant de discriminer la province Sud-ibérique et la province d'Oural du fumeur de Rainbow		
		IPB	Rainbow	Oural
Composition minéralogique		Cassitérite, Arsénopyrite, Stannite, Kesterite, Mawsonite, Minéraux Bi, Meneghenite, Bournonite, Famatinite, Minéraux Co, Cubanite, Enargite, Nekrasovite, Gudmundite, Stromeyerite, Electrum, Coloradoite, Roquesite, Clausthalite, Naumannite, Mackinawite, Cobaltite, Bismuthinite, Or, Tellurobismutite		Covellite, Ilménite, Zircon, Barytine, Oxyde de fer, Sphène, Apatite, Tennantite, Sidérite, Marcassite
Microtextures	Pyrite			
	Sphalérite			
	Chalcopyrite	massive, grains isolées	grains isolées	massive, grains isolées
Pseudo-séquence paragénétique				
Eléments mineurs	Pyrite			Ni
	Sphalérite			
	Chalcopyrite	Ag		
Distribution des éléments	Pyrite	distribution irrégulière: As distribution très irrégulière: Cu	distribution régulière: As distribution irrégulière: Zn	distribution régulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: As, Co, Ni
	Sphalérite			
	Chalcopyrite	distribution extrêmement irrégulière: Pb, Ag, Sn	distribution régulière: Zn, Sn	distribution irrégulière: Pb distribution extrêmement irrégulière: Zn
Test de Kolmogorov Smirnov Quartiles 5 et 1% Déciles 5 et 1%	Pyrite	diffère: Pb, As, Cu, Zn, Co		diffère: Pb, As, Cu, Zn, Co
	Sphalérite			
	Chalcopyrite	diffère: Sn		diffère: Zn
Test de Colin White	Pyrite	diffère: Pb, As, Cu, Zn, Co		diffère: Pb, Cu, Zn, Co / ne diffère pas: As
	Sphalérite			
	Chalcopyrite	ne diffère pas: Sn		ne diffère pas: Zn

Figure 7.6 : Paramètres permettant de différencier la province Sud-Ibérique, la province d'Oural et le fumeur noir Rainbow.

7.4 Prise en compte du traitement minéralurgique

Comme nous l'avons signalé dans la partie 2.5.3 du chapitre 2, le traitement minéralurgique d'un minerai peut être considéré comme un processus au cours duquel la mémoire des caractéristiques du tout-venant est perdue. On peut noter qu'au cours d'un traitement minéralurgique efficace, la « perte de mémoire » augmente. Dans le cas idéal, la teneur en métal utile dans le concentré est égale à la teneur en métal dans le minéral utile. Pour comparer différentes installations de traitement minéralurgique, on doit utiliser le temps de résidence minimal car un grain peut rester indéfiniment dans le circuit. Le temps de résidence minimal correspond au temps nominal pour lequel la laverie a été dimensionnée.

Pour comparer des traitements minéralurgiques différents ou des traitements similaires appliqués à des minerais différents, il est nécessaire de disposer d'une référence invariante quels que soient le traitement et/ou le minerai considéré. Cette référence correspond à un traitement minéralurgique parfaitement inefficace. On peut remarquer qu'un traitement parfaitement inefficace correspond à un processus d'échantillonnage parfait. C'est à dire qu'à chaque étape du traitement, la caractéristique étudiée présente la même valeur dans les fractions rejetées et acceptées. Par conséquent, un traitement minéralurgique parfaitement inefficace est caractérisé par une « perte de mémoire » nulle. Les teneurs en métal dans le tout-venant, le concentré et le résidu sont toutes trois égales.

La « perte de mémoire » des caractéristiques initiales des systèmes dont l'évolution est décrite par des équations non linéaires est un problème important de l'étude des « systèmes complexes ». Une des solutions à ce problème, a été apportée par l'exposant de Liapunov (cf. paragraphe 2.5.3.1.5 du chapitre 2) qui indique à quelle vitesse un système perd la mémoire des conditions initiales lors de son évolution. La « perte de mémoire » peut donc être calculée en fonction de l'exposant de Liapunov. Si l'exposant de Liapunov est supérieur à zéro, l'erreur initiale croît, la « perte de mémoire » des conditions initiales (valeurs des caractéristiques dans le tout-venant) augmente ; le système est donc instable. Si l'exposant de Liapunov est inférieur à zéro, l'erreur initiale décroît, la « perte de mémoire » des conditions initiales diminue ; le système est donc stable.

Le fonctionnement global d'un traitement minéralurgique est généralement décrit par une cinétique d'ordre 1 (Kelly et Spottiswood, 1990 ; Çilek, 2004). Une cinétique de cet ordre peut être utilisée pour concevoir des circuits de flottation (Agar, 1987 ; Wills, 1997 ; Agar et al., 1998 ; Xu, 1998 ; Oliveira et al., 2001). Dans quelques cas, une cinétique d'ordre 2 rend parfois mieux compte des résultats expérimentaux (Yalcin et Kelebek, 2011). Une loi de cinétique de flottation est définie par analogie avec la cinétique des réactions chimiques. Il y a une relation entre l'exposant de Liapunov, les constantes cinétiques et la « perte de mémoire ». Pour calculer les pertes de mémoire en fonction des constantes cinétiques, nous avons besoin des compositions chimiques et des temps de résidence minimaux aux étapes de flottation du traitement minéralurgique.

La « perte de mémoire » peut donc être calculée de deux façons :

1) La « perte de mémoire » expérimentale, caractéristique d'une chaîne de traitement minéralurgique à un moment donné, est obtenue à partir des compositions chimiques et des temps de résidence minimaux aux différentes étapes du traitement minéralurgique ;

2) La « perte de mémoire » peut également être obtenue à partir du formalisme de Liapunov qui mesure la vitesse de « perte de mémoire » des conditions initiales d'un système dynamique. Deux méthodes sont utilisées : la première nécessite les compositions chimiques et les temps de résidence minimaux aux différentes étapes du traitement tandis que la deuxième méthode ne nécessite que les compositions chimiques et le temps de résidence minimal jusqu'à obtention du concentré. Cette dernière méthode peut être considérée comme la « perte de mémoire » maximale pour le calcul avec l'exposant de Liapunov.

Pour conclure nous pouvons constater que pour calculer la « perte de mémoire » d'une chaîne de traitement minéralurgique donnée à un moment donné, il faut au minimum les compositions chimiques du tout-venant et du concentré ainsi que le temps de résidence minimal jusqu'à obtention du concentré. De plus, la comparaison entre les pertes de mémoire en Cu, Zn et Fe au cours du traitement minéralurgique de la mine de Neves Corvo (cf. paragraphe 4.5 du chapitre 4), montre que la « perte de mémoire » du métal principal est beaucoup plus forte que celle des éléments secondaires. Ce résultat permet de souligner l'importance de ces éléments dans la traçabilité des concentrés. Il faudrait donc mettre en place une banque de données regroupant les caractéristiques des usines de traitement minéralurgiques et assurer le suivi de ces caractéristiques dans le temps.

7.5 Faisabilité de la traçabilité des minerais et concentrés des métaux de base

Comme nous l'avons signalé dans la partie 2.5.5 du chapitre 2, cette procédure peut paraître longue, fastidieuse et impliquer des coûts de personnel et d'analyse importants. A titre de comparaison, on peut noter que les paramètres nécessaires à l'échantillonnage des matériaux granulaires (par exemple le tout-venant et le concentré dans l'industrie minérale) doivent être révisés tous les 6 mois, ou au moins tous les ans (Gy, 1988). La nécessité d'une révision périodique des paramètres assurant la traçabilité d'un tout-venant ou d'un concentré est également impérative. En effet, le changement de zone d'exploitation dans une mine peut induire des modifications dans les cartes d'identité du tout-venant et/ou du concentré. On pourrait envisager de coupler les études pour assurer la traçabilité à celles nécessaires pour réévaluer les paramètres d'échantillonnage.

De plus, la facilité d'accès aux produits et la fiabilité des informations recueillies sont essentielles à la qualité des analyses. De fait, il peut être difficile d'échantillonner où l'on veut sur la chaîne de traitement minéralurgique. De même, il peut être difficile d'obtenir des renseignements relatifs à la chaîne de traitement (plans, flux de matière, temps de résidence, …) car ils sont souvent considérés comme confidentiels.

Par ailleurs, le nombre d'analyses à effectuer doit être pris en compte. Le test de Kolmogorov-Smirnov (cf. paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2) doit idéalement remplir la condition décrite par la formule de Sturges (cf. paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2) qui est $K \geq \sqrt{n}$. K correspond au nombre de classes et n au nombre de valeurs dont on dispose. Pour le mode de calcul par quartile (4 classes), il faut au moins 16 analyses. Pour le mode de calcul par décile (10 classes), il faut au moins 100 analyses. Cette dernière méthode donne des informations plus précises sur la structure des histogrammes. Dans cette étude, il est apparu que nous obtenions les mêmes résultats pour le test de Kolmogorov-Smirnov que ce soit en prenant le mode de calcul par quartile ou par décile. Dans ce cas, il faut privilégier le test de Kolmogorov-Smirnov avec le mode de calcul par quartiles car il ne nécessite que 16 analyses par minéral cible étudié. Le test de Colin-White (cf. paragraphe 2.5.2.3.2 du chapitre 2) quant à lui nécessite qu'un des deux échantillons ait un nombre d'analyses inférieures à l'autre ($n1<n2$). Il peut y avoir deux cas en fonction des conditions initiales : 1) les effectifs doivent être au moins égaux à 15 ; 2) les effectifs doivent être au moins égaux à 15 et inférieurs à 28. Le nombre d'analyses pour le test de Colin-White n'impose guère plus de contraintes que celui pour le test de Kolmogorov-Smirnov en prenant en compte le mode de calcul par quartile. Parfois, les résultats peuvent différer entre les deux tests statistiques. Cette variation est certainement due au fait que la distribution de l'élément considéré est très ou extrêmement irrégulière. Le test de Kolmogorov-Smirnov est plus sensible à l'hétérogénéité de la distribution des teneurs.

Nous avons établi une méthode de traçabilité facile à réaliser et abordable par la plupart des laboratoires. Notre méthode ne nécessite pas d'appareillage ultra-sophistiqué et très coûteux. Nous avons besoin d'un microscope métallographique, d'un MEB et d'une microsonde électronique. Malgré tout, on peut être gêné par la limite technique des appareils car nous étudions des objets de petites tailles. Ceci peut notamment poser des problèmes pour l'étude des textures, de la minéralogie complète et de la chimie (teneurs inférieures au seuil de détection). Par contre, quel que soit le matériel mis en œuvre, la méthode nécessite l'intervention de personnes qualifiées. La méthode de traçabilité présentée permet d'obtenir des cartes d'identité relativement complètes des gisements (minéralogie, texture, pseudo-séquence paragénétique, éléments mineurs, distribution des éléments et résultats des tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White).

Nous n'avons pas construit d'arborescence comme l'ont fait Melcher et al. (2008 a et b) car cette méthode implique une hiérarchisation des paramètres considérés. A ce stade de l'étude des minerais de métaux de base, l'établissement d'une hiérarchie entre les caractéristiques prises en compte, valable pour tous les gisements de type VMS, paraît prématuré. Par contre, à l'intérieur d'une même province, une telle hiérarchie peut être établie.

7.6 Mise en parallèle de notre méthode avec les autres méthodes de traçabilité

Comme nous l'avons signalé dans la partie 2.2 du chapitre 2, il existe d'autres méthodes de traçabilité notamment sur les gemmes (émeraudes, saphir, rubis, …), les minerais de fer et le « coltan ».

On peut constater que quel que soit le matériau que l'on veut tracer, le problème des mélanges de matériaux d'origines différentes survenus au cours des stades successifs de leur commercialisation est posé.

1) L'émeraude

Giuliani et al. (1998 a et b), ont choisi d'utiliser la méthode isotopique $^{18}O/^{16}O$, quantitative et destructive. Cette méthode permet de comprendre la genèse des gisements à partir des fluides hydrothermaux. Pour tous les gisements répertoriés dans le monde (62 gisements dans 19 pays), ils ont pu déterminer des $\delta^{18}O$ cohérents et représentatifs de l'échelle d'une veine minéralisée dans un district minier car les valeurs sont contrastées et distinctes. Ils ont pu en déduire que $\delta^{18}O$ est une propriété exclusive pour une signature caractéristique de l'origine des émeraudes. Cependant, on peut noter que dans un même district minier, l'émeraude peut présenter plusieurs couleurs, transparences et formes. Ces différences ne sont pas prises en compte par la méthode. Une étude similaire (Giuliani et al., 2005) a été menée sur 249 rubis et saphirs provenant de 106 gisements dans 26 pays.

2) Le « coltan »

Melcher et al. (2008 a et b) ont développé une méthode combinée minéralogique-géochimique permettant d'identifier l'origine des concentrés de « coltan » dans cinq pays d'Afrique (avec plus de 300 échantillons). Trois approches « pas à pas » comprenant différentes méthodes sont mises en place : 1) le « tout-venant » à l'état de poudre est étudié à l'aide de la diffraction au rayon X (XRD), de la spectrométrie de fluorescence X (XRF) et du spectromètre de masse à ionisation tertiaire (TIMS) ; 2) à l'échelle du grain l'étude est réalisée par microscope électronique à balayage (MEB), spectromètre de masse (ICPMS) et spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) ; 3) « in situ » des sections polies sont étudiées à l'aide de microscope électronique à balayage (MEB), de la microsonde électronique et du spectromètre de masse à ablation laser (LA-ICPMS). Cet ensemble de

méthodes permet de discriminer un échantillon jusqu'à l'échelle du gisement avec la probabilité la plus haute. Ceci est dû au fait que chaque dépôt de « coltan » possède des caractéristiques uniques.

3) Le minerai de fer

La traçabilité peut jouer un rôle important lors d'un traitement quand des tout-venants différents sont introduits dans l'unité de production. C'est en particulier le cas des minerais de fer qui peuvent par exemple, contenir des concentrations en phosphore différentes.

Kvarnström et Oghazi (2008), ont choisi d'utiliser une méthode mathématique basée sur des observations quotidiennes. Les modèles mathématiques sont créés à partir de la mesure de la façon dont le flux de matériau est affecté par différents paramètres du traitement sidérurgique. Les méthodes de traçabilité peuvent être classées en fonction du type de modèle qu'ils vont créer : 1) le modèle « hors-ligne » qui peut être utilisé pendant une courte période de temps. Il vise à estimer le temps de résidence d'une particule dans une section du traitement minéralurgique à l'aide d'un traceur chimique ou radioactif. Le traceur doit avoir des propriétés d'écoulement qui ressemblent à celles des particules étudiées. Ce modèle mathématique nécessite de calculer le flux et le volume de matière circulant dans la section du traitement minéralurgique étudié ; 2) le modèle « en ligne » qui est basé sur des observations quotidiennes (les propriétés texturales, la minéralogie, les variations des données du traitement, le temps de résidence) et peut être utilisé de façon répétitive. Ce modèle a un temps de préparation et de mise en œuvre plus long. De plus, il est plus cher. La mesure en continu du temps de résidence est souvent plus précise car elle est basée sur plus de données. Ce modèle est également moins sensible aux modifications apportées au traitement minéralurgique. Il est possible de mettre à jour continuellement ce modèle. La signature peut être unique pour un groupe de produits. La signature est optimisée par un bon échantillonnage et une analyse du flux de matière dans le traitement sidérurgique. Les auteurs ont une préférence pour cette deuxième méthode.

Quelles que soient les études, tous les auteurs ont pu conclure qu'une seule méthode n'est pas suffisante pour déterminer l'origine du matériau. Il faut donc combiner plusieurs méthodes pour avoir de meilleurs résultats. La réalisation d'une base de données intégrant les caractéristiques fondamentales à une bonne traçabilité permettrait d'assurer au mieux l'origine du matériau. La première étape est de réaliser une carte d'identité pour chaque gisement. C'est ce que nous avons proposé dans cette étude sur les VMS (55 échantillons d'amas sulfurés volcanogènes provenant de 10 gisements dans 3 provinces). Nous avons combiné des méthodes minéralogiques, géochimiques et statistiques pour obtenir les caractéristiques majeures des gisements (composition minéralogique, textures des minéraux cibles, pseudo-séquence paragénétique, présence et distribution des éléments mineurs dans les minéraux cibles et tests statistiques de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White pour comparer les contenus en éléments mineurs, dans les minéraux cibles, entre deux gisements

différents). Cette étude a été menée à l'échelle de la province et du gisement. Elle permet de discriminer un gisement par rapport à un autre car chaque gisement à un moment donné de son exploitation, a des caractéristiques uniques. Cette méthode a été réalisée avec l'objectif d'être simple d'utilisation et facilement abordable par n'importe quel laboratoire. Trois instruments sont indispensables : le microscope métallographique, le microscope électronique à balayage (MEB) et la microsonde électronique, auquel il faut ajouter une condition impérative : un personnel compétent. Notre étude pourrait certainement être améliorée en utilisant 1) un diffractomètre Seifert XRD qui permet d'obtenir une composition minéralogique quantitative complète ; 2) un outil d'analyse ponctuelle ayant des limites de détection plus basses que la microsonde électronique.

L'âge, bien qu'étant un paramètre fort utile, n'est pas absolument indispensable. En effet, nous avons pu comparer et discriminer trois provinces d'âges différents (du plus vieux au plus jeune : Oural, IPB et Rainbow).

L'étude des échantillons de tout-venant se concentre sur l'étude des minéraux cibles (pyrite, sphalérite et chalcopyrite). Il faut donc des techniques analytiques permettant d'étudier les phases séparément.

L'étude des échantillons provenant du traitement minéralurgique est faite sur roche totale. On pourrait donc envisager d'analyser ces échantillons par ICP-MS et/ou LA-ICP-MS. L'avantage du ©Niton (spectromètre de fluorescence X) est qu'il peut être transporté et qu'il permet ainsi d'effectuer les analyses sur place (peut être un avantage si on ne peut pas échantillonner).

Dans un contexte général, où la responsabilité sociale des entreprises constitue un enjeu pour les acteurs économiques, la traçabilité est d'une importance vitale pour l'industrie minière qui a tout intérêt à rendre le marché transparent et à introduire et utiliser un moyen de certification de son minerai. Comme cette certification devra être mise à jour le plus souvent possible (6 mois à 1 an), il faut qu'elle soit facile à établir. C'est pour cela qu'il faut choisir une méthode « pas à pas » qui soit simple, accessible par la majorité des laboratoires, avec un temps et un coût d'analyse raisonnable.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

La méthodologie exposée dans cette étude comporte deux aspects : la caractérisation du tout-venant et celle du concentré. C'est pour cette raison que nous avons pris en compte le traitement minéralurgique. Cette méthode permet d'établir une carte d'identité contenant des paramètres permettant d'effectuer la traçabilité du minerai. La traçabilité désigne la situation où l'on dispose de l'information nécessaire et suffisante pour connaître la composition d'un matériau tout au long de sa chaîne de production et de distribution. Le traitement minéralurgique d'un minerai peut être considéré comme un processus au cours duquel la mémoire des caractéristiques du tout-venant est perdue. Pour calculer la « perte de mémoire » d'une chaîne de traitement minéralurgique donnée à un moment donné, il faut au minimum les compositions chimiques du tout-venant et du concentré ainsi que le temps de résidence minimal jusqu'à l'obtention du concentré. Les principaux instruments utilisés sont le microscope métallographique, le MEB, la microsonde électronique et le ©Niton. Ces techniques ont permis d'étudier la minéralogie des sites, ainsi que les textures et la chimie des minéraux cibles (pyrite, sphalérite, chalcopyrite). La détermination des éléments mineurs dans les minéraux cibles permet de comparer deux échantillons entre eux à l'aide des méthodes statistiques non paramétriques de Kolmogorov-Smirnov et Colin-White. Durant cette étude, nous avons privilégié des paramètres obtenus à faibles coûts et avec des techniques faciles d'accès.

Cette étude a permis :

- d'établir 10 cartes d'identité sur 3 provinces : Neves Corvo et Tharsis dans la province Sud-Ibérique ; Alexandrinka, Dergamish, Yaman Kasy, Safyanovka, Ivanovka, Mauk et Sibay dans la province d'Oural et le fumeur noir de Rainbow. Chaque carte d'identité contient les paramètres suivants : composition minéralogique, microtextutes des minéraux cibles, pseudo-séquence paragénétique, contenus en éléments mineurs et leur distribution dans les minéraux cibles. Il est possible d'ajouter : 1) la « perte de mémoire » de chacun de ces paramètres lors du traitement minéralurgique si les données sont disponibles et 2) les résultats des tests de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White sur les teneurs en éléments mineurs des minéraux cibles dans le cas où l'on compare des gisements ;

- de discriminer tous les gisements appartenant à une même province ;

- de discriminer une province par rapport à l'autre ;

- de constater que l'utilisation des microtextures des pyrites est un bel exemple de paramètre permettant d'effectuer la traçabilité des tout-venants puisque dans certains gisements (Ivanovka et Mauk) il n'y a qu'un seul type de pyrite, ce qui permet de les différencier des autres. Rappelons que la comparaison est menée entre les prélèvements effectués à un moment donné dans les différents gisements étudiés et qui sont, selon les personnes qui nous les ont communiqués, représentatifs de la production au moment du prélèvement ;

- de constater que la texture des pyrites n'est pas influencée par l'âge, le domaine structural de la province ou les roches hôtes du gisement.

Cette étude a également permis d'identifier quelques difficultés dans l'établissement de la carte d'identité d'un gisement :

- Il peut être difficile d'obtenir des échantillons provenant d'une mine encore en activité. L'obtention d'échantillons à des stades précis du traitement minéralurgique n'est pas toujours aisée (complexité du schéma de la chaîne de traitement, confidentialité de traitement minéralurgique). D'autant plus, qu'il faut que les masses échantillonnées correspondent aux spécifications données par la « théorie de l'échantillonnage des matières morcelées » développée par Gy (1975). De même, certaines informations comme le temps de résidence peuvent être difficiles à obtenir ;

- La taille des fragments implique que l'on étudie les microtextures des minéraux cibles. Le problème de taille des fragments est renforcé lors de l'étude des échantillons provenant du traitement minéralurgique. La taille des minéraux peut poser des difficultés en fonction de la taille du faisceau de l'instrument utilisé lors des analyses ponctuelles ;

- Il faut un nombre d'analyses minimal pour réaliser les tests statiques. Tout d'abord ces analyses doivent boucler entre 98 et 102% et être significatives au seuil de 95 et/ou de 99% (ce qui signifie un risque d'erreur de respectivement 5 et 1%). En se référant à la formule de Sturges, nous devons avoir au moins 16 analyses pour effectuer le test statistique de Kolmogorov-Smirnov en prenant en compte le mode de calcul par quartile ; nous devons avoir au moins 100 analyses pour effectuer le test statistique de Kolmogorov-Smirnov en prenant en compte le mode de calcul pat décile et nous devons avoir au moins 15 analyses pour réaliser le test statistique de Colin-White ;

- On considère que les paramètres d'échantillonnage doivent être révisés tous les 6 mois ou au moins tous les ans (Gy, 1988). En référence à cette périodicité, il est suggéré de procéder de même pour la traçabilité. Ceci implique un accès assez facile à la mine pour échantillonner et des paramètres de traçabilité obtenus à faibles coûts et avec des techniques faciles d'accès.

L'objectif serait que chaque gisement possède une carte d'identité qui soit référencée dans une banque de données internationale. La carte d'identité d'un minerai serait un document officiel permettant de certifier de « l'identité » du minerai. Cela permettrait de rendre le marché plus transparent. De plus, comme les zones exploitées dans une mine peuvent varier au cours du temps et qu'il en est de même pour les chaînes de traitement minéralurgique ; ces cartes d'identité seraient à renouveler régulièrement (tous les 6 mois, au moins tous les ans) si on veut garder une banque de données à jour. Dans un souci de traçabilité des concentrés, l'établissement d'une carte d'identité du minerai permettrait le contrôle des échanges dans l'industrie minérale. Les différentes rubriques à prendre en compte dans une carte d'identité du minerai sont : 1) la composition minéralogique ; 2) les microtextures des minéraux cibles ; 3) la pseudo-succession paragénétique ; 4) la composition chimique et la distribution des éléments mineurs dans les minéraux cibles ; 5) la « perte de mémoire » des métaux au cours d'une chaîne de traitement minéralurgique. A ces rubriques, il pourrait être ajouté d'autres

paramètres qui n'ont pas pu être abordés lors de cette étude, par exemple les analyses d'éléments traces du tout-venant et du concentré.

Enfin, quelques pistes peuvent être envisagées pour affiner ce travail :

- L'amélioration de la précision des résultats pourrait être obtenue de différentes façons :

  1) L'augmentation du nombre d'analyses lors des séances de microsonde électronique pour répondre à la formule de Sturges, c'est-à-dire $K \geq \sqrt{n}$ (cf. paragraphe 2.5.2.3.1 du chapitre 2) pour la distribution par quartile et par décile, lors de la réalisation du test statistique de Komogorov-Smirnov. De plus, nous pourrions améliorer le test de Colin-White en possédant au moins 15 analyses pour chaque minéral cible de chaque gisement ;

  2) L'augmentation du nombre d'éléments significatifs caractérisant les minéraux cibles en utilisant une technique d'analyse avec une limite de détection plus faible (la limite de détection correspond à la plus basse concentration des éléments). Celle-ci est au mieux, dans les conditions idéales, d'environ 100 ppm (soit 0,01%) à la microsonde ;

  3) L'utilisation d'un diffractomètre Seifert XRD pour déterminer la composition en minéraux majeurs de chaque échantillon. Cette technique permet d'obtenir une composition chimique quantitative complète.

- Les données pour évaluer la « perte de mémoire » pourraient être obtenues à la mine en analysant directement les échantillons aux différentes étapes de la chaîne de traitement minéralurgique avec le ©Niton ;

- La numérisation des cartes d'identité pourrait être mise en place ;

- Enfin, l'objectif à poursuivre serait la construction d'une arborescence des paramètres (comme l'ont fait Melcher et al. en 2008 a et b). Cette méthode implique une hiérarchisation des paramètres considérés, valable pour tous les gisements de type VMS. L'établissement d'une telle arborescence constitue un « graal » de la traçabilité des minerais de métaux de base.

Le prix à payer pour assurer la traçabilité des minerais de métaux de base est celui d'un suivi des paramètres étudiés tout au long de la vie d'une mine, avec le coût opératoire mais aussi et surtout le coût en personnel qualifié. Un tel suivi, assuré par des personnes compétentes, permet aussi d'augmenter le corpus de connaissances sur un gisement donné et donc d'améliorer tant l'exploitation que le traitement des minerais. Il permet aussi d'assurer une meilleure gestion des ressources par une meilleure connaissance des éléments mineurs présents susceptibles, suivant les fluctuations du marché, de devenir des éléments valorisants.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

AD-HOC WORKING GROUP ON DEFINING CRITICAL RAW MATERIALS. Critical raw material for the EU, 2010. European Commission Entreprise et Industrie, Fraunhofer ISI, 85 pp.

AGAR G.E., CHIA J., REQUIS L., 1998. Flotation rate measurements to optimize an operating circuits. *Minerals Engineering* 11: 347-360.

AGAR G.E., 1987. Simulation in mineral processing. *Mineral Processing design* 122: 269-287.

ALBOUY L., CONDE L.N., FOGLIERINI F., LECA X., MORIKIS A., CALLIER L., CARVALHO P., SONGY J.C., 1981. Le gisement de sulfures massifs polymétallique de Neves Corvo (Baixo Alenejo, Sud Portugal). *Chronique de la Recherche Minière* 460: 5-27.

ALMODOVAR G.R., SAEZ R., PONS J.M., MAESTRE A., TOSCANO M., PASCUAL E., 1998. Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Mineralium Deposita* 33: 111-136.

ALVAREZ-MARRON J., BROWN D., PEREZ-ESTAUN A., PUCHKOV V., GOROZHANINA Y., 2000. Accreationary complex structure and kinematics during Paleozoic arc-continent collision in the Southern Urals. *Tectonophysics* 325: 175-191.

ANONYMOUS, 2007. Bird Deaths from Lead Poisoning Temporarily Close Magellan Mine. *Engineering & Mining Journal* 208 (4): 20.

AUCLAIR G., 1984. Les dépôts hydrothermaux sulfurés de la zone Cyatherm (EPR 13°N). Etude minéralogique, analyse et répartition du Sélénium et du Cobalt dans les paragénèses de haute température. DEA Brest.

AYE F., PICOT P., 1976. Sur les minéraux d'étain dans les amas sulfurés massifs: découvertes récentes, inventaire, gîtologie. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences de Paris* 282: 1909-1912.

B

BARTON P.B.JR., BETHKE P.M., 1987. Chalcopyrite disease in sphalerite: pathology and epidemiology. *American Mineralogist* 72: 451-467.

BARRIE C.T., HANNINGTON M.D., 1999. Introduction: Classification of VMS deposits based on host rock composition, in: BARRIE C.T., HANNINGTON M.D., (eds.) Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits:Processes and Examples in Modern and Ancient Settings: Reviews in Economic Geology, p. 2-10.

BEAUDOIN G., 2006. Gîtologie et métallogénie. *Manuel de cours de l'Université de Laval (Québec)*.

BENZAAZOUA M., MARION P., PINTO A., MIGEON H., WAGNER F.E., 2003. Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit (Portugal): a multidisciplinar study. *Minerals Engineering* 16: 1291-1302.

BENZAAZOUA M., MARION P., LIOUVILLE-BOURGEOIS L., HOUOT R., FRANCO A., PINTO A., 2002. Mineralogical distribution of some minor and trace elements during a laboratory flotation processing of Neves Corvo ore (Portugal). *Int. J. Miner. Process*. 66: 163-181.

BISCHOFF J.L., 1969. The Red Sea geothermal brine deposits: their mineralogy, chemistry and genesis. *In*: DEGENS, E.T., ROSS, D.A., (eds.) Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. Springer-Verlag. p. 368-401.

BLAZY P., 1970. La valorisation des minerais – manuel de minéralurgie. *Presses Universitaires de France*, Paris, 416 pp.

BOCHKAREV V.V., SURIN T.N., 1996. REE in Middle Devonian boninite-like basalts of the Urals. Yearbook 1995. Institute of Geology and Geochemistry, Yekaterinburg, Russia, p. 85-93 (in Russian).

BOOGAARD M.V.D., 1963. Conodonts of Upper Devonian and Lower Carboniferous age from southern Portugal. *Geologie en Mijnbouw* 42: 248-259.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY www.bgs.ac.uk

BROWN D., SPADEA P., 1999. Processes of forearc and accretionary complex formation during arc-continent collision in the Southern Ural Mountains. *Geology* 27: 649-652.

BROWN D., JUHLIN C., ALVAREZ-MARRON J., PEREZ-ESTAUN A., OSLIANSKI A., 1998. Crustal-scale structure and evolution of an arc-continent collision zone in the Southern Urals, Russia. *Tectonics* 17: 158-171.

BROWN L.R., 2006. Plan B 2.0: Rescuing a planet under stress and a civilization in trouble. W.W. Norton and Compagny in New York, New York, 109pp.

BRUNEAU L., JERLOV N.G., KOCZY F.F., 1953. Physical and chemical methods. *Reports of the Swedish Deep Sea Expedition* 3: 99-112.

BUSCHMANN B., JONAS P., MALETZ J., MASLENNIKOV V., ZAYKOV V., 2001. The Blyava VMS deposit (Mednogorsk district, Sakmara Zone, South Urals): Part II. Petrochemistry of volcanic rocks and implications on the geodynamic setting. *In*: ZAYKOV V.V., 7th Miass Student's Summer School 2001. Institute of Mineralogy, Urals Branch, Russian Academy of Science, Miass, p.247-251.

C

CALLIGARO T., POIROT J.P., QUERRÉ G., 1999. Trace element Fingerprinting of jewellery rubies by external beam PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 150: 628-634.

CENTRE DE RECHERCHES POUR LE DEVELOPPEMENT INTERNATIONAL www.irdc.ca

CHARLOU J.L., DONVAL J.P., FOUQUET Y., JEAN-BAPTISTE P., HOLM N., 2002. Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36j14VN, MAR). *Chemical Geology* 191: 345-359.

ÇILEK E.C., 2004. Estimation of flotation kinetic parameters by considering interactions of the operating variables. *Minerals Engineering* 17: 81-85.

CNRS (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) www.cnrs.fr

COMPTOIR NATIONAL DE L'OR www.gold.fr

COURCOUX G., 2010. L'impact des mines en Bolivie. *Actualité scientifique IRD*, fiche n°357.

COX D.P., SINGER D.A., 1988. Distribution of gold in porphyry copper deposits. *U.S. Geological Survey Open-File Report* 88-46, 10 pp.

D

DANILOV I.A., 2003. Lecciones de dinámica no-lineal. Editorial URSS, 215 pp.

DE ASENÇAO GUEDES R., 2004. Un gîte européen: l'amas sulfuré de Neves Corvo, Portugal. *Le Règne Minéral* 56 : 47-49.

DE BEAUMONT E., 1847. Note sur les émanations volcaniques et métallifères. 84 pp.

DE CARVALHO D., 1991. A case history of Neves Corvo massive sulfide deposit, Portugal, and implications for future discoveries. *Econ. Geol. Monogr*. 8 :314-334.

DE CARVALHO D., 1986. An introduction to the Neves Corvo copper mine, Portugal. SGA Iberian Field Conference – Portuguese section, 11-12 avril, Lab. Geol. Inst. Sup. Tecn. Lisbonne, p. 83-99.

DE LACERDA L.D., 1995. Amazon mercury emissions. *Nature* 374: 20-21.

DELAUTRE F., 2007. Tanzanite et autres zoïsites de Merelan. Thèse de l'Université de Nantes.

DENNIS D., MEREDITH J., 2000. An empirical analysis of process industry transformation systems. *Management Science* 46: 1085-1099.

DESBRUYÈRES D., BISCOITO M., CAPRAIS J.C., COLACO A., COMTET T., CRASSOUS P., FOUQUET Y., KHRIPOUNOFF A., LE BRIS N., OLU K., RISO R., SARRADIN P.M., SEGONZAC M., VANGRIESHEIM A., 2001. Variations in deep-sea hydrothermal vent communities on the Mid-Atlantic Ridge near the Azores plateau. *Deep Sea Research* 48: 1325-1346.

DIAMANTS INFOS www.diamants-infos.com

DIAMOND FACTS www.diamondfacts.org

DICTIONNAIRE FRANÇAIS DE MINERALURGIE, 1972. Société de l'industrie minérale. France. 79 pp.

DODGE Y., 2004. Statistique, dictionnaire encyclopédique. Springer-Verlag, 662 pp.

DOUVILLE E., CHARLOU J.L., OELKERS E.H., BIENVENU P., JOVE COLON C.F., DONVAL J.P., FOUQUET Y., PRIEUR D., APPRIOU P., 2002. Trace metals in hot acidic fluids from a deep-sea hydrothermal system in an ultra-mafic environment: Rainbow vent field (36j14VN MAR). *Chemical Geology* 184: 37-48.

DROESBEKE J.J., LEJEUNE M., SAPORTA G., 2005. Modèles statistiques pour données qualitatives, Technip, Ophrys, 291 pp.

F

FERNANDEZ RUBIO R., DE CARVALHO P., REAL F., 1988. Mining-hydrological characteristics of the undergroung copper mine of Neves Corvo, Portugal. In Third International Mine Water Congress, Melbourne, 22-28 october. Eds Australas. Inst. Min. Metall., p. 49-63.

FOUQUET Y., BARRIGA F., CHARLOU J.L., ELDERFIELD H., GERMAN C.R., ONDREAS H., PARSON L., RADFORD-KNOERY J., RELVAS J., RIBEIRO A., SCHULTZ A., APPRIOUAL R., CAMBON P., COSTA I., DONVAL J.P., DOUVILLE E., LANDURE J.Y., NORÙAND A., PELLE H., PONSEVERA E., RICHES S., SANTANA H., STEPHAN M., 1998. FLORES diving cruise with the Nautile near the Azores – First dives on the Rainbow field: seawater/mantle interaction. *InterRidgeNews* 7: 24-28.

FOUQUET Y., CHARLOU J.L., ONDREAS H., RADFORD-KNOERY J., DONVAL J.P., DOUVILLE E., APPRIOUAL R., CAMBON P., PELLE H., LANDURE J.Y., NORMAND A., PONZEVERA E., GERMAN C., PARSON L., BARRIGA F., COSTA I., RELVAS J., RIBEIRO A., 1997. Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the MAR (36_14VN). *Eos Trans.* 78: 832 (abstract).

FRANCHETEAU J., NEEDHAM H.D., CHOUKROUNE P., JUTEAU T., SÉGURET M., BALLARD R.D., FOX P.J., NORMARK W., CARRANZA A., CORDOBA D., GUERRERO J., RANGIN C., BOUGAULT H., CAMBON P., HÉKINIAN R., 1979. Massive deep-sea sulphide ore deposits discovered on the East Pacific Rise. *Nature* 277: 523-528.

FRANKLIN J.M., GIBSON H.L., JONASSON I.R., GALLEY A.G., 2005. Volcanogenic massive sulfide deposits. *Economic Geology* 100: 523-560.

FRANKLIN J.M., HANNINGTON M.D., 2002. Volcanogenic massive sulfides through time. Annual Meeting, Abstracts with Programs. *Geological Society of America* 34. 283 pp.

FRANKLIN J.M., 1996. Volcanic-associated massive sulphide base metals. *In*: Eckstrand O.R., Sinclair W.D., Thorpe R.I., (eds.) Geology of Canadian Mineral Deposit Types: Geological Survey of Canada, *Geology of Canada* 8: 158-183.

FRANKLIN J.M., LYDON J.W., SANGSTER D.F., 1981. Volcanic-associated massive sulfide deposits. *Economic Geology* 75: 485-627.

FRANSOO J.C., RUTTEN W.G.M.M., 1994. A typology of production control situations in process industries. *International Journal of Operations and Production Management* 14: 47-57.

G

GAILL F., BALLU V., CANNAT M., CRAWFORD W., DYMENT J., ESCARTÍN J., FOUQUET T., GOSLIN J., REVERDIN G., SARRADIN P.M., TARITS P., ANDREANI M., BONNIVARD E., BUCAS K., BURGAUD G., CAMBON M.A., CUEFF V., DURAND C., GROS O., HAMEL G., HENRIQUES M., HOIS E., ILDEFONSE B., KONN C., LE BRIS N., LE GUYADER H., RAVAUX J., SHILLITO B., TOULLEC J.Y., ZBINDEN M., 2008. Cruise MoMARDREAM-Naut and other MoMAR experiments at Rainbow and Lucky Strike in Summer 2007. *InterRidge News* 16: 15-16.

GALLEY A.G., HANNINGTON M.D., JONASSON I.R., 2007. A Volcanogenic massive sulphide deposits. In Goodfellow W.D. A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces and Exploration Methods: Geological Association of Canada. Eds Mineral Deposits of Canada, Special Publication 5: 141-161.

GALLEY A.G., 1993. Semi-conformable alteration zones in volcanogenic massive sulphide districts: *Journal of Geochemical Exploration* 48: 175-200.

GANNOUN A., TESSALINA S., BOURDON B., ORGEVAL J.J., BIRCK J.L., ALLÈGRE C.J., 2003. Re-Os isotopic constraints on the genesis and evolution of the Dergamish and Ivanovka Cu (Co, Au) massive sulphide deposits, south Urals, Russia. *Chemical Geology* 196: 193-207.

GARCIA DE MIGUEL J.M., 1990. Mineralogía, paragénesis y sucesión de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica en el suroeste de la Penõnsula Iberica. *Bol. Geol. Min.* 101: 73-105.

GASPAR O.C., 2002. Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves Corvo ores, Portugal: insight into their genesis. *The Canadian Mineralogist* 40: 611-636.

GERMAN C.R., THURNHERR A.M., KNOERY J., CHARLOU J.L., JEAN-BAPTISTE P., EDMONDS H.N., 2010. Heat, volume and chemical fluxes from submarine venting: a synthesis of results from the Rainbow hydrothermal field, 36_N MAR. *Deep Sea Research* 57: 518-527.

GIULIANI G., FALLICK A.E., GARNIER V., FRANCE-LANORD C., OHNENSTETTER D., SCHWARZ D., 2005. Oxygen isotope composition as a tracer for the origins of rubies and sapphires. *Geology* 33: 249-252.

GIULIANI G., FRANCE-LANORD C., COGET P., SCHWARZ D., CHEILLETZ A., BRANQUET Y., GIARD D., PAVEL A., MARTIN-IZARD A., PIAT D.H., 1998 a. Oxygen isotope systematic of emerald : relevance for its origin and geological significance. *Mineralium Deposita* 33: 513-519.

GIULIANI G., FRANCE-LANORD C., COGET P., SCHWARZ D., NOTARY F., CHEILLETZ A., CHAUSSIDON M., GIARD D., PIAT D., BARIAND P., 1998 b. Vers une carte d'identité isotopique $^{18}O/^{16}0$ des émeraudes naturelles et synthétiques. Association française de gemmologie. L'émeraude, connaissances actuelles et prospectives, p. 55-70.

GLOBAL WITNESS www.globalwitness.org

GONZALEZ F., MORENO, C., SAEZ R., CLAYTON G., 2001. Ore genesis age of the Tharsis Mining District (Iberian Pyrite Belt): a palynological approach. *Journal of the Geological Society of London* 159: 229-232.

GRACIA E., CHARLOU J.L., RADFORD-KNOERY J., PARSON L.M., 2000. Non-transform offsets along the Mid-Atlantic Ridge south of the Azores (38°N-34°N): ultramafic exposures and hosting of hydrothermal vents. Earth Planet Sci. Lett. 177: 89-103.

GUSEV G.S., GUSHCHIN A.V., ZAYKOV V.V., MASLENNIKOV V.V., MEZHELOVSKY N.V., PEREVOZCHIKOV B.V., SURIN T.N., FILATOV E.I., SHIRAI E.P., 2000. Geology and metallogeny of island arcs. In: MEZHELOVSKY N.V., (ed.) Geodynamics and Metallogeny: Theory and Implications for Applied Geology. Ministry of Natural Resources of the RF and GEOKART Ltd, Moscow, p. 213-295 (in Russian).

GY P., 2004. Special Issue: 50 years of Pierre Gy's Theory of Sampling Proceedings: First World Conference on Sampling and Blending. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 74: 61-70.

GY P., 1996. L'échantillonnage des lots de matière en vue de leur analyse. Sciences de l'ingénieur. Collection Mesures Physiques. Masson, 148 pp.

GY P., 1992. Sampling of heterogeneous and dynamic material systems: theories of heterogeneity, sampling, and homogenizing. Elsevier Science, 654 pp.

GY P., 1988. Hétérogénéité, échantillonnage, homogénéisation. Mason, Paris, 608 pp.

GY P., 1975. Théorie et pratique de l'échantillonnage des matières morcelées. Éditions P.G., 597 pp.

H

HAASE K.M., PETERSEN S., KOSCHINSKY A., SEIFERT R., DEVEY C.W., KEIR R., LACKSCHEWITZ K.S., MELCHERT B., PERNER M., SCHMALE O., SÜLING J., DUBILIER N., ZIELINSKI F., FRETZDORFF S., GARBE-SCHÖNBERG D., WESTERNSTRÖER U., GERMAN C.R., SHANK T.M., YOERGER D., GIERE O., KUEVER J., MARBLER H., MAWICK J., MERTENS C., STÖBER U., WALTER M., OSTERTAG-HENNING C., PAULICK H., PETERS M., STRAUSS H., SANDER S., STECHER J., WARMUTH M., WEBER S., 2009. Young volcanism and related hydrothermal activity at 5°S on the slow-spreading southern Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8: 1525-2027.

HAGEMANN F., DIALLO Y., ETIENNE A., MEHRAN F., 2006. Global Child Labour Trends 2000-2004. Statistical Information and Monitoring Programme on Child Labour (SIMPOC). International Programme on the Elimination of Child Labour (EPIC). International Labour Office, Geneva, 59pp.

HALFON J., ROSIQUE A., 1973. Comparaison des éléments « en traces » dans les blendes du filon et du stratiforme de Saint-Salvy (Tarn). *Bulletin du BRGM* 5: 403-432.

HANNINGTON M.D., BARRIE C.T., BLEEKER W., 1999. The giant Kidd Creek volcanogenic massive sulfide deposit, western Abitibi Subprovince, Canada: Preface and Introduction: *Economic Geology, Monograph* 10, p. 1-30.

HAYMON R.M., 1983. Growth history of hydrothermal black smoker chimneys. *Nature* 301: 695-698.

HAYMON R.M., KASTNER M., 1981. Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: Preliminary descriptions of mineralogy and genesis. *Earth Planet. Science Lett.* 53: 363-381.

HEKINIAN R., FEVRIER M., AVEDIK F., CAMBON P., CHARLOU H.D., NEEDHAM H.D., RAILLURD J., BOULEGUE J., MERLIVAT L., MOINOT A., MANGANINI S., LANGE J., 1983. East Pacific Rise near 13°N: Geology of new hydrothermal fields. *Science* 219: 1321-1324.

HERNÁINZ F., CALERO M., 2001. Froth flotation: kinetic models based on chemical analogy. *Chemical Engineering and Processing* 40: 269-275.

HERNÁINZ F., CALERO M., 1996. Flotation rate of celestite and calcite. *Chemical Engineering Science* 51: 119-125.

HERRINGTON R.J., MASLENNIKOV V., ZAYKOV V., SERAVKIN I., KOSAREV A., BUSCHMANND B., ORGEVAL J.J., HOLLAND N., TESSALINA S., NIMIS P., ARMSTRONG R., 2005. Classification of VMS deposits: Lessons from the South Uralides. *Ore Geology Reviews* 27: 203-237.

HERRINGTON R.J., SMITH M., MASLENNIKOV V., BELOGUB E., ARMSTRONG R., 2002. A short review of Paleozoic hydrothermal magnetite iron-oxide deposits of the south and central Urals and their geological setting. *In*: PORTER T.M., (ed.) Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold and Related Deposits: A Global Perspective, vol.2. PGC Publishing, South Australia, p. 243-253.

HERRINGTON R.J., SMITH M.P., ARMSTRONG R.N., MASLENNIKOV V.V., BELOGUB E., 2001. Short review of iron oxide deposits in the Palaeozoic of the south Urals. AMF Monograph Iron-Oxide Copper Gold Deposits Vol 2.

HERRINGTON R.J., 2000. Urals province. *In*: LARGE R., BLUNDELL D., (ed.) Database on Global VMS districts. Codes-GEODE. University of Tasmania, Australia, p. 58-76.

HERRINGTON R.J., ZAYKOV V.V., MASLENNIKOV V.V., 1999. Volcanic hosted massive sulfide deposits of the southern Ural. Society for Geology Applied to Mineral Deposits 5th Biennial Meeting and International Association on the Genesis of Ore Deposits 10th Quadrennal Symposium. Field Trip Excursion Guidebook, 55 pp.

HERRINGTON R.J., ARMSTRONG R.N., ZAYKOV V.V., MASLENNIKOV V.V., TESSALINA S.G., ORGEVAL J.J., TAYLOR R.N.A., 1998. Massive sulfide deposits in the South Urals: geological setting within the framework of the Uralide Orogen. *In*: BROWN D., JUHLIN C., PUCHKOV V., (eds.) Mountain Building in the Uralides: Pangea to Present. American Geophysical Union, Geophysical Monograph 132: 155-182.

HERZIG P.M., HANNINGTON M.D., 1995. Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor: A review. *Ore Geology Reviews* 10: 95-115.

HUMAN RIGHTS WATCH www.hrw.org

HUTCHINSON R.W., 1990. Precious metal in massive base metal sulfide deposits. *Geol. Rundshau* 79/2: 241-263.

HUTCHINSON R.W., 1973. Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance. *Economic Geology* 68: 1223-1246.

I

IFREMER (INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE POUR L'EXPLOITATION DE LA MER) wwz.ifremer.fr/institut

ILDEFONSE B., FOUQUET Y., HOISE E., DYMENT J., GENTE P., THIBAUT R., BISSESSUR D., YATHEESH V., 2008. Geological mapping of the Rainbow Massif, Mid-Atlantic Ridge, 36_140N. Trans. Am. Geophys. Union (EOS) 89.

INFO MINE www.infomine.com

INTERNATIONAL RESCUE COMMITTEE www.rescue.org

ISMAGILOV M.I., 1962. Some mineralogical and geochemical features of Dergamish copper – cobalt massive sulphide deposit. Geological and Mineralogical Particularities of Copper Massive Sulphide Deposits of Southern Urals. Institute of Geology, Ufa, URSS, p.74-97 (in Russian).

IVANOV S.N., KURITSYNA G.A., KHODALEVICH A.N., 1960. Novye dannye o genezise kolchedannykh mestorozhdenii Urala. New data of the genesis of massive sulphide deposits in the Urals. *In*: KORZHINSKII D.S., (ed.) Geneticheskiye problem rud. Eds Akad. Nauk SSSR Moscow, p.100-107 (in Russian).

IVANOV K., PUCHKOV V., 2011. Tectonics of Urals: Main features of Geology and development. The Fifth Workshop on 1:5M International Geological Map of Asia, Part two: Extended Abstracts and Papers. Beijing, China, 25-29 April. p.39-52.

J

JANSEN-VULLERS M.H., VAN DORP C.A., BEULENS A.J.M., 2003. Managing traceability information in manufacture. *International Journal of Information Management* 23: 395-413.

JEBRAK M., MARCOUX E., 2008. Géologie des ressources minérales. Gouvernement du Québec : bibliothèque et archives nationales du Québec, 667 pp.

JULIVERT M., FONTBOTÉ J.M., RIBEIRO A., CONDE L., 1974. Mapa tectonico de la Peninsula Iberica y Baleares. Ser. Publ. Ministerio de Industria, Madrid.

JUTEAU T., MAURY R., 2008. La croûte océanique, pétrologie et dynamique endogènes. Vuibert, 469 pp.

K

KEITA S., 2001. Etude sur les mines artisanales et les exploitations minières à petite échelle au Mali. MMSD project of IIED.

KELLY E.G., SPOTTISWOOD D.J., 1990. Introducción al procesamiento de minerals. Limusa, 530 pp.

KIMBERLEY PROCESS www.kimberleyprocess.com

KLAU W., LARGE D.E., 1980. Submarine exhalative Cu-Pb-Zn deposits, a discussion of their classification and metallogenesis. *Geologishe Jahrbuch* 40: 13-58.

KONTAR E.S., LIBAROVA L.E., 1997. The Cu, Zn, Pb metallogeny of Urals. Urals Geological Committee Report, Ekaterinburg, 233 pp. (in Russian).

KOROTEEV V.A., DE BOORDER H., NECHEUKHIN V.M., SAZONOV V.N., 1997. Geodynamic setting of the mineral deposits of the Urals. *Tectonophysics* 276: 291-300.

KUMA J.S., YENDAW J.A., 2010. The Need to Regularise Activities of Illegal Small-Scale Mining in Ghana. A Focus on the Tarkwa-Dunkwa Highway. *International Journal of Geosciences* 1: 113-120.

KUZNETSOV A.P., MASLENNIKOV V.V., ZAIDOV V.V., ZONENSHA N.L.P., 1990. Fossil hydrothermal vent fauna in Devonian sulfide deposits of the Uralian ophiolites. Deep-Sea Newsletter (Denmark) 17: 9-10.

KUZVART M., BOHMER M., 1978. Prospecting and exploration of mineral deposit. Academia Prague, 431 pp.

KVARNTRÖM B., OGHAZI P., 2008. Methods for traceability in continuous processes – Experience from an iron ore refinement process. *Minerals Engineering* 21: 720-730.

L

LARDEAU M., 1989. Minéralogie et pétrogenèse du minerai sulfuré du gisement volcano-sédimentaire à Zn-Cu-Ba-(Pa-Ag) de Chessy-les-Mines (Rhône). Application à l'étude des amas sulfurés métamorphisés. Documents du BRGM n°166.

LARGE R.R., 1992. Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits : features, styles and genetic models. *Economic Geology* 87: 471-510.

LEBEDEV L.M., 1967. Metacolloid in Endogenic Deposits. Plenum Press, New York, 298 pp.

LEBEDEV L.M., 1963. Installation for measuring dynamic parameters of polymerized materials. *In*: Measurement techniques 6, p. 911-915

LECA X., 1991. Discovery of concealed massive-sulphide bodies at Neves Corvo, southern Portugal – a case history. Discussion. Reply to Rocha Gomez A.A. Trans. Instn. Min. Metall., sect. B 100, p. B46.

LECA X., 1985. La découverte des amas sulfurés cachés de Neves Corvo (sud du Portugal). Essai de Méthodologie. *Chronique de la Recherche Minière* 479: 51-62.

LECA X., ALBOUY L., AYE F., PICOT P., 1985 . Caractéristiques principales du gisement de Neves Corvo (Portugal). *Chronique de la Recherche Minière* 481: 53-58.

LECA X., RIBEIRO A., OLIVEIRA J.T., SILVA J.B., ALBOUY L., DE CARVALHO P., MERINO H., 1983. Cadre géologique des minéralisations de Neves Corvo, Baixo Alentejo, Portugal. Mémoire BRGM 121, 79 pp.

LECOLLE M., 1972. Successions lithologiques et stratigraphiques dans la Province de Huelva (Espagne) ; position des minéralisations magnésifères et pyriteuses. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris* 274: 505-508.

LE FIGARO www.lefigaro.fr

LEISTEL J.M., MARCOUX E., THIEBLEMONT D., QUESADA C., SANCHEZ A., ALMODOVAR G.R., PASCUAL E., SAEZ R., 1998. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33: 2-30.

LEISTEL J.M., BONIJOLY D., BRAUX C., FREYSSINET P., KOSAKEVITCH A., LECA X., LESCUYER J.L., MARCOUX E., MILESI J.P., PIANTONE P., SOBOL F., TEGYEY M., THIÉBLEMONT D., VIALLEFOND L., 1994. The massive sulphide deposits of the South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria. Documents BRGM 234, 236 pp.

LEISTEL J.M., LECA X., LESCUYER J.L., 1992. Le gisement de Neves Corvo (Portugal) : une exception en ceinture sud-ibérique ? *Chronique de la Recherche Minière* 507.

LEISTEL J.M., LECA X., LESCUYER J.L., 1991. Compte rendu de mission au Portugal du 12 au 17 octobre. Visite de la mine de Neves Corvo.

LESCUYER J.L., LEISTEL J.M., MARCOUX E., MILESI J.P., THIEBLEMONT D., 1998. Late Devonian-Early Carboniferous peak sulphide mineralization in the Western Hercynides. *Mineralium Deposita* 33: 208-220.

LIAPUNOV A.M., 1892. The general problem of the stability motion. PhD Thesis. Kharkiv Mathematical Society (in Russian).

LITTLE C.T.S., HERRINGTON R.J., MASLENNIKOV V.V., ZAYKOV V.V., 1998. The fossil record of hydrothermal vent communities. In: Mills R.A., Harrison K., Modern Ocean Floor Processes and the Geological Record. *Geological Society of London* 148: 259-270.

LITTLE C.T.S., HERRINGTON R.J., MASLENNIKOV V.V., MORRIS N.J., ZAYKOV V.V., 1997. Silurian hydrothermal-vent community from the southern Urals, Russia. *Nature* 385: 146-148.

LME (LONDON METAL EXCHANGE) (BOURSE DES MÉTAUX DE LONDRES) www.lme.com

LOTZE F., 1945. Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Meseta. *Geotecktonische Forsch* 6: 78-92.

LUNDIN MINING http://www.lundinmining.com/s/Neves-Corvo.asp

LYDON, J.W., 1996, Characteristics of volcanogenic massive sulfide deposits: Interpretations in terms of hydrothermal convection systems and magmatic hydrothermal systems: Instituto Tecnologico Geominero de Espana, *Boletin geologico y minero* 107: 15-64.

LYDON J.W., 1988. Ore deposit models: 14. Volcanogenic massive sulfide deposits: Part 2. Genetic models. *Geoscience Canada* 15: 43-65.

LYDON J.W., 1984. Some observations on the morphology and ore textures of volcanogenic sulfide deposits of Cyprus. Geological Survey of Canada, Current Research 84: 601-610.

M

MARCOUX E., MOËLO Y., LEISTEL J.M., 1996. Bismuth and cobalt minerals as indicators of stringer zones to massive suphide deposits, Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 31: 1-26.

MARCOUX E., LEISTEL J.M., 1996. Mineralogy and geochemistry of massive sulphide deposits. Iberian Pyrite Belt. *Boletin Geologico Minero* 107: 117-126.

MASLENNIKOV V.V., MASLENNIKOVA S.P., LARGE R.R., DANYUSHEVSKY L.V., 2009. Study of Trace Element Zonation in Vent Chimneys from the Silurian Yaman Kasy Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposit (Southern Urals, Russia) Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology* 104: 1111-1141.

MASLENNIKOV V.V., ZAYKOV V.V., ZAYKOVA E.V., 2000. Paleohydrothermal Fields and Ore Formation Conditions at Massive Sulfide Deposits in the Uralian Paleoocean. *In*: MEZHELOVSKY N.V., MOROZOV A.F., GUSEV G.S., POPOV V.S., (eds.) Geodynamics and Metallogeny: Theory and Implications for Applied Geology. Ministry of Natural Resources of the Russian Federation and GEOKART Ldt., Moscow, p. 339-359.

MASLENNIKOV V.V., 1999. Sedimentogenesis, halmyrolysis and ecology of massive sulphide-bearing paleohydrothermal fields (after example of the South Ural). Doctoral thesis University of Miass, 348 pp. (in Russian).

MASLENNIKOV V.V., 1991. Lithological control of cupper massive sulphide ores (after the example of Sibay and Oktyabrskoye deposits, Ural). Sverdlovsk, UB of RAC URSS Press, 139 pp. (in Russian).

MASLENNIKOV V.V., ZAYKOV V.V., 1991. On destruction and axidation of sulphide mounds at the bottom Urals paleoocean Doklady Akademii Nauk of USSR 319: 1434-1437 (in Russian).

MATTE P., MALUSKI H., CABY R., NICOLAS A., KEPEZHINSKAS P., SOBOLEV S., 1993. Geodynamic model and $^{39}Ar/^{40}Ar$ dating for the generation and remplacement of the high-pressure (HP) metamorphic rocks in SW Urals. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 317: 1667-1674.

MELCHER F., GRAUPNER T., HENJES-KUNST F., OBERTHÜR T., SITNIKOVA M., GÄBLER E., GERDES A., BRÄTZ H., DAVIS D., DEWAELE S., 2008a. Analytical Fingerprint of Columbite-Tantalite (Coltan) Mineralisation in Pegmatites – Focus on Africa. Ninthe International Congress for Applied Mineralogy Brisbane, QLD, 8-10 September.

MELCHER F., SITNIKOVA M.A., GRAUPNER T., MARTIN N., OBERTHÜR T., HENJES-KUNST F., GÄBLER E., GERDES A., BRÄTZ H., DAVIS D.W., DEWAELE S., 2008b. Fingerprinting of conflict minerals: columbite-tantalite ("coltan") ores. *SGA News* 23: 6-14.

MENOR-SALVÁN C., TORNOS F., FERNÁNDEZ-REMOLAR D., AMILS R., 2010. Association between catastrophic paleovegetation changes during Devonian-Carboniferous boundary and the formation of giant massive sulfide deposits. *Earth and Planetary Science Letters* 229: 398-408.

MONDY Y., DESCHENES D., 2001. Le conflit en Sierra Leone : les diamants de sang. Institut Québécois des hautes études internationales. Université de Laval. Bulletin n°52, 4 pp.

MORENO C., SIERRA S., SAEZ R., 1996. Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. *In*: STRONGER P., SOMMERVILLE I.D., JONES G.L., (eds.) Recent Advances in Lower Carboniferous Geology. *Geological Society of London* 107: 153-162.

MORENO C., 1993. Post-volcanic Paleozoico f the Iberian Pyrite Belt: an exemple of basin morphologic control on sediment distribution in a turbidite basin. *Journal of Sedimentary Petrology* 63: 1118-1128.

MORICE E., 1956. Quelques tests non paramétriques. *Revue de statistique appliquée* 4: 75-107.

MORTON R.L., FRANKLIN J.M., 1987. Twofold classification of Archean volcanic-associated massive sulfide deposits. *Economic Geology* 82: 1957-1963.

N

NAUTILUS MINERALS www.nautilusminerals.com

NEPTUNE MINERALS www.neptuneminerals.com

NGUYEN A.V., SCHULZE H.J., 2003. Colloid Science of flotation. CRC Press, 840 pp.

O

OBSERVATOIRE DES RESSOURCES NATURELLES EN AFRIQUE AUSTRALE (SARW) sarwatch.org

OFTEDAHL C., 1958. A theory of exhalative-sedimentary ores. Geologiska Föreningens I Stockholm Förhandlingar 492: 1-19.

OGHAZI P., PALSSON B., TANO K., 2009. Applying traceability to grinding circuits by using Particle Texture Analysis (PTA). *Minerals Engineering* 22: 710-718.

OHASHI R., 1919. On the origin of Kuroko of the Kosaka mine. *Geol. Soc. Japan Journal* 26:107-132.

OLIVEIRA J.F., SARAIVA S.M., PIMENTA J.S., OLIVEIRA A.P.A., 2001. Kinetics of pyrochlore flotation from Araxá minerals deposits. *Engineering* 14: 99-105.

OLIVEIRA J.V., 1990. South Portuguese Zone: 1) Introduction, 2) Stratigraphy and syn-sedimentary tectonism in the South Portuguese zone. In: Dallmeyer R.D., Garcia E.M., Pre-Mesozoic geology of Iberia. Springer, p. 334-347.

ONEZIME J., CHARVET J., FAURE M., BOURDIER J.L., CHAUVET A., 2003. A new geodynamic interpretation for the South Portuguese zone (SW Iberia) and the Iberian Pyrite Belt genesis. *Tectonics* 22: 1-17.

ONEZIME J., 2001. Environnement structural et géodynamique des minéralisations de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique: leur place dans l'évolution hercynienne. Thèse de 3ème cycle de l'Université d'Orléans, 268 pp.

ONU www.un.org

ORGANISATION INTERNATIONALE DU TRAVAIL (OIT) www.ilo.org

ORGANISME DE NORMALISATION INTERNATIONAL (ISO) www.iso.org

P

PAPUNEN H., 1966. Framboidal textures of the pyritic layer found in a peat bog in S.E. Finland. *Bull. Comm. Geol. Finlande* 222: 117-125.

PARMENTIER E.M., SPOONER E.T.C., 1978. A theoretical study of hydrothermal convention and the origino f the ophiolitic sulphide ore deposits of Cyprus. *Earth and Planetary Science Letters* 40: 33-44.

PEREZ-ESTAUN A., ALVAREZ-MARRON J., BROWN D., PUCHKOV V., GOROZHANINA Y., BARYSHEV V., 1997. Along strike structural variations in the foreland thrust and fold belt of the southern Urals. Tectonophysics 276: 265-280.

PERKINS S., 2001. New type of hydrothermal vent looms large. *Science News* 160: 21.

PERNOT F., 2004. L'or. Artémis, 215 pp.

PIERCEY S.J., 2011. The setting style and role of magmastism in the formation of volcanogenic massive sulfide deposits. *Mineralium Deposita* 46: 449-571.

POLE NATIONAL DE TRAÇABILITE www.polenationaldetracabilite.com

POULSEN H., HANNINGTON M., 1995. Auriferous Volcanogenic Sulfide Deposits. *In:* ECKSTRAND O.R., SINCLAIR W.D., THORPE R.I. (Eds.) Geology of Canadian Mineral Deposit Types, Geology of Canada n°8, Decade of North America Geology (DNAG). *Geological Society of America* 1: 183-196.

PRESS W.H., FLANNERY B.P., TEUKOLSKY S.A., VETTERLING W.T., 1986. Numerical Recipes, The Art of Scientic Computing. Cambridge University Press, 818 pp.

PROGRAMME DES NATIONS UNIES POUR L'ENVIRONNEMENT www.unep.org

PROKIN V.A., BUSLAEV F.P., 1999. Massive copper-zinc sulphide deposits in the Urals. *Ore Geology Review* 14: 1-69.

PROKIN V.A., BUSLAEV F.P., NASEDKIN A.P., 1998. Types of massive sulphide deposits in the Urals. *Mineralium Deposita* 34: 121-126.

PROKIN V.A., POLTAVETS Y.A., 1996. Geodynamic formation conditions of Urals deposits endogene copper-ore and iron-ore. Annual Report Institute of Geology and Geochemistry, Ekaterinburg, p. 161-165 (in Russian).

PUCHKOV V.N., 1997. Structure and geodynamics of the Uralian orogen. *In*: BURG J.P., FORD M., (*eds.*) Orogeny Through Time. *Geological Society* 121: 201-236.

Q

QUESADA C., 1998. A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33: 31-44.

R

RAMDOHR P., 1980. The ore minerals and their intergrowths. International Series in Earth Sciences 35. Pergamon, 1269 pp.

REMOND G., HOLLOWAY P.H., 1985. Spectroscopie d'électrons, de rayons X et microréflectométrie appliqués à l'étude de la composition superficielle de la blende artificiellement et naturellement contaminée par des ions lourds. Rapport de fin d'études, CRR-85DT025. Mga/brgm.

RICOUR J., BIRLEA V., HOCQUART C., 2003. La mine de Neves Corvo: un géant face à son destin. *Géochronique* 87: 15-16.

ROEDDER E., 1968. The noncolloidal origin of « colloform » textures in sphalerite ores. *Economic geology* 63: 451-471.

ROUTHIER P., AYE F., BOYER C., LÉCOLLE M., MOLIERE E.P., PICOT P., ROGER G., 1978. La Ceinture Sud-Ibérique à amas sulfurés dans sa partie espagnole médiane. *Mémoire BRGM* 94, 265 pp.

RUST G.W., 1935. Colloïdal primary copper ores at cornwall mines, southeastern Missouri. *J. Geol.* 43: 398-426.

RUSTE J., 1978. Microanalyse et microscopie électronique à balayage. Ecole d'été de Saint Martin d'Hérès. 11-16 Septembre. Edition de Physique.

S

SÁEZ R., PASCUAL E., TOSCANO M., ALMODÓVAR G.R., 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. Mineralium Deposita 34: 549-570.

SÁEZ R., MORENO C., 1997. Geology of the Puebla de Guzman Anticlinorium. *In*: BARRIGA F.J.A.S., DE CARVALHO D., (eds.) Geology and VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt: Guide Book Series 27: 131-136.

SALPETEUR I., 1997. Neves Corvo Field Conference 1997: visite du gisement et compte rendu du congrès de la Society of Economic Geologist (Lisbonne, 10-14 mai). *Chronique de la Recherche Minière* 527: 56-59.

SAZONOV V.N., VAN HERK A.H., DE BOORDER H., 2001. Spatial and temporal distribution of gold deposits in the Urals. *Economic Geology* 96: 685-703.

SCHERMERHORN L.J.G., 1971. An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bull. Geol. Min.* 82: 239-268.

SCHNEIDERHÖHN H., 1941. Lehrbuch der Erzlagerstätenkunde. Gustav Fisher, Jena, 858 pp.

SCOTT S.D., 1997. Submarine hydrothermal systems and deposits. *In*: BARNES H.L., (ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Wiley, p. 797-876.

SCOTT S.D., 1992. Polymetallic sulfide riches from the deep: fact or fallacy? In: HSÜ K.J., THIEDE J., (eds.) Proceedings of Dahlem Conference on "Use and misure of the seafloor". Wiley, p. 87-115.

SÉNAT www.senat.fr

SERRANTI S., FERRINI V., MASI U., CABRI L.J., 2002. Trace-element distribution in cassiterite and sulfides from urbane and massive ores of the Corvo deposit, Portugal. *Canadian Mineralogist* 40: 815-835.

SEYFREID W.E. JR., PESTER N.P., DING K., ROUGH M., 2011. Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36_N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on subseafloor alteration processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 1574-1593.

SHERRER, LEGENDRE P., BORCARD D., 1997. Statistical comparison of univariate tests of homogeneity of variance. 393 pp.

SILLITOE R.H., 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology* 105: 3-41.

SIMONEIT B.R.T, PETERS K.E., ROHRBACK B.G., BRENNER S., KAPLAN I.R., 2004. Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulphide deposits of the Rainbow fields (Mid-Atlantic Ridge at 36°N). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 2275-2294.

SINGER D.A., 1995. World-class base and precious metal deposits – a quantitative analysis. *Economic Geology* 90: 88-104.

SLACK, J.F., 1993. Descriptive and grade-tonnage models for Besshi-type massive sulphide deposits. *In*: KIRKHAM R.V., SINCLAIR W.D., THORPE R.I., DUKE J.M., (eds.) Mineral Deposits Modeling. Geological Association of Canada 40: 343-371.

SMIRNOV V.I., 1988. Mednokolchedannye mestorozhdeniya Urala : Geologicheskoye stroeniye – Massive copper sulphide deposits in the Urals. Geology Uralskoye otdeleniye, Akad. Nauk SSSR, Sverdlovsk, 241 pp. (in Russian).

SOLER E., 1980. Spilites et métallogénie: la province pyrio-cuprifère de Huelva (SW Espagne). Thèse de 3ème cycle de l'Université de Nancy, 461 pp.

SOLOMON M., 1976. Volcanic massive sulphide deposits and their host rocks – a review and an explanation. *In:* WOLF K., *Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits* 6: 21-54.

STEELE D.C., 1995. A structure for lot-tracing design. Production and Inventory Management Journal 36: 53-59.

STRAUSS G.K., BECK J.S., 1990. Gold mineralizations in the SW Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 25: 237-245.

STURGES H., 1926. The choice of a class-interval. *Journal of American statistical association* 21: 65-66.

SURIN T.N., 1991. Geodynamics and metallogeny of the Uchaly-Alexandrinka Zone. *In:* KOROTEEV V.A., PROKIN V.A., SAZONOV V.N., ZOLOEV K.K., NECHEUHIN V.V., GRYAZNOV O.N., RAPPOPORT M.S., YAKUSHEV V.M., (eds.) Geodynamics and Metallogeny of the Urals. Urals Branch, Russian Academy of Science, Sverdlovsk, p. 122-123 (in Russian).

T

TERRY, R.D., CHILINGAR. G.V. 1955. Comparison charts for visual estimation of foliage cover. *Journal of Sedimentary Petrology* 25 (3): 229-234.

TESSALINA S.G., ZAYKOV V.V., ORGEVAL J.J., AUGE T., OMENETTO P., 2001. Mafic-ultramafic hosted massive sulphide deposits in Southern Urals (Russia). *In*: PIESTRZYNSKI ET AL., (eds.) Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. Swets and Zeitlinger, Lisse, p. 353-356.

TESSALINA S.G., MASLENNIKOV V.V., SURIN T.N., 1998. Aleksandrinskoe Medno-tsinkovo-Kolchedannoe Mestorozhdenie (The Aleksandrinka Cu-Zn Massive Sulphide Deposit). Institute of Mineralogy, Urals Branch, Russian Academy of Science, Miass, 228 pp. (in Russian).

TORNOS F., SOLOMON M., CONDE C., SPIRO B.F., 2008. Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite belt: geological, lithogeochemical, and stable isotope evidence for deposition in a brine pool. *Economic Geology* 103: 185-214.

TORNOS F., 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews* 28: 259-307.

TORNOS F., CLAVIJO E.G., SPIRO B., 1998. The Filon Norte orebody (Tahrsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shalehosted massive suphide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineralium Deposita* 33: 150-169.

TÖYRYLÄ I., 1999. Realising the Potential of Traceability – A case Study Research on Usage and Impacts of Product Traceability. Acta Polytechnica Scandinavia, Mathematics, Computing and Management in Engineering. Helsinki University of Technolohy. Doctorial thesis 97.

TUCKER-BARRIE C., AMELIN Y., PASCUAL E., 2002. U-Pb geochronology of VMS mineralization in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 37: 684-703.

U

USGS www.usgs.gov

USGS MINERALS YEARBOOKS minerals.usgs.gov/minerals/pubs/myb.html

V

VAN DEN BOGAARD M., SCHERMERHORN L.J.G., 1975. Conodont faunas from Portugal and southwestern Spain. Part 1: a Famennian conodont fauna at Cabezas del Pasto. Part 3: Carboniferous conodont at Sotiel Coronoda. *Scripta Geol*. 28: 1-43.

VAN DEN BOGAARD M., 1967. Geology of the Pomarao region (Southern Portugal). PhD Thesis of Rotterdam University, 113 pp.

VELASCO F., SANCHEZ-ESPAÑA J., BOYCE A.J., FALLICK A.E., SÁEZ G.R., ALMODÓVAR G.R., 1998. A new sulphur isotopic study of some Iberian pyrite belt deposits: Evidence of a textural control on suphur isotope composition. *Mineralium Deposita* 34: 4-18.

VIALLEFOND L., 1982. Indicateurs géochimiques en roche dans l'enveloppe d'un amas sulfuré volcano-sédimentaire: amas de Neves (Portugal). *Documents BRGM* 47: 228-229.

24 H GOLD www.24hgold.com

VOLKORA Z.V., 1947. Sur la loi régissant le processus de séparation des solides de flottabilité différente. *Acta Phys. Chem*. 65: 181-192.

W

WATANABE T., 1973. Some problems concerning on geochemistry of Kuroko deposits, with bibliography for the Kuroko research. Organizing Committee for the 1973 Annual Meeting of Geochemical Society, 83 pp. (in Japanese).

WAVRER P., 1997. Apport à la théorie de l'échantillonnage des solides hétérogènes. Application à des grandeurs mesurées sur matières premières, secondaires et ultimes. *Documents du BRGM* 265.

WILKIN R.T., BARNES H.L., 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 323-339.

WILLS B.A., 1997. Mineral Processing technology. Butterworth-Heinemann, 456 pp.

WILSON M., 1993. Igneous petrogenesis. Chapman & Hall. London, 466 pp.

WORLD DIAMOND COUNCIL (CONSEIL MONDIAL DU DIAMANT) www.worlddiamondcouncil.com

WORLD GOLD COUNCIL (DOCUMENT TRIMESTRIEL GOLD DEMAND TRENDS) www.gold.org/investment/research/regular_reports/gold_demand_trends/

WWF www.worldwildlife.org

X

XU M., 1998. Modified flotation rate constant and selectivity index. *Minerals Engineering* 11: 271-278.

Y

YALCIN E., KELEBEK S., 2011. Flotation kinetics of a pyritic gold ore. *International Journal of Mineral Processing* 98: 48-54.

YAROSH P.Y., 1973. Diagenez I Metamorfizm Kolchedannykh rud na Urale (Diagenesis and Metamorphism of Massive Sulphide Ores in the Urals). Nauka, Moscow, 240 pp. (in Russian).

Z

ZAKHAROV A.A., ZAKHAROVA A.A., 1975. Dependence of the Ivanovka deposits suphide ore composition from the host-rocks lithology (Southern Urals). Geology and Conditions of Southern Urals Copper Deposits Formation. Institute of Geology, Ufa, p. 105-110 (in Russian).

ZAYKOV V.V., ZOYAKOVA E.V., MASLENNIKOV V.V., 2000. Volcanic complexes and ore mineralization in spreading basins of the southern urals. *In*: MESHELOVSKY N.V. ET AL., (eds.) Geodynamics and Metallogeny. Nauka Publishing House, Moscow, p. 315-337.

ZAYKOV V.V., HERRINGTON R.J., 1998. Mawsonite from products of submarine oxidation at the Molodezhnoe Cu massive sulfide deposit, the southern Urals. *Urals Mineralogy* 8: 40-48 (in Russian).

ZAYKOV V.V., MASLENNIKOV V.V.,ZOYAKOVA E.V., HERRINGTON R.J., 1996. Hydrothermal activity and segmentation in the Magnitogorsk-West Mugodjarian zone on the margins of the Urals paleoocean. *In:* MACLEOD C.J., TYLER P.A., WALKER C.L., (eds.) Tectonic, Magmatic, Hydrothermal and Biological Segmentation of the Mid Ocean Ridges. *Geological Society of London* 118: 199-210.

ZAYKOV V.V., SHADLUN T.N., MASLENNIKOV V.V., BORTNIKOV N.S., 1995. The Yaman Kasy sulfide lode as ruins of ancient bleck smoker at the floor of Uralian paleoocean. *Geology of Ore Deposits* 37: 511-529 (in Russian).

ZAYKOV V.V., 1991. Volcanism and Sulphide Mounds of Paleoocean margins On example of Sulphide-Bearing Zones of Urals and Siberia. Nauka, Moscow (in Russian).

ZHABIN A.G., 1977. Peculiarities of ore body of ore deposition hydrothermal-sedimentary facies. *Geology of Ore Deposits* 1: 51-69.

ZONENSHAIN L.P., KORINEVSKY V.G., KAZMIN V.G., PECHERSKY D.M., KHAIN V.V., MATEVEENKOV V.V., 1984. Plate tectonic model of the south Urals development. *Tectonophysics* 109: 95-135.

Annexes

Annexes du Chapitre 2 :

A.2.1 Certificat d'origine du « Processus de Kimberley »

A.2.2 Détermination de la composition minéralogique par analyse d'images

A.2.3 Standards et raies utilisés à la microsonde

A.2.4 Conditions analytiques et limites de détection pour les éléments anlysés

A.2.5 Tables de Colin-White

A.2.1 Certificat d'origine du « Processus de Kimberley » pour l'Europe

Spécimen du certificat communautaire du processus de Kimberley

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE

CERTIFICAT DU PROCESSUS DE KIMBERLEY

Numéro unique:
Code-pays alpha 2, ISO 3166-1

Autorité communautaire délivrant le certificat:
Les diamants bruts faisant partie du présent chargement ont été traités conformément aux dispositions du système de certification international du processus de Kimberley pour les diamants bruts.

Pays d'origine: ..... Nombre de lots: .....

Exportateur: Nom: .....

Adresse: .....

Importateur: Nom .....

Adresse: .....

	Carats	Valeur (US)
7102 10		
7102 21		
7102 31		

Délivré le: ..... Expire le: .....

.....
Signature/Cachet de l'autorité communautaire

Il est certifié que le contenu du contenant accompagnant le certificat du processus de Kimberley de la Communauté n° ..... correspond audit certificat.

Autorité importatrice: ..... Date: .....

CONFIRMATION DE L'IMPORTATION

Il est certifié que les diamants bruts accompagnant le certificat communautaire n° ..... ont été importés dans (en) ..... et contrôlés conformément au système de certification du processus de Kimberley pour les diamants bruts. Copie du certificat d'accompagnement de la confirmation

Date de réception par l'autorité importatrice: .....

Autorité importatrice: ..... Date: .....

.....
Signature

A.2.2 Détermination de la composition minéralogique par analyse d'images des échantillons prélevés au cours de la chaîne de traitement minéralurgique

L'analyse d'images permet d'estimer la teneur en différents minéraux (ou en grains présentant une microtexture donnée) au sein de chaque échantillon. Elle se base sur l'étude de photographies prises au microscope métallographique. Trois photos représentatives de l'échantillon ont été prises afin d'avoir une meilleure précision dans les résultats. L'ensemble des étapes de l'analyse d'images est illustré dans la figure A.2.1.

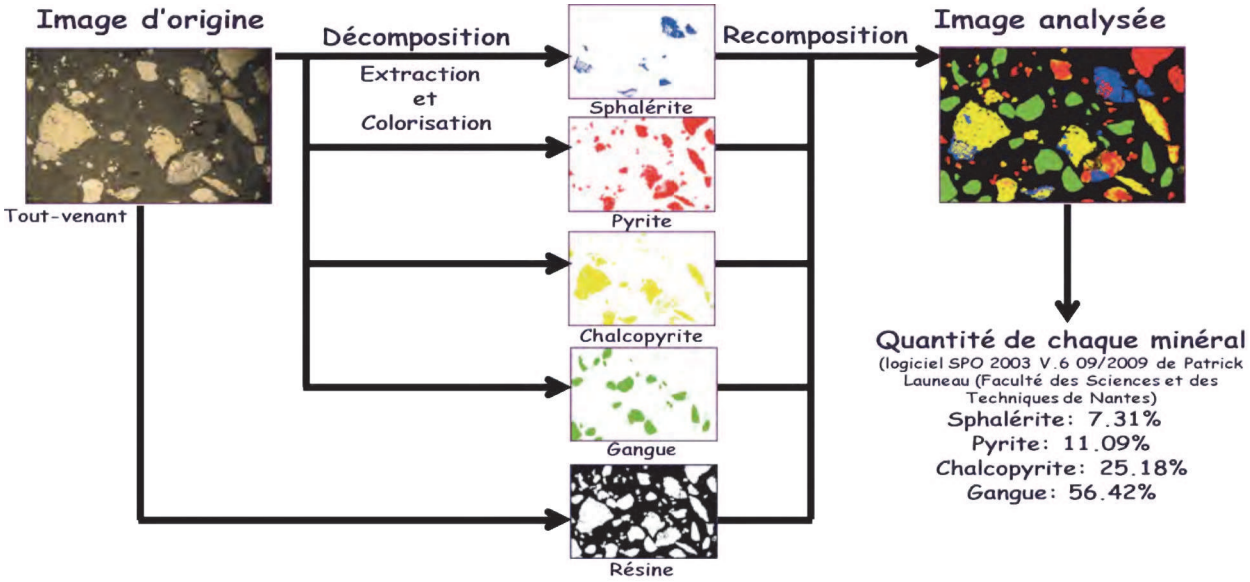


Figure A.2.1 : Différentes étapes de l'analyse d'images.

La première phase de l'analyse d'images a été de séparer la résine, les grains de gangue, la chalcopyrite, la pyrite et la sphalérite. Seuls les minéraux cibles sont pris en compte à cause de la difficulté à séparer de façon semi-automatique les différents minéraux. Ce repérage sert à prendre en compte l'ensemble des minéraux présents dans chaque échantillon.

Le logiciel de retouches d'image se base sur la réponse spectrale des minéraux éclairés. La photo prise étant une composition colorée de rouge, vert et bleu, on peut alors séparer et modifier la réponse spectrale afin de faire ressortir certains minéraux particuliers. Afin de réaliser cette séparation, des sites tests ont été choisis sur les photos pour repérer un minéral. Ces sites tests ont permis d'appliquer, à l'ensemble des minéraux présentant une réponse spectrale identique, une coloration particulière. Par la suite, l'action est réitérée en prenant en compte l'ensemble des grains de l'image.

Ces images ont été importées dans le logiciel SPO 2003 créé par Patrick Launeau de l'université de Nantes. Ce logiciel permet de calculer les caractéristiques de l'image, à savoir: le nombre de

grains, leur taille, mais aussi leur orientation préférentielle. Dans le cadre de cette étude, les échantillons étant composés de poudre, seule la quantité de grains ainsi que leur taille étaient intéressantes. Les résultats obtenus ont été traités afin d'obtenir la surface totale occupée par l'ensemble des grains sélectionnés pour chaque image. Les résultats relatifs, d'une part aux minéraux cibles et d'autre part à l'ensemble des grains, permettent de calculer d'une part le pourcentage des minéraux contenus dans l'échantillon (Tab. A.2.1) et d'autre part la teneur en cuivre (en supposant que ce métal n'est porté que par la chalcopyrite), en fer (en supposant que ce métal n'est porté que par la pyrite) et en zinc (en supposant que ce métal n'est porté que par la sphalérite) au sein de chaque échantillon étudié (Tab. A.2.2).

Tableau A.2.1 : Pourcentage des minéraux contenus dans chaque échantillon prélevé au cours du traitement minéralurgique de Neves Corvo.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
% Pyrite	11,09	58,75	44,24	9,15	14,92	21,13	14,34
% Chalcopyrite	25,18	15,59	20,78	5,45	5,52	70,45	0,60
% Sphalérite	7,31	5,78	11,34	7,88	4,05	3,37	2,88
% Matrice	56,42	19,87	23,64	77,51	75,51	5,06	82,18

Cette teneur est ensuite comparée aux résultats de l'analyse chimique en roche totale fournie par le laboratoire de la mine (Tab. A.2.2). On a ainsi un moyen de contrôler la qualité de l'analyse d'images et sa représentativité au regard de la teneur en métal.

Tableau A.2.2 : Teneur en métal de chaque échantillon prélevé au cours du traitement minéralurgique de Neves Corvo. Pour chaque métal, la première ligne représente la teneur obtenue par analyse d'images et la deuxième ligne la teneur obtenue par le laboratoire de la mine.

Echantillons	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Temps de résidence	0	10	13	38	60	205	113
t_{Fe}	7,52	31,28	24,54	6,94	11,02	11,29	10,98
$t_{Fe(Somincor)}$				22,54	21,07	30	22,31
t_{Cu}	10,92	5,31	7,37	2,65	2,61	24,07	0,29
$t_{Cu(Somincor)}$				2,92	0,52	23,14	0,67
t_{Zn}	5,59	3,47	7,10	6,74	3,37	2,03	2,49
$t_{Zn(Somincor)}$				0,77	0,49	2,94	0,58

On peut donc obtenir l'évolution de la teneur en métal en fonction de l'avancement du traitement minéralurgique (Fig. A.2.2).

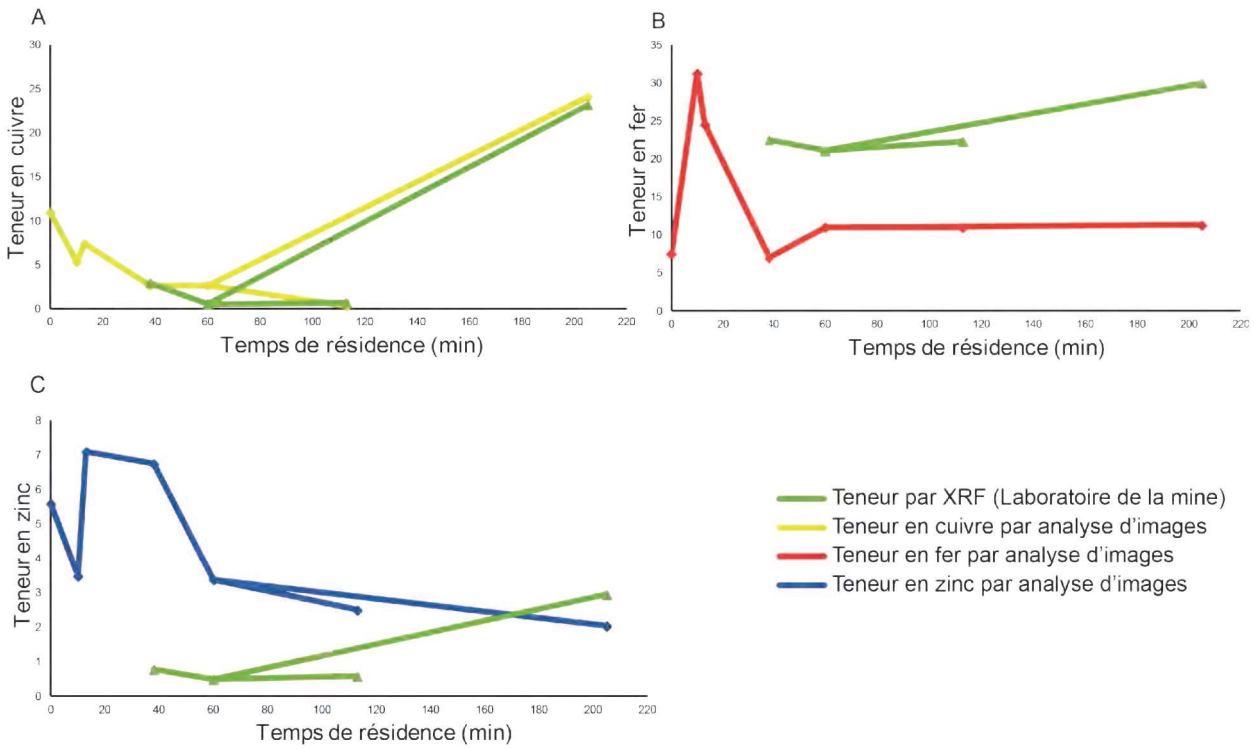


Figure A.2.2 : Représentation graphique de la teneur en métal en fonction du temps de résidence. Pour chaque cas, il y a la courbe de la teneur en métal obtenue par analyse d'images et la courbe de la teneur en métal obtenue par le laboratoire de la mine. A) Teneur en cuivre ; B) Teneur en fer ; C) Teneur en zinc.

On peut constater que la répartition de la concentration de la chalcopyrite varie conformément aux analyses chimiques (XRF) fournies par l'industrie minière (Fig. A.2.2 A). Cela montre que, bien que la chalcopyrite n'est pas le seul minéral porteur de la minéralisation, sa répartition dans les différents échantillons suit l'évolution du minerai en fonction du traitement minéralurgique.

On peut constater que les résultats sont assez approchants pour le cuivre. Pour le fer, les résultats sont ressemblants mais il y a une erreur un peu plus importante (Fig. A.2.2 B). Le zinc montre des résultats différents entre les données obtenues par analyse d'images et celles fournies par la mine (Fig. A.2.2 C). Il faut noter que ce dernier graphique n'a pas la même échelle que les deux autres.

Les erreurs peuvent être causées par :

-une photographie de moins bonne qualité (plus la qualité de la photo de départ est faible, moins les résultats seront fiables) ;

-la lumière réfléchie sur la section polie. Celle-ci doit être uniforme au moment de prendre la photo (l'inégalité d'éclairage cause des variations de réponses spectrales des minéraux étudiés) ;

-une erreur d'appréciation quant à la représentativité des photos sur l'ensemble de chaque section ;

-le fait que nous ne prenons pas en compte toutes les espèces minérales. On les assimile à la gangue ;

-l'échantillon S3 est composé de grains de plus grande taille. Les résultats liés à cet échantillon sont donc à prendre avec précaution. Cette différence de taille de grains ne permet pas d'avoir une bonne représentativité des photos avec un zoom X5.

A.2.3 Standards et raies utilisés à la microsonde électronique

Programme « Pyrites »

Elément	Transition	Standard
Fe	Kα	Pyrite
S	Kα	
Se	Lα	Se métal
As	Lα	As
Zn	Kα	Sphalérite
Ni	Kα	Ni métal
Pb	Mα	PbS
Ag	Lβ	Ag métal
In	Lα	Roquésite
Cu	Kα	
Bi	Mα	Bi19I3S27*
Co	Kα	Co métal
Te	Lα	Te
Sb	Lα	Sb2S3
Sn	Lα	Cassitérite

** Miehe, G. & Kupcik, V. (1971) Die Kristallstruktur des $Bi(Bi_2S_3)_9I_3$. Naturwissenschaften 58, 219*

Programme « Sphalérites »

Elément	Transition	Standard
Zn	Kα	Sphalérite / Pyrite
S	Kα	
Se	Lα	Se métal
Ga	Kα	AsGa
Fe	Kα	Pyrite
Ge	Kα	Ge
Hg	Mβ	HgS
Ag	Lβ	Ag métal
In	Lα	Roquésite
Cu	Kα	
Cd	Lβ	Cd métal
Mn	Kα	MnTiO3
Te	Lα	Te
Sb	Lα	Sb2S3
Sn	Lα	Cassitérite

A.2.4 Conditions analytiques et limites de détection pour les éléments analysés

Tension d'accélération=25 kV Courant appliqué au faisceau=25nA	S	Se	Te	As	Sb	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Pb	Bi	Ag	In	Sn	Ge	Cd	Ga	Mn	Hg
Pyrite																				
Seuils de détection minimum (en ppm)*				90		40	40													
Temps de comptage (en s)	10	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Chalcopyrite																				
Seuils de détection minimum (en ppm)*		80		90						80			100	70						
Temps de comptage (en s)	10	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Sphalérite																				
Seuils de détection minimum (en ppm)*					250				100				100	500	300	750	100	600	70	200
Temps de comptage (en s)	10	20	20	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

* d'après Lardeau, 1989

A.2.5 Tables de Colin-White

Test Bilatéral – Risque 5%

1er cas : Les conditions initiales imposent n1 ≤ 15 ≤ n2 ≤ 28

n_2 \ n_1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
4			10											
5		6	11	17										
6		7	12	18	26									
7		7	13	20	27	36								
8	3	8	14	21	29	38	49							
9	3	8	15	22	31	40	51	63						
10	3	9	15	23	32	42	53	65	78					
11	4	9	16	24	34	44	55	68	81	96				
12	4	10	17	26	35	46	58	71	85	99	115			
13	4	10	18	27	37	48	60	73	88	103	119	137		
14	4	11	19	28	38	50	63	76	91	106	123	141	160	
15	4	11	20	29	40	52	65	79	94	110	127	145	164	185
16	4	12	21	31	42	54	67	82	97	114	131	150	169	190
17	5	12	21	32	43	56	70	84	100	117	135	154	175	195
18	5	13	22	33	45	58	72	87	103	121	139	159	179	201
19	5	13	23	34	46	60	74	90	107	124	144	163	184	205
20	5	14	24	35	48	62	77	93	110	128	148	168	189	211
21	6	14	25	37	50	64	79	95	114	132	152	172	194	216
22	6	15	26	38	51	66	82	99	117	136	156	177	199	222
23	6	15	27	39	53	68	85	102	120	139	160	181	203	226
24	6	16	28	40	55	70	87	104	123	143	164	185	208	232
25	6	16	28	42	57	72	89	107	126	146	168	190	213	237
26	7	17	29	43	58	74	92	110	129	150	172	194	218	242
27	7	17	31	45	60	76	94	113	133	154	176	199	223	247
28	7	19	32	46	62	78	96	116	136	157	180	203	228	253

Test Bilatéral – Risque 1%

1er cas : Les conditions initiales imposent n1 ≤ 15 ≤ n2 ≤ 28

n_2 \ n_1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
5				15										
6			10	16	23									
7			10	17	24	32								
8			11	17	25	34	43							
9		6	11	18	26	35	45	56						
10		6	12	19	27	37	47	58	71					
11		6	12	20	28	38	49	61	74	87				
12		7	13	21	30	40	51	63	76	90	106			
13		7	14	22	31	41	53	65	79	93	109	125		
14		7	14	22	32	43	54	67	81	96	112	129	147	
15		8	15	23	33	44	56	70	84	99	115	133	151	171
16		8	15	24	34	46	58	72	86	102	119	137	155	175
17		8	16	25	36	47	60	74	89	105	122	140	159	179
18		8	16	26	37	49	62	76	92	108	125	144	163	184
19	3	9	17	27	38	50	64	78	94	111	128	147	167	188
20	3	9	18	28	39	52	66	81	97	113	132	151	171	193
21	3	9	18	29	40	53	68	83	99	116	135	155	175	197
22	3	10	19	29	42	55	70	85	102	119	138	158	179	201
23	3	10	19	30	43	57	71	87	104	122	142	162	184	206
24	3	10	20	31	44	58	73	89	107	125	145	166	188	210
25	3	11	20	32	45	59	75	91	109	128	148	170	192	215
26	3	11	21	32	46	60	76	94	112	131	152	173	196	220
27	4	11	21	33	47	62	78	96	115	134	155	177	200	224
28	4	11	21	34	48	63	80	98	117	137	159	181	204	229

Test Bilatéral – Risque 5% et 1%

2ème cas : Les conditions initiales imposent 15 < n1 < n2

5%	1%
1,96	2,58

Julie MACHAULT

Paramètres minéralogiques et microtexturaux utilisables dans les études de traçabilité des minerais métalliques

Que ce soit à des fins spéculatives ou pour financer des conflits armés, une grande opacité entoure les filières des concentrés de matières premières minérales dont la demande ne cesse d'augmenter. Compte-tenu de l'éloignement entre les sites primaires d'extraction et les sites de production de produits finis, il est difficile d'identifier l'origine de ces produits. Dans un souci de traçabilité des concentrés, l'établissement d'une carte d'identité du minerai permettrait le contrôle des échanges dans l'industrie minérale. Le problème peut être posé en termes d'inversion: remonter au minerai d'origine en étudiant le produit vendu. Deux stades doivent être distingués: 1) la caractérisation du minerai brut et 2) la « perte de mémoire » des caractéristiques du tout-venant au cours du traitement minéralurgique. Les paramètres retenus sont la composition minéralogique, l'identification de microfaciès caractéristiques des minéraux cibles, la pseudo-succession paragénétique, le contenu et la distribution en éléments mineurs de minéraux cibles. Les minéraux cibles retenus sont la pyrite pour son ubiquité, la sphalérite car elle est susceptible d'incorporer une grande variété d'éléments mineurs, éventuellement valorisants ainsi que la chalcopyrite car elle est souvent liée aux deux autres minéraux. La comparaison de la composition chimique des phases minérales est effectuée en calculant la distance de Kolmogorov-Smirnov et de Colin-White. Des tests ont été réalisés sur les gîtes de type amas sulfuré volcanogène. Ils ont montré que les caractéristiques retenues permettaient de distinguer les pyrites, les sphalérites et les chalcopyrites de deux gisements de la province Sud-Ibérique (IPB), de sept gisements de la province d'Oural et du fumeur noir actuel de Rainbow. Les cartes d'identité obtenues permettent de discriminer les différents sites (IPB, Oural et Rainbow) et les gisements d'une même province. Les paramètres minéralogiques et microtexturaux ont également été suivis au cours du traitement minéralurgique de la mine de Neves Corvo. Pour une chaîne de traitement donnée, le paramètre « perte de mémoire » est une estimation de l'erreur commise lors de l'inversion, mais aussi une façon de caractériser une succession d'opérations minéralurgiques.

Mots clés : traçabilité, carte d'identité, « perte de mémoire », minéraux cibles, Kolmogorov-Smirnov, Colin-White, amas sulfuré volcanogène, province Sud-ibérique, province d'Oural, Rainbow.

Mineralogical and microtextural parameters used in metal ores traceability studies

The demand in mineral resources is increasing rapidly, but there is a lack of transparency in the trade of concentrated raw mineral materials because of speculation and involvement in the financing of armed conflicts. Because of the distance between the primary extraction and the final production sites it is difficult to check the origin of such products. An identity card is required for minerals which would permit trading in the mineral industry to be verified and ensure traceability of concentrates. This problem may be considered as an inversion process: studying the products sold to identify the original ore. Two steps may be distinguished: 1) the characterization of the raw ore and 2) the "memory loss" of the crude ore characteristics during its mineral processing. The discriminant parameters are mineralogical composition, identification of textural microfacies of the target minerals, pseudo-paragenetic sequence, and the contents and distribution of minor elements of target minerals. The selected target minerals are pyrite, for its ubiquity, sphalerite for its ability to host numerous discriminant and potentially valuable minor elements in its lattice and chalcopyrite for its proximity with the two others minerals. The Kolmogorov-Smirnov distance and the Colin-White test are used to compare the chemical composition of the three target minerals. The application to Volcanic Massive Sulfide ore deposit showed that the selected characteristics permit to distinguish pyrite, sphalerite and chalcopyrite between two ore deposits in the Iberian Pyrite Belt province, seven ore deposits from the Urals province and a currently active Rainbow blacksmoker. From the established identity cards ore deposits from different provinces may be discriminated. Identity cards can also distinguish different deposits in the same province. Evolution of mineralogical and microtextural parameters was studied during the mineral processing of the Neves Corvo mine. For a given processing chain, the "memory loss" parameter is an estimate of the errors introduced in the inversion from concentrate to the original ore and can be used to characterize a given processing flow.

Keywords: traceability, identity card, "memory loss", target minerals, Kolmogorov-Smirnov, Colin-White, Volcanic Massive Sulfide, Iberian Pyrite Belt, Urals, Rainbow.

ISTO-CNRS (UMR7327), 45071 Orléans, France
BRGM (DGR/MIN), 45060 Orléans, France