

## MINERALISATIONS PLOMBO-ZINCIFERES BELGES MINERALOGIE - GITOLOGIE - MINERALURGIE

par

François DIMANCHE<sup>1</sup>, Corneille EK<sup>1</sup> & Jean FRENAY<sup>1</sup>

(1 figure, 7 tableaux et 1 planche)

**RESUME.**- Après avoir montré l'importance des minerais de zinc dans l'économie actuelle, l'article rappelle quelle position la Belgique a occupée en cette matière.

Les deux anciens districts miniers belges sont inclus dans des systèmes carbonatés fissurés : Tournaisien - Viséen pour le district septentrional, Givetien - Frasnien pour le district méridional.

La minéralogie est simple, pauvre en argent. Ces gisements appartiennent au célèbre type Mississippi-Valley.

Les idées actuelles tendent à lier étroitement ce genre de gisement à une sédimentation évaporitique d'arrière-récif.

Des travaux dans lesquels minéralographes et métallurgistes ont intimement collaboré sont décrits. Ils sont consacrés d'une part à l'amélioration de l'actuel procédé hydrométallurgique de traitement des blendes grillées, et d'autre part à la valorisation de minerais sulfurés et oxydés par de nouveaux procédés hydrométallurgiques en milieu basique.

**ABSTRACT.**- This paper shows the importance of zinc ores in the world economy and emphasizes the role of Belgium in that field.

The two old mining districts in Belgium are included in faulted carbonate systems : Tournaisian - Visean for the Northern district, and Givetian - Frasnian for the Southern one.

Mineralogy is simple, poor in silver. These orebodies belong to the well-known Mississippi-Valley type.

Present concepts are tightly connecting this type of orebody with evaporitic back-reef sedimentation.

Research work is described in which mineralogists and metallurgists are intimately involved. This work is aimed, on one hand to the bettering of the present hydrometallurgical process for the treatment of roasted sphalerite concentrates, and on the other hand, to the beneficiation of sulfide and oxide ores by new hydrometallurgical processes in alkaline solutions.

### AVANT-PROPOS

Paul BARTHOLOME, chercheur et chef de file prestigieux, a entraîné ses disciples sur plus d'une piste enthousiasmante : les skarns, le cycle du sodium, les gisements cuprifères stratiformes, les traceurs diagenétiques titanés.

C'est autour des années 1970 que les ressources minières belges ont capté progressivement son redoutable pouvoir d'attention. Parmi ces ressources figuraient, au premier plan, les gisements plomb-zinc dont l'histoire industrielle était déjà longue à l'est de la Belgique.

Alors qu'il présidait aux destinées de la Société Géologique de Belgique, Paul BARTHOLOME préparait

les manifestations scientifiques du centenaire de septembre 1974. Chacun de nous se souvient du retentissement mondial que connût son colloque sur les gisements stratiformes de cuivre. Si les ressources minières belges préoccupaient son esprit, il n'en faisait alors guère mention.

Au lendemain du congrès, le dossier "plomb-zinc en Belgique" surgit de plus en plus fréquemment à l'ordinaire des tables rondes du Château Lamarche, empêchant chacun de trop s'attarder aux succès passés.

<sup>1</sup> *Instituts de Géologie et de Métallurgie de l'Université de Liège (Belgique).*

Dès 1974, Paul BARTHOLOME convainc les responsables d'un consortium minier du grand intérêt qu'il y avait à reprendre en territoire belge les prospections de plomb et de zinc.

1976 : la Communauté européenne décide de consacrer un certain nombre de dossiers à différentes matières premières pour lesquelles l'approvisionnement ne s'annonce pas sans problèmes d'avenir. La responsabilité des divers dossiers est transférée aux Services Géologiques Nationaux.

Le Service Géologique de Belgique, en charge du dossier plomb-zinc européen, en confie l'élaboration à l'Université de Liège.

Paul BARTHOLOME y traitera spécialement l'aspect géologique. Corneille EK, l'aspect minéralurgique. C'est en fonction de leurs connaissances linguistiques autant que de leurs préoccupations scientifiques que les chercheurs des deux équipes se partagent problèmes et régions.

L'année 1977 de Paul BARTHOLOME sera, plus que toute autre, riche en déplacements et contacts européens. Les premiers signaux d'alerte de santé se font vite inquiétants. Bientôt, les activités d'enseignement elles-mêmes se trouvent perturbées. Quand le manuscrit du Rapport C.E.E. est transmis à Bruxelles en décembre 1977, Paul BARTHOLOME vit ses derniers mois et personne à Liège n'ose penser à demain.

1978 : le décès de Paul BARTHOLOME est durement ressenti par son école de Géologie Appliquée. L'effort de ceux qui restent porte sur la continuité des enseignements.

Cependant, avant même que soit publiée la version définitive du rapport plomb-zinc, la C.E.E. lance en juin 1978 un appel d'offres, sorte de réaction rapide aux recommandations contenues dans le rapport. Géologues et minéralurgistes de Liège y répondent en s'intégrant aux programmes inter-universitaires en train de s'ébaucher.

L'année 1979 s'achève sur les premiers résultats qu'apportent à Cagliari les jeunes chercheurs sous contrat C.E.E.

La contribution qui suit mêle symboliquement pour ce liber mémorialis, minéralogie, géologie et minéralurgie des minerais de plomb et zinc. Ainsi furent mêlées les deux tendances tout au long de la gestation du rapport auquel collaborèrent étroitement les trois signataires.

## INTRODUCTION

### USAGES DU ZINC ET DU CADMIUM

Comme ceux des autres métaux communs, les usages du zinc sont relativement diversifiés. Bien qu'ils diffèrent quelque peu suivant les principales régions (C.E.E., Japon, Etats-Unis, Pays de l'Est, etc.), on peut se baser sur les données statistiques américaines pour obtenir une distribution récente (1977) de ces usages :

	Métal employé, 10 <sup>3</sup> t	o/o
Galvanisation	390	38,6
Coulée sous pression	367	36,3
Laiton	145	14,3
Zinc laminé	30	3,0
Oxyde de zinc	42	4,1
Autres usages	37	3,7
	1011	

En Europe, les pourcentages correspondant à la galvanisation et au zinc laminé augmentent au détriment des alliages de coulée sous pression.

En 1976, on a consommé environ 17.000 t de cadmium dans le monde; pour ce métal, c'est la galvanoplastie qui représente l'usage principal, avec 34 o/o. Les autres emplois du cadmium se distribuent comme suit : pigments 25 o/o - batteries 15 o/o - composés de stabilisation du PVC 15 o/o - alliages pour soudure, brasure, etc. 8 o/o - divers 3 o/o.

### PRODUCTION MONDIALE ET PREVISIONS

La production mondiale de nombreux métaux est en augmentation lente, et celle du zinc ne déroge pas à la règle; depuis 10 ans, la production des fonderies de zinc a évolué comme le montre le Tableau I qui reprend aussi la production de cadmium :

	Zinc, 10 <sup>3</sup> t	Cadmium, t
1966	4280	13800
1967	4353	13600
1968	4826	14900
1969	5271	17300
1970	5230	16400
1971	5123	15400
1972	5541	16800
1973	5839	17400
1974	5993	17140
1975	5483	15575
1976	5816	17019
1977	5853	17924

Des prévisions faites par le Bureau des Mines des Etats-Unis proposent, pour le monde, une croissance de la demande de zinc valant en moyenne 2,1 0/0 jusqu'en l'an 2000, probablement un peu inférieure aux Etats-Unis et un peu supérieure dans les pays en développement, ce qui conduirait à une production de l'ordre de 10 millions de tonnes en l'an 2000.

Il est plus difficile de prévoir comment évoluera la production de cadmium, qui est si étroitement liée à celle du zinc; on peut cependant se demander quelle sera l'influence des règlements de protection de l'environnement qui pourraient amener, comme c'est déjà le cas au Japon, le banissement du cadmium en galvanoplastie à cause de sa toxicité.

#### PRINCIPAUX PRODUCTEURS MONDIAUX DE ZINC

Le tableau II rassemble, pour 1977, les valeurs de production de concentrés zincifères et de zinc métal en lingots. La production de cadmium en lingots y figure également.

Tableau 2

	concentrés de zinc métal contenu $10^3$ t	zinc en lingots (t)	cadmium en lingots (t)
Canada	1301	494.900	1416
Pérou	477	67.000	-
Etats-Unis	456	393.800	2142
Australie	454	256.000	608
Japon	276	778.400	2794
Mexique	266	170.900	894
Allemagne	142	341.600	1535
Suède	136	-	-
Irlande	118	-	-
Afrique du Sud	110	76.000	-
Espagne	101	154.600	300
Italie	81	169.400	435
Danemark	78 <sup>(x)</sup>	-	-
Finlande	61	138.000	519
France	42	238.300	782
Grande Bretagne	3	81.500	285
Belgique	-	273.800	1445
Pays-Bas	-	109.400	300
Autres pays	764 <sup>(xx)</sup>	459.200 <sup>(xxx)</sup>	629 <sup>(xxxx)</sup>
Pays de l'Est	1670	1.718.700	3840
	6536	5.921.500	17.924

(x) Groenland  
 (xx) Chacun moins de  $100 \cdot 10^3$  t  
 (xxx) Chacun moins de 100.000 t  
 (xxxx) Chacun moins de 200 t

#### GITOLOGIE

Le plomb et le zinc ont été exploités en Belgique en plus de 200 endroits. Une demi-douzaine de gisements semblent avoir fourni plus de 100.000 tonnes de métal; ils étaient localisés dans la province de Liège, les uns dans les environs de Moresnet près de la frontière allemande, les autres, entre Liège et Namur. Leur production annuelle atteint au total 80.000 t de minerai de zinc, 15.000 de minerai de plomb et 50.000 t de pyrite (ou marcasite) entre 1850 et 1870. Elle n'a alors cessé de décliner jusqu'à la fin du siècle.

La dernière mine de sulfures métalliques, celle de Vedrin, a été fermée en 1945.

La production cumulée de l'ensemble des gisements belges a certainement dépassé le million de tonnes-métal (Pb + Zn).

On trouvera dans la carte ci-jointe (fig. 1) la distribution des minéralisations dont il est question dans ce paragraphe, telle qu'elle est connue à l'heure actuelle. Dans le district méridional qui occupe le flanc sud du Synclinorium de Dinant, le métallotecte régional est constitué par l'ensemble des calcaires dévoniens (Couviniens, Givetien, Frasniens). Dans le district septentrional, occupant une grande partie du synclinorium de Namur et du massif de la Vesdre qui le prolonge vers Aix-la-Chapelle, le principal métallotecte régional est constitué par l'ensemble des calcaires et dolomies du Dinantien, les calcaires dévoniens jouant un rôle quantitativement mineur.

A une échelle plus petite que celle des métallotectes régionaux, on trouve des métallotectes locaux qui sont de nature tectonique. En effet, comme dans les calcaires dinantiens de l'Angleterre et de l'Irlande, les gisements plombo-zincifères de Belgique (et de barytine-fluorine) sont très généralement liés à des failles. Le plus souvent, celles-ci sont de rejet faible et recoupent les plis perpendiculairement à leurs plans axiaux.

Certains gisements étaient uniquement filoniens.

Dans d'autres importants, tels Vedrin, Engis et Schmalgraf, le filon se raccordait à un "amas couché" s'étendant de manière plus ou moins concordante dans les roches encaissantes. Ces amas soulignant grossièrement le contact stratigraphique calcaire-dolomie étaient constitués de brèche cimentée par des sulfures.

Dans tous les cas, comme le souligne DE MAGNEE (1967), la minéralisation résultait du remplissage de

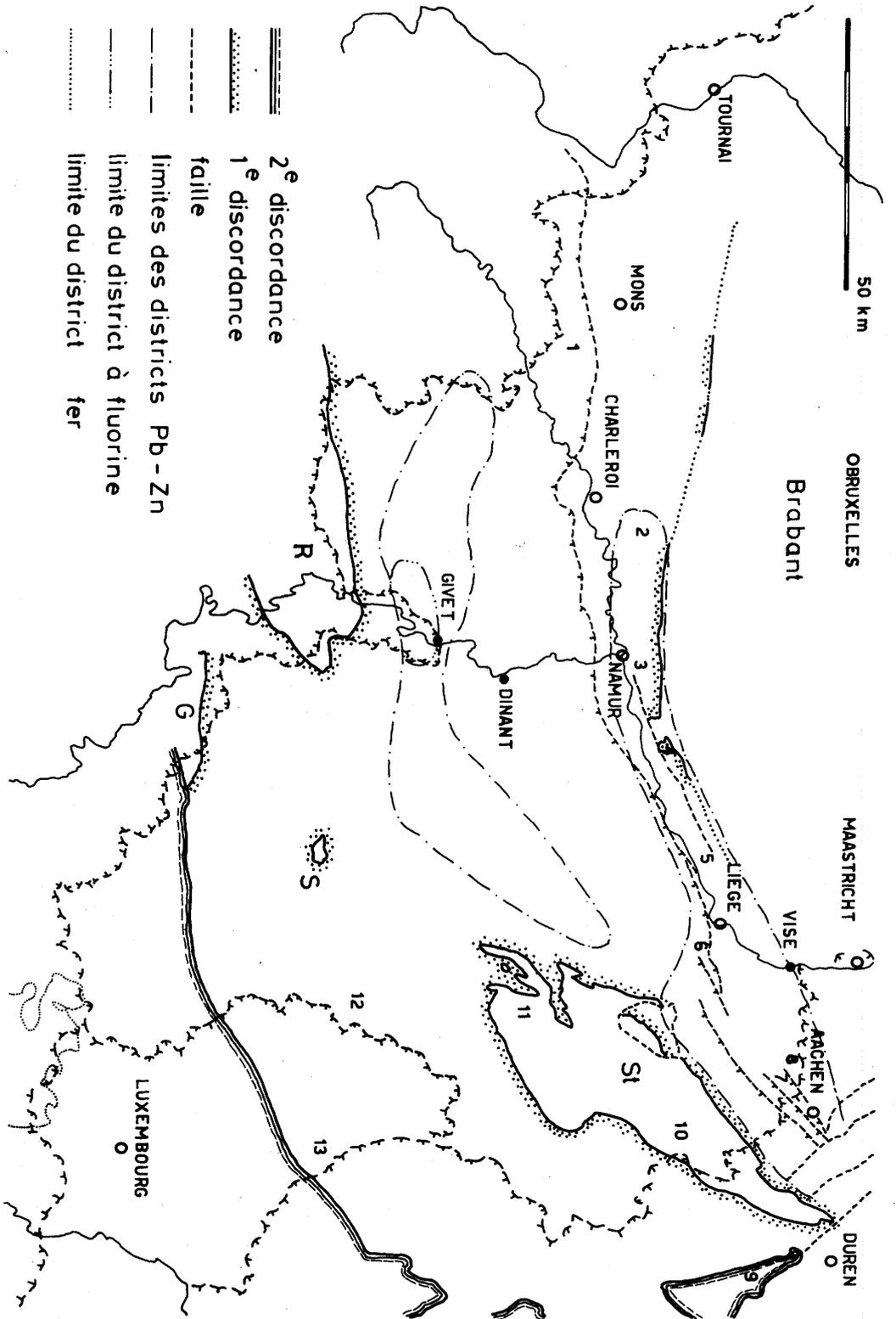


Figure 1. - Carte géologique de la Belgique méridionale  
 (d'après P. BARTHOLOME in *Métallogène de la Belgique, des Pays-Bas et du Luxembourg*)

Numérotation des gisements

- |                         |             |                   |              |                          |
|-------------------------|-------------|-------------------|--------------|--------------------------|
| R = massif de Roerwi    | (1) Rouvroi | (4) Les Malheurs  | (7) Moresnet | (10) La Helle            |
| G = massif de Givonne   | (2) Fleurus | (5) Engis         | (8) Bleyberg | (11) Vallée de la Liègne |
| S = massif de Serpont   | (3) Vedrin  | (6) Chaudfontaine | (9) Maubach  | (12) Longwilly           |
| St = massif de Stavelot |             |                   |              | (13) Stolzenburg         |

cavités pré-existantes et non de phénomènes de remplacement. La teneur était élevée (15 ou 20 ‰). Il est généralement admis que ces gisements ont été mis en place après l'orogénèse varisque, comme leurs équivalents d'Angleterre.

On n'a pas trouvé sur le territoire belge de minéralisation stratiforme de couverture comparable à celle de Maubach dans les grès triassiques affleurant au sud de Düren.

Toutefois dans le district méridional de la Belgique, on connaît en plus des gisements filoniens, des dolomies grossièrement cristallisées et contenant un peu de blende et de galène. Ces roches résultent, semble-t-il, de la dolomitisation de récifs coralliens d'âge Frasnien. Elles suggèrent par conséquent, dans la mesure où les sulfures y sont contemporains de la dolomitisation, qu'il existe des minéralisations mises en place avant l'orogénèse varisque. Cette idée a reçu récemment (DEJONGHE, 1979), une intéressante confirmation lorsque des sondages ont rencontré à Chaudfontaine dans le massif de la Vesdre, des couches de barytine inter-stratifiées dans les formations du Dévonien supérieur.

En plus de ceux qui viennent d'être mentionnés, on a exploité en Belgique des gisements secondaires, oxydés, qui étaient localisés au voisinage de la discordance séparant le socle de la couverture. Deux de ceux-ci, Fleurus et Les Malheurs, sont représentés sur la figure 1. Un troisième n'est autre que Moresnet, où depuis le Moyen-Âge jusqu'en 1884, on a exploité un minerai calaminaire, dépourvu de plomb et extrêmement riche, dans les formations dolomitiques du Tournaisien; Pendant les 50 dernières années de son existence, ce gisement a produit environ 1.500.000 t de minerai dont la teneur moyenne dépassait 35 ‰.

Les divers gisements belges appartiennent selon BAUCHAU (1971) au type Mississippi-Valley au sens large : " Gisements de plomb et de zinc, parfois à pyrite, de paragenèse simple, pauvres en Ag, stratiformes ou de cassures dans les sédiments de couverture ou filoniens dans des socles." Ils feraient partie de l'importante province métallogénique d'Europe du Nord, sous-province de l'Europe moyenne hercynienne, en compagnie de sites aussi célèbres que Meggen, Rammelsberg, la bordure sous-cévenole et la Bohême.

Les discussions restent encore ouvertes quant aux origines épi-dia- ou syngénétiques qu'il convient d'attribuer aux concentrations plombo-zincifères de type Mississippi-Valley. En fait, les trois modes génétiques interviennent dans le modèle que l'on proposera ci-dessous.

Le sondage qu'a entrepris en 1972 le Service Géologique de Belgique a traversé 700 mètres de dépôts évaporitiques logés au sommet du Dinantien (DELMER, 1978). De multiples observations actuelles, d'ordre tectonique, paléontologique et pétrographique, font suspecter un caractère évaporitique pour la sédimentation carbonifère dans la région de Vedrin.

En liaison avec une phase d'émersion du massif du Brabant au nord et un cordon d'activité récifale, il est permis de penser à la délimitation d'un bassin lagunaire dans lequel se sont déposés des sédiments particuliers que l'on comparera volontiers aux facies minutieusement décrits par SCHNEIDER (1964). Ces sédiments possèdent localement un caractère évaporitique à dolomie, anhydrite, sinon à chlorures. Le lessivage continental des métaux et leur déversement en bassin fermé provoque une anomalie géochimique en fer, plomb, zinc, fluor, baryum, que piègent les sédiments argileux.

Les premières déformations tectoniques provoquent le déplacement des sels, la formation de brèches que baignent des saumures riches en métaux. Une première minéralisation à caractère stratiforme est ainsi susceptible de prendre naissance (les amas couchés ?). A l'occasion des mouvements tectoniques du Trias, un important réseau de cassures se déclenche. Les concentrations métalliques primaires s'y trouvent remobilisées à la faveur d'eaux connées. Les minéralisations filoniennes se forment par dépôts successifs en suivant peut-être le mécanisme des "bouffées hydrothermales" avancé par BARTHOLOME & GERARD (1976).

Dans le district filonien méridional de Belgique, galènes et blendes sont subordonnées à la fluorine et à la barytine.

Il s'agit ici aussi de mobilisations fissurales mais qui affectent la masse elle-même des récifs barrières, givetien ou frasnien (PEL & MONSEUR, 1979; LANNOY, 1980).

## MINERAIS SULFURES

### MINERALOGIE ET STRUCTURE

Cette minéralogie est simple : blende, galène, marcasite (localement pyrite et marcasite), calcite, dolomite (localement fluorine et barytine). La structure zonaire est caractéristique dans des filons dont l'ouverture atteint à l'occasion plusieurs mètres (Pl. 1 : 1).

Dans le cas des amas et lentilles bréchiques, les éléments calcaires ou dolomitiques sont volontiers si-

licifiés et incrustés de cocardes de marcasite, blende et galène que recouvre à son tour une dolomite transparente à large cristallinité.

La galène est très pauvre en argent. La composition de la blende varie fortement quant à ses teneurs en fer et cadmium, ainsi qu'il ressort du tableau 3.

Tableau 3

	Fe	Zn	Cd	Cu
Schmalgraf blende crème	0,7	64,8	0,65	
blende noire	13,1	53,2	0,25	0,25
Membach blende blanche	0,3	65,5	1,6	
Beauraing blende brune	6,75	60,0	0,85	

#### TRAITEMENTS MINERALURGIQUES ET METALLURGIQUES

##### Concentration mécanique

Les minerais de blende, qu'ils contiennent ou non des sulfures de cuivre, de la galène et/ou de la pyrite récupérables, sont concentrés soit par gravimétrie, soit par flottation.

En raison des teneurs en zinc des minerais, de leur complexité structurale et de la nécessité d'obtenir des concentrés à 48 % Zn pour qu'ils soient négociables, il faut atteindre une fragmentation poussée des minerais pour en libérer les constituants, et seule la flottation peut être employée au stade final de la concentration; la séparation gravimétrique est appliquée, dans des cas peu nombreux d'ailleurs, uniquement pour réaliser une préconcentration éliminant une partie de la gangue stérile; cette opération est presque toujours effectuée en liqueurs denses, soit en système statique jusqu'à 3 - 7 mm, soit en système dynamique (hydrocyclone) jusqu'à 0,5 - 1 mm.

En règle générale, les minerais sont suffisamment complexes pour que l'on doive réaliser une flottation différentielle, notamment de la galène. En pratique européenne, la galène est toujours flottée en tête, après dépression de la blende par NaCN et/ou ZnSO<sub>4</sub>. Le pH est souvent légèrement basique, contrôlé par addition de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou CaO; le collecteur est fréquemment l'éthylxanthate, parfois en mélange avec l'amyloxanthate. Après flottation de la galène, la blende est activée par addition de sulfate de cuivre, le pH est rendu basique par addition de CaO (qui contribue à la dépression de la pyrite) et la blende est flottée par l'amyloxanthate (parfois en mélange avec l'éthylxanthate) ou par l'isopropylxanthate.

##### Extraction métallurgique

Le zinc peut être obtenu par voie pyrométallurgique ou hydrométallurgique. L'extraction pyrométallurgique du zinc comporte le grillage total de la blende en oxyde, et la réduction de celui-ci vers 1200° par un excès de carbone, de manière à produire un gaz ne contenant pas de CO<sub>2</sub> qui pourrait réoxyder le zinc lors du refroidissement. Les procédés employés sont donc caractérisés par un système de condensation brutale, souvent réalisée par passage des gaz dans un brouillard de zinc ou même de plomb. Presque toutes les usines thermiques, dont l'origine est le "procédé liégeois" de l'Abbé DONY datant de 1808, ont disparu à l'exception de celles qui emploient un four à cuve du type "Imperial Smelting Process", qui permet l'obtention simultanée de vapeur de zinc et d'un bullion de plomb.

Par contre, l'extraction hydrométallurgique, bien que forte consommatrice de courant électrique, s'est régulièrement développée, car elle permet le traitement de matières premières ferrifères, la récupération complète des impuretés valorisables et la production d'un métal très pur convenant bien pour la plupart des usages actuels.

Le schéma opératoire comporte le grillage de la blende, que l'on rend légèrement sulfatant pour compenser les pertes en acide, la lixiviation du grillé en plusieurs stades pour bien l'épuiser en zinc, la précipitation du fer sous forme de jarosite ou de goethite, la purification continue de la solution neutre et l'électrolyse du zinc sur cathode d'aluminium; les nouvelles halles d'électrolyse sont caractérisées par l'emploi de cathodes de grandes dimensions, leur pelage sur machines automatiques et la programmation intégrale du mouvement des matières.

Les derniers stades de lixiviation en milieu très acide et très chaud, adoptés depuis peu pour détruire les ferrites de zinc formés au grillage, permettent de dissoudre la totalité des constituants du concentré en dehors du sulfate de plomb, de l'argent et de la silice; le plomb et l'argent du résidu final peuvent donc être valorisés à meilleur compte, éventuellement après flottation sélective. Comme cette lixiviation très acide des ferrites met le fer en solution, il a fallu imaginer des méthodes permettant de le précipiter sélectivement en milieu acide, sans entraîner trop de zinc et en produisant un concentré filtrable : actuellement, le fer est précipité sous forme de jarosite, par exemple (NH<sub>4</sub>)Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, ou goethite FeO(OH), ou même

d'hématite  $Fe_2O_3$ , la solution étant neutralisée par addition de grillé.

Nous avons effectué plusieurs études en vue d'améliorer l'hydrométallurgie des minerais sulfurés de zinc. Un bref aperçu en est donné ci-après.

#### Valorisation des résidus de lixiviation

Les résidus de la lixiviation sulfurique des blends grillées contiennent, en quantités parfois importantes, plusieurs métaux valorisables. Nous avons étudié les possibilités de traitement de tels résidus (tab. 4).

Tableau 4.- Analyse chimique de résidu de lixiviation (o/o, Ag et Au en g/t)

Pb	Zn	Fe	SiO <sub>2</sub>	Ba	Sn	Cu	Bi	Ag	Au
34,7	1,61	2,5	14,4	1,82	0,72	0,046	0,13	1800	4,2

L'examen minéralogique confirme que la majorité du plomb se trouve sous forme d'anglésite. Un peu de galène est présente. L'or et l'argent sont à l'état natif. On n'a pas observé de sulfure d'argent, mais on ne peut exclure la présence d'argentojarosite, composé très difficile à identifier au microscope. Le zinc se trouve sous différentes formes : blende, ferrite et oxyde. Le fer est présent dans divers oxydes et hydroxydes, ferrite et pyrite. Sont également présents : quartz, barytine, cassitérite, chacopyrite et orpiment. Le matériau est très fin : 75 o/o inférieur à 20  $\mu m$  et 50 o/o inférieur à 2  $\mu m$ .

Le plomb et les métaux précieux contenus dans ces produits sont actuellement valorisés par traitement dans la pyrométallurgie du plomb. Des problèmes se posent cependant d'une part à cause de leur humidité importante et d'autre part du fait de la présence des impuretés Ba et Bi.

Nous avons testé d'autres procédés de valorisation de ces résidus. La lixiviation par des solutions ammoniacales de sulfate ammonique permet d'extraire 83 o/o du plomb. Après filtration et purification, les solutions peuvent être électrolysées. Au niveau actuel de l'étude, ce procédé semble peu intéressant car il requiert notamment des réacteurs parfaitement étanches pour éviter des pertes en  $NH_3$  qui s'accompagnent de reprécipitations.

La lixiviation par des solutions aqueuses de diéthylènetriamine (DETA) donne de bons résultats : rendement d'extraction élevé (90 o/o), précipitation aisée du carbonate de plomb par soufflage de  $CO_2$  et régénération du solvant par la chaux. Malheureusement le coût élevé du réactif pénalise fortement ce procédé.

Après avoir testé différents réactifs collecteurs, nous avons montré que le résidu étudié, provenant du procédé jarosite, peut être flotté aussi bien que le résidu provenant du procédé goethite, flottation réalisée industriellement par la Vieille Montagne à Balen. A température ordinaire et au pH naturel de la pulpe, 600 g/t de diisopropyl dithiophosphate de sodium ont permis de récupérer 50 o/o de l'argent dans un concentré à 1 o/o Ag, et 600 g/t de chlorure de laurylamine ont flotté 84 o/o du plomb dans un concentré à près de 50 o/o Pb.

Le baryum accompagne le plomb dans son concentré. Une légère mais insuffisante amélioration a été obtenue par l'emploi d'un déprimant des gangues calcaires. L'examen minéralogique a montré que la barytine se trouve sous la forme de grains allongés de 40 à 60  $\mu m$  de longueur, ce qui suggère de réaliser une classification. Une coupure à 20  $\mu m$  n'a cependant pas donné les résultats escomptés.

#### Formation de ferrite de zinc au grillage des blends et son influence sur la perte en zinc à la précipitation du fer

Environ 20 o/o du grillé traité dans une usine hydrométallurgique sont alimentés à la section de précipitation du fer. Dans les conditions d'acidité et de température de cette opération, le ferrite de zinc n'est que très peu attaqué. Le zinc non dissous se retrouve dans le précipité de jarosite ou de goethite et est perdu.

Nous avons étudié la formation du ferrite de zinc en grillant à différentes températures des mélanges synthétiques  $Fe_2O_3 + ZnO$ . Le taux de ferritisation augmente avec la température jusqu'à 1100-1200°. Aux températures supérieures se produit la dissociation du ferrite de zinc en oxyde de zinc et magnétite.

L'examen au microscope du mélange grillé à 1300°C a effectivement mis en évidence l'existence de nombreux grains à structure biphasique. L'analyse à la microsonde a montré que ces deux phases sont d'une part un oxyde de zinc contenant un peu de fer ( $ZnFe_{0,1}O_{1,1}$ ) et d'autre part un ferrite de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ).

Des essais de lixiviation ont confirmé le caractère peu soluble du ferrite de zinc. Un minimum de dissolution de zinc est en effet observé aux températures de grillage pour lesquelles le taux de ferritisation est maximum.

La même étude a été faite sur des concentrés de blende de provenances diverses (tab. 5). Dans ce cas également, on observe une ferritisation maximum à

1100° pour les concentrés pauvres en fer (Tara et Bensberg) et à 1200° pour les concentrés riches en fer (BMS, Ammeberg et Meggen).

L'influence de la ferritisation sur le rendement de dissolution du zinc est moins marquée que pour les mélanges synthétiques. Le zinc insoluble du grillé provient non seulement du ferrite, mais aussi de la blende résiduelle; cette dernière étant d'autant plus abondante que la ferritisation est faible.

#### Lixiviation ammoniacale des blends

La lixiviation ammoniacale directement effectuée sur les concentrés sulfurés permettrait d'éliminer l'opération de grillage des blends et peut donc être intéressante tant d'un point de vue économique qu'écologique.

Nous avons étudié la lixiviation de concentrés de blende à diverses teneurs en fer (tab. 5).

Des sections polies de chaque échantillon ont été examinées au microscope. On observe généralement deux types de blends : une blende riche en fer de couleur foncée, et une blende exempte de fer de couleur claire.

Tableau 5.- Analyse chimique de concentrés et d'échantillons minéralogiques (\*) de blende

	$\frac{\text{Fe}}{\text{Zn}}$	Zn	Fe	Pb	S	SiO <sub>2</sub>
BMS (Canada)	0,183	50,8	9,3	1,8	26,8	1,2
Ammeberg	0,153	50,2	7,7	1,4	30,0	4,5
Meggen	0,124	53,9	6,7	0,9	32,2	1,6
Tara	0,043	51,3	2,2	1,9	29,7	1,4
Bensberg	0,038	57,8	2,2	1,0		2,8
Serpierre (*)	0,025	65,1	1,6			
Algérie (*)	0,003	64,8	0,2			

Dans la blende algérienne, on n'a observé que de la blende claire. Dans le concentré d'Ammeberg, on observe plusieurs types de blends de teneur variable en fer.

Les blends claires et foncées se rencontrent d'une part en grains isolés et d'autre part en grains associés. Dans ce dernier cas, la structure la plus fréquente est un coeur de blende foncée entouré de blende claire. Associés à la blende ou en inclusion dans celle-ci, on observe souvent des grains de pyrite de taille très variable et généralement de forme sphérique. La pyrite existe également en grains isolés.

Le concentré d'Ammeberg contient également de la pyrrhotine en grains bien définis. Dans le concentré de Meggen, on observe de la marcasite, toujours en association avec la pyrite, en structures zonaires ou en inclusions en couronne dans le pyritosphère.

Chaque matériau a été lixivié en autoclave en milieu ammoniacal dans les conditions mises au point lors d'une précédente étude effectuée sur un minerai cuprocobaltifère (FRENAY, DIMANCHE, NGO MINH TRUC, HERMAN, 1979).

L'évolution de la dissolution du zinc au cours du temps montre de toute évidence que plus le produit lixivié est riche en fer, plus le rendement d'extraction du zinc est meilleur.

L'examen au microscope des résidus de Meggen après 4 h de lixiviation, met en évidence une multitude de structures de corrosion des blends riches en fer, les blends claires semblant intactes. Cette attaque des blends foncées se fait aussi bien sur les grains entourés de blende claire que sur les grains isolés. Elle progresse jusqu'au coeur de chaque particule de blende foncée. La corrosion semble s'amorcer en une série de sites préférentiels et, de là, se propager à l'intérieur des grains de façon analogue à des piqûres de corrosion. La marcasite a complètement disparu, la pyrite semble inattaquée. On observe de la goethite, généralement à côté d'anciennes configurations marcasitiques. Par contre, on n'a décelé aucune trace d'oxyde de fer à la surface des grains de blends foncées attaquées.

L'examen du concentré d'Ammeberg après 8 heures de lixiviation, conduit aux mêmes conclusions : forte corrosion des blends riches en fer, tandis que les blends claires paraissent inattaquées.

La lixiviation de la blende en milieu ammoniacal peut être considérée comme une réaction de nature électrochimique. Il importe donc que les électrons puissent passer dans la blende des sites cathodiques aux sites anodiques. La blende ayant une très faible conductivité intrinsèque, il est vraisemblable que ce transfert des électrons se fasse grâce aux impuretés du réseau de la blende et soit d'autant plus aisé que celle-ci est riche en fer.

En modifiant les conditions opératoires de lixiviation du concentré BMS, nous avons obtenu un rendement d'extraction du zinc de 80 % après 4 heures et de 98 % après 12 heures. L'examen minéralogique des résidus après 4 heures de lixiviation montre une multitude de structures de corrosion des blends riches en fer, alors que les blends claires paraissent intactes

ainsi que la pyrite et la galène. On note la présence de goethite en faible quantité. Après 8 heures de lixiviation, une grande partie des blendes riches en fer a disparu. La quantité de goethite a fortement augmenté. On en observe parfois une épaisse couche semblant inhiber la progression de l'attaque du grain de blende. Il se greffe sur la goethite un produit de précipitation secondaire que nous n'avons pu identifier avec certitude, mais qui pourrait être de la jarosite. On observe également des signes d'attaques de la pyrite, tandis que la blende claire paraît toujours inattaquée.

## MINERAIS OXYDES

### MINERALOGIE ET STRUCTURE DES MINERAIS OXYDES

La transformation supergène de la galène en minéraux secondaires est rarement complète et il est habituel d'observer des plages résiduelles de sulfure au centre d'un important développement de cérusite.

La transformation de la marcasite est toujours totale. La transformation de la pyrite laisse subsister quelques îlots sulfurés au cœur d'un édifice cloisonné à structure scoriacée, constitué d'un concrétionnement finement zoné des divers types de goethite.

La transformation des blendes donne lieu à plusieurs phases que l'on regroupe dans l'appellation générique "masses calaminaires"; il s'agit d'un assemblage d'hémimorphite et de smithsonite auquel se mélange intimement la goethite. Les cristaux de carbonate donnent lieu à des masses compactes parfois zonaires alors que le silicate se développe en boule isolées ou en digitations surchargées de fines tablettes.

Divers travaux menés à la microsonde sur des goethites plombifères (0,5 % Pb) ou zincifères (1,5 % Zn) ont montré qu'en fait, le réseau de l'oxyde n'accueillait nullement les métaux non-ferreux. Dans le cas du plomb, il faut songer à de fines inclusions de galène. Pour ce qui est du zinc, divers exemples (Pl. 1 : 2) ont montré la possibilité d'existence de fines alternances de smithsonite et de sidérite dans de larges cristallisations à caractère rhomboédrique.

On citera en tant que minéraux de gangue : divers types de carbonate (calcite, dolomite), de sulfate (gypse, epsomite, barytine), ainsi que l'opale et le quartz.

DE WALQUE (1979) présente une synthèse claire des idées actuelles sur les processus de lessivage responsables des minéralisations supergènes.

## TRAITEMENTS MINERALURGIQUES ET METALLURGIQUES

### Concentration mécanique

Les calamines étant constituées d'un ensemble de minéraux dont la densité n'est pas très différente de celle des éléments de la gangue (en général, calcite, dolomie, quartz, silicates, oxydes de fer et argiles), il existe peu d'exemples d'application de procédés gravimétriques hormis des usines qui emploient la méthode de concentration en liqueurs denses. Par celle-ci, il est possible de traiter les fractions à -5 +0,5 mm dans un séparateur du type hydrocyclone si le minerai est suffisamment compact et bien débarrassé de ses fines primaires.

Les calamines fines peuvent être traitées par flottation, mais les résultats obtenus sont extrêmement variables sans que l'on sache exactement quelles sont les causes des variations observées. De plus, l'emploi des acides gras comme collecteurs rend assez aléatoire la sélectivité de la flottation en présence de gangues calcaires ou dolomitiques.

Le procédé REY-RAFFINOT (REY, 1979) comporte un déschlammage en hydrocyclone vers 5-10  $\mu$ m, une sulfuration intense des minéraux du zinc et leur flottation par un collecteur du type amine primaire à longue chaîne.

Lorsque les calamines sont présentes dans des minerais mixtes ou complexes, à minéralisation plomb-zinc sulfurée et oxydée, on observe que la flottation sélective est effectuée en plusieurs stades, et que la flottation de la calamine est toujours située en queue de circuit.

### Concentration métallurgique

Lorsque la flottation des minerais oxydés de zinc n'est pas économiquement possible, ou lorsque la totalité du minerai n'est pas concentrée sur liqueurs denses ou par flottation, on peut faire subir au minerai une concentration métallurgique qui comprend un traitement réducteur à température élevée libérant le zinc métallique à l'état de vapeur, et la réoxydation du métal par injection d'un excès d'air dans les gaz du four, ce qui produit un oxyde très fin et solide récupéré par filtration des gaz dans des chambres à sacs. En général, le four employé est un long four rotatif, dit "Waelz", où l'on charge le minerai avec des fines de charbon ou de coke; la température de travail est telle que les résidus sortent à l'état solide. Les oxydes de zinc recueillis sont souillés par des poussières de minerai et des composés de plomb et de cadmium.

### Traitement direct des minerais en milieu acide

On peut lixivier les minerais oxydés de zinc par l'acide sulfurique pour produire une solution pouvant être électrolysée. Deux inconvénients importants sont la consommation d'acide due aux gangues carbonatées et la mise en solution de silice colloïdale pratiquement infiltrable. Un certain nombre de procédés de coagulation ou de précipitation contrôlée de la silice permettent de rendre ce mode de lixiviation suffisamment économique (MATTHEW, ELSNER, 1977).

On a récemment proposé la lixiviation des minerais oxydés de zinc par des solutions aqueuses de  $\text{SO}_2$  (acide sulfureux) qui mettent le zinc en solution sous forme de bisulfite  $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$ . Après une séparation solides-liquide très poussée, le zinc est extrait de la solution par un solvant organique, l'acide di-2-éthylhexylphosphorique, et réextrait par une solution sulfurique pouvant servir d'alimentation à une électrolyse classique (BRANTLEY SUDDERTH, CLITHEROE, KORDOSKY, 1978).

### Traitement direct en milieu basique

Les inconvénients liés au traitement acide des minerais oxydés de zinc ainsi que l'existence de nombreux minerais à gangue carbonatée nous ont amené à étudier le traitement par lixiviation en milieux basiques. Dans ces milieux, le fer et les carbonates sont insolubles.

Les solvants basiques que nous avons étudiés sont : la soude caustique, l'ammoniaque et le diéthylène-triamine (DETA). Cinq minerais de diverses provenances et présentant un large spectre de compositions chimiques ont été utilisés dans cette étude (tab. 6).

Les premiers essais de lixiviation (tab. 7) font apparaître que la teneur en zinc des minerais n'a pas d'influence sur leur rendement de lixiviation, mais que par contre, la composition minéralogique joue un rôle capital. On constate en effet que dans chacun des trois milieux étudiés, les minerais contenant de l'hémimorphite se lixivient moins bien. On en déduit que ce minéral se lixivie très mal dans ces milieux, ce qui est confirmé par l'examen aux rayons X des résidus de lixiviation : les raies caractéristiques des carbonates ont disparu, mais celles de l'hémimorphite sont toujours présentes.

Nous avons montré qu'une granulométrie plus fine augmente les vitesses de lixiviation mais ne joue sur la libération des grains que pour certains minerais. L'observation au microscope permet de voir que, dans ces minerais, la smithsonite est assez souvent emprison-

née dans des plages de quartz (minerais algériens 1 et 3).

En milieux sodique et ammoniacal, une augmentation de concentration augmente la vitesse de dissolution des carbonates de zinc. Les composés zincifères silicatés ne sont cependant toujours pas attaqués.

Tableau 6.- Analyses chimique et minéralogique de minerais oxydés de zinc

	Sardaigne	Algérie 1	Algérie 2	Algérie 3	Andenne
Zn	22,16	12,52	25,93	9,17	10,73
Pb	3,39	0,64	0,28	6,48	0,72
Fe	5,34	5,68	20,91	2,31	15,30
$\text{SiO}_2$	12,79	10,72	7,55	19,80	2,54
Cu	0,018	0,018	0,027	0,025	0,016
CaO	13,48	8,4	6,7	14,5	N.D.
MgO	0,1	2,6	0,9	8,8	N.D.
Smithsonite $\text{ZnCO}_3$	xxxx	xxxx	xxxx	xxx	xxxx
Hydrozincite $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$	-	xx	xxx	xxx	xx
Hémimorphite $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	xxx	x	xx	-	-
Willémite $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	-	-	-	xx	-
Blende ZnS	xxx	xxx	-	xxx	-
Silice libre $\text{SiO}_2$	-	xxx	-	xxx	-

xxxx = très abondant  
xxx = abondant  
xx = présent  
x = rare  
- = absent

Tableau 7.- Rendement de dissolution du zinc dans différents solvants basiques, o/o

	NaOH	$\text{NH}_3$	DETA
Sardaigne	36	21	40
Algérie 1	73	41	84
Algérie 2	58	31	49
Algérie 3	77	25	70
Andenne	78	29	65

NaOH : 100 g/l, durée : 2 h, minéral à - 35 mesh  
 $\text{NH}_3$  : 24 g/l, durée : 2 h, minéral à - 35 mesh  
 DETA : 250 g/l, durée : 3 h, minéral à -150 mesh  
 Température ambiante, agitation 800 t/min.

En milieu DETA, on a montré qu'il existe une concentration optimale en amine à 250 g/l. Pour des solutions plus concentrées, une forte augmentation de la viscosité a une influence défavorable sur la vitesse de lixiviation. Le zinc silicaté n'est pas non plus attaqué dans ce milieu.

Une augmentation de la température de lixiviation a permis de lixivier le zinc silicaté en milieu sodique. Dans les autres milieux, le seul effet est une augmentation de la vitesse de lixiviation des carbonates. L'examen des résidus aux rayons X confirme ces observations.

En milieu ammoniacal, la présence de carbonate ammonique facilite l'attaque des silicates mais gêne la lixiviation de la smithsonite.

On peut conclure que la lixiviation des composés carbonatés de zinc se fait sans difficulté majeure dans chacun des trois milieux testés. Par contre, seul le milieu sodique à chaud peut lixivier le zinc de ses silicates de manière satisfaisante.

La sélectivité de la lixiviation est excellente. Dans aucun des trois milieux, le fer n'est dissous. Le plomb n'est pas dissous en milieu ammoniacal, mais bien dans la soude et la DETA. La purification est cependant aisée, par cémentation à la poudre de zinc en milieu sodique ou par injection de CO<sub>2</sub> en milieu DETA, ce qui provoque la précipitation d'un carbonate basique de plomb.

### EN GUISE DE CONCLUSION

Les recherches actuelles des gitologues visent à préciser dans un grand nombre de sites, le rôle métallogénique de la sédimentation évaporitique et l'identification des différents épisodes minéralisateurs. Les méthodes utilisées sont :

- l'examen d'une grande population d'inclusions fluides (relevées dans les phases calcite, fluorine, barytine et blende);
- La géochimie en roche portant sur les métaux de base, ainsi que sur le strontium et le baryum;
- la composition des phases sulfurées, y compris les éléments mineurs.

En minéralurgie et métallurgie extractive, les travaux en cours ou en projet portent sur :

- la flottation et l'hydrométallurgie basique des minerais pyritiques complexes;

- le traitement des minerais oxydés de zinc en milieu basique;
- la cinétique de lixiviation ammoniacale de la blende.

Notre souhait final est l'intégration de ces travaux dans une synthèse future, fruit de la collaboration amicale qui avait reçu, dès son origine, l'appui efficace de Paul BARTHOLOME.

### BIBLIOGRAPHIE

- BARTHOLOME, P., éditeur, 1974. Gisements stratiformes et provinces cuprifères. Centenaire de la Société Géologique de Belgique, 427 pp.
- BARTHOLOME, P., BATAACCHI, A., CATALANO, M. & EK, C. Editors, 1979. Dossier on Lead and Zinc. Commission of the European Communities, 492 pp.
- BARTHOLOME, P. & GERARD, E. 1976. Les gisements plombo-zincifères de la région d'Engis, province de Liège, Belgique. *Annales des Mines de Belgique*, 11e livraison : 901-917.
- BAUCHAU, C., 1971. Essai de typologie quantitative des gisements de plomb et de zinc avec la répartition de l'argent. *Bull. B.R.G.M.*, II(3) : 1-73, (4) : 1-48.
- BRANTLEY SUDDERTH, R., CLITHEROIE, J.B. & KORDOSKY, G.A., 1978. The sulfite system - A new hydrometallurgical process for zinc. *TMW-AIME*, Preprint A-78-77.
- DEJONGHE, L., 1979. Discovery of a sedimentary Ba (Fe, Zn, Pb) orebody of Frasnien age at Chaudfontaine, province de Liège, Belgium. *Mineralium Deposita*, 14 : 15-20.
- DELMER, A., 1978. Le bassin du Hainaut et le sondage de St-Ghislain. *Serv. géol. de Belg.*, Prof. pap. 143, 12 pp.
- DE MAGNEE, I., 1967. Contribution à l'étude génétique des gisements belges de plomb, zinc et barytine. In : *Genesis of stratiform Lead-zinc-Barite-Fluorite deposits*. J.S. BROWN, editor. *Economic Geology Monograph* 3 : 255-266.
- DE WALQUE, L., 1979. Géochimie d'un chapeau de fer, de son environnement carbonaté et des sols sus-jacents (Heure, Belgique). Thèse de doctorat en Sciences, Université Catholique de Louvain, 210 pp.
- FRENAY, J., DIMANCHE, F., NGO MIN TRUC & HERMAN, J.-C., 1979. Lixiviation ammoniacale et évolutions minéralogiques. *Industrie Minérale-Minéralurgie*, février : 41-48.
- LANNOY, J.-P., 1980. Minéralisations à barytine, fluorine, galène dans les calcaires givetiens de la région de Han-sur-Lesse (province de Namur, Belgique). *Ann. Soc. béol. Belg.*, (à paraître).
- MATTHEW, I.G. & ELSNER, D., 1977. The processing of zinc silicate ores. A review. *Metall. Trans. B.*, AIME, 8 B, mars : 85-91.

- PEL, J. & MONSEUR, G., 1978. Minéralisations de galène et de pyrite dans le récif F<sub>2</sub>h du Frasnien de Frasnies (Belgique). Ann. Soc. géol. Belg., 101 : 389-397.
- REY, M., 1979. Memoirs of milling and process metallurgy :  
1. Flotation of oxidized ores. Trans. IMM, Section C, 88, december, p C 245 - C 250.

SCHNEIDER, H.J., 1964. Facies differentiation and controlling factors for the depositional Lead-Zinc concentration in the Ladinian geosyncline of the Eastern Alps. In : Sedimentology and ore genesis. G.C. AMSTUTZ editor; Elsevier : 29-45.

## PLANCHE I

1. Collections SIMONS, échantillon II ; macrophotographie R. VANDENVINNE.  
Dimensions de la plage intéressée : 36 cm x 10.  
Schalenblende provenant de la mine de Schmalgraf (province de Liège, fig. 1, point 8).  
Il s'agit d'un typique minerai à texture rubannée. Les plages de blende se colorent en beige et en brun. La marcasite donne lieu à des structures-cocardes à éclat métallique doré. Les réflexions gris métallique des cristaux de galène sont bien reconnaissables.
  
2. Microphotographie sur section polie ; nicols croisés.  
Dimensions de la plage intéressée : 200  $\mu$ m x 80  $\mu$ m.  
Minerai "oxydé" provenant de la halde des Malheurs (province de Namur, fig. 1, point 4).  
Autour d'un centre constitué de goethite (en brun), la smithsonite cristallise en individus idiomorphes zonés (jaune d'or).  
On notera les récurrences plus ou moins développées de sidérite (brun clair).

