DOCUMENT PUBLIC
À ACCÈS RÉSERVÉ

Métaux rares à forte demande industrielle tantale, germanium, indium et gallium

Etat de l'art en économie, traitement des minerais, gîtologie

Étude réalisée dans le cadre du projet de recherche 2001-MAT-03

mars 2002
BRGM/RP-51558-FR

BRGM

DOCUMENT PUBLIC
À ACCÈS RÉSERVÉ

Métaux rares à forte demande industrielle tantale, germanium, indium et gallium

Etat de l'art en économie, traitement des minerais, gîtologie

Étude réalisée dans le cadre du projet de recherche 2001-MAT-03

Y. Deschamps, L. Bailly, V. Bouchot, Ph. Gentilhomme, C. Hocquard, C. Lerouge, J.P. Milesi, N. Nicol, P. Ollivier, R. Pelon, I. Salpeteur

avec la collaboration de
M. Save, J.F. Thomassin

mars 2002
BRGM/RP-51558-FR

BRGM

Mots clés : Métaux rares, Tantale, Germanium, Indium, Gallium, Économie, Traitement des minerais, Gîtologie.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Deschamps Y., Bailly L., Bouchot V., Gentilhomme Ph., Hocquard C., Lerouge C., Milesi J.P., Nicol N., Ollivier P., Pelon R., Salpeteur I. avec la collaboration de Save M., Thomassin J.F. (2002) - Métaux rares à forte demande industrielle. Tantale, germanium, indium et gallium. État de l'art en économie, traitement des minerais, gîtologie. BRGM/RP-51558-FR, 284 p., 22 fig., 45 tabl., 32 ann.

© BRGM, 2002, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

L'approvisionnement en métaux dits de « haute technologie » et sa diversification via l'identification de nouveaux types de gisements constituent aujourd'hui des thématiques répondant directement à des enjeux de société : demandes spécifiques accrues de la part de l'industrie, souci de diversification des approvisionnements, contraintes environnementales influant très tôt sur la qualité des minerais et les spécificités des gîtes porteurs (gisements « propres »).

Le groupe des métaux rares ou « petits métaux », étroitement associés au développement de la Nouvelle Economie et des hautes technologies, ont fait dans un passé récent et feront, malgré des fluctuations pouvant être très rapides, l'objet à moyen terme d'une demande industrielle en progression, particulièrement liée au développement d'applications grand public (télécommunications, micro-informatique).

L'objectif proposé du projet de recherche scientifique « Matuta » 01MAT03 « Métaux rares à forte demande industrielle », financé sur crédits de la Direction de la Recherche du BRGM (400 KF) est à terme de maîtriser la métallogénie de ces métaux « haute technologie » en intégrant les approches économie et traitement des minerais (approche intégrée) et de développer une compétence multimétaux dans ces domaines porteurs.

Le préalable indispensable à cette démarche était la réalisation en 2001 d'une réflexion de synthèse ou « état de l'art », ciblée sur quatre éléments considérés comme prioritaires par la cellule EI2D de REM, le tantale, le germanium, l'indium et le gallium. Cette réflexion, objet de ce rapport, a constitué la phase 1 du projet.

Par ailleurs, l'élaboration de modèles originaux à partir de gîtes encore peu connus (qualifiés d'atypiques) doit pouvoir conduire à terme à l'émergence de nouvelles sources d'approvisionnement, le cas échéant dans des contextes ou zones géographiques non conventionnelles. Pour information, la phase 2 du projet a consisté en une approche préliminaire de deux types de gîtes germanifères atypiques ; les résultats de cette étude sont présentés par ailleurs dans un rapport spécifique (rap. BRGM/RP-51559-FR).

L'approche multidisciplinaire retenue au cours de cette synthèse consiste en un examen du cursus des quatre éléments de l'aval vers l'amont, depuis l'aspect économique au sens large (produits, paramètres du marché, demande, offre) pour remonter *in fine* à la caractérisation gîtologique des minéralisations primaires, via les différentes « filières » aux caractéristiques spécifiques de procédés de traitement minéralurgiques, étapes intermédiaires entre minerais et produits marchands (spéciation des minerais).

Le volet gîtologique passe en revue et vise à caractériser les diverses familles et types de gîtes s.l. conventionnels, émergents ou potentiels « atypiques », à différentes échelles (province, district, gisement, corps minéralisé).

On remarquera de manière générale que les problématiques émergentes sont essentiellement liées à la qualité des minerais (expression, teneurs, éléments pénalisants) plutôt qu'à la disponibilité globale des ressources, en général bien identifiées pour le moyen terme (p. ex. Ta, Ga).

Ce bilan actualisé des connaissances fait apparaître diverses problématiques spécifiques à chaque élément. Plusieurs voies d'investigations futures, pouvant s'inscrire dans différents cadres d'action, internes au BRGM ou en partenariat -projets de recherche scientifique (R & D), recherches en partenariat industriel (RPI), actions de coopération (aide au développement) avec le MAE- sont proposées en conclusion de ce rapport.

Les axes prioritaires de recherche futurs, définis lors de la réunion de clôture du projet du 28 février 2002 sont les suivants (note REM/MESY YD/CM-120/2002 du 4 mars 2002) :

Tantale : un nouveau « boom » sur la demande est prévu à partir de 2004 (marché chinois, remplacement des équipements actuels par UMTS 3^{e} génération) et la plupart des projets en cours ne seront pas aptes à produire à cette date. La mise au ban des productions issues d'Afrique centrale (Congo démocratique, Rwanda) est par ailleurs en cours de mise en place. Compte tenu des très fortes potentialités pour Ta connues au **Mozambique** (p. ex. champ pegmatitique du district de Alto Ligonha), une **proposition d'action est à formuler au MAE** : cartographie des gîtes et éléments pénalisants, petite mine, aspects socio-économiques. D'autres propositions transverses similaires peuvent être formulées sur d'autres pays (Ethiopie, Zimbabwe ?).

Germanium : l'émergence des cendres de charbon comme source de Ge amène à considérer plusieurs voies d'investigations possibles ; des propositions sont à formuler à **Charbonnages de France (CdF) et/ou Metaleurop (montage de RPI)** : en France métropolitaine (filiales spécifiques de CdF : analyse des dossiers, procédés, récupération de Ge, valorisation de déchets…) ou au niveau européen (Royaume Uni : CRE, Roumanie, Pologne, Allemagne : DMT), Russie ? La thématique valorisation des déchets pourrait faire l'objet du montage d'un projet européen.

Indium : les gîtes stannifères porphyriques, hypovolcaniques et épithermaux d'Europe centrale (Bulgarie, Roumanie, Hongrie) sont à reconsidérer pour l'indium (bilan, lien à établir avec le projet Europe centrale). Le lien étroit Sn-In incite par ailleurs à étudier d'autres potentialités plus atypiques comme les scories (« slags ») issues de la métallurgie de certains gîtes d'étain.

D'autres « métaux rares » en situation potentiellement critique seraient par ailleurs à étudier (C. Hocquard, R. Pelon, EI2D) : il s'agit du **rhénium** (superalliages), du **scandium** (alliages Sc-Al ou Sc-Mg), du **béryllium** (alliages Be-Cu), du **lithium** (batteries) et des **terres rares** (changements d'applications, émergence de nouvelles typologies de gisements). Ces métaux pourraient faire l'objet de nouvelles propositions de projets de recherche scientifique « Matuta ».

Priorité	Substance/Axe de recherche	Thématique	Cadre/ partenaires envisagés
1	**Ta : qualité environnementale des minerais**, **gisements non radio-actifs du futur**	Eléments pénalisants (U-Th) versus typologie, carte des gîtes, **petite mine**, **Mozambique**	**MAE**
1	**Ge : cendres de charbon germanifères**	Analyse systématique des dossiers, valorisation de déchets ; France, Europe, Russie ?, ..	**RPI : CdF, Metaleurop**
1	**In : carte d'identité minéralogique des minerais, gîtes à Sn**	Gîtes à Sn atypiques, Slags à Sn, etc.	**RPI Metaleurop**
2	Ta : zones enrichies des gisements		
2	Ge : gisements de type Kipushi		
2	In : marqueur de zones à flux thermique élevé		
2	Ga : bauxites, zones enrichies en Ga		
2	Ga : phosphates, source potentielle de Ga		
2	Ga : argiles gallifères associées au volcanisme récent		

Résumé des axes de recherche proposés à l'issue du projet et axes prioritaires retenus.

Sommaire

Introduction 9

1. Le tantale 11

2. Le germanium 93

3. L'indium 167

4. Le gallium 237

Conclusions générales et perspectives 277

Introduction

Cette réflexion de synthèse a été réalisée dans le cadre de la phase 1 du projet « Matuta » 01MAT03 « Métaux rares à forte demande industrielle », financé sur crédits de la Direction de la Recherche du BRGM (400 KF).

Cet « état de l'art » a été ciblé sur quatre éléments considérés comme prioritaires : le tantale, le germanium, l'indium et le gallium.

L'approche retenue, multidisciplinaire, a consisté en une démarche de l'aval vers l'amont, partant de l'éclairage économique au sens large pour remonter *in fine* à la caractérisation gîtologique des minéralisations primaires, via différentes « filières » aux caractéristiques spécifiques, correspondant aux étapes intermédiaires de traitement entre minerais et produits marchands (spéciation des minerais).

Les quatre substances sont présentées en chapitres autonomes de structuration analogue (économie, traitement, gîtologie). Chaque volet comporte une bibliographie spécifique.

Le volet économique intègre une description rapide des propriétés de l'élément et des principales applications qui en découlent. Une brève revue des produits marchands permet de souligner les spécificités de qualité requises par le marché. La demande industrielle et l'offre correspondante sont ensuite examinées sous un angle régional (régions productrices - consommatrices) et dynamique (évolutions globales récentes et projections, équilibre offre/demande). Les évolutions récentes et prévisibles des cours, du marché et les perspectives qui en découlent sont considérées en conclusion.

Le volet traitement des minerais et métallurgie décrit les procédés industriels intermédiaires entre minerais et produits marchands. L'objectif est de caractériser les différentes filières de traitement (contraintes, implications), en fonction de la spéciation des minerais et des gisements sources, via une revue des diverses catégories de minerais et les implications des propriétés spécifiques de l'élément dans les processus de traitement. L'aspect historique et les tendances évolutives sont également abordés (procédés obsolètes, en voie de développement, etc.). Le statut de coproduit (Ta) ou de sous-produit final de processus de traitement ou d'affinage des autres métaux (Ge, In, Ga) n' a par contre pas permis de dégager de coûts opératoires spécifiques, ni la notion de coût de traitement comparé par filière.

Le volet gîtologie passe en revue et vise à caractériser les diverses familles et types de gisements, conventionnels, émergents ou « atypiques », à différentes échelles (province, district, gisement, minéralisation). La revue bibliographique fait apparaître une disparité importante concernant les données accessibles d'une substance à l'autre : le tantale, de par sa capacité à constituer des gisements propres est clairement la substance la mieux renseignée. Les sources primaires des métaux récupérés en fin de chaîne (Ge, In) sont beaucoup plus délicates à caractériser de manière fine à ce stade de l'étude, par manque

de données facilement accessibles et absence de « traçabilité » des minerais, inhérente au schéma de traitement global des concentrés.

Des fiches descriptives synthétiques établies à partir de gîtes caractéristiques sont jointes en annexe. Elles présentent les principales caractéristiques des types définis (localisation, statut ; substances contenues dont éléments pénalisants ; contexte géologique ; caractérisation de la minéralisation ; économie en terme de tonnages/teneurs ; type de minerai et traitement ; commentaires ; bibliographie spécifique).

L'attention a été plus particulièrement portée sur les spécifications de la minéralisation (nature des phases porteuses, zonalités, facteurs d'enrichissement, présence d'éléments polluants ou pénalisants). L'appartenance d'un gîte à une typologie donnée a par ailleurs une incidence directe sur la durée de développement d'un projet.

Ce bilan actualisé des connaissances ou « état de l'art » ciblé sur quatre éléments du groupe des « métaux rares » fait émerger diverses problématiques spécifiques à chaque élément. Plusieurs voies d'investigations possibles, pouvant s'inscrire dans des cadres diversifiés sont proposées en conclusion (projets R & D, montages de RPI, actions d'aide au développement).

Le tantale

Sommaire

1. Le tantale 15

1.1. Économie du tantale 17

1.1.1. Généralités sur l'élément 17
1.1.2. Produits marchands 18
1.1.3. Analyse de la demande 18
1.1.4. Panorama de l'offre 19
1.1.5. Régions productrices actuelles et perspectives 21
1.1.6. Conclusion 22
1.1.7. Bibliographie économique 23

1.2. Traitement des minerais et métallurgie du tantale 24

1.2.1. Minéraux porteurs du tantale versus typologie des gisements 24
1.2.2. Propriétés spécifiques du tantale et de ses dérivés (implications pour le traitement) 27
1.2.3. Méthodes de traitement du tantale par filière 27
1.2.4. Raffinage et purification 31

1.3. Gîtologie du tantale 34

1.3.1. Les gîtes endogènes de tantale 37
1.3.2. Les gîtes secondaires (éluvionnaires, alluvionnaires) 49
1.3.3. Les gîtes d'origine anthropique 50
1.3.4. Conclusions - perspectives 51
1.3.5. Bibliographie géologique et gîtologique 55

Liste des figures

Fig. 1 - Evolution de la production mondiale de tantale (source : MEG, 2001).....20
Fig. 2 - Evolution des prix spot moyens de l'oxyde de tantale (source : MEG).....22
Fig. 3 - Schéma simplifié du traitement à Wodgina (Sons of Gwalia Ltd, West Australia).....29
Fig. 4 - Préparation de l'oxyde de tantale et du fluorure.....32
Fig. 5 - Schéma général de traitement d'un minerai à oxydes : Greenbushes (Australie).....33
Fig. 6 - Gîtes tantalifères, diagramme tonnages/teneurs.....35
Fig. 7 - Schéma global des relations entre sources de tantale et filières de traitement..54

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Tantalum Product Shipments (Mlb en tantale contenu). (Source : TIC, 2001).....19
Tabl. 2 - Demande de tantale (source : Mining Annual Review, 2001).....19
Tabl. 3 - Offre actuelle de tantale par région et prévisions (source : TIC, mars 2001).....21
Tabl. 4 - Equilibre offre/demande : scénario de croissance de 10 % de la demande (source : TIC, mars 2001).....23
Tabl. 5 - Equilibre offre/demande : scénario de croissance de 20 % de la demande (source : TIC, mars 2001).....23
Tabl. 6 - Principaux minéraux porteurs de tantale.....26
Tabl. 7 - Exemples de teneurs moyennes en Ta et Nb des scories d'étain.....30
Tabl. 8 - Principaux gîtes de tantale : typologie, réserves - ressources, statut.....36
Tabl. 9 - Classification et caractéristiques des pegmatites à métaux rares.....40
Tabl. 10 - Caractéristiques principales des différents termes granitiques classés par degré de fractionnement croissant.....44
Tabl. 11 - Exemples de gîtes alluvionnaires contenant du tantale (placers fluviatiles et marins).....50
Tabl. 12 - Exemples de production de tantale à partir de scories de la métallurgie de l'étain.....51
Tabl. 13 - Exemples de production de tantale à partir du retraitement de tailings.....52

Liste des annexes

Ann.1 - Gîtes primaires liés au magmatisme granitique, type pegmatite à métaux rares (fiche typologique simplifiée - Ta).....57
Ann. 2 - Gîtes primaires liés au magmatisme granitique, type granites peralumineux sodiques à Li (fiche typologique simplifiée - Ta).....67
Ann. 3 - Gîtes primaires liés au magmatisme alcalin, type complexes alcalins-peralcalins (fiche typologique simplifiée - Ta).....75
Ann. 4 - Gîtes primaires associés au magmatisme alcalin carbonatitique, type carbonatite à pyrochlore (fiche typologique simplifiée - Ta).....83
Ann. 5 - Gîtes primaires associés au magmatisme alcalin, type métasomatites alcalines à contrôle structural (fiche typologique simplifiée - Ta) 89

1. Le tantale

1.1. ÉCONOMIE DU TANTALE

Principaux contributeurs : Ph. Gentilhomme, C. Hocquard, R. Pelon.

1.1.1. Généralités sur l'élément

a) Propriétés physiques et chimiques

Le tantale a été découvert dès 1802 par Anders Eckberg mais n'a véritablement connu d'utilisations industrielles qu'à partir des années 1950. Le tantale est un élément du groupe composé par ailleurs du vanadium et du niobium. Il est gris argent, dense (d = 16,6) et très dur. Sa particularité est d'avoir un point de fusion élevé (2996 °C), dépassé uniquement par le rhénium et le tungstène (métaux « réfractaires ») et un point d'ébullition très élevé de 5 425 °C. Le tantale est ductile lorsqu'il est pur (il peut être étiré pour fabriquer des fils chauffants spéciaux pour vaporiser les métaux). C'est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Ce métal est remarquablement résistant à tous les acides minéraux jusqu'à 150 °C, sauf à l'acide fluorhydrique et aux solutions contenant des ions fluorure. La présence d'une couche d'oxyde (Ta_2O_5) très dense et adhérente le protège d'une attaque en profondeur. Cette particularité sera mise à profit dans de nombreuses applications chimiques et électriques.

Cet élément de transition présente deux isotopes naturels, le ^{181} Ta stable étant très largement dominant (99,99 %). Son abondance terrestre est de 8 ppm.

b) Principales applications

Le tantale forme des alliages carburés aux caractéristiques mécaniques extrêmes avec de nombreux métaux pour la fabrications d'outils de coupe haute performance et des superalliages soumis à de très hautes températures, mis en œuvre en électronique, en médecine nucléaire, ainsi que dans certains composants de moteurs de fusées et de réacteurs d'avion.

Ses propriétés électriques et diélectriques le font surtout utiliser aujourd'hui dans l'industrie électronique moderne où des composants (diodes et surtout condensateurs miniatures) sont manufacturés par métallurgie de poudre. Son utilisation a notamment permis de réduire la taille des téléphones cellulaires et des micro-ordinateurs, favorisant ainsi la formidable croissance des ventes dans ces deux secteurs.

Le marché du recyclage pour l'essentiel s'appuie sur le retraitement de ces composants.

c) Santé et environnement

Le métal n'est pas toxique, mais certains composés comme le chlorure $TaCl_5$ ou l'oxyde Ta_2O_5 le sont, à doses relativement importantes. Il n'est pas cancérigène ni tératogène. Le tantale ne présente pas d'effets connus sur l'environnement.

1.1.2. Produits marchands

La plupart des producteurs industriels de tantale vendent par contrat à long terme et ne participent pas au marché libre.

Les prix de référence sont ceux des concentrés riches en oxyde Ta_2O_5. Ils ne sont pas cotés, la seule référence est la publication de prix spot dans le Metal Bulletin ou le montant des ventes de la DLA.

La teneur doit être comprise entre 25 et 40 % d'oxyde, le prix est calculé c.i.f. sur la base de 30 % de Ta_2O_5.

La présence d'uranium et de thorium pénalise certains minerais **et la teneur en (U_3O_8 + ThO_2) doit impérativement être inférieure à 0,5 %**. La présence de ces composés U - Th radioactifs demande en effet des processus de purification des concentrés coûteux. Ces impuretés directement héritées des minerais primaires varient en quantité et nature selon les types de gîtes d'origine.

1.1.3. Analyse de la demande

a) Secteurs d'utilisation

Plus de 60 % du tantale raffiné est destiné (sous forme de poudre métallique) au secteur de l'électronique, essentiellement pour la fabrication de condensateurs employés dans les circuits miniaturisés d'appareils comme les téléphones mobiles, les ordinateurs, les instruments et systèmes de contrôle dans le domaine militaire (avions, missiles, etc.). La croissance du secteur de l'électronique a très largement contribué à la forte augmentation de la demande en tantale.

Les autres utilisations comprennent les « ultra hard tantalum carbide » pour l'usinage (carbure de tantale utilisé en association avec des carbures de niobium, titane et tungstène) et les alliages au tantale pour les supermétaux.

En raison de son haut point de fusion, de sa bonne résistance aux températures élevées et de sa bonne résistance à la corrosion, le tantale est associé au cobalt, au fer et au nickel pour produire des superalliages utilisés dans l'aérospatiale et l'aéronautique (systèmes de propulsion, turbines). Le tantale est aussi utilisé en optique (sous forme d'oxyde), en chimie électronique, ou encore dans des applications médicales grâce à sa totale inertie vis-à-vis des fluides corporels.

Dans les différentes applications, l'usage de substituts comme l'aluminium, le rhénium, le titane, le tungstène ou le zirconium se fait généralement avec perte de performances et/ou augmentation des coûts.

	1998	**1999**	**2000**
Ta_2O_5, K_2TaF_7, Chemicals	0.352	0.248	0.324
Alloy Additive	0.159	0.320	0.282
Carbides	0.309	0.281	0.387
Powder/Anodes	**1.753**	**2.234**	**2.997**
Mill products	0.498	0.566	0.729
Ingot, unworked metal, Scap	0.186	0.178	0.208
Total	3.259	3.827	4.927

Tabl. 1 - Tantalum Product Shipments (Mlb[1] en tantale contenu (Source : TIC, 2001).

b) Evolution globale

Les expéditions de tantale ont connu une augmentation de 34 % entre 1999 et 2000 (tabl. 1). La demande globale (tabl. 2) s'est accrue de 28,7 % en 1999. Cette augmentation brusque a entraîné d'abord des déficits d'approvisionnement puis une forte augmentation des prix spot. La tendance s'est inversée fin 2000, quand il est devenu clair que les déficits du marché n'étaient pas dus à une insuffisance structurelle de l'offre, mais à une surconsommation et à un stockage de la filière télécommunication en particulier.

Année	**2000**	**1999**	**1998**	**1997**
Mlb	4.927	3.827	3.500	3.500

Tabl. 2 - Demande de tantale (source : Mining Annual Review, 2001).

c) Régions consommatrices

Les Etats-Unis sont les principaux consommateurs (40 % de la demande, 550 t en 1999) suivis par l'Europe et le Japon. La demande japonaise a atteint un sommet à 426 t en 2000.

1.1.4. Panorama de l'offre

L'évolution globale de la production mondiale de tantale depuis 1995 est représentée figure 1.

[1] Mlbs : millions de pounds Avdo (1lb = 0,454 kg).

a) Tantale primaire

Le tantale a longtemps été un important sous-produit des gisements de cassitérite (SnO_2) ; cette source est en déclin depuis l'effondrement de la production thaïlandaise d'étain.

Les gisements exploités principalement pour columbo-tantalite sont de petits gisements riches : pegmatites zonées et altérées, coupoles granitiques spécialisées, placers alluviaux-éluviaux dérivant des gîtes précédents.

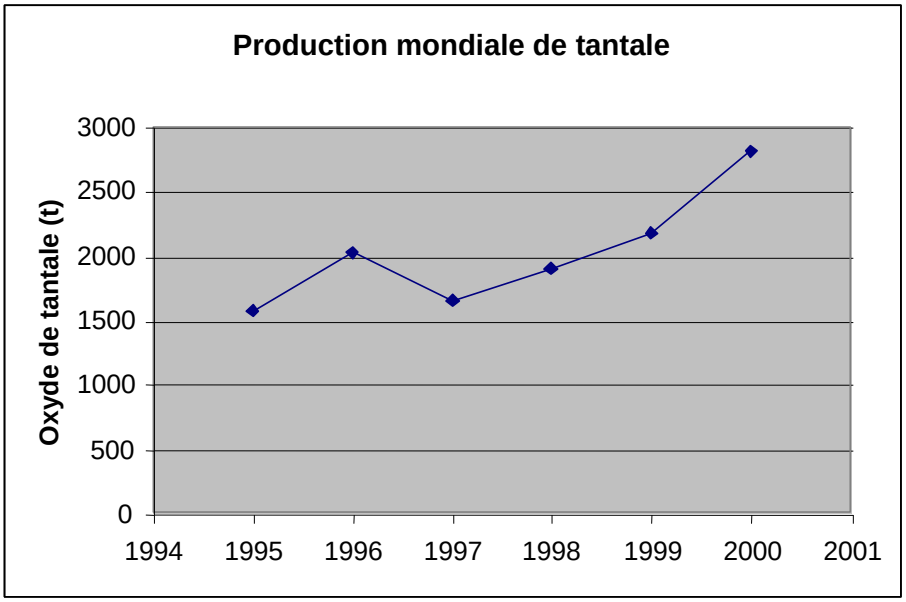


Fig. 1 - Evolution de la production mondiale de tantale (source : MEG, 2001).

Plusieurs types de gisements d'origine anthropique sont exploités : scories infusibles des fonderies de cassitérite, rutiles ou ilménites tantalifères récupérables dans les résidus d'exploitation de placers à cassitérite.

La production à moindre prix de revient reste la récupération du tantale dans les résidus de fusion de l'étain ou des alliages de tantale. Cette source était importante quand l'Asie du Sud-Est était un important producteur d'étain. La crise de cette industrie a entraîné une chute de production de ces résidus. Mais il demeure d'importantes accumulations de scories tantalifères à proximité des grandes fonderies d'étain, notamment en Thaïlande, en Malaisie, mais aussi en Allemagne.

b) Tantale secondaire

La production de concentrés synthétiques à partir d'accumulations de résidus à faible pureté est toujours une source importante mais les coûts de production augmentent

quand la pureté des résidus diminue. Enfin, l'Agence Logistique de Défense américaine (DLA) met en vente régulièrement des quantités significatives de tantale sous diverses formes, ce qu'elle devrait être en mesure d'assurer pendant encore quelques années.

1.1.5. Régions productrices actuelles et perspectives

La production minière occidentale est dominée par le groupe australien Sons of Gwalia (actif également dans les mines d'or). Celui-ci devrait augmenter à court terme sa production de 75 % par rapport à 1998. Les trois principaux producteurs métallurgiques sont Cabot (Etats-Unis, avec sa filiale minière Tanco au Canada), Starck (Allemagne) et Ningxia (Chine), auxquels il faut ajouter Solikamsk en Russie.

L'offre actuelle par région et les projections pour les prochaines années sont présentées tableau 3.

Offre de tantale ('000Ib de Ta_2O_5)	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**
Afrique	770	1 320	1 520	1 550	1 600
Australie	1 040	1 290	1 430	2 100	2 450
Brésil	470	470	640	690	740
Canada	150	150	150	200	250
Chine	200	240	320	400	500
Sud-est asiatique	200	260	350	370	370
Russie/Kazakhstan	100	100	100	100	100
Autres	50	50	50	50	50
Total production	2 980	3 880	4 560	5 460	6 060
DLA	200	360	400	400	400
Synthétique	650	650	750	750	750
Total offre	3 830	4 890	5 710	6 610	7 210

Tabl. 3 - Offre actuelle de tantale par région et prévisions (source : TIC, mars 2001).

L'Australie devrait rester le principal pays producteur de tantale. La place de l'Afrique pourrait s'affirmer, mais elle est plus incertaine. En effet, outre un certain nombre de grands projets industriels, la production africaine de tantale est liée au problème fortement médiatique du « coltan » (abréviation de columbo-tantalite) dont les exportations sont fréquemment illégales.

Le Congo démocratique, le Rwanda, le Burundi, l'Ouganda, sont depuis longtemps des producteurs de concentrés de tantale, grâce aux gisements alluviaux-éluviaux, exploités de manière rudimentaire mais intensive quand les cours le permettent. Traditionnellement, la production était estimée à 300-500 000 lb de Ta_2O_5 par an, mais elle aurait atteint un million lb Ta_2O_5 en 2000.

En 2000-2001, la part des exportations artisanales souvent illégales s'est accrue ; l'ONU prépare un texte bannissant le commerce des concentrés issus des pays africains (exploitations forcées, financement des rebellions). Le texte, ainsi qu'un embargo ONU sur certaines exportations de coltan semblent d'une efficacité douteuse.

Les industriels rappellent cependant que moins de 15 % de l'offre de tantale provient d'Afrique et leur fédération s'est engagée dans un certain nombre d'actions de sensibilisation.

1.1.6. Conclusion

a) Prix

Les prix ont fortement augmenté en 2000 (fig. 2), le boom de la demande n'ayant pas été anticipé à temps. Mais les analystes semblent s'accorder pour dire que l'offre pourra rejoindre la demande d'ici 18 à 24 mois et que les cours se stabiliseront donc à cette échéance.

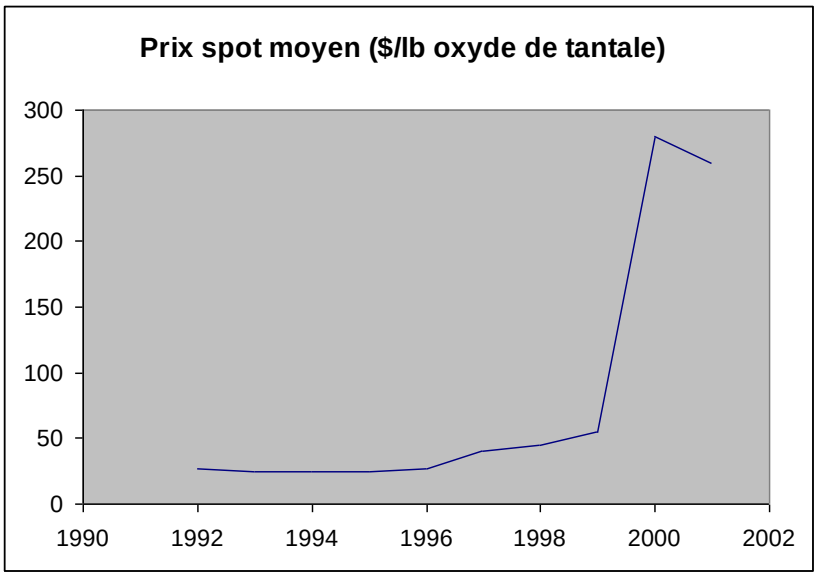


Fig. 2 - Evolution des prix spot moyens de l'oxyde de tantale (source : MEG.).

b) Marché

Le marché du tantale est petit en volume (estimations de 2 550 à 3 400 t en 2000), en valeur et en nombre de producteurs miniers et industriels. L'élasticité est très faible et de plus, la réactivité des producteurs dominants a souvent été médiocre lors des crises antérieures.

L'avenir de la demande dépend en grande partie de celui du secteur des télécommunications. L'avenir de l'offre du tantale repose dans l'exploitation minière traditionnelle des vastes ressources à faible teneur (les meilleurs gisements contiennent quelques hectogrammes par tonne, voir chap. 3) et de nombreux projets d'extension de capacité ou de mise en exploitation sont en cours.

c) Perspectives

Le TIC[2] affirmait en mars dernier sa confiance dans une période de forte croissance de la demande. Une croissance de 10 % par an pendant 3 ans rencontrerait l'offre correspondante étant donné les capacités actuelles et prévisibles (tabl. 4). Un scénario avec un taux de croissance de 20 % est présenté tableau 5. Si la croissance se révèle supérieure et atteint les taux de 30 % des années 1999-2000, l'offre sera insuffisante, à moins de développer fortement les mines existantes et de mettre en application les projets en cours comme ceux de Kenticha en Ethiopie, de Morrua au Mozambique, de Mine 801 en Mongolie, ou encore de Pitinga au Brésil.

		1999	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**
Demande totale		3 830	5 000	5 500	6 100	6 800
Demande primaire	'000lb Ta	2 980	4 000	4 160	4 635	5 180
Minerai nécessaire	'000lb Ta_2O_5	4 000	5 400	5 600	6 260	6 990
Offre		3 830	4 890	5 710	6 610	7 210
Surplus (Déficit)		(170)	(510)	110	350	220

Tabl. 4 - Equilibre offre/demande : scénario de croissance de 10 % de la demande (source : TIC, mars 2001).

		1999	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**
Demande totale		3 830	5 000	6 000	7 200	8 640
Demande primaire	'000lb Ta	2 980	4 000	4 640	5 610	6 750
Minerai nécessaire	'000lb Ta_2O_5	4 000	5 400	6 260	7 570	9 110
Offre		3 830	4 890	5 710	6 160	7 210
Surplus (Déficit)		(170)	(510)	(550)	(960)	(1900)

Tabl. 5 - Equilibre offre/demande : scénario croissance de 20 % de la demande (source : TIC, mars 2001).

1.1.7. Bibliographie économique

- USGS, 2000, 2001. Mineral Industry Surveys, Annual Review; Columbium (Niobium) and Tantalum.
- TIC, 2001.
- Strategic Report, Metals Economics Group, July/August 2001 : étude détaillée des sources potentielles de tantale.
- Mining Annual Review, 2001.

[2] TIC : Tantalum-Niobium International Study Center

1.2. TRAITEMENT DES MINERAIS ET MÉTALLURGIE DU TANTALE

Principaux contributeurs : P. Ollivier, J.F. Thomassin, M. Save.

1.2.1. Minéraux porteurs du tantale versus typologie des gisements

a) Minéraux porteurs du tantale

Le niobium et le tantale sont deux éléments fortement oxyphiles dont les propriétés chimiques sont très voisines et les rayons ioniques presque identiques (rNb^{5+} = 0,69 A ; rTa^{5+} = 0,68 A) ; ils se rencontrent donc fréquemment en association, en particulier dans des oxydes, bien que quelques silicates soient connus. Leurs clarkes sont respectivement de 20 g/t pour Nb et 2,1 g/t pour Ta, les plus fortes concentrations étant dans les granites puis les syénites pour le tantale, et dans les syénites néphéliniques, les syénites puis les granites pour le niobium.

Ces éléments se concentrent dans les derniers stades de la différenciation magmatique ; si la concentration est suffisante, ils forment des minéraux propres (oxydes : pegmatites granitiques, syénites néphéliniques) ; dans le cas inverse, ils pourront se substituer à Zr ou à Ti (substitutions isomorphiques) dans un certain nombre de minéraux (silicates, oxydes). On connait plus de 80 espèces minérales porteuses de Ta, incluant des minéraux de remplacement tardifs (tabl. 6).

Les principales phases porteuses dans les minerais exploités ou potentiels appartiennent à plusieurs groupes d'oxydes (groupes de la columbo-tantalite, du microlite-pyrochlore, de la wodginite, de l'ixiolite et de la strüverite). La cassitérite tantalifère est également un porteur important (substitution dans le réseau selon l'équation :

$$2\ (Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+} = 3\ Sn^{4+}).$$

b) Les principales sources d'approvisionnement et leurs minerais

Dans les grands **gisements pegmatitiques** australiens (Greenbushes), Ta est présent sous forme de tantalite, wodginite et microlite finement disséminées.

Les pegmatites sont les principaux gisements exploités industriellement pour le tantale et aussi d'autres métaux comme le lithium (spodumène), le césium et d'autres minéraux plus ou moins radioactifs. Le degré d'altération de la roche fixera la méthode d'exploitation et la teneur de coupure du tantale. La très grande majorité des exploitations sont à ciel ouvert et exploitent le kaolin et récupèrent les minéraux lourds associés par un traitement gravimétrique. Seule Bernic Lake, la mine de Tanco, au Manitoba est en roche saine exploitée en souterrain. La teneur de coupure en roche altérée est située à environ 100 g/t et s'élève à 400-500 g/t en roche saine (dure) à Tanco et Greenbushes par exemple.

Pitinga au Brésil et Yichun en Chine sont deux exemples de gisements producteurs de Ta associés à deux types distincts de **magmatisme granitique**. Là encore, la minéralisation est portée par des oxydes (séries de la columbo-tantalite et du microlite - pyrochlore, cassitérite tantalifère).

Une autre source importante est constituée par les **dépôts alluviaux (placers)** ; ces gîtes secondaires sont connus en de nombreux points du globe et font l'objet d'exploitations mécanisées ou artisanales (Afrique centrale, Amérique du Sud). Les minéraux tantalifères sont récupérés en tant que substance principale ou en sous-produit d'autres métaux, principalement l'étain.

Dans la grande ceinture stannifère qui s'étend de la Chine jusqu'en Indonésie via la Thaïlande et la Malaisie, la cassitérite (minerai d'étain) est extraite de placers depuis des décennies et le tantale, le plus souvent en solution solide dans la cassitérite ou parfois sous forme de stibio-tantalite et de struvérite (rutile tantalifère) dans les concentrés stannifères, se retrouve dans les rejets/scories de la métallurgie de l'étain.

Le traitement des **scories de l'industrie de l'étain** aura été depuis le début du XX^{e} siècle la source d'approvisionnement du tantale. En 1980, 50 % de l'approvisionnement mondial venait de cette source. Les gisements de l'Asie du Sud-Est sont petits et s'épuisent. Les nouveaux gisements alluviaux sont en Amérique du Sud (Brésil, Pérou), en Chine, mais ils sont pauvres. Cet approvisionnement trop aléatoire et insuffisant en quantité n'est plus prédominant.

Enfin, le **recyclage** du tantale des déchets de l'activité des composants électroniques est actif. Ce marché règle les cours du métal neuf.

On ne note pas de changement fondamental dans la nature des phases porteuses du tantale selon la typologie des gîtes primaires (gîtes pegmatitiques ou associés au magmatisme granitique) ou secondaires (gisements éluvionnaires et alluvionnaires), les principaux porteurs étant dans tous les cas un nombre limité de minéraux appartenant au groupe des oxydes. Des variations sensibles de granulométrie, de composition chimique, de proportions relatives entre différentes phases et de nature des minéraux de gangue existent cependant souvent dans le même gisement (zonalités) et d'un type de gîte à l'autre ; ces variations peuvent influer sensiblement sur le détail des schémas de traitement.

Au niveau du traitement du minerai, ces divers types de gîtes seront regroupés dans un schéma global unique (« filière oxydes »). On rapportera également à cette filière les minerais issus du retraitement des haldes et tailings.

Le retraitement des scories de fusion des minerais d'étain sera traité à part (filière « scories de la métallurgie de l'étain »).

Minéral	Composition
OXYDES PRINCIPAUX Ta - Nb	
Columbite - tantalite (groupe)	**$(Fe, Mn)\ (Ta, Nb)_2\ O_6$**
Tantalite	$(Fe, Mn)\ Ta_2\ O_6$
Manganotantalite	$Mn\ Ta_2\ O_6$
(Ferrotantalite)	$Fe\ Ta_2\ O_6$
Ixiolite (groupe)	**$(Ta, Nb, Sn, Fe, Mn)_4\ O_8$**
Wodginite (groupe)	**$(Fe^{2+}, Mn)\ (Sn, Ti, Ta, Fe^{3+})\ (Ta, Nb)_2O_8$**
Tapiolite (groupe)	**$(Mn, Fe)\ (Nb, Ta)_2\ O_6$**
Struvérite (Rutile Ta)	**$(Ti, Ta, Nb, Fe)\ O_2$**
Stibiotantalite (groupe)	**$Sb\ (Ta, Nb)O4$**
Microlite - pyrochlore (groupe)	**$(Na, Ca)_2\ (Ta, Nb)_2O_6\ (F, O, OH)$**
Microlite (Ta > Nb)	$(Na, Ca)_2Ta_2O_6\ (F, O, OH)$
Bétafite (Ti)	pyrochlore riche en U
Djalmaite (microlite uranifère)	$(U, Ca, Ce, x)_2\ (Ta, Nb)_2\ (O, OH, F)_7$
Euxénite - fersmite (groupe)	**$(Ca, Ce, Na)\ (Nb, Ta, Ti)_2\ (O, OH, F)_6$**
Euxénite	$(Y, Ca, Ce, U, Th)\ (Nb, Ta, Ti)_2\ O_6$
Yttrotantalite	$(Y, U, Ca)\ (Ta, Fe^{3+})_2\ (O, OH)_6$
Aeschynite (groupe)	**$(Ce, Ca, Fe, Th)\ (Ti, Nb)_2\ (O, OH)_6$**
Fergusonite (groupe)	**$Y\ (Ta, Nb)\ O_4$**
Samarskite	$(Y, Ce, U, Fe, Nb)\ (Nb, Ta, Ti)\ O_4$
AUTRES OXYDES	
Cesstibtantite (groupe du microlite)	$Cs_{0,31}\ (Sb, Na)_{0,91}\ (Ta, Nb)_2\ (O, OH, F)_{6,69}$
Parabariomicrolite (groupe du microlite)	$BaTa_4\ O_{10}\ (OH)_2\ 2H_2O$
Simpsonite	$Al_4\ (Ta, Nb)_3\ O_{13}\ (F, OH)$
Foordite - thoreaulite	$Sn\ (Nb, Ta)_2\ O_6$
Ashanite (groupe)	$(Nb, Ta, Fe, Mn, V)_4\ O_8$
Liandratite	$U\ (Nb, Ta)_2\ O_6$
Petschekite	$U\ Fe\ (Nb, Ta)_2\ O_6$
Rankamaite (remplacement secondaire)	$Na_{1-x}\ (Ta, Nb, Al)_4\ (O, OH)_{11}$
Sosedkoite (remplacement secondaire)	$K_{1-x}\ (Ta, Nb, Al)_4\ (O, OH)_{11}$
Natrotantite (remplacement secondaire)	$Na_2\ Ta_4\ O_{11}$
Alumotantite (remplacement secondaire)	$AlTaO_4$
Calciotantite (remplacement secondaire)	$CaTa_4O_{11}$
Ungursaite (remplacement secondaire)	$Ca_5NaTa_{24}\ O_{65}\ (0H)$
Tantite (remplacement secondaire)	Ta_2O_5
Lithiotantite (remplacement secondaire)	$Li\ (Ta, Nb)_3\ O_8$
Kimrobinsonite (remplacement secondaire)	$Ta\ (OH)_{5-2x}\ (O, CO_3)_x$
NON - OXYDES	
Behierite	$TaBO_4$
Olmsteadite	$K_2Fe_4\ (Nb, Ta)_2\ O_4\ (PO_4)_4\ 4H_2O$
Zimbabweite	$Na\ (Pb, Na, K)_2\ (Ta, Nb, Ti)_4\ As_4\ O_{18}$
Holtite	$(Al, Ta)_7\ B(Si, Sb)_3\ O_{15}\ (O, OH)_{2,25}$
Hainite	$Na_2Ca_4\ (Ti, Zr, Mn, Fe, Nb, Ta)_{1,50}\ (Si_2O_7)_2F_4$
SUBSTITUTIONS ISOMORPHIQUES	
Cassitérite Ta : 2 $(Nb, Ta)^{5+}$ + $(Fe, Mn)^{2+}$ = 3 Sn^{4+}	jusqu'à 12,4 % $(Nb, Ta)_2\ O_5$
Wolframite Ta (« Wolframoixiolite »)	$(Fe, Mn, Nb)\ (Nb, W, Ta)\ O_4$
Ilménite	$FeTiO_3$, jusqu'à 0,08 % Ta_2O_5
Titanite (sphène)	$(Ca, Na)\ (Ti, Ta, Al, Nb, Sb)\ SiO_4\ (O,F)$, jusqu'à 16 % Ta_2O_5
Zircon	$ZrSiO_4$, jusqu'à 0,6 % Ta_2O_5

Tabl. 6 - Principaux minéraux porteurs de tantale (les plus importants du point de vue économique sont soulignés).

1.2.2. Propriétés spécifiques du tantale et de ses dérivés (implications pour le traitement)

Les propriétés principales du métal et de son oxyde Ta_2O_5 ont été rappelées chapitre 1, paragraphe 1.2. Les propriétés spécifiques des principaux dérivés sont présentées ci-dessous.

a) Les dérivés alcalins

Ils sont produits par calcination des oxydes ou par dissolution dans les sels fondus d'hydroxydes ou de carbonates de lithium ($LiTaO_3$), potassium, magnésium ($Ba_3Mg\ Ta_2O_9$), yttrium ($YTaO_4$) pour former par la suite des monocristaux (méthode Czochralski) aux propriétés électriques recherchées dans les domaines optique et acoustique (filtres haute fréquence, résonateurs etc.).

b) Les dérivés halogénés

Il existe de très nombreux dérivés halogénés qui peuvent être obtenus à chaud. $TaCl_5$ se forme dès 410 °C en présence d'acide chlorhydrique gazeux, mais il existe principalement le fluorure TaF_5 et l'heptafluorotantalate K_2TaF_7, qui sont produits industriellement pour servir comme intermédiaires lors de la fabrication du tantale métal, ou du dépôt de film métallique ou d'oxyde.

1.2.3. Méthodes de traitement du tantale par filière

Il existe deux filières principales de traitement de minerais qui ont fait l'objet de développement commercial :

- la filière « oxydes » (ex. : minerais pegmatitiques australiens) ;
- la filière « scories de la métallurgie de l'étain » des pays de l'Asie du Sud-Est (retraitement des scories résultant de la fusion des concentré stannifères).

La filière « recyclage » ne concerne plus des minerais ; elle s'applique à des rejets de l'industrie électronique et de la fabrication des composants.

a) La filière oxydes

Le minerai est composé de divers oxydes naturels en proportions variables (groupe de la columbo-tantalite, du microlite - pyrochlore, de l'ixiolite, wodginite, etc.).

● **Préconcentration minéralurgique** (fig. 3)

La préparation mécanique des minerais est toujours un passage obligé délicat dans le traitement des minerais altérés argileux (zones d'altération supergène des gisements primaires, éluvions) :

- pour les roches saines (pegmatites par ex.), un débourbage-concassage-criblage permet de préparer une pulpe de minerai prête à subir les traitements gravimétriques de récupération des minéraux denses avec un broyage-cyclonage intercalaire complémentaire si cela s'avère nécessaire.
- pour les alluvions (placers fluviatiles et marins), une drague extrait le minerai sous le niveau de l'eau à l'aide de pompes suceuses embarquées sur barge, ou à l'aide de norias de godets excavateurs et le traite par criblage et tamisage pour isoler les minéraux de valeur et rejeter la fraction stérile sur place.

Le tamisage et l'hydrocyclonage sont les moyens universellement employés pour préparer la granulométrie des particules en fonction des équipements de traitements gravimétriques associant diverses technologies telles que jiggage, spiralage, tablage etc. pour obtenir le concentré de minéraux denses, dans lequel on retrouvera les minéraux tantalifères.

La récupération des minéraux tantalifères en roche dure conduit à des schémas plus complexes. Le broyage nécessaire pour libérer les minéraux conduit à la production de fines, d'autant plus que les minéraux sont friables.

A Bernic Lake (Tanco), il a été nécessaire d'installer des équipements plus spécifiques pour la récupération des fines particules comme les tables Holman, les Bartles cross belts et les concentrateurs multigravités Mosley. La récupération totale du tantale est alors comprise entre 72-75 % et le concentré final titre en moyenne 38 % Ta_2O_5.

Des traitements complémentaires sont nécessaires pour purifier les concentrés avant les traitements métallurgiques, incluant la séparation magnétique, la séparation électrostatique.

Les produits finis de l'usine de traitement du minerai de Greenbushes sont la cassitérite (72 % Sn), la tantalite (42 % Ta_2O_5) et la stibiotantalite (25 % Ta_2O_5). La figure 5 reprend ces concentrés et présente le schéma général du traitement métallurgique.

● **Concentration pyrométallurgique**

A Greenbushes en particulier, un prétraitement pyrométallurgique est appliqué aux trois concentrés gravimétriques de tantale avant le traitement de raffinage, ce qui permet :

- d'éliminer l'antimoine du concentré de cassitérite en présence de soufre et de charbon à la température de 1 000 °C, où le sulfure d'antimoine se volatilise ;

- d'éliminer l'antimoine et l'étain toujours présents dans le concentré de tantalite, à 1000 °C également, sous des conditions plus réductrices par volatilisation de leurs sulfures.

Les poussières métalliques sont récupérées dans les filtres du four et rejoignent la métallurgie de l'étain.

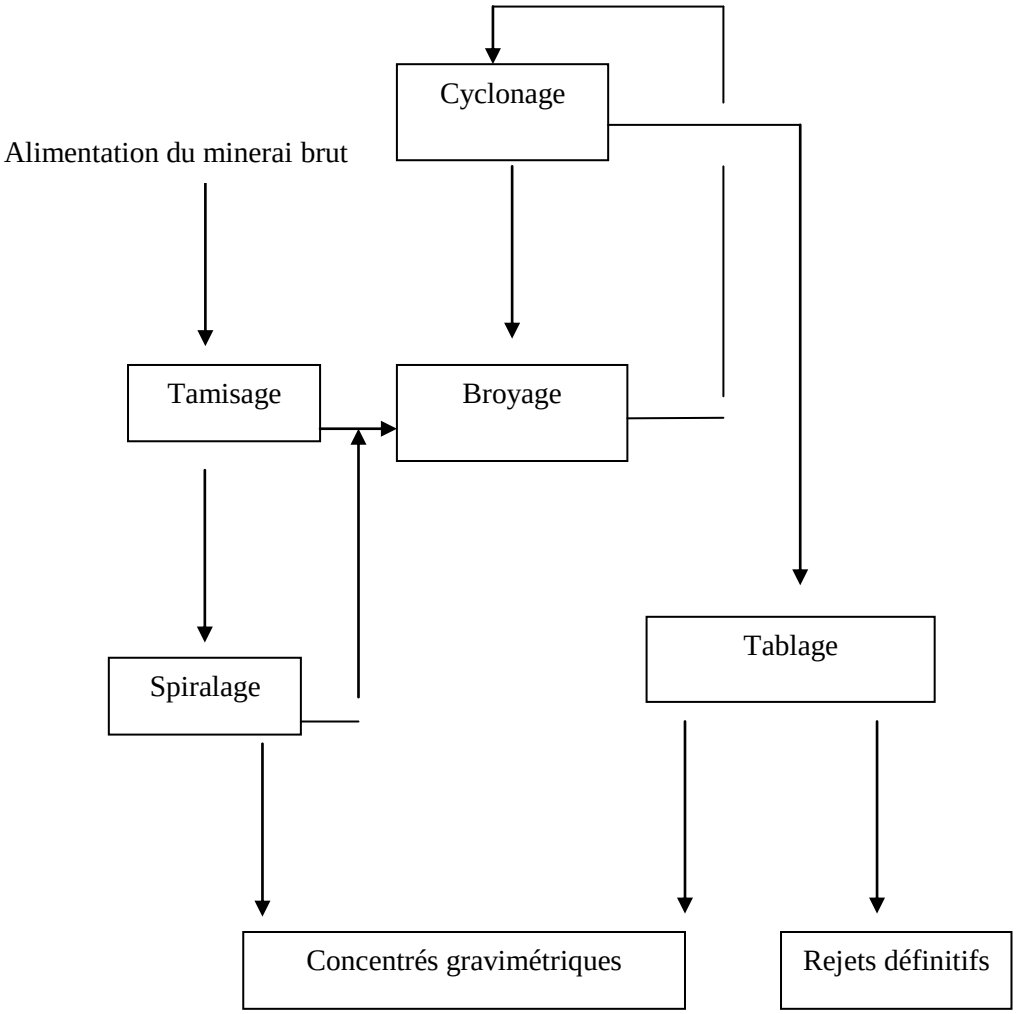


Fig. 3 - Schéma simplifié du traitement à Wodgina (Sons of Gwalia Ltd, West Australia).

b) La filière scories de la métallurgie de l'étain

Jusqu'en 1980, environ 50 % de l'approvisionnement mondial du tantale provenait du retraitement des scories de la métallurgie de l'étain. Leur contenu est très variable ; les scories de Thaïlande sont les plus intéressantes car elles sont plus riches en tantale que les résidus d'Amérique du Sud ou de Chine et, par ailleurs, contiennent moins de niobium (tabl. 7).

- Les scories riches (dérivant de la fusion de concentrés stannifères après séparation préliminaire) sont traitées directement avec les concentrés gravimétriques de tantale par attaque chimique par le couple d'acides fluorhydrique-sulfurique à chaud ; les étapes suivantes comportent purification et séparation niobium/tantale des liqueurs d'attaque par MIBK.
- Les scories pauvres sont enrichies par pyrométallurgie en fonction de leurs teneurs en impuretés. En général le traitement est réalisé dans un four électrique avec un bain très réducteur (coke). Le tantale et le niobium sont collectés par une matte métallique riche en fer (ferro-alliage), et celle-ci peut être enrichie par recyclage. Ces ferro-alliages peuvent être purifiés soit par voie thermique oxydante soit par hydrométallurgie directement avec le couple d'acides fluohydrique-sulfurique.

	Ta_2O_5 %	**Nb_2O_5 %**
« High grade »	13-16	9-10
Thaïlande	11	10
Rép. Démocr. du Congo (RdC)	10	3-6
Australie		
« Medium grade »		
Thaïlande	4-6	4
Malaisie	3-4	3-4
Nigeria	4-5	12
Afrique du Sud	6-8	8-9
« Low grade »		
Malaisie	0,8-2,5	0,8-2,5
Thaïlande	0,5-1	0,2-0,8
Brésil	1-2,5	1-2,5
Singapour	1-1,5	1-1,5

Tabl. 7 - Exemples de teneurs moyennes en Ta et Nb des scories d'étain.

c) La filière recyclage

Les rejets de l'industrie électronique et de la fabrication des composants font l'objet d'un marché actif. Les difficultés techniques du recyclage résident essentiellement en l'élimination de la couche d'oxyde des déchets de la fabrication des composants et pour les déchets issus de la collecte des équipements électroniques, de séparer le métal des résines et des métaux qui auront été déposés pour fabriquer les composants (condensateurs électrolytiques par exemple).

Dans le cas des matériaux oxydés, plusieurs méthodes peuvent être envisagées :

- la conversion en hydrure sous atmosphère contrôlée, à des températures de 600-700 °C. Le métal est devenu cassant et est réduit en poudre métallique par broyage ;
- la magnésiothermie directe, qui permet d'éliminer l'oxygène et de préparer ces déchets à d'autres utilisations.

Les déchets mixtes sont toujours plus difficiles à retraiter. Des traitements spécifiques comme un lavage acide oxydant (HNO_3) seront nécessaires pour dissoudre les résines, les plastiques qui enferment ou encapsulent les composants ou des calcinations pour aboutir à des concentrés qui seront traités comme les concentrés de minerai à l'acide fluorhydrique.

1.2.4. Raffinage et purification

Les concentrés de minerai à 38-40 % Ta_2O_5 ou de recyclage sont traités pratiquement par une seule technique qui fait appel à la solubilité, relativement sélective, du tantale dans l'acide fluorhydrique à basse température (90-100 °C) (fig. 4 et 5).

a) Hydrométallurgie

Les concentrés, après avoir été soumis à un broyage fin (< 75 µm), sont dissous en réacteurs agités par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique pour former les ions TaF_7^{2-}. La cassitérite reste inattaquée et le résidu contient aussi de nombreux fluorures insolubles. L'antimoine qui peut être présent en grande quantité est cémenté sur de la poudre d'aluminium.

Les autres impuretés de la solution sont alors éliminées par extraction par solvant avec la méthyl isobutyl cétone (MIBC). Le niobium et le tantale se concentrent dans la phase organique. Leur séparation est effectuée dans les étages de réextraction par un simple lavage acide pour le niobium et un lavage neutre à l'eau pour le tantale.

Lorsque les éléments chimiques sont ainsi concentrés, on ajoute, soit de l'ammoniaque ou de la soude pour précipiter l'hydroxyde de tantale, soit un sel de potassium, par exemple, pour cristalliser l'heptafluorotantalate de potassium K_2TaF_7 qui est l'intermédiaire de la fabrication du métal (fig. 4).

b) Traitement métallurgique

La production du tantale métal est exclusivement réalisée par réduction de l'heptafluorotantalate par le sodium métal (sodio thermie). La réaction est exothermique et est contrôlée par l'addition de ces deux réactifs dans le bain de sels fondus, composé soit de chlorure soit de fluorure de sodium ou de potassium. Le métal dispersé en fine poussière dans le sel fondu est récupéré après refroidissement par dissolution aqueuse des chlorures ou des fluorures.

Le métal en poudre subit à la suite de nombreuses préparations pour aboutir aux différents usages comme le compactage sous presse et l'agglomération à 2 500 °C par passage d'un courant électrique. C'est la méthode Coolidge, qui permet de préparer les composants électroniques (fils, condensateurs électrolytiques Ta/MnO_2) de toutes tailles.

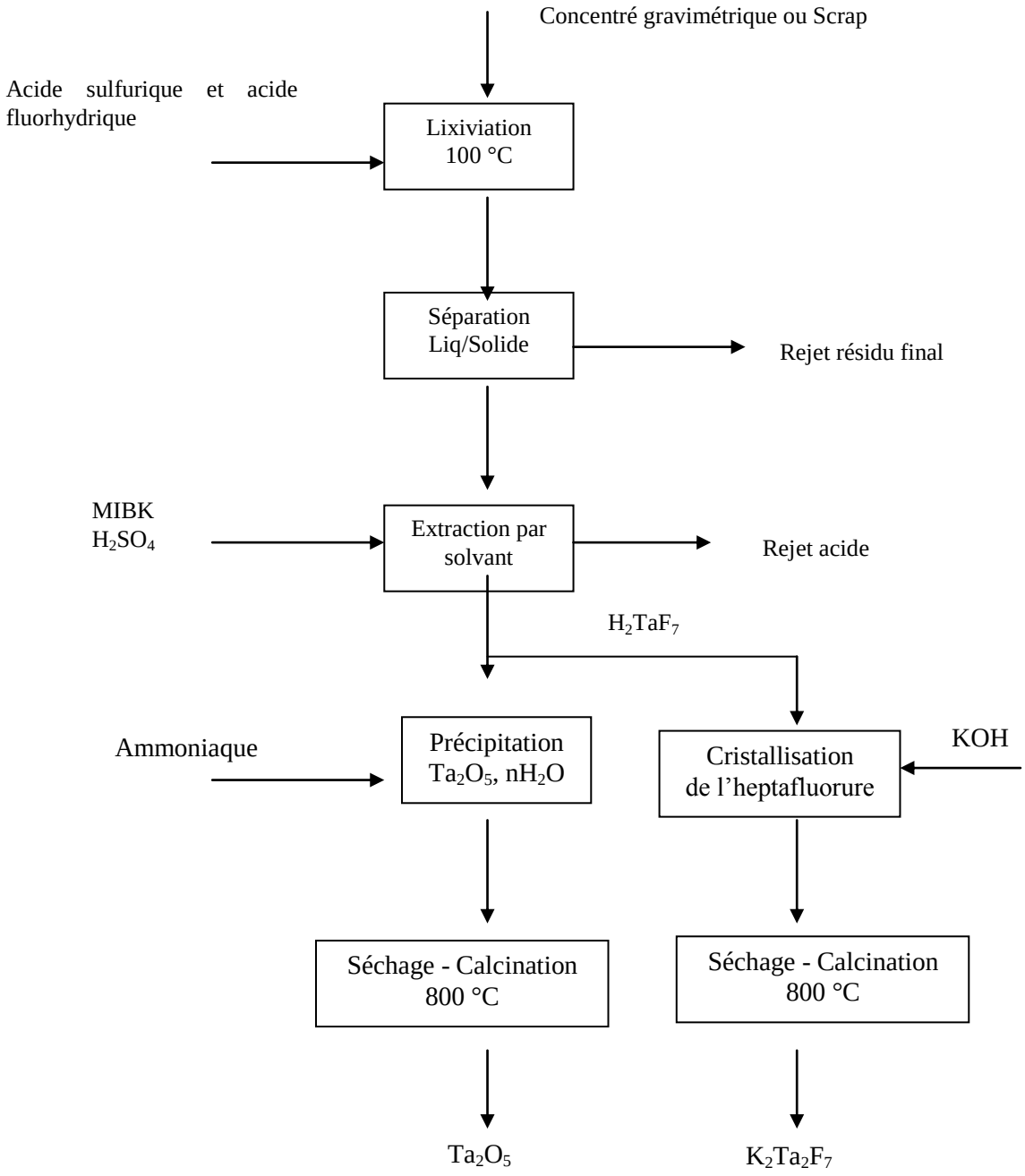


Fig. 4 - Préparation de l'oxyde de tantale et du fluorure.

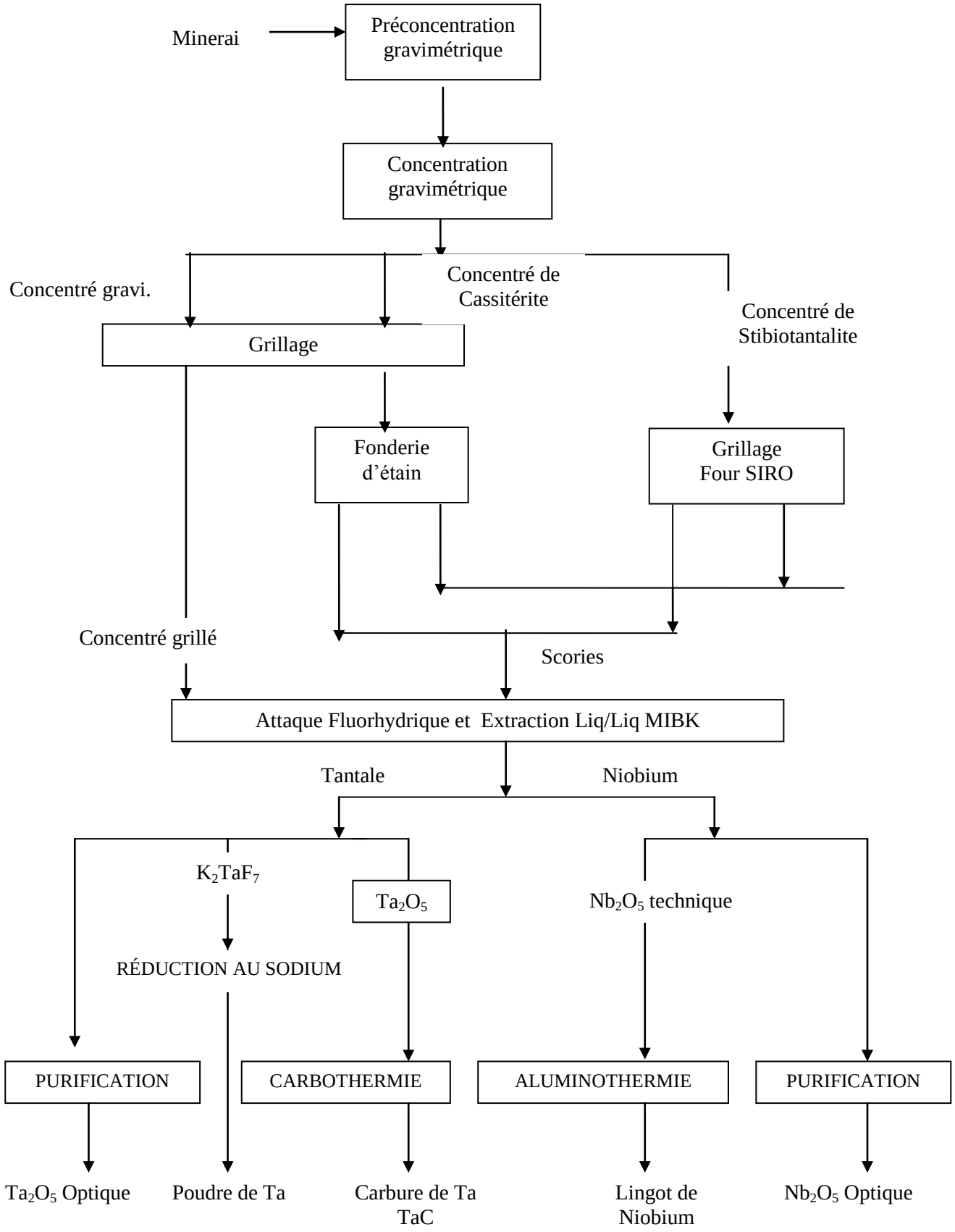


Fig. 5 - Schéma général de traitement d'un minerai à oxydes : Greenbushes (Australie).

1.3. GÎTOLOGIE DU TANTALE

Principaux contributeurs : Y. Deschamps, C. Hocquard.

L'approvisionnement en tantale comporte des **sources primaires** (productions minières provenant de différents types de gisements, en roche et gîtes dérivés alluvionnaires-éluvionnaires-gisements d'origine anthropique : produits issus du retraitement de déchets d'activité minière ou métallurgique) et des **sources secondaires** (produits recyclés).

L'effet de la demande croissante pour l'industrie électronique couplé au déclin des approvisionnements à partir des scories de traitement de l'étain et des gîtes alluvionnaires a stimulé le développement des ressources en roche, qui représentent actuellement plus de 40 % de l'approvisionnement total.

La production de tantale à partir de gîtes primaires en roche **(gîtes endogènes)** est dérivée presque exclusivement de gisements associés à des **pegmatites granitiques et des granites différenciés**. Quelques rares **carbonatites** à pyrochlore peuvent contenir des ressources en Ta (Mt Weld, Australie).

- **Pegmatites** (Sn, Li, Be, Ta) : la minéralisation est essentiellement associée à des pegmatites zonées ; le tantale est un co- ou sous-produit de Be, Sn ou Li. Les principaux gisements actuellement productifs (TIC Bull. n° 105, 2001) sont **Greenbushes** (pegmatite géante à métaux rares), **Wodgina** en Australie (plus de 25 % de la production totale en Ta) et **Bernic Lake** (Tanco) au Canada.

- **Granites** : d'autres gisements sont associés au **magmatisme granitique peralumineux sodique, riche en Li - F**, comme dans le Sud de la Chine (**Yichun**), en Transbaïkalie (**Orlovka**), ou **peralcalin** comme au Brésil (**Pitinga**). Les processus de fractionnement qui contribuent à l'enrichissement en tantale et autres métaux rares dans les magmas granitiques produisent aussi des concentrations significatives en étain. Ces gîtes contiennent généralement d'importantes ressources à basse teneur.

- **Carbonatites à pyrochlore :** parmi la vingtaine de carbonatites à pyrochlore recensées, seules quelques-unes présentent un ration Ta/Nb élevé, comme le projet de **Mount Weld** (Australie).

La plupart de ces gîtes primaires en roche ne deviennent d'intérêt économique que lorsque se sont surimposés des phénomènes d'altération superficielle conduisant à des enrichissements secondaires et permettant l'emploi de méthodes d'exploitation peu coûteuses.

Les **gîtes résiduels, éluvionnaires ou alluvionnaires (placers),** gîtes secondaires dérivés des divers types de gîtes endogènes précités ont été et sont encore une source notable de tantale. Lessivage et érosion des gîtes primaires conduisent à des concentrations secondaires in situ (gîtes éluvionnaires) ou alluvionnaires (placers fluviatiles et marins). Les exploitations les plus significatives (souvent artisanales) sont celles d'Afrique centrale et orientale (Kivu, Rwanda) et celles de Malaisie, du Brésil et du Nigéria, en association avec de la cassitérite.

Le reste de la production provient du **retraitement de scories** de fusion de concentrés stannifères **(« slags »)**, principalement dans le Sud-Est asiatique (surtout Thaïlande) (**gîtes anthropiques**). Ces concentrés proviennent de gîtes éluvionnaires et de placers on- et offshore, dont la source primaire est constituée par des pegmatites granitiques, des minéralisations disséminées et en veines. Cette source d'approvisionnement, étroitement tributaire de la production d'étain, est actuellement en nette régression. De la struverite (rutile tantalifère) est également récupérée par retraitement des tailings de certains placers à étain.

Les caractéristiques des principaux gîtes de tantale (typologie, réserves-ressources, statut) sont synthétisées tableau 8. Un diagramme global tonnage/teneur (échelles logarithmiques) est présenté pour les couples disponibles, selon les divers types de gîtes (fig. 6).

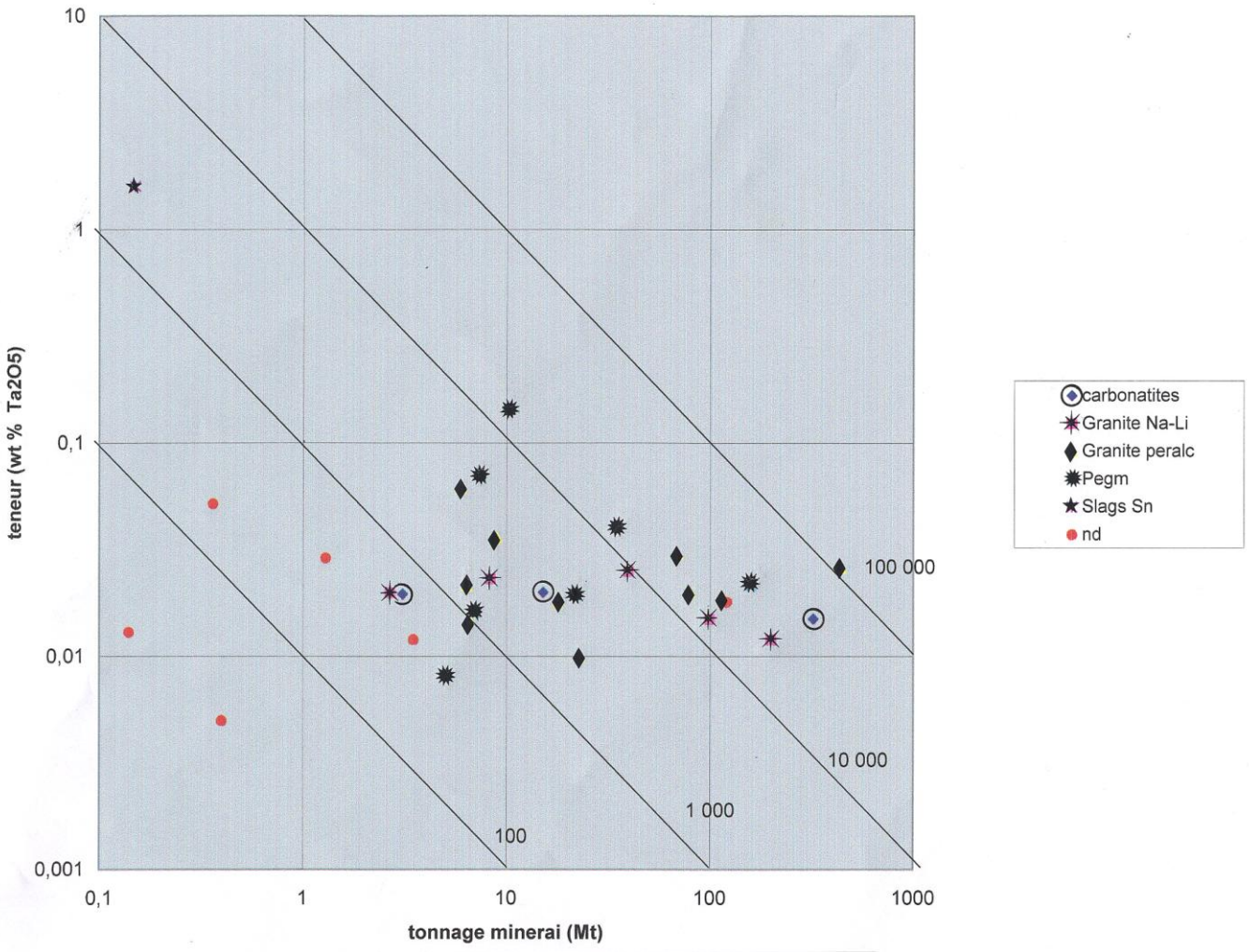


Fig. 6 - Gîtes tantalifères, diagramme tonnages/teneurs.

Type	Gîtes	Compagnie	Pays	Tonnage (Mt)	Teneur (g/t Ta_2O_5)	Contenu Ta_2O_5 (t)	Statut
Carbonatite	Crevier-Lagorce		CAN	15,2	200	3 040	Prospect
Carbonatite	Mount Weld	Lynas - Anaconda Nickel	AUS	323,3	150	48 495	Projet
Carbonatite	Verity/Blue River	Commerce Resources	CAN	3,1	196	608	Prospect
Gran. peralc.	Brockman	Western AUS	AUS	8,97	360	3 229	Prospect
Gran. peralc.	Ghurayyah		SAU	440	259	113 960	Prospect
Gran. peralc.	Jabal Hamra		SAU	18	178	3 204	Prospect
Gran. peralc.	Jabal Sa'id		SAU	23	100	2 300	Prospect
Gran. peralc.	Jabal Tawlah		SAU	6,4	214	1 370	Prospect
Gran. peralc.	Lake Zone (Thor Lake)	Navigator - Highwood	CAN	70	300	21 000	Projet
Gran. peralc.	Meponda		MOZ	6	610	3 660	Prospect
Gran. peralc.	Motzfeldt Centre	Angus and Ross plc	GRN	80	200	16 000	Projet
Gran. peralc.	**Pitinga (hors slags)**	**Paranapanema Group**	**BRA**	**116,8**	**184**	**21 446**	**En production**
Gran. peralc.	Umm al Birak		SAU	6,6	148	977	Prospect
Gran. peralum.NaLi	Abu Dabbab	Gippsland Ltd. 50 %	EGY	40,1	251	10 074	Prospect
Gran. peralum.NaLi	Echassières		FRA	200	120	24 000	Prospect
Gran. peralum.NaLi	Kougarok	Chapleau / Navigator	USA	2,7	200	540	Projet
Gran. peralum.NaL	Orlovska (Orlovsky)		RUS				En développement
Gran. peralum.NaLi	Tréguennec		FRA	8,4	232	1 950	Prospect
Gran. peralum.	**Yichun**	**Ningxia non-ferrous**	**CHN**	**100**	**150**	**15 000**	**En production**
Pegmatite	Bald Hill	Haddington Int.	AUS			536	En développement
Pegmatite	**Bernic Lake (Tanco)**	**Cabot Corp.**	**CAN**	**10,4**	**1 440**	**15 000**	**En production**
Pegmatite	**Greenbushes**	**Sons of Gwalia (SoG)**	**AUS**	**160**	**214**	**3 4240**	**En production**
Pegmatite	Kamativi		ZWE				Anc. Mine
Pegmatite	**Kenticha**	**Midroc Ethiopia**	**ETH**				**En production**
Pegmatite	Leinster granite	Angus and Ross plc	IRL				Prospect
Pegmatite	Manono		COD				Prospect
Pegmatite	Marropino		MOZ	21,7	192	4 166	Prospect
Pegmatite	Morrua	Cabot - Medal	MOZ	7,5	700	5 250	Projet
Pegmatite	Muiane		MOZ	7	160	1 120	Prospect
Pegmatite	**Wodgina**	**Sons of Gwalia (SoG)**	**AUS**	**35**	**402**	**14 070**	**En production**
Pegmatite + tailings	Uis tailings	Central African	NAM	5	80	400	Projet
Scories Sn	Kamativi slags		ZWE			559	Anc. Mine
Scories Sn	**Mamoré slags**		**BRA**	**0,15**	**16 000**	**2 400**	**En production**
Scories Sn	**Penang slags**		**MAL**		**30 000**		**En production**
Scories Sn	Pitinga slags		BRA			2 030	Projet
Scories Sn	**Thaisarco slags**	**Thaisarco**	**THA**		**100 000**		**En production**
Tailings	Dalgaranga	Australasian Gold/Kemet Electronics	AUS				En développement
	Bynoe	Julia	AUS	0,14	130	18	Projet
	Cattlin Creek	Haddington /SoG	AUS	0,363	520	189	Projet
	Coto Tocayas	Solid resources	SPA	3,5	120	420	Projet
	Etaginskoye	**Zabaikalsky Gok**	**RUS**				**En production**
	Mine 801(Mongolia)	Ningxia non-ferrous	CHN	121,5	180	21 870	Projet
	Nanjing	**Nanjing/Ningxia**	**CHN**				**En production**
	Nazareño	**Fluminense (Metallurg)**	**BRA**				**En production**
	Pilgangoora	Kanowna Lights	AUS	0,4	50	20	Projet
	Rosendal	Tertiary Minerals	FIN	1,3	290	377	Projet
	Ulba	**KazAtomProm**	**KAZ**				**En production**

Tabl. 8 - Principaux gîtes de tantale : typologie, réserves-ressources, statut.

1.3.1. Les gîtes endogènes de tantale

Les concentrations économiques d'éléments lithophiles comme Ta, Nb, Sn sont typiquement associées à des roches granitiques (également à des carbonatites dans le cas de Nb) ; ce sont des éléments dits incompatibles, étroitement liés aux stades extrêmes de cristallisation fractionnée dans les bains silicatés granitiques. Le processus majeur actuellement invoqué dans la genèse des gîtes primaires de métaux rares est un fractionnement magmatique dans des magmas enrichis en éléments volatils.

Le tantale est étroitement lié au niobium dans les processus géologiques et les deux éléments apparaissent toujours associés. Les cas de séparation extrêmes sont rares et confinés à des environnements particuliers (Nb/Ta > 100 dans certaines carbonatites et gîtes métasomatiques ; Nb/Ta < 0,001 dans des assemblages minéraux tardifs de certaines pegmatites complexes à métaux rares).

En fonction du rapport Nb/Ta, les gîtes endogènes à niobium-tantale sont subdivisés en trois grands groupes ; dans les deux derniers groupes, Nb est le produit principal et Ta n'est extrait en sous-produit que dans les gîtes mixtes :

- les gîtes à dominante tantalifère (Nb/Ta < 3), qui fournissent des concentrés de minerai contenant de 6 à 50 % Ta, et dans lesquels le très faible pourcentage de Nb est économiquement négligeable. Ces gîtes sont associés à des **granites peralumineux** (rarement subalcalins) et à certains types de **pegmatites à métaux rares**. Dans pratiquement tous les cas, ces gîtes se caractérisent par un enrichissement en Li, Rb, Cs, Ga , Sn, F (Be, W, P, B), en contraste avec les gîtes à niobium dominant et les gîtes mixtes, caractérisés par une signature REE, Y, U, Th, Ti, Sn, Li, F (P, Mo, Fe, Sr, Ba, W) ;
- les gîtes mixtes niobio-tantalifères (Nb/Ta = 20 à 5), avec des concentrés de minerai contenant de 0,5 à 4 % Ta et dans lesquels Ta est un sous-produit pouvant être valorisé. Ces gîtes sont associés à des **carbonatites**, à des **roches peralcalines ultrabasiques-basiques**, mais aussi à des **granites subalcalins à peralcalins** et leurs auréoles métasomatiques ;
- les gîtes essentiellement niobifères (Nb/Ta > 20), dans lesquels Ta n'est pas récupéré ; ces gîtes sont surtout associés à des **syénites néphéliniques**, à certaines **carbonatites et intrusions peralcalines ultrabasiques à gabbroïques.**

a) Gîtes pegmatitiques à tantale et métaux rares (ann. 1)

Les pegmatites granitiques représentent une source majeure de métaux rares, et plus particulièrement de Ta et Li (Sn, Nb, Be, Cs, Rb) (ex. : Greenbushes et Wodgina, Australie ; Bernic Lake (Tanco), Canada). De très nombreuses pegmatites minéralisées d'intérêts variés sont connues. Les caractéristiques des principales pegmatites tantalifères recensées (mines, projets, prospects) sont résumées en une fiche typologique jointe en annexe (ann. 1).

Les pegmatites productrices sont principalement d'âge archéen ou protérozoïque et encaissées dans des greenstones belts ou dans des ceintures bordant les cratons archéeens, affectées par un métamorphisme de faciès « upper greenschist à lower amphibolite ». Ce modèle général décrit, par ailleurs, une appartenance fréquente à des districts plus ou moins zonés, entourant des granites peralumineux tardi- à post-tectoniques, les pegmatites minéralisées en Ta et Li apparaissant plutôt dans les parties externes les plus évoluées des champs pegmatitiques (Cerny, 1989a, b). Il existe néanmoins d'importantes variations par rapport à ce modèle général : la pegmatite syntectonique géante de **Greenbushes** ne présente pas de granites parents évidents ; les pegmatites de **Phuket-Ranong** (Sud-Ouest Thaïlande) montrent une relation étroite avec des granites eux-mêmes minéralisés ; elles apparaissent, par contre, dans un encaissant de degré métamorphique inhabituellement bas.

Les pegmatites tantalifères appartiennent au groupe des pegmatites à métaux rares, subdivisées par Cerny (1990, 1991b) en différents sous-types (à terres rares, à béryl, complexes, à albite-spodumène, à albite). Ces pegmatites sont minéralogiquement complexes et typiquement enrichies en éléments lithophiles et rares tels Be, Li, Rb, Cs, Sn, Ta, Nb, REE et U ; elles contiennent également des minéraux industriels comme le feldspath et le mica.

Les minéralisations à Ta - (Sn) peuvent exister dans de nombreux faciès, mais dans les pegmatites hautement fractionnées, elles apparaissent essentiellement dans les zones à albite tardive, riches en mica, sous forme de columbite-tantalite, microlite, ixiolite, cassitérite, wodginite et de nombreux minéraux tantalifères.

Les pegmatites se forment à partir de la cristallisation primaire de bains siliceux riches en éléments volatils ; dans le cas des pegmatites à éléments rares, ces bains sont en relation avec des magmas granitiques hautement différenciés et représentent des bains résiduels hautement fractionnés riches en silice, alumine, alcalins, eau, volatils, éléments lithophiles et métaux rares. Selon Cerny (1991a), la lithologie des roches sources de ces bains exerce un contrôle majeur sur la composition ultime des pegmatites qui en dérivent : les lithologies « undepleted » de la croûte supérieure donnent des granites peralumineux et des pegmatites enrichies en Li, Cs et Ta (Tanco), alors que les lithologies « depleted » de la croûte inférieure génèrent des granites peralcalins, parents de pegmatites enrichies en Nb et REE.

- **Caractéristiques géologiques principales**

. Les pegmatites à métaux rares couvrent une large gamme d'âges géologiques (archéen à alpin). Dans les terrains archéens, on les rencontre dans des ceintures de roches vertes et des séquences méta-volcaniques ou méta-sédimentaires séparant des batholites de granitoïdes intrusifs, ou dans des ceintures gneissiques méta-sédimentaires. Des environnements géologiques similaires caractérisent les pegmatites protérozoïques, avec de larges ceintures bordant les marges des cratons archéens ou en remplissage de rifts, plus communes que les greenstones belts de type archéen. Les terrains à pegmatites phanérozoïques sont plutôt essentiellement formés de sédiments de type flysch, dépourvus de volcanites. Les plus importants sont rencontrés dans des ortho-amphibolites de domaines à granites-greenstones et de « schists belts » de

boucliers archéens (Bikita, ZWE ; Tanco, CAN ; Harding, USA ; Wodgina, AUS ; Morrua, MOZ, etc.) ; elles apparaissent de préférence dans les zones marginales des greenstones belts et de leurs coupoles granitoïdes et gneissiques.

. Dans ces ceintures, les pegmatites sont souvent contrôlées par des systèmes de failles profondes qui marquent des limites tectoniques et métamorphiques majeures (Greenbushes, Kenticha, etc.), ou par les zones de contact d'intrusions préexistantes.

. La plupart des pegmatites apparaissent dans des ceintures orogéniques, les différents types correspondant à des environnements géologiques distincts. Celles à métaux rares apparaissent préférentiellement dans des suites métamorphiques de type haute température-basse pression (« Abukuma »), de degré moyen, le plus couramment dans des faciès schistes verts tout à fait supérieurs à base du faciès amphibolite (plus particulièrement dans le sous-faciès à andalousite-cordiérite-muscovite de Winkler), dans des zones à gradiant géothermique relativement élevé (40-50°/km). L'environnement de formation correspond à une pression de l'ordre d'environ 2 à 4 Kb. Le degré de métamorphisme est cependant plus élevé (amphibolite supérieur) dans le cas de la pegmatite géante de Greenbushes (Australie).

. Les granites fertiles et pegmatites associées sont souvent réputés tardi- à post-tectoniques par rapport au cycle tectonomagmatique hôte, ces intrusifs envahissant des systèmes de failles et des contacts lithologiques ou intrusifs préexistants. Là encore, l'exemple de la pegmatite géante de Greenbushes, en relation avec le jeu transcurrent d'un accident crustal majeur, montre que la mise en place peut s'effectuer de manière franchement syntectonique.

. Les pegmatites minéralisées sont communément situées en position périphérique de plutons granitiques (qui dans beaucoup de cas représentent le granite parent). Régionalement, elles présentent une distribution zonée, les plus enrichies en métaux rares (Ta) et éléments volatils étant généralement situées en position externe dans les auréoles pegmatitiques, distales par rapport aux intrusions. Les granites parents sont stériles, renfermant de rares pods d'assemblages pegmatitiques hautement évolués ; leur présence n'est cependant pas systématique (Greenbushes).

. Toutes les pegmatites tantalifères et les granites parents apparaissent dans des champs pegmatitiques de la classe des pegmatites à éléments rares ; ces champs sont généralement largement dépourvus d'autres types de pegmatites (on peut toutefois rencontrer des pegmatites de la classe à muscovite ou abyssales à plus grande échelle dans les provinces de pegmatites à métaux rares).

. Leurs morphologie et dimensions sont très variables (corps lenticulaires ou tabulaires subconcordants avec la foliation, bulbes, corps irréguliers, corps discordants occupant des failles de tension). La plupart ont des dimensions variant de quelques mètres à quelques centaines de mètres de long et de quelques centimètres à plusieurs hectomètres de large. Les très gros gîtes correspondent à des pegmatites géantes d'extension plurikilométrique et de puissance plurihectométrique (Greenbushes : > 2 000 m x jusqu'à 230 m de large ; Tanco : 1 400 x 800 m, puissance 100 m, Manono, Bikita, etc.).

. Les pegmatites à métaux rares montrent généralement une structure interne zonée concentriquement, avec des zones intermédiaires minéralogiquement les plus

complexes portant les minéralisations économiques ; là encore existent de nombreuses variantes (zonalité inhabituelle de la pegmatite géante de Greenbushes par exemple).

Les principaux guides d'exploration déduits de ces caractéristiques générales sont : (i) l'environnement géologique (suites de degré métamorphique moyen de type basse pression ; présence de failles profondes, de limites lithologiques, ou de plutons granitoïdes syn- à tardi-orogéniques) ; (ii) les zonalités régionales ; (iii) le degré de fractionnement (indiqué par les assemblages minéraux et la chimie des phases minérales) ; (iv) les signatures géochimiques (halos primaires à Li, Rb, Cs, Be, B ; dispersions secondaires, minéraux lourds) ; (v) les signatures en géophysique (radiométrie, gravimétrie).

- **Géochimie et zonation des pegmatites à métaux rares**

Les pegmatites à éléments rares sont caractérisées par un fractionnement extrême et un enrichissement en éléments lithophiles tels Li, Rb, Cs, Tl, Be, Nb, Ta et Ga, et des éléments volatils comme B, F et P.

Les pegmatites tantalifères sont groupées avec celles à Li, Cs, Be, Sn, Nb dans la classe des pegmatites à métaux ou éléments rares, qui montrent un large champ de compositions minérales et une large diversité géochimique.Toutes appartiennent à la classe des pegmatites orogéniques (« orogen-related ») et peuvent être classifiées comme suit (tabl. 9) :

Type de pegmatite	Paragenèse	Teneurs Nb	Teneurs Ta	Nb / Ta
(i) type à béryl (béryl-columbite, béryl-columbite-phosphate)	columbo-tantalite (± ixiolite, tapiolite, microlite)	Nb 100 - 500 ppm	Ta 30 - 250 ppm	Nb/Ta 1,1 à 0,3
(ii) type complexe (sous-types à spodumène, pétalite,amblygonite, à lépidolite)	columbo-tantalite, microlite, ixiolite, ± wodginite, (± stibiotantalite, simpsonite, cesstibtantite)	Nb 70 - 200 ppm	Ta 130 - 2000 ppm	Nb/Ta 0,8 - 1,2
(iii) type complexe (sous-type à lépidolite)	microlite (± manganocolumbite stibiotantalite, euxénite)	Nb 20 - 50 ppm	Ta 50 - 150 ppm	Nb/Ta 0,6 - 0,2
(iv) type à albite - spodumène	columbo-tantalite ± cassitérite	Nb 60 - 1200 ppm	Ta 40 - 120 ppm	Nb/Ta 1,2 - 0,5
(v) type à albite	columbo-tantalite ± rutile Nb ou Ta	Nb 100 - 150 ppm	Ta 120 - 250 ppm	Nb/Ta 1,2 - 0,8

Tabl. 9 - Classification et caractéristiques des pegmatites à métaux rares.

Individuellement, ces divers types de pegmatites présentent des différences significatives :

- la structure interne des pegmatites tantalifères montre une complexité croissante de (i) à (ii), généralement marquée par un nombre croissant de zones concentriques, des phénomènes de métasomatose plus développés et des unités albitiques plus généralisées ; le type (iii) est beaucoup plus irrégulier, les types (iv) et (v) sont pratiquement homogènes ;
- les signatures géochimiques traduisent un fractionnement progressif de (i) à (ii) + (iii) ; ces deux derniers types présentent les degrés de fractionnement les plus élevés rencontrés dans des pegmatites granitiques, avec des concentrations extrêmes en Li, Rb, Cs, Be, Ga, Sn, Hf, Ta, P, F et B. Les types (iv) et (v) sont également fortement fractionnés, mais de manière variable selon les lieux ;
- les minéraux de tantale sont surtout présents dans les assemblages tardifs riches en albite ou de type greisen, à muscovite - quartz ± albite ; leur distribution au sein de la pegmatite est variable, depuis les zones intermédiaires ou les marges des zones de cœur dans les pegmatites à structure concentrique, jusqu'à des lits ou masses irrégulières dans les corps plus complexes. Dans les pegmatites à lépidolite (iii), les minéraux de Ta apparaissent également dans les unités riches en lépidolite, alors que dans le type à albite (v), ils sont dispersés dans le fond riche en albite ;
- la minéralogie de Ta est hautement variable d'un type à l'autre ; les pegmatites complexes (ii) sont les plus diversifiées dans ce domaine (jusqu'à 13 espèces dans un seul gîte), alors que les types (iii) et (v) sont les plus simples en termes de minéraux économiquement importants ;
- bien que la plupart des pegmatites Ta montrent des phénomènes d'exomorphisme marqué, surtout dans les encaissants de composition contrastée, la minéralisation en Ta ne déborde pas au-delà du contact pegmatite/encaissant.

Des modèles pétrogénétiques avancés et des modèles prédictifs pour l'évaluation des champs pegmatitiques ont été établis (Cerny, 1989 a, b, 1991 a, b).

Les caractéristiques de nombreux champs pegmatitiques suggèrent une formation à partir d'une phase unique d'expulsion de magma, à partir de coupoles des granites parents, suivie de fermetures sporadiques des conduits (dykes) et d'une différenciation interne de corps restreints de magma.

La différenciation chimique des corps pegmatitiques considérés individuellement paraît donc plus probablement héritée au stade liquide directement du magma source. Les granites à Ta - Li - Sn qui occupent des positions apicales dans des batholites granitiques (Beauvoir, Yichun, voir § 3.1.2) apparaissent comme des analogues de niveau plus superficiel des pegmatites à métaux rares les plus évoluées.

- **Caractéristiques économiques**

Les pegmatites sont les principaux gisements exploités industriellement pour le tantale, le plus souvent en association avec d'autres métaux comme Sn, Li, Cs, Rb (voir chap. 2,

exemples de Greenbushes, Wodgina, Tanco, etc.). Les pegmatites géantes d'Afrique de l'Est et centrale (chaîne kibarienne) contiennent vraisemblablement des ressources considérables, encore mal évaluées (voir fiche typologique simplifiée en annexe). La figure 6 montre une grande variabilité des couples tonnages/teneurs ; bien que ces derniers soient largement influencés par les conditions économiques du moment (notion de réserves ou ressources), on remarquera que ce type de gisement peut présenter les teneurs moyennes les plus élevées (400 à 1 500 g/t Ta_2O_5) pour des potentiels largement supérieurs à 5 000 t d'oxyde (Tanco, Wodgina, Morrua). Les teneurs moyennes des pegmatites économiques sont communément de l'ordre de 300-600 g/t Ta_2O_5

La présence de zones d'altération et/ou d'enrichissement superficiel reste cependant un paramètre décisif dans l'évaluation économique d'un projet.

b) Gîtes de tantale et métaux rares associés au magmatisme granitique peralumineux (ann. 2)

Le magmatisme granitique peralumineux est plus spécifiquement caractérisé par une signature à Li-Sn-Ta-(Nb-Be). Les granites peralumineux à feldspaths alcalins, et plus particulièrement ceux à albite – topaze - lépidolite (« granites sodolithiques ») sont associés à des minéralisations à Sn - Ta.

Les principaux porteurs du Ta sont les minéraux de la série columbite-tantalite, le microlite et la cassitérite tantalifère, disséminés dans les parties apicales des faciès les plus évolués du corps granitique (Raimbault *et al*., 1995 ; Yin *et al*., 1995).

Ces granites sont modérément à fortement enrichis en Al_2O_3, Na_2O, F, Li, Rb, Cs, Ga, Nb, Sn et Ta, présentent de forts ratios Ta/Nb et sont déprimés en TiO_2, MgO, CaO, Zr, Sr et Eu (Pollard 1989a ; Raimbault *et al*. 1995). Dans de nombreux cas, l'enrichissement du magma en bore se traduit par la présence de tourmaline, dans le granite ou dans les roches encaissantes.

Les granites peralumineux se mettent généralement en place dans les ceintures plissées, sous forme de plutons post-orogéniques intrudant des roches de métamorphisme de bas degré (faciès schistes verts). Ces granites se sont mis en place dans des niveaux crustaux superficiels (2 - 6 km). Ils sont connus du Paléoprotérozoïque au Mésozoïque.

- **Caractéristiques géologiques principales**

Les minéralisations apparaissent dans des coupoles tardi- à post-tectoniques, mises en place dans les stades orogéniques ultimes.

Ces granites « jeunes » apparaissent communément en bordure de ceintures orogéniques, généralement guidés par des systèmes de fractures post-métamorphiques, souvent aux intersections de plusieurs systèmes de failles. Ils constituent des intrusions tubulaires à section arrondie, parfois avec une morphologie en dôme ; leurs dimensions sont invariablement petites (qq km^2 maximum) ;

Les granites tantalifères apparaissent typiquement au sein de provinces à Sn - W. Une zonalité géochimique nette est généralement observée dans et autour des intrusions les plus évoluées : granites à Ta (Sn, Li) entourés de greisens et veines à Sn - W - Be, puis veines distales à Sn, Pb, Zn.

Les roches encaissantes sont préférentiellement des séquences sédimentaires psammites - pélites, plus rarement des carbonates, métamorphisées dans le faciès schistes verts. Les niveaux de mise en place sont typiquement superficiels (2 à 6 km) ;

La zonalité verticale est caractéristique. Des niveaux les plus profonds vers le haut, les granites minéralisés montrent une proportion croissante d'albite, un fractionnement croissant des micas (biotite Li, zinnwaldite, lépidolite et des oxydes Nb-Ta, un nombre croissant d'assemblages métasomatiques et de sytèmes de veines sécantes.

Dans les parties les plus élevées, l'amazonite peut devenir le feldspath potassique dominant et la topaze peut accompagner la muscovite ou la lépidolite. Ilménite, thorite, zircon et monazite sont confinés dans les parties basses de l'intrusion, alors que plus haut apparaissent columbo-tantalite, rutile Ta et cassitérite, microlite, fergusonite, euxénite et sulfures accesoires. Amblygonite et herdérite peuvent être trouvés avec ou à la place de l'apatite et du béryl.

Les principaux minéraux porteurs du tantale sont : columbo-tantalite, microlite, rutile Ta et également la cassitérite dans le cas d'enrichissements notables en Ta. L'étain de la cassitérite, Li, Rb et Cs des micas lithinifères peuvent constituer des sous-produits valorisables.

La minéralisation économique n'est pas limitée par les contacts lithologiques ; les teneurs augmentent graduellement vers le haut dans les granites, atteignant une intensité maximum au niveau du contact du toit. La minéralisation peut diffuser dans l'encaissant sous forme de greisens ou de réseaux de veines minéralisées (ex : Limu district, Chine).

- **Géochimie des granites tantalifères**

Les granites tantalifères représentent les termes les plus fractionnés de complexes granitiques différenciés. En plus de Nb et Ta, ils sont enrichis en Li, Rb, Cs, Sn, Ga, (W, Be) et en Li, P. Ils sont au contraire appauvris en Ca, Sr, Ba, Fe, Mg, REE et Ti, en comparaison avec les granites calco-alcalins moyens. Par ordre de fractionnement croissant (enrichissement croissant en volatils et éléments rares lithophiles), les gîtes peuvent être associés à des termes granitiques classés comme suit (tabl. 10) ; le type (i) qui n'appartient pas au domaine des rapports Nb/Ta des gîtes Ta s.s. peut être associé aux types plus évolués (ii) à (v).

Type de granite	Paragenèse	Teneurs Nb	Teneurs Ta	Nb/Ta
(i) granites à biotite	columbite - zircon	Nb 200 - 2 000 ppm	Ta 40 - 200 ppm	Nb/Ta de 20 à 30
(ii) granites à muscovite	columbo-tantalite et cassitérite Ta	Nb 1 000-1 500 ppm	Ta 25 - 200 ppm	Nb/Ta env. 2,5
(iii) granites à muscovite - topaze	columbo-tantalite et rutile Ta	Nb 1 000-2 000 ppm	Ta 100 - 150 ppm	Nb/Ta env. 1,5
(iv) granites à amazonite-lithionite	columbo-tantalite et microlite	Nb 100-150 ppm	Ta 100 -150 ppm	Nb/Ta 2 à 1,2
(v) granites à lépidolite - albite	columbo-tantalite, cassitérite Ta et/ou microlite	Nb 100-150 ppm	Ta 100 - 150 ppm	Nb/Ta 1,5 à 0,8

Tabl. 10 - Caractéristiques principales des différents termes granitiques classés par degré de fractionnement croissant.

Les granites tantalifères s.s. (Ta/Nb > 1, excluant les granites d'affinité alcaline avec Ta/Nb < 1) sont tous distinctement peralumineux (Al/(Na+K) : 1,2 à 1,5) et à caractère sodique (Na/K > 1,4) ; presque tous sont riches en F. Ils sont corrélables chimiquement aux pegmatites de la classe à métaux rares de Cerny (1982). Deux groupes sont distingués d'après les relations Si-P :

- un premier groupe (type granites à amblygonite), avec Li et P élevés ($0,6 < P_2O_5 < 2$) et Si bas ($67 < SiO_2 < 72$), corrélable avec les pegmatites de type à amblygonite et/ou lépidolite de la classification des pegmatites à éléments rares de Cerny (1982). La présence de topaze, non systématiquement présente dans ce groupe doit être déconnectée de la richesse en Ta ; les granites de ce groupe riche en P et Li sont caractérisés par la présence d'amblygonite, principal porteur de Li, accompagnée de lépidolite ou de Li-muscovite. Le gisement exploité de **Yichun** et le gros gîte potentiel d'**Echassières (granite de Beauvoir)** appartiennent à ce groupe ;
- le second groupe avec P bas ($P_2O_5 < 1,5$) et Si moyen ($71 < SiO_2 < 76$) est subdivisé en sous-classes basées sur les contenus en certains sous-éléments (REE, Th) et d'autres minerais associés (± W) ; la principale sous-classe est en partie corrélable avec les pegmatites du type à albite.

- **Caractéristiques économiques**

Quelques gîtes connus sont brièvement décrits dans la fiche typologique correspondante jointe en annexe. Les gîtes exploités connus sont ceux de Yichun et Laohutou (Limu district) en Chine, Orlovka et Etyka en Russie ; il n'existe pas de gisement de ce type actuellement exploité dans le monde occidental. Les potentiels des gîtes à minéralisation disséminée associés à des coupoles comme Yichun ou Echassières ou le prospect d'Abu Dabbab (Egypte) sont importants (de l'ordre de 10 000 à 25 000 t Ta_2O_5), mais les teneurs moyennes globales restent relativement basses (en général de l'ordre de 120 à 300 g/t Ta_2O_5, soit environ la moitié des teneurs des gîtes pegmatitiques économiques (cf. fig. 6). La finesse des minéraux porteurs est un autre élément pénalisant.

Les pegmatites granitiques sont aujourd'hui la principale source primaire de tantale. Les gîtes associés aux granites peralumineux hautement différenciés représentent pour leur part des ressources considérables pour le futur.

c) Gîtes primaires associés au magmatisme peralcalin (granites, syénites) (ann. 3)

Les roches peralcalines contiennnent d'importantes ressources en métaux rares, incluant Zr, Nb et REE dominants, ainsi que Ta, Sn, Be, U, Th et Ga ; ces ressources sont peu développées, excepté en Russie (production de Nb à partir du complexe de Lovozero, presqu'île de Kola).

Dans les pays à économie de marché, il n'y a pas de gîte de ce type actuellement exploité : seule la mine Sn - Ta de **Pitinga** (Amazonas, Brésil), associée à un riche gisement alluvial et saprolitique est dérivée de l'altération d'un granite peralcalin, qui contient lui-même une importante ressource de minéralisation primaire à cryolite - Sn - Nb - Ta - Zr - REE, en cours d'évaluation (Horbe *et al*., 1991).

Les granites peralcalins sont caractérisés par de fortes teneurs en Fe, F, Nb, Zr, Rb, Sn et REE, des teneurs basses en CaO, Ba et Sr et des ratios Ta/Nb bas (Pollard, 1989a). Les minéralisations à métaux rares dans les granites peralcalins apparaissent essentiellement sous forme de minéraux de Zr, Nb et REE disséminés qui se formèrent pendant la cristallisation du magma ou au cours d'altérations hydrothermales pervasives (métasomatisme Na et Ca).

Dans la plupart des gîtes, les principaux porteurs de Ta et Nb sont la columbo-tantalite et le pyrochlore ; Zr est essentiellement porté par l'eudyalite. Il existe une grande variété d'autres minéraux inhabituels ou rares.

L'altération hydrothermale est dominée par l'albitisation (métasomatisme sodique), généralement concentrée vers l'apex du système ; les teneurs des minéralisations sont étroitement liées à cette altération.

- **Caractères géologiques principaux**

Les minéralisations en métaux rares associées aux roches peralcalines apparaissent dans des contextes cratoniques anorogéniques. Le magmatisme peralcalin se met généralement en place au cours d'évènements distensifs, ou à l'aplomb de points chauds dans de vieilles régions cratoniques, généralement sous forme d'intrusions subvolcaniques (complexes annulaires ou « ring complexes »).

La localisation des complexes peralcalins est souvent contrôlée par des failles d'échelle régionale. Dans les niveaux plus superficiels, les intrusions sont communément contrôlées par des fractures annulaires. Dans quelques cas, il y a coexistence spatiale entre magmas peralcalins et peralumineux (bouclier arabe, Nigeria).

L'âge des complexes ignés peralcalins minéralisés varie largement, du Protérozoïque au Tertiaire ; un grand nombre d'entre eux sont d'âge mésoprotérozoïque (1400 - 1000 Ma) (Currie et Gittins, 1993). Parmi les principaux exemples cités d'âge connu : La Lake Zone (Thor Lake) est datée à 2094 ± 10 Ma ; les gîtes du bouclier arabe sont associés aux complexes peralcalins post-tectoniques d'âge néoprotérozoïque (610 - 510 Ma) ; les complexes peralcalins anorogéniques du Nigeria sont d'âge jurassique.

Les roches associées aux gîtes de métaux rares, intrusives, subvolcaniques ou volcaniques sont de composition peralcaline (proportions molaires $Na_2O + K_2O/Al_2O_3 > 1$) ; elles peuvent être indifféremment saturées ou sous-saturées en silice (granites, syénites, roches sous-saturées à feldspathoïdes).

Les minéralisations apparaissent généralement dans des phases spécifiques des complexes alcalins : dans les niveaux plutôt profonds, les minéralisations sont plus communément associées avec des petites phases satellites des batholites (Ghurayyah, SAU) ; dans d'autres cas, elles apparaissent plutôt dans des variétés marginales à grain fin de grands plutons (Jabal Tawlah, SAU).

Il existe toutes les transitions entre des gîtes magmatiques et des gîtes d'origine métasomatique : dans la plupart des cas, le système minéralisé est passé en continuité de conditions magmatiques à hydrothermales (Thor Lake ; Motzfeldt). Les gîtes associés à des processus magmatiques dominants ont la forme du corps intrusif encaissant (irréguliers, tabulaires) ; les gîtes plutôt métasomatiques présentent des morphologies de veines, stockwerks, zones de remplacement irrégulières avec minéralisation disséminée à grain fin, généralement localisée dans les zones de contact supérieur de petits plutons, Dans des dômes ou coupoles, ou encore dans des « ridge-like structures » (Motzfeldt). Les équivalents subvolcaniques et volcaniques de ces gîtes intrusifs sont contrôlés par des dykes, veines, ou fractures annulaires (Labrador, SAU, Nigeria).

La taille des gîtes est très variable (< 1 Mt à plusieurs centaines de Mt), avec des teneurs en Nb, Ta, Be, Y et REE généralement inférieures à 1 %, alors que Zr est généralement dans la gamme de 1 à 5 %.

Le contenu en métaux rares tels Nb, Zr, Y, REE, U et Th est élevé, de même que les volatils F et CO2 ; Nb est en proportion nettement supérieure à Ta.

Les métaux rares sont contenus dans des oxydes ou silicates de Nb, Ti, Zr, Al, Be et Na, phosphates et fluorocarbonates Ca (bastnaesite) ; Nb et Ta sont essentiellement contenus dans du pyrochlore, plutôt que dans de la columbo-tantalite.

- **Caractéristiques économiques**

Le tableau 8 et la figure 6 montrent une grande variabilité des potentiels métal contenus dans ce type de gîte ; on remarquera cependant que les quatre gîtes à potentiel supérieur à 10 000 t Ta_2O_5 (projet en roche de Pitinga, Lake Zone (Thor Lake), Motzfeldt et Ghurrayah (voir fiche typologique) présentent des couples tonnages/teneurs tout à fait comparables à des gisements exploités (Greenbushes, Mine 801, Yichun) ou à des projets importants (Mt Weld) de typologie différente.

Ces gîtes à Zr - Nb - REE dominants (Be, Y, Sn, Ta) représentent des ressources potentielles importantes. Les principaux handicaps sont des minéraux porteurs à grain fin (pyrochlore dominant), des ratios Ta/Nb bas et des teneurs en Ta moyennes à basses. On note souvent par ailleurs la présence d'éléments pénalisants (dont des éléments radioactifs) à forte teneur (U, Th, Hf).

d) Gîtes primaires associés aux complexes alcalins ultrabasiques et aux carbonatites (ann. 4)

Les complexes alcalins ultramafiques et carbonatitiques sont surtout une source majeure de Nb et une source importante de terres rares (REE) ; le tantale n'est généralement associé à Nb qu'en proportion très accessoire.

Les minerais de Nb et REE peuvent correspondre à des concentrations primaires de pyrochlore (Niobec, Canada) et bastnaesite (Mountain Pass, Californie), et/ou à des zones d'enrichissement supergène à pyrochlore secondaire (Araxá, Brésil) et monazite secondaire (**Mount Weld**, Australie). Des reconcentrations dans des placers peuvent parfois être importantes (Tomtor, Nb - REE, N. Sibérie). En ce qui concerne le tantale, seul le sous-groupe des **carbonatites à pyrochlore** peut présenter un intérêt économique (ann. 4).

Il n'y a pas de production actuelle notable de tantale à partir de gîtes associés à des carbonatites ; cependant, le gîte de **Mount Weld** (Australie), qui contient une ressource importante en tantale, pourrait devenir un producteur majeur en cas de développement (avec Nb et REE).

- **Caractéristiques géologiques générales**

La plupart des complexes connus sont situés dans des zones stables, anorogéniques. La distribution régionale de ces derniers (généralement en provinces ou « clusters ») est contrôlée par des dômes lithosphériques ou des structures tectoniques majeures (failles crustales, rifts anorogéniques, intersections de failles majeures).

Les différents groupes d'âges connus correspondent à des événements orogéniques et tectoniques majeurs : 1800 - 1550 Ma (Hudsonien et Svécokarélien d'Amérique du Nord et d'Europe) ; env. 1100 Ma (Grenvillien) ; 750 - 500 Ma (Calédonien précoce d'Europe et d'Amérique du Nord, Panafricain) ; épisode majeur d'âges < 200 Ma (méso- et cénozoïque). On connaît de rares carbonatites d'âge paléoprotérozoïque (Mount Weld, 2064 Ma) et archéen (Abitibi).

Les carbonatites sont généralement associées à une large gamme de roches alcalines (syénites, syénites néphéliniques, etc.) et entourées d'une auréole de roches altérées par métasomatose alcaline (fénites). Les minéralisations d'intérêt économique sont généralement associées aux phases plutoniques composites.

Les carbonatites minéralisées constituent essentiellement des corps plutoniques intrusifs de dimensions généralement modestes.

La minéralisation des gîtes d'origine magmatique, présentant des relations étroites avec le rubanement magmatique constitue souvent des corps lenticulaires, irréguliers en croissant ou annulaires vus en plan. Les gîtes métasomatiques présentent des morphologies de dykes, veines radiales ou annulaires, stockwerks ou corps de remplacement.

- **Caractéristiques économiques**

On considère que seulement 20 % des carbonatites connues contiennent des concentrations notables de tantale ; jusqu'à présent, aucune carbonatite à pyrochlore n'a été développée pour le tantale.

Les gîtes associés aux carbonatites à pyrochlore sont à très large dominante niobifère, mais on ne dispose souvent que de peu de données concernant Ta (cas des carbonatites à pyrochlore africaines comme Mrima Hill, Mbeya, Lueshe, Bingo ou Sukulu).

Des enrichissements secondaires comme à Mount Weld peuvent conduire à des potentiels très importants à teneur attractive (340 g/t Ta_2O_5) (cf. tabl. 8, fig. 6) ; cependant le traitement du minerai apparaît difficile (pyrochlore altéré à grain fin), avec des récupérations probablement basses. Le pyrochlore peut, par ailleurs, contenir des éléments radioactifs pénalisants comme ^{232}Th et ^{238}U.

e) Gîtes primaires associés à des métasomatites alcalines contrôlées par failles (ann. 5)

Dans la partie sud de la plate-forme sibérienne et dans le bouclier ukrainien, un groupe de gîtes à métaux rares (Ta - Nb - Be - Zr - REE) est décrit comme des métasomatites alcalines contrôlées par des failles (**Katugin**, région de Chara - Udokan, Est Sibérie).

Katugin représente 17 % des réserves russes en Ta et 50 % des ressources mondiales en Y; à Katugin et Ulug Tanzek (secteur de Tuva, SW Sibérie), la minéralisation est portée par des petites intrusions alcalines écrasées et gneissifiées, encaissées dans des zones de cisaillement.

A Katugin, le minerai est pauvre (260 g/t Ta_2O_5) et à grain fin (récupération difficile) et contient des minéraux radio-actifs (pyrochlore, gagarinite) ; le tantale représente 31 % des revenus.

La genèse de ces métasomatites est interprétée comme liée à des solutions hydrothermales « subcrustales » qui auraient migré vers des zones de cisaillement ductile après le pic du métamorphisme et la mise en place de granites (Arkhangel'skaya *et al*., 1993).

Ce type de gîte n'a pas été jusqu'à présent reporté ailleurs et des travaux complémentaires sont requis pour préciser leur contexte et mode de formation (*In* Pollard P.J., 1995, Econ. Geol vol. 90, n° 3).

Une fiche typologique simplifiée jointe en annexe a été rédigée sur ce type de gîte encore mal caractérisé (ann. 5).

1.3.2. Les gîtes secondaires (éluvionnaires, alluvionnaires)

Les divers types de gîtes primaires précédemment décrits peuvent donner lieu à des concentrations secondaires, éluvionnaires et/ou alluvionnaires à bas coûts de production qui bien souvent constituent les véritables parties économiques des gisements.

C'est notamment le cas des gros gisements alluvionnaires (fluviatiles, placers de plage et offshore) du Sud-Est asiatique, dérivés de champs pegmatitiques et granitiques, avec cassitérite associée (ex : Malaisie, Thaïlande, Brésil, Nigéria) et de nombreux gîtes alluvionnaires exploités souvent artisanalement (Afrique équatoriale : République démocratique du Congo, Rwanda).

A Greenbushes, par exemple, les alluvions anciennes lacustres (Miocène ?) ont été la principale source de Sn - Ta jusqu'en 1950 (production cumulée : 11 540 t de concentrés Sn et 15 t de concentrés de columbo-tantalite).

Les exploitations s'effectuent par techniques artisanales, ou dans les unités les plus grosses par méthodes hydrauliques ou exploitation à ciel ouvert.

Les substances le plus souvent associées dans ces gîtes secondaires comportent en proportions variables Sn, Ta, Nb, REE, Th et U.

Les concentrés de minéraux lourds peuvent comporter en proportions variables : columbo-tantalite, cassitérite, monazite, thorite, samarskite, euxénite (Alto Ligonha), ilménorutile, struverite (Indonésie, Malaisie), associés à rutile, hématite, magnétite, ilménite, grenat, tourmaline, zircon, parfois fluorine, disthène, apatite, épidote, béryl, spodumène, etc.

La part globale d'approvisionnement fourni par ces sources traditionnelles d'accès facile continue cependant à décliner par épuisement. Les sites connus sont très nombreux et les chiffres de productions cumulées ou de ressources souvent manquants ; les principaux districts sont cités tableau 11.

Gisement	District/ Province	Pays	T/t
Pitinga	Amazonie	BRA	
Borborema (placers et éluvionnaire)		BRA	Teneurs anciennement exploitées : 100 à 390 kg columbo-tantalite/m^3
W. Cayenne	Guyane Fr.	GUF	Potentiel : 400 t columbite-tantalite
Phuket – Ranong	SW Thaïlande	THA	Gîtes élu- et alluvionnaires exploités par méthodes hydrauliques, placers offshore
Malaisie		MYS	
Bangka (Indonésie)		IDN	
Ceinture des « Younger granites »	Jos	NGA	Placers à étain ; Sn, Nb >> Ta, W ; récupération de la columbite depuis 1935 ; prd max. en 1968 (13 250 t SnO_2, 1 150 t columbite et 27 t tantalite) Teneurs anciennement exploitées : 350 g/m^3 en alluvions, 1 180 g/m^3 en éluvions
Manono - Kitotolo (Shaba), Centre Kivu - Maniema (Ideba, Lugulu, etc.), Est Kivu	Kivu - Maniema, Shaba	COD	Cassitérite, columbo-tantalite ± wolframite en gîtes secondaires éluvionnaires - alluvionnaires issus de gîtes pegmatitiques ; « coltan » en sous-produit de l'étain, depuis 1913 - 1914
Bouake, Tourre, Issia		CIV	Bouake : 1-2 t columbite - tantalite/an (1955 -1965); Tourre : ressource 40 t de minéral ; Issia ; ressource de 80 t tantalite à 60 % Ta_2O_5

Tabl. 11 - Exemples de gîtes alluvionnaires contenant du tantale (placers fluviatiles et marins).

1.3.3. Les gîtes d'origine anthropique

Une des sources de Ta est le retraitement de résidus issus de l'extraction ou de la métallurgie de l'étain. On distingue les retraitements de scories, importante source de Ta directement associée à la métallurgie de l'étain (Sud-Est asiatique) et les retraitements de haldes (tailings) opérés dans certaines mines, d'importance quantitative beaucoup plus réduite.

a) Retraitement des scories provenant de la métallurgie de l'étain (« tin slags »)

Encore récemment, une part importante de la production mondiale de Ta était issue du retraitement des scories dérivant de la fusion des concentrés stannifères, source caractérisée par des coûts de production bas. La cassitérite, minerai d'étain, est en effet fréquemment associée à la columbo-tantalite, plus spécialement en Thaïlande, Australie, Brésil, Afrique centrale et aussi en Malaisie.

Le tantale subsistant comme résidu dans les scories de fusion des concentrés stannifères peut être récupéré par fusion dans des fours à arc et/ou par extraction chimique. Avec le déclin de l'industrie de l'étain dans le Sud-Est asiatique depuis 1985 et l'augmentation de

la consommation de tantale, les scories sont actuellement pratiquement épuisées et leur part dans la production globale est tombée à moins de 20 % (tabl. 12).

Gisement	District/ Province	Pays	T/t
Greenbushes (slags)		AUS	
Pitinga (tin slags)		BRA	2 030 t Ta_2O_5 + 10 920 t Nb_2O_5 (TIC Bull. 101)
Mamoré smelter		BRA	150 000 t de scories à 1,6 % Ta_2O_5 5 (2 400 t Ta_2O_5, Nb/Ta : 10/1). Concentrations élevées en éléments RA, transport difficile.
Phuket (Thaisarco smelter)		THA	Scories Sn à plus de 10 % Ta_2O_5 ; production passée > 500 000 lb/y, actuellement > 100 000 lb Ta_2O_5 /y en 2001 (> 45 t Ta_2O_5 /an)
Penang (Malaisie)		MYS	Scories contenant environ 3 % Ta_2O_5 ; production actuelle < 5 t Ta_2O_5 /an. Ces fours ont traité la moitié de la production malaise de cassitérite et une partie de la production thaïlandaise ; les concentrés Sn donnaient environ 8 % de scories contenant de 3 à 9 % Nb - Ta, avec un rapport Ta/Nb en moyenne de 4,5. Dans les années 1960, la production de cassitérite (env. 80000 t/an) correspondait à environ **160 à 470 t Ta/an**
Malaysian slags stockpiles (Malaysian smelting Corp.)		MYS	Ressource > 2 Mlb (900 t Ta_2O_5) Min. J., 19/05/2000 ; grosse accumulation de LGS (Low Grade tin Slag) . Production 2001 < 22 t Ta_2O_5 /an TIC Bull. n° 105, march 2001).
Rangoon smelter (Myanmar)		MMR	
Kamativi (slags Sn)		ZWE	Production cumulée 1959 - 1984 à partir de scories Sn : 559 t Ta_2O_5

Tabl. 12 - Exemples de production de tantale à partir de scories de la métallurgie de l'étain.

En Asie du Sud-Est (surtout Thaïlande, Malaisie, Myanmar), il s'agit de concentrés provenant de gîtes secondaires (éluviaux, résiduels, placers onshore et offshore) dont la source primaire est constituée de pegmatites granitiques et de minéralisations en veines intra-granitiques. Dans la région de Phuket - Ranong (Sud-Ouest Thaïlande), Sn et Ta sont produits à partir de gîtes primaires altérés, de concentrations éluviales et alluviales et de placers offshore ; les gîtes primaires sont constitués par de gros gîtes à basse teneur dans des granites crétacés, des systèmes de veines et des pegmatites granitiques dans les granites et leur encaissant. Cette source de Ta en sous-produit de l'étain (depuis 1940 seulement) est aujourd'hui en déclin en raison de la chute de la production de Sn.

Le contenu en Ta des scories, très variable (de 1 à plus de 10 % Ta_2O_5) dépend de la nature du minerai d'étain d'origine et des processus de traitement (smelting) : les minerais d'étain boliviens, par exemple, ne donnent pas de teneurs valorisables ; certaines scories de Thaïlande contiennent plus de 10 % Ta_2O_5 (traitables directement), d'autres de Malaisie et du Brésil contiennnent de l'ordre de 3 % et nécessitent un enrichissement préliminaire (les slags LGS ou « Low Grade Tin Slags » de Malaisie

sont produits par traitement du minerai sans séparation préliminaire du concentré Sn) (cf. tabl. 7, chap. 2).

De fortes teneurs en éléments radioactifs peuvent être pénalisantes (Mamoré, Brésil). La production de Thaisarco aurait été stoppée pour raisons économiques et environnementales en 1999 (MEG Strat. Rep., 08/2001).

b) Retraitement de tailings

A partir de tailings miniers, BEH Minerals (Malaisie) produit essentiellement de la struverite (rutile tantalifère) à 9 - 12 % Ta_2O_5 ; SA Minerals en Thaïlande produit également de la struverite à partir de tailings d'anciennes opérations pour étain ; les productions sont de l'ordre de quelques dizaines de t Ta_2O_5 par an (tabl. 13).

Gisement	District/ Province	Pays	T/t
S A Minerals tailings (Thaïlande)		THA	Production 90 t Ta_2O_5/an.
BEH Minerals tailings (Malaisie)		MYS	Production inférieure à 22 t Ta_2O_5/an ; essentiellement struverite (9 - 12 % Ta_2O_5).
Bernic Lake (Tanco) (Canada)		CAN	Teneur tailings : 550 g/t Ta_2O_5.

Tabl. 13 - Exemples de production de tantale à partir du retraitement de tailings. (Données d'après TIC Bull n° 105, mars 2001).

1.3.4. Conclusions - perspectives

La figure 7 présente un schéma global des relations existantes d'après exemples ou présumées d'après la minéralogie entre les différents types de sources (gîtes endogènes, supergènes et anthropiques) et les filières de traitement.

L'approvisionnement en Ta à partir des minerais primaires « en roche » continuera d'augmenter, en même temps que les sources traditionnelles à partir de scories à étain et des gîtes alluviaux et éluviaux continuent de décroître. En fonction de la hausse récente des cours, des ressources en roche à teneur plus basse facilement accessibles sont actuellement en cours de considération pour développement.

Les gros gîtes pegmatitiques « conventionnels » sont encore les producteurs dominants de tantale dans les pays à économie de marché (Greenbushes, Wodgina, Tanco, etc.) ; en Chine et en Russie sont également exploités des gîtes à teneurs moyennes plus basses, associés à des coupoles granitiques peralumineuses (Yichun, Limu district, Orlovka) ou à des « métasomatites ».

Plusieurs grands projets actuels voient l'émergence d'autres types de gîtes moins conventionnels comme certaines carbonatites (Mount Weld, Australie) ou des minéralisations associées au magmatisme peralcalin (Pitinga, Brésil). L'essentiel des ressources est déjà localisé. L'avenir économique de ces projets ou prospects sera

vraisemblablement plus conditionné par des paramètres tels que facilité de traitement et/ou présence d'éléments indésirables (U, Th) que par les ressources en métal.

• Perspectives

La **présence de zones enrichies** à forte teneur reste un paramètre essentiel dans l'appréciation économique d'un gîte, suscitant un premier axe de recherche :

. Axe « zones enrichies » : la répartition des teneurs dans les gisements est hétérogène (zonalités primaires, altérations secondaires) et la délimitation de volumes riches conditionne largement l'exploitabilité d'un gîte. Il importe donc de savoir caractériser ces zones et d'en identifier les facteurs de contrôle, notamment dans les gisements émergents, à teneur moyenne à basse (coupoles granitiques sodolithiques, complexes alcalins, carbonatites à pyrochlore).

La qualité des minerais est un autre paramètre aujourd'hui primordial, la présence de polluants radio-actifs (p. ex.. U, Th) à teneur trop élevée déterminant l'inadmissibilité du concentré au traitement ou à la vente et condamnant irrémédiablement l'intérêt d'un gîte. Un second axe de recherche est issu de ce constat :

. Axe « gisements non radio-actifs du futur » : les contraintes de **teneurs en éléments radioactifs** devenant de plus en plus sévères aboutiront dans un avenir proche à interdire l'exploitation de certains gisements trop pollués en éléments radioactifs. Une cartographie de ces éléments pénalisants est proposée afin de **hiérarchiser les provinces ou districts tantalifères** (notion évolutive en fonction du temps, selon les normes du moment). L'objectif sera de cibler les districts et gisements qui resteront potentiellement exploitables à moyen terme **(cartes de sensibilité, gisements du futur).**

En considérant, par ailleurs, la dynamique de mise en production des divers types de projets, l'approche qualité des minerais peut être couplée à la notion **de délai de mise en exploitation** (variable selon le type de gîte concerné), fondamentale pour l'économie (hiérarchisation des cibles en fonction du temps prévisible de développement). L'approche requise, à deux niveaux, pourrait être : (i) une cartographie U/Th à l'échelle des provinces-districts tantalifères (données scintillométriques), couplée à une cartographie des **contraintes environnementales (**aboutissant à une hiérarchisation des cibles potentielles) et (ii) une **caractérisation minéralogique fine des polluants** (implications pour traitement). Des liens étroits et des valorisations réciproques sont possibles avec les synthèses continentales ou thématiques en cours, notamment le projet Afrique et le projet Kibarien (époque clé pour la métallogénèse du tantale).

L'un des futurs **axes de recherche prioritaires** défini lors de la réunion de clôture du projet s'inscrit directement dans cette thématique : compte tenu des très fortes potentialités pour Ta connues au **Mozambique** (p. ex. champ pegmatitique du district de Alto Ligonha), une **proposition d'action ciblée sur ce pays est à formuler au MAE** : cartographie des gîtes et éléments pénalisants, petite mine, aspects socio-économiques. D'autres propositions transverses similaires peuvent être formulées sur d'autres pays (Ethiopie, Zimbabwe ?).

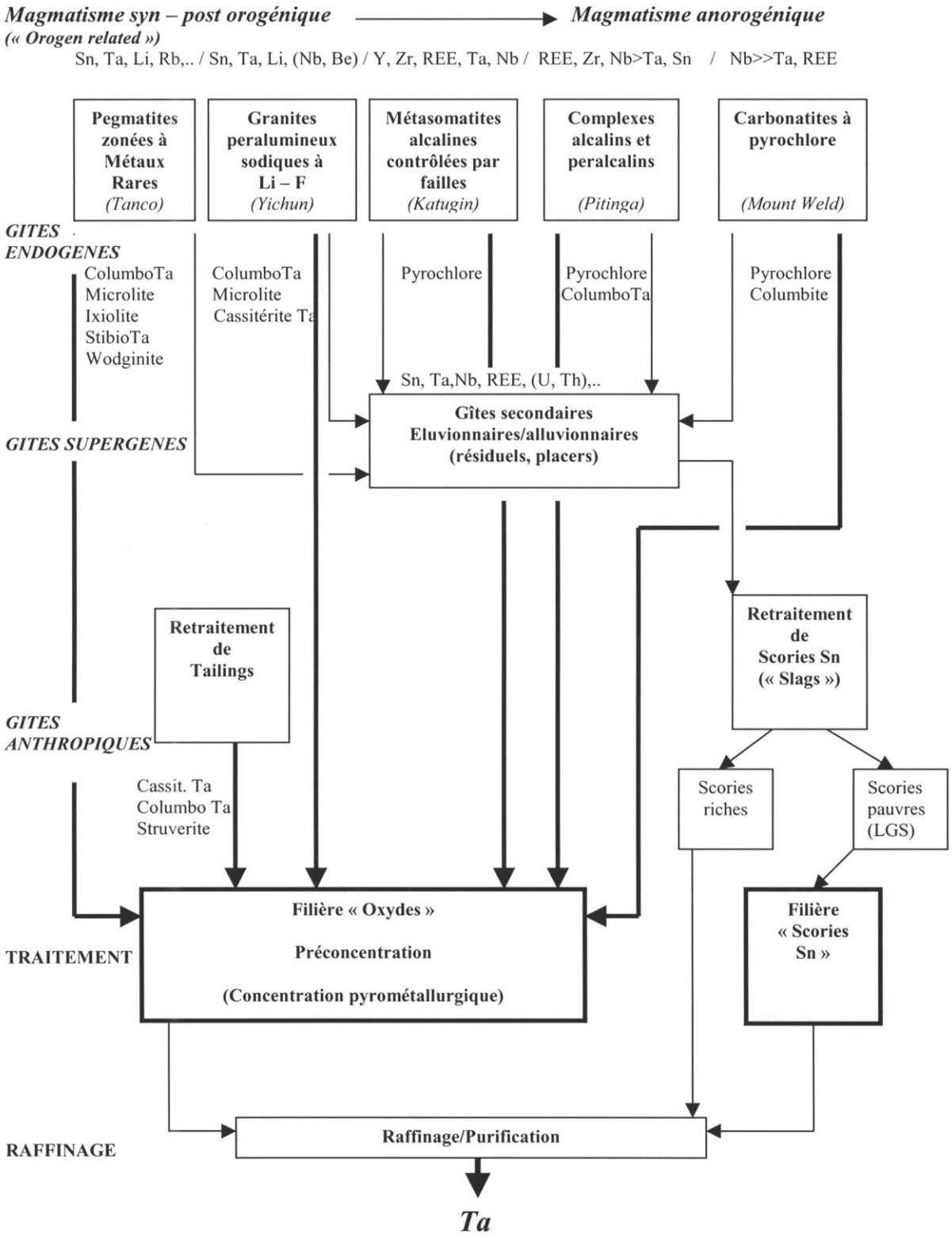


Fig. 7 - Schéma global des relations entre sources de tantale et filières de traitement.

1.3.5. Bibliographie géologique et gîtologique

Arkhangel'skaya V.V., Kazanskii V.I., Prokhorov K.V., Sobachenko V.N (1993) - Geological structure, zonality and formation conditions of the Katugin Ta-Nb-Zr deposit (Chara- Udokan region, eastern Siberia). *Geology of Ore Deposits*, vol. 35, p. 100 - 115.

Cerny P. (1982) - Anatomy and classification of granitic pegmatites, Mineral Assoc. Canad., Short Course Handbook, 8, p. 405 - 461.

Cerny P. (1986) - Endogenous deposits of Tantalum. *In*: Möller P., Saupé F., Cerny P. (1987) - Lanthanides, Tantalum and Niobium. Mineralogy, Geochemistry, characteristics of Primary Ore Deposits, Prospecting, Processing and Applications. Workshop November 26-28, 1986, Hahn-Meitner Institut Berlin GmbH, Federal Republic of Germany, Extended Abstracts, SGA.

Cerny P. (1990) - Distribution, affiliation and derivation of rare-element pegmatites in the Canadian Shield. Geologische Rundschau, Band 79, Heft 2, p. 163 - 226.

Cerny P. (1991a) - Fertile granites of Precambrian rare-elements pegmatite fields : is geochemistry controlled by tectonic setting or source lithologies ? *Precambrian Research*, vol. 51, p. 429 - 468.

Cerny P. (1991b) - Rare-elements pegmatites, Part I : anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geoscience Canada*, vol. 18, n° 2, p. 49 - 67.

Hocquard C. (2000) - Tantalum : a metal for the New Economy. BRGM/REM, note technique interne 2000/044, 48 p.

Horbe M.A., Horbe A.C., Costi H.T., Teixeira J.T. (1991) - Geochemical characteristics of the cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga mine, northwestern Brazil – a review. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 40, p. 227 - 249.

Pollard P.J. (1989) - Geochemistry of granites associated with tantalum and niobium mineralisation, *In:* Möller P., Cerny P. and Saupé F., (eds.) Lanthanides, tantalum and niobium : Berlin, Springer - Verlag, p. 145 - 168.

Pollard P.J. (1995) - A Special Issue Devoted to the Geology of Rare Metal Deposits. Geology of Rare Metal Deposits : An Introduction and Overview. *Economic Geology*, vol. 90, n° 3, p. 489 - 494.

Raimbault L., Charoy B., Cuney M., Pollard P.J. (1991) - Comparative geochemistry of Ta-bearing granites, *In*: Source, transport and deposition of metals, Pagel M. and Leroy J.L. (eds) ; Balkema, Rotterdam, 1991, p. 793 - 796.

Raimbault L., Cuney M., Azencott C., Duthou J.L., Joron J.L. (1995) - Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central. *Economic Geology*, vol. 90, p. 548 - 576.

Raimbault L., Cuney M., Breiter K., Kovalenko I.V. (1998) - Classification and bearing of phosphorus, fluorine, and excess alumina on the evolution of peraluminous rare-metal bearing granites : A compilation of case studies. Acta Universitatis Carolinae - Geologica 1998, 42 (1), p. 95 - 102.

Richardson D.G., Birkett T.C. (1996) - Peralkaline rock-associated rare metals ; *In:* Geology of Canadian Mineral deposit Types (ed.) O. R. Eckstrand, W.D. Sinclair, and R.I. Thorpe. *Geological Survey of Canada*, geology of Canada n° 8, p. 523 - 540 (also Geological Society of America, The Geology of North America, vol. P-1).

Richardson D.G., Birkett T.C. (1996) - Carbonatite-associated deposits ; *In:* Geology of Canadian Mineral deposit Types (ed.) O. R. Eckstrand, W.D. Sinclair, and R.I. Thorpe. *Geological Survey of Canada, geology of Canada* n° 8, p. 541 - 558 (also Geological Society of America, The Geology of North America, vol. P-1).

Sinclair W.D. (1996) - Granitic pegmatites ; *In*: Geology of Canadian Mineral deposit Types (ed.) O. R. Eckstrand, W.D. Sinclair, and R.I. Thorpe. *Geological Survey of Canada, geology of Canada* n° 8, p. 503 - 512 (also Geological Society of America, The Geology of North America, vol. P-1).

Yin L., Pollard P.J., Shouxi H., Taylor R.G. (1995) - Geological and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Juangxi Province, south China. *Economic Geology*, vol. 90, p. 577 - 585.

ANNEXE 1

Gîtes primaires liés au magmatisme granitique, type pegmatite à métaux rares

Fiche typologique simplifiée - Ta

Famille : Gîtes primaires liés au magmatisme granitique
Type : Pegmatite à métaux rares

***Principaux gisements* :**

Gisement	District/ Province	Pays	T/t
Greenbushes	Western Australia	AUS	**En production** (open-pit en roche, Sons of Gwalia) ; potentiel : 34 240 t Ta_2O_5 @ 214 g/t ; production 290 t Ta2O5/an, projet 590 t/an); Ta en coproduit avec spodumène (Li)
Wodgina	Western Australia	AUS	**En production** (Sons of Gwalia) ; potentiel : 14 070 t Ta_2O_5 @ 402 g/t (production 225 t Ta_2O_5/an) ; ressources réévaluées à **27 200 t Ta_2O_5** en 04/2001
Bernic Lake (Tanco)	Manitoba	CAN	**En production**, Cabot Corp. (capacité nominale 70 t/an Ta_2O_5, réserves en 2001 env. 6 800 t Ta_2O_5. Seule mine souterraine Ta
Kenticha	Adola Belt	ETH	**En production** (Midroc), teneur moyenne env. 200 g/t Ta_2O_5 ; production env. 47 t Ta_2O_5 en 2000, 80 t espérées en 2001
Altai region		CHN	**En production**, Li - Ta, open-pit, 25 t Ta_2O_5/an
Morrua (Alto Ligonha distr.)	Zambezia prov.	MOZ	Projet Cabot – Medal : 2 700 t Ta_2O_5 @ 450 g/t, accessible en open-pit ; Ta, Nb, Cs, Rb, Li, Be
Bald Hill project	Western Australia	AUS	En développement (Haddington res.) , projet 100 000 lb/y x 5 ans, 400 g/t Ta_2O_5 ; ressources 536 t Ta_2O_5
Marropino (Alto Ligonha distr.)	Zambezia prov.	MOZ	Prospect ; 4 166 t Ta_2O_5 @ 192 g/t Ta_2O_5
Muiane (Alto Ligonha distr.)	Zambezia prov.	MOZ	Prospect ; 1120 t Ta_2O_5 @ 160 g/t Ta_2O_5
Nyanga	W. Uganda	UGA	Prospect Uganda Gold Mining Ltd.
Pakeagama	Ontario	CAN	Prospect Houston Lake Mining Inc.
Leinster granite		IRL	Prospect Anguss & Ross
Bikita		ZWE	En production pour Li
Sandamap		NAM	Projet
Tshonka, Wameri, Lolo, Bionga, Niebutu, Lokolia, etc.	Maniema	COD	Production artisanale ?
Manono	Shaba	COD	nd
Karibib		NAM	nd
Benson		ZWE	nd
Berere, Androfia, Mboro, Fianarantsoa, etc.		MDG	nd

Substance principale : Ta, Sn
Substances associées : Li, (Cs, Rb)
Substances pénalisantes : (U , Th)

Contexte géologique/gîtologique

Les gisements associés aux pegmatites lithiques sont actuellement la principale source de Ta primaire, avec un nombre très réduit de gros gisements exploités industriellement, assurant l'essentiel de la production et un grand nombre de petits gîtes exploités artisanalement et mal contrôlés (Afrique de l'Est et centrale) ;

- les pegmatites productives, essentiellement d'âge archéen et protérozoïque (dont les minéralisations Sn-Ta de la chaîne kibarienne d'âge protérozoïque moyen en Afrique de l'Est et centrale, ex : Manono, COD) sont encaissées préférentiellement dans des faciès métamorphiques de degré moyen (« upper greenschist à lower amphibolite »), appartenant à des suites métamorphiques de type haute température - basse pression (sous-faciès andalousite - cordiérite - muscovite), dans des ceintures orogéniques bordant les cratons archéeens. Elles sont souvent contrôlées par des systèmes de failles profondes qui marquent des limites tectoniques et métamorphiques majeures. Le degré de métamorphisme est cependant plus élevé (« upper amphibolite ») dans le cas de la pegmatite géante de Greenbushes. Les pegmatites à pétalite - spodumène à Ta et Cs ne sont pas connues au-dessous des isogrades de la staurotide ou de la cordiérite, ni dans les séries de haute pression à disthène - sillimanite (Möller et Morteani, 1987) ;
- les pegmatites minéralisées en Ta-Li appartiennent généralement à des champs plus ou moins zonés entourant des granites peralumineux (type S) tardi- à post- orogéniques, en massifs de taille petite à moyenne, surtout dans les parties externes les plus évoluées des champs pegmatitiques (distales par rapport aux intrusions). Toutefois, les grosses pegmatites à métaux rares apparaissent communément hors influence d'un quelconque granitoïde parent (Greenbushes, pegmatite associée avec un système de faille crustale) ;
- la structure interne est zonée concentriquement, avec classiquement des zones intermédiaires minéralogiquement les plus complexes, portant les minéralisations économiques. Les minéralisations à Ta - (Sn) peuvent apparaître dans de nombreuses unités, mais dans les pegmatites hautement fractionnées, elles apparaissent essentiellement sous forme disséminée dans les zones à albite tardive, riches en mica, sous forme de colombite - tantalite, microlite, ixiolite, cassitérite, wodginite et de nombreux minéraux tantalifères. La zonalité de la pegmatite géante de Greenbushes est inhabituelle (zones à Li marginales, au mur et au toit) ;
- les columbo-tantalites peuvent être radioactives (300 - 4 000 ppm oxydes U dans celles de RdC) : les enjeux du futur seront précisément d'identifier les gîtes et districts non radioactifs.

Minéralisation

Morphologie : minéralisation primaire disséminée dans des corps pegmatitiques subconcordants (lenticulaires ou tabulaires) ou discordants (dykes) ; zones d'enrichissement superficiel (éluvions).

Association géochimique : Sn, Ta, Nb, Li, Cs, Rb, Be, Ga, Sn, Ti, Mn.

Paragenèses : columbo-tantalite, tantalite, stibiotantalite, wodginite, microlite, simpsonite (Tanco) cassitérite, monazite, tantalates et niobates REE, tapiolite (Brésil), samarskite, bétafite, euxénite, uraninite, xénotime, gadolinite, quartz, feldspath K, biotite, muscovite, albite, lépidolite, béryl, amblygonite, pollucite, pétalite, spodumène, apatite, tourmaline, ilménite, zircon, sulfures.

Porteurs de métal recherché : columbo-tantalite, tantalite (Greenbushes, Bernic Lake)**, stibiotantalite** (Greenbushes)**, wodginite** (Bernic Lake, Wodgina), **simpsonite, djalmaïte** (microlite uranifère) rare (Brésil), **microlite** (Harding, USA).

Tonnage/teneurs potentielles (ressources + production)		
Nom	**T**	**Accumulation métal en t**
Greenbushes (33° 52'S/ 116° 04'E)	Min. Mag, 10/1999: Resource base 75Mlb (34 000 t), incluant Central Lode and South Cornwall opencut (**160 Mt @ 214 g/t soit 34 240 t dont 27 Mt @ 298 g/t (8 046 t) prouvés/probables**. Hatcher et Clynick, 1990 : production cumulée 1888 - 1987 : 26 000 t conc. Sn @ 72 %, 2 300 t conc. @ 40 % Ta_2O_5, 39 700 t conc. spodumène @ 7,2 % Li_2O, 9 500 t kaolin. Réserves prouv/prob. en roche : 13,46 Mt @ 0,15 % Sn, 590 g/t Ta_2O_5, 440 g/t Nb_2O_5. Quarterly report SoG, 31/03/2001: resource base **44 000 t Ta_2O_5, incluant 20 400 t classées comme réserves.**	34 240 t Ta_2O_5 (potentiel) @ 214 g/t Ta_2O_5
Wodgina	Min. Mag., 10/1999: ress base 31 Mlb (14 043 t) ie **35 Mt @ 402 g/t Ta_2O_5 (14 070 t), incluant 27 Mt @ 402 g/t (11 340 t) prouv/prob.** Resource base réévaluée à environ **27 200 t Ta_2O_5** en avril 2001 (MEG Strat. Rep., 07-08/2001), incluant 24 000 t classifiées comme réserves.	14 070 t Ta_2O_5 (potentiel) @ 402 g/t Ta_2O_5 (1999) 27 200 t Ta_2O_5 (2001)

Bernic Lake (Tanco) (50°26'N/95° 27'W)	Production : 1 700 t concentrés Ta (1969-1987) ; 66 t Ta_2O_5 en 1999, 69 t en 2000. 1 879 Mt @ 0,216 % Ta_2O_5 (1979 ; Min. J., 19/05/2000) ; 1,5 Mlb Ta_2O_5 (TIC, 03/2001) 6,6 Mt @ 2,76 % Li_2O 0,3 Mt @ 23,3 % Cs_2O	Env. 6 800 t Ta_2O_5 (res. 2001) 69 900 t Cs2O
Morrua (Alto Ligonha dist.)	Ancien gîte, ressource : 7,5 Mt @ 700 g/t Ta_2O_5 (Min. J. suppl. MOZ, 02/2000 ; MEG Strat Rep., 08/2001) ; ressource 6 Mt @ 450 g/t (TIC bull. n° 105, march 2001)	5 250 t Ta_2O_5 @ 700 g/t Ta_2O_5 ; faisabilité Cabot - Tanco ; 2 700 t Ta_2O_5 @ 450 g/t Ta_2O_5
Bald Hill	Premiers concentrés fournis à SoG en 08/2001, res. 536 t Ta_2O_5	536 t Ta_2O_5
Marropino (Alto Ligonha dist.)	Anc. Mine : 21,7 Mt @ 192 g/t Ta_2O_5 (Min. J. suppl. MOZ, 02/2000 ; MEG Strat Rep., 08/2001)	4 166 t Ta_2O_5 @ 192 g/t Ta_2O_5 ; projet actuel sur alluvionnaire et éluvionnaire
Muiane (Alto Ligonha dist.)	Epuisé : 7 Mt @ 160 g/t Ta_2O_5 (MEG Strat Rep., 08/2001)	1 120 t Ta_2O_5 @ 160 g/t Ta_2O_5
Karibib	Cs, Rb, Li, Ta, Be	Potentiel > 500 t Ta_2O_5 ?
Benson	Production cumulée (SIGAfr)	167 t Ta_2O_5
Bikita	Production cumulée 1931 - 1959	149,10 t tantalite + (microlite)
Kenticha	Prod. 120 000 lb/an (54 t Ta_2O_5/an)	Réserves en cours d'évaluation, teneur env. 200 g/t Ta_2O_5

Traitement - procédés

Type(s) de minerai : minéralisation essentiellement disséminée (oxydes), porteurs souvent multiples, proportion importante de minéraux à grain fin.

Méthode(s) traitement : filière « Oxydes »

Commentaire : *(gîtologie, économie, aspects environnementaux ..)*

- **Greenbushes** : pegmatite essentiellement stannifère archéenne (2,53 Ga), intrusive dans des gneiss (basement) et roches supracrustales (métasédiments et volcanites mafiques du Balingup Belt, Yilgarn Block), en relation avec un accident crustal majeur à jeu transcurrent senestre. La pegmatite présente des textures de cisaillement témoignant d'une mise en place syntectonique. Les pegmatites minéralisées (dykes et pods dans la shear-zone) constituent une ceinture de 7 km de long sur 1 km de large ; il n'existe pas de granitoïdes parents dans l'environnement proche. Le degré de métamorphisme de l'encaissant est inhabituellement élevé pour une pegmatite à métaux rares (« upper amphibolite » à staurotide-almandin-disthène ; 550 - 625 °C, p > 11 km). La zonalité du corps de pegmatite (4 zones principales et 4 mineures) est inhabituelle, avec les zones à Li marginales au mur et au toit ; Ta est essentiellement concentré dans les zones albitiques (et à tourmaline), porté par plus de 10 minéraux, incluant ilménite et rutile tantalifères (strüverite) ; les minéraux précoces de Ta (wodginite, ixiolite) apparaissent en inclusions dans la cassitérite et la tourmaline ; les autres porteurs sont de la tantalite libre (< 0,5 mm) et en inclusions (< 65 µm) dans la cassitérite (< 1 à 10 mm), stibiotantalite, microlite, tapiolite [$(Fe,Mn)(Ta,Nb_2O_6)$] et holtite. Les autres minéraux caractéristiques des zones minéralisées sont uraninite, monazite, euxénite probable et zircon.

Trois phases de minéralisation Sn-Ta se sont succédé entre 750 et 620 °C et 5 Kb, entre la cristallisation initiale de la pegmatite (2 527 ± 2 Ma) et l'événement hydrothermal terminal responsable de métasomatoses et de la formation de greisen (événement associé à la phase de déformation - métamorphisme D3, affectant les dykes doléritiques protérozoïques, à env. 1100 Ma). La plupart des corps de minerai économiques à Ta sont localisés à proximité de dykes de dolérites E-W (correspondant à la seconde phase de minéralisation et à une remobilisation hydrothermale de la pegmatite associée à l'intrusion des dykes doléritiques, vers 2430 - 2400 Ma). Pour prolonger la mine après 2001, l'actuel open-pit exploitant la pegmatite altérée (South Cornwall) a été étendu vers le sud, dans le minerai primaire plus profond (Central Lode, 260 g/t Ta_2O_5) et sera combiné avec une exploitation souterraine (6 Mt à 699 g/t Ta_2O_5 et 0,13 % Sn).

- **Bernic Lake (Tanco)** : aplite granitique d'âge archéen, Bird River greenstone belt. La minéralisation est située dans les zones internes d'un corps pegmatitique complexe. Sa mise en place (2,58 Ga) est postérieure à la déformation et au métamorphisme (pegmatite non déformée recoupant des amphibolites, dimensions maximales 1 400 x 800 x 100 m). Neuf zones internes définissent une structure concentrique subparallèle aux épontes. La paragenèse comporte : wodginite, simpsonite, microlite, tantalite, albite, quartz, muscovite, apatite, tourmaline, microcline, cassitérite, ilménite, zircon, spodumène, lépidolite, sulfures. Seule mine notable de Ta en Amérique du Nord, exploitée depuis 1969 (réserves initiales 2 Mt @ 0,24 % Ta_2O_5) ; la pegmatite contient également Li, Cs et Rb et produit du Ta en co-produit avec du spodumène ($LiAlSi_2O_6$) et du césium.
- **Kenticha** : pegmatite à spodumène, lépidolite, columbo-tantalite, béryl (Ta, Nb, Li, Rb, Cs), âge 480 ± 50 à 515 ± 10 Ma (Cambrien), localisée dans l'Adola Belt (méta-volcanosédiments et métabasites - ultrabasites « low grade », Protérozoïque supérieur). Le développement minier fut initié en 1989 sur éluvions (capacité 20 t Ta_2O_5/an) ; le gîte est associé à un groupe fortement différencié de granites - pegmatites apparaissant le long d'un couloir régional de fracturation et cisaillement N-S.
- **Bikita** : Sud-Est Zimbabwe ; pegmatite archéenne lenticulaire à tabulaire de 1 600 m de long sur 50 m de puissance, intrusive dans des roches vertes et métasédiments (extrémité E de la Masvingo greenstone belt). Paragenèse à pollucite, lépidolite, albite, pétalite, spodumène, béryl, tantalite, colombite, microlite, eucryptite, amblygonite. Zonalité marquée : (1) cœur massif à lépidolite ; (2) zones intermédiaires à albite, pétalite, spodumène et pollucite ; (3) « wallzones » à albite-oligoclase - quartz, rubans micacés et albite rubanée avec zone majeure à béryl ; (4) zones de bordure à mica et quartz - albite. Tantalite et cassitérite sont essentiellement localisées dans les unités à quartz - albite et dans la zone à béryl.
- **Benson** : près de Mkoto, NE Zimbabwe ; cinq corps de pegmatites principaux sont concordants avec la foliation régionale des roches vertes encaissantes. La zone centrale est à albite, lépidolite, quartz et microlite ; la zone intermédiaire interne à albite, lépidolite, tantalite, microlite et béryl ; la zone intermédiaire externe comporte cleavelandite, tantalite et zircon, la zone externe est à albite, microcline et grenat. Le gîte a également produit cassitérite, béryl, amblygonite et pollucite. Microlite dominant et columbo-tantalite riche en Ta.
- **Manono - Kitotolo** : ce très gros gisement pegmatitique (district du Shaba) correspond à un énorme laccolite (14 km x 50 - 800 m ; puissance : 25 - 200 m) peu penté, injecté dans les micaschistes et dolérites du Kibarien (Protérozoïque moyen) et légèrement ondulé par déformation postérieure. 185 000 t de cassitérite (72 % Sn) ont été extraites jusqu'en 1980, les réserves en roche dure à cette date étaient estimées à 165 000 t Sn et 30 Mt de spodumène à 6 % Li_2O (tonnage de columbo-tantalite non spécifié). La columbo-tantalite est liée aux phases albitiques. L'âge de la pegmatite serait plus ou moins synchrone des âges des granites stannifères tardi-kibariens. Trois compagnies principales furent actives dans le district : Union

Minière du Haut Katanga (UMHK), la Société d'Exploitation et de Recherches Minières au Katanga (Sermikat) et la compagnie Zaïre - Etain (Manono).

- **Chine :** Xikeng (granite - pegmatite, début production en 1999, Fujian Prov., 600 t/j et 116 t/an concentré Nb-Ta ; prévision 2000 t/j en 2005, E & MJ, May 1998) ; Keketuohai (Xinjiang Prov., open-pit sur pegmatite à spodumène, Ta-Nb).
- **Brésil :** exploitations artisanales des champs pegmatitiques à Ta, Li, Be, Sn des districts de Serido, Ceara, Pernambulo (Nord-Est brésilien) et des districts de Minas-Novas-Salinas-Araçuai et Rio Doce (Minas Gerais).
- **Canada :** Pakeagama (pegmatite à Ta, Ontario, explorée par Houston Lake Mining Inc., M.J., 25/06/1999).
- **USA :** gîtes de Harding, Mora (Nouveau Mexique) ; Middlesex and Fairfield county (Connecticut) ; Dakota du Sud, Colorado (Boulder county), Caroline du Nord.
- **Afrique de l'Est et centrale** : on estime qu'environ 80 % des réserves mondiales de Ta sont localisées en Afrique (notamment au Kivu, en RdC). La vaste ceinture métallogénique Sn-W et Nb-Ta d'Afrique centrale et de l'Est est principalement associée à la chaîne kibarienne, qui s'étend du SW Ouganda au NW de la Tanzanie via le Rwanda et le Burundi et au Kivu - Shaba dans le Sud-Ouest de RdC. Les pegmatites sont concentrées dans les zones d'endo- et exo-contacts de massifs d'orthogneiss syntectoniques d'âge kibarien. Cassitérite, columbo-tantalite et wolframite se rencontrent à la fois dans des pegmatites altérées et dans des gîtes secondaires alluvionnaires et éluvionnaires ; principaux champs pegmatitiques : Rwentali (Ouganda), Katumba (Rwanda), centre Kivu - Maniema (zones de Kalima Sud : Messaraba et Kania ; zone de Punia : Sukumankanga, Kassese, Kubitaka), zone de Manono-Kitotolo (RdC) ; les secteurs de Ideba et Lugulu dans la province du centre Kivu - Maniema renferment vraisemblablement de très importantes ressources en Ta. Au **Burundi** : pegmatites zonées exploitées semi-industriellement dans les provinces de Kayanza et Kirundo, et à Kabarore et Ndora ; en **Ouganda** (SW) : pegmatites zonées à Be, Li, Sn, W et Nb-Ta des districts de Kigezi et Ankole ; nouveaux prospects à pegmatites de Nyanga, Rugomera et Nyagasupo (exploration Uganda Gold Mining, MJ, 01 et 05/2000) ; en **Tanzanie** : pegmatites à columbo-tantalite des districts de Mbulu, Itisos et Dodoma. Au **Zimbabwe** : pegmatites stannifères du district de Kamativi (tantalite en sous-produit de la cassitérite), Bikita (Li et tantalite), Benson (microlite et colombite - tantalite à teneur élevée en Ta).
- **Autres districts africains** : **Congo** : Mayoko (pegmatites du Chaillu, 22 t de concentré de columbite produits de 1945 à 1955) ; **Gabon** : S et SE de Koulamoutou (rivière Missibo), flats de la zone Ndjolé - Etéké ; au **Ghana** : indices du district d'Assuba et région d'Akim Oda ; en **Côte-d'Ivoire** : pegmatites et placers de Bouake, Tourre et Issia ; **Madagascar** : districts de Tsaratanana (Berere, Betanimena, Menazomby), Andriamena (Androfia), Ankazobe (Vohambohitra), Malakialina (Ampandramaika) ; **Afrique du Sud** : district à pegmatite longeant la rivière Orange au Namaqualand, exploité artisanalement pour Be, Li et Ta à Noumas et Norrabees ; **Nigeria** : la tantalite fut exploitée (15 t/an en 1967) à partir de pegmatites à Egbe (SW) et Wamba (sud du plateau de Jos).
- **Europe** : **Bulgarie** : pegmatite à columbo-tantalite dans le district de Koprvshtitsa ; **Finlande** : Ile de Kemio (SW Finlande) et pegmatite de Viitaniemi (Erajarvi district, S. Finlande) (prospects Tertiary Minerals plc). **Portugal** : tantalite - columbite associée à des pegmatites à Sn dans le nord du pays (autrefois principal producteur européen avec 60 t en 1967) ; teneur moyenne de 8 % Ta dans les concentrés Sn. Le principal district était celui de Beira (Gaia Macainhas), le plus riche celui de Viana do Castelo (Ta/Sn : 1/1) ; **Espagne** : prospects Golden Dynasty Resources Ltd (NW), anciennement travaillés pour Ta, Nb et Sn, Galice (pegmatites zonées de Forcarei et Lalin) ; **République Tchèque** : pegmatite à tantalite de Weisser - Stein (Kaiserwald, massif de Bohême) ; **Suède** : pegmatites à Sn, Be, Li et Ta-Nb de Varuträsk (N) et près de Falun (centre).

Références

Bassot J.P., Morio M. (1989) - Morphologie et mise en place de la pegmatite kibarienne à Sn, Nb, Ta, Li de Manono (Zaïre). *Chronique de la Recherche Minière*, n° 496, p. 41 - 56, 7 fig., 6 tabl.

Cerny P. (1990) - Distribution, affiliation and derivation of rare-element pegmatites in the Canadian Shield. Geologische Rundschau, Band 79, Heft 2, p. 163 - 226.

Cerny P. (1991a) - Fertile granites of Precambrian rare-elements pegmatite fields : is geochemistry controlled by tectonic setting or source lithologies ? *Precambrian Research*, vol. 51, p. 429 - 468.

Cerny P. (1991b) - Rare-elements pegmatites, Part I : anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geoscience Canada*, vol. 18, n° 2, p. 49 - 67.

Hatcher M.I., Clynick G. (1990) - Greenbushes Tin - Tantalum - Lithium Deposit, *In:* Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea (Ed. F.E. Hughes), p. 599 - 603 (The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne).

Hocquard C. (2000) - Tantalum : a metal for the New Economy. BRGM/REM, note technique interne n° 2000/044, 48 p.

Möller P., and Morteani G. (1987) - Geochemical Exploration Guide for Tantalum Pegmatites. *Economic Geology*, vol. 82, n° 7, p. 1888 - 1897.

Partington G.A. (1990) - Environment and Structural Controls on the Intrusion of the Giant Rare Metal Greenbushes Pegmatite, Western Australia. *Economic Geology*, vol. 85, n° 3, p. 437 - 456.

Partington G.A., McNaughton N.J., Williams I.S. (1995) - A Review of the Geology, Mineralization, and Geochronology of the Greenbushes Pegmatite, Western Australia. *Economic Geology*, vol. 90, n° 3, p. 616 - 635.

Pollard P.J. (1995) - A Special Issue Devoted to the Geology of Rare Metal Deposits. Geology of Rare Metal Deposits : An Introduction and Overview. *Economic Geology*, vol. 90, n° 3, p. 489 - 494.

Sinclair W.D. (1996) - Granitic pegmatites ; *In*: Geology of Canadian Mineral deposit Types (ed.) O. R. Eckstrand, W.D. Sinclair, and R.I. Thorpe. *Geological Survey of Canada, geology of Canada* n° 8, p. 503 - 512 (also Geological Society of America, The Geology of North America, vol. P-1).

ANNEXE 2

Gîtes primaires liés au magmatisme granitique, type granites peralumineux sodiques à Li

Fiche typologique simplifiée - Ta

Famille : Gîtes primaires liés au magmatisme granitique
Type : granites peralumineux sodiques à Li (« granites sodolithiques »)

***Principaux gisements* :**			
Gisement	**District/ Province**	**Pays**	**T/t**
Yichun	Jiangxi Prov.	CHN	**En production** : 15 000 t Ta_2O_5 @ 150 g/t
Echassières (Beauvoir)		FRA	Non exploité ; ressources : 24 000 t Ta_2O_5 @ 120 g/t Ta_2O_5
Limu district (Laohutou mine)	Guangxi	CHN	**Exploité** ; teneur moyenne : 104 à 145 g/t Ta_2O_5 (corps de minerai Ta)
Tréguennec		FRA	Prospect ; ressources partielles : 1 600 t Ta (1954 t Ta_2O_5) @ 190 g/t Ta
Orlovka, Etyka	Transbaïkalie	RUS	Exploitation pour Ta en open-pit jusque dans les années récentes
Abu Dabbab		EGY	Prospect ; ressources totales : 10 074 t Ta_2O_5 @ 251 g/t Ta_2O_5
Montebras		FRA	Non exploité

Substance principale : Sn, **Ta**
Substances associées : Li, Nb (Cs, Rb)
Substances pénalisantes : (U)

Contexte géologique/gîtologique

London (1992) et Taylor (1991) distinguent deux sous-types de granites à métaux rares en fonction de la teneur en P_2O_5 : « high P subtype » : St Austell, Beauvoir, Yichun, Macusani ; « low P subtype » : Pleasant Ridge, Eurajoki, Spor Mountain ; le district de Limu est en position intermédiaire entre les deux séries.

Yichun : le phénomène minéralisateur est associé à une différenciation extrême d'un ensemble granitique, les minéralisations étant en étroite relation avec les parties les plus évoluées du complexe granitique. Des veines de granite albitique recoupant les différents faciès montrent que le mécanisme de fractionnement magmatique à l'origine du granite à topaze-lépidolite (corrélations Li, Na_2O, F, Rb, Cs, Ta, Sn) s'est effectué non pas au niveau de l'emplacement du massif granitique, mais en profondeur (cf. Beauvoir).

Echassières (Beauvoir) :

- Le granite porteur représente la phase ultime d'un complexe leucogranitique peralumineux intrusif tardi-hercynien.
- Le degré élevé de fractionnement est marqué par les très basses teneurs en Fe, Mg, Ti, REE, Th et Zr et par un enrichissement extrême en Sn, Ta, Nb, W, Be, Li, Rb, Cs et F.
- Le magma, initialement peralumineux est enrichi simultanément en F et Li.

- Comparé à d'autres magmas peralumineux hautement fractionnés, Beauvoir est caractérisé par son fort volume, un fort enrichissement en Sn, Ta et des teneurs exceptionnelles en F et Li le rapprochant des compositions des pegmatites lithiques ; en comparaison avec d'autres granites peralumineux à Li-F, Beauvoir est beucoup moins enrichi en W et U qu'en d'autres métaux comme Ta, Be et surtout Sn, impliquant d'autres processus que la cristallisation fractionnée seule (differential source enrichment).
- Les éléments majeurs et traces montrent une forte zonalité verticale, guidée par l'enrichissement simultané en Li et F (Sn, W, Be, Ta, Nb augmentant avec les teneurs en Li et F) ; (toutefois, dans les 100 derniers mètres sous le toit du granite, F, Li, Sn et W décroissent significativement alors que Nb et surtout Ta présentent une augmentation de teneurs pratiquement exponentielles) ; le magma s'est mis en place à une pression lithostatique d'environ 0,8 Kbar (profondeur d'environ 3 km), empêchant une fracturation hydraulique importante de la coupole, à l'inverse de l'évolution des porphyry Sn ou des granites Li-F plus superficiels de type Erzgebirge.

L'abondance de F et P ainsi qu'un caractère fortement peralumineux ont permis de très forts degrés de fractionnement, nécessaires pour l'apparition de minéralisations à Ta.

Minéralisation

Morphologie : minéralisation disséminée (zones apicales de coupoles, « filons » aplitiques).

Association géochimique : Sn, Ta, Nb, Li, Be ; corrélations étroites Li, Na2O, F, Rb, Cs, Ta, Sn.

Paragenèses : columbo-tantalite, microlite-pyrochlore Ta, cassitérite Ta, albite, lépidolite, quartz, feldspath K, amblygonite, topaze, apatite, zircon, monazite, pollucite, ..

Porteurs de métal recherché : columbo-tantalite, microlite, cassitérite (Ta-Nb) ; minéraux porteurs à grain fin (Yichun : columbo-tantalite : 0,04 à 0,2 mm ; microlite : 0,04 - 0,08 mm ; Beauvoir : columbo-tantalite 10 à 20 µm dans les faciès profonds, < 0,8 mm dans faciès à lépidolite, microlite 0,1 - 0,8 mm).

Tonnage/teneurs potentielles (ressources + production)		
Nom	**T**	**Accumulation métal en t**
Yichun		15 000 t Ta_20_5 @ 150 g/t Ta_2O_5
Abu Dabbab	Min. J., 25/01/2002 ; res prouvées : 3 288 t Ta_2O_5 @ 274 g/t ; probables : 546 t Ta_2O_5 @ 260 g/t ; possibles : 6 240 t Ta_2O_5 @ 240 g/t.	Ressources totales : 10 075 t Ta_2O_5 @ 251 g/t Ta_2O_5
Echassières (Beauvoir)	20 000 t Sn + 5 000 t WO_3 + 5 000 t Ta-Nb + 280 000 t Li_2O @ 0,7 % (potentiel) ; env. 2 % Ta_2O_5 dans la cassitérite (Béziat *et al*., 1985). Potentiel géologique pour les 300 m supérieurs du granite : 1 Mt Li @ 1,3 % Li_2O, 150 000 t Sn @ 0,1 % Sn, 20 000 t Ta @ 100 g/t Ta (Cuney *et al*., 1992).	Potentiel géologique : 24 000 t Ta_2O_5 @ 120 g/t Ta_2O_5
Tréguennec	5 400 t Sn +1 600 t Ta + 1 300 t Nb + 66 000 t Li_2O + 2 400 t Be + 8 Mt Feldspath @ 639 g/t Sn + 190 g/t Ta + 155 g/t Nb + 0,78 % Li_2O + 284 g/t Be.	1 600 t Ta (1 954 t Ta_2O_5) @ 190 g/t Ta

Traitement - procédés

Type(s) de minerai : disséminé à basse teneur ; minéralisations à grain fin, minéraux porteurs de Ta souvent en inclusions dans les silicates.

Méthode(s) traitement : filière « oxydes ».

Commentaire : (gîtologie, économie, aspects environnementaux ..)

Beauvoir (Echassières) : le granite à topaze - lépidolite - albite de Beauvoir est l'intrusion la plus tardive (308 ± 2 Ma, Carbonifère supérieur) d'un complexe leucogranitique peralumineux, composé de trois unités mises en place successivement ((i) granite caché de La Bosse, (ii) granite à deux micas des Colettes, (iii) granite de Beauvoir). Le complexe granitique, intrusif dans les micaschistes de la série métamorphique de la Sioule appartient au magmatisme tardi-varisque.

Le granite de Beauvoir contient un gros gîte subéconomique disséminé à Li, Sn, Ta, Be présentant de nombreuses caractéristiques communes avec les gîtes pegmatitiques à métaux rares : il présente un fractionnement extrême, marqué par des teneurs très basses en Fe, Mg, Ti, REE, Th et Zr et un très fort enrichissement en Sn, Ta, Nb, W, Be, Li, Rb, Cs et F. Comparé à d'autres intrusions riches en F et Li, il apparaît fortement enrichi en Sn (200 - 1 400 ppm), Ta (20 - 400 ppm) et Be (20 - 300 ppm). Ta et Nb sont essentiellement portés par de la columbo-tantalite zonée (inclusions dans topaze, lépidolite, cassitérite) et du microlite uranifère (5 - 12 % UO_2, partie supérieure du granite), Li par de la lépidolite et de l'amblygonite ; Sn est contenu dans de la cassitérite et Be dans la lépidolite et des minéraux indéterminés. On note des traces de tapiolite et d' uraninite (partie inférieure du granite, 0,5 %

Th).
La plupart des éléments traces montrent un fort enrichissement vers le haut (200 à 500 g/t Ta dans les 100 m supérieurs de la coupole) et on observe une diminution du rapport Ta/Nb avec la profondeur. Le granite de Beauvoir apparaît comme un granite à métaux rares fortement peralumineux, riche en P (« P-rich serie ») et F. Les teneurs moyennes du granite de Beauvoir sont faibles en Th (0,1 - 7 ppm) mais relativement élevées en U (7 - 19 ppm).

La profondeur relativement importante de mise en place du granite (3 km) a limité le développement de fracturation hydraulique, empêchant la dispersion du stock métal sous forme de minéralisations filoniennes périphériques (le stockwerk à W de la Bosse, plus précoce, est associé au granite caché de La Bosse).

Yichun : granite à albite, topaze et lépidolite minéralisé en Ta, Nb, Li (moyenne env. 150 à 200 g/t Ta) appartenant au complexe de Yashan, d'âge jurassique (161 - 178 Ma, K/Ar), intrusif dans des métasédiments du Précambrien tardif, déformés au Calédonien. Le granite à albite-lépidolite représente la partie apicale du complexe, formé de trois unités magmatiques subhorizontales (granite à biotite à la base, granite à deux micas intermédiaire, granite à albite-lépidolite sommital) ; le grain est fin et la paragenèse identique à celle de Beauvoir : albite, lépidolite, quartz, amblygonite-montebrasite, topaze, columbo-tantalite, microlite Ta, cassitérite Ta, zircon, pollucite, monazite. Les teneurs moyennes en Sn et Be sont notablement plus faibles que dans la partie supérieure du granite de Beauvoir. Les minéralisations sont surtout localisées dans les zones à grain fin et dans la partie la plus albitique ; Ta, Nb, Rb et Cs ont une distribution homogène dans les corps minéralisés et sont corrélés avec la teneur en albite. Minéraux économiques : Mn columbo-tantalite, cassitérite Ta et microlite Ta mineure, étroitement associés et en inclusions avec la lépidolite et en cristaux interstitiels entre les phases silicatées majeures. Les rapports Ta/Nb augmentent en fonction du degré d'albitisation (de 1 pour le granite peu albitisé à env. 4,3 pour le granite fortement albitisé). Composition du granite : Al_20_3, P_2O_5, Na_2O, F, Li, Rb et Cs élevés à très élevés ; SiO_2 moyennement élevé; TiO_2, FeO total, MgO, CaO, Zr (< 25 ppm), Hf (< 3,3 ppm), Th (< 4 ppm) et U (< 8,1 ppm) bas (rareté du zircon et des oxydes-silicates Th-U) ; $Na_2O/K_2O > 1$. Yichun est avec Beauvoir un autre exemple de gîte tantalifère associé à un granite fortement peralumineux riche en P, F (« P-rich serie ») et Li.

Limu district (Laohutou mine) : première mine chinoise Ta-Nb-Sn à basse teneur liée à des granites, ouverte en 1974 ; le district appartient à la South China fold belt, déformée à l'orogenèse calédonienne puis affectée ensuite par un rifting hercynien et enfin par l'orogène Indonésien, avec de nombreuses intrusions granitiques à métaux rares au Jurassique et Crétacé inf. Le district de Limu contient de nombreux stocks composites d'âge Trias supérieur - Jurassique inférieur, intrusifs dans des sédiments cambriens à dévono-carbonifères. Trois phases intrusives sont distinguées, la seconde (granites à phengite Li) porte de nombreuses minéralisations (veines) à W - Sn ; la phase ultime (granite à albite-topaze et à KF-albite), de volume réduit, recoupe la précédente et porte les minéralisations à Ta-Nb-Sn-W (composition de granites peralumineux riches en F - Li - Na, ultra-acides avec $SiO_2 > 72,6$ %, pauvres en Fe, Ca, Mg, riches en F, Sn, W, Ta, Nb, Li, Rb et pauvres en REE ; zonation verticale marquée avec transition successive vers le haut des différents termes : granite leucocrate à microcline - albite, granite à albite-microcline, granite à topaze-albite, stockscheider de pegmatite et dykes rubanés pegmatite - aplite puis veines à quartz-feldspath et stringers à lépidolite-fluorine dans l'encaissant. Minéralisations exploitées :

- disséminations dans stokscheider à pegmatoïdes et dykes rubanés aplito-pegmatitiques (directement au contact supérieur du granite) : cassitérite, manganotantalite-colombite, microlite, struverite, wolframite, scheelite, wolframite, arsénopyrite, stannite. Teneurs du

minerai : 0,1 - 0,8 % Sn, 0,017 - 0,3 % WO_3, 60 - 200 g/t Ta_2O_5, 60 - 180 g/t Nb_2O_5 ;

- granite à albite - topaze : exploité en masse à basse teneur : manganotantalite - colombite, microlite, struverite, cassitérite, wolframite, arsénopyrite, pyrite, zircon, quartz, albite, KF, zinnwaldite-lépidolite, topaze ; Hf : 0, 5 – 10,3 ppm ; Th : 1,3 - 117,2 ppm ; U : 2,1 - 16,5 ppm. La minéralisation forme des « blanket » 2 - 80 m de puissance (moy 20 - 30 m), la zone minéralisée correspondant à la zone supérieure de la partie apicale du granite (forte zonalité cf. Beauvoir). Teneurs moyennes des corps exploités : 0,05 - 0,2 % Sn, 0,01 - 0,02 % WO_3, 100 - 150 g/t Ta_2O_5, 0,01 % Nb_2O_5.

Orlovka, Etyka (Transbaïkalie, CIS) : cette région contient de nombreux gîtes Ta-Nb (Sn-Be-Li) ; à Orlovka et Etyka, les minéralisations tantalifères sont disséminées dans des pegmatites formant la partie apicale de coupoles leucogranitiques peralumineuses sodiques à Li-F, d'âge Jurassique supérieur.

Tréguennec : le gîte est porté par un filon d'aplite sodolithique lité, d'une dizaine de km de long, mis en place dans la foliation de micaschistes et de gneiss. Les ressources partiellement reconnues sur un panneau d'extension kilométrique sont de 5 400 t Sn à 639 g/t, 66 000 t Li_2O à 0,78 %, 1 600 t Ta à 190 g/t, 1 300 t Nb à 155 g/t et 2 400 t Be à 284 g/t. La minéralisation disséminée comporte cassitérite, columbo-tantalite, lépidolite et amblygonite.

Références

Cuney M., Marignac C., Weisbrod A. (1992) - The Beauvoir Topaz-Lepidolite Albite Granite (Massif central, France) : The Disseminated Magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be Mineralization. *Economic Geology*, vol. 87, n° 7, p. 1766 - 1794.

Cuney M., Raimbault L. (1990) - Le gisement de Ta, Nb, Li de Yichun (Chine). *Chronique de la Recherche Minière*, n° 501, p. 55.

Jin-Chu Zhu, Ren-Ke Li, Fu-Chuan Li, Xiao-Li Xiong, Feng-Ying Zhou, Xiao-Long Huang (2001) - Topaz-albite granites and rare metal mineralization in the Limu District, Guangxi Province, southeast China. *Mineralium Deposita*, vol. 36, p. 393 - 405.

Lin - Yin, Pollard P.J., Hu - Shouxi, Taylor R.G. (1995) - Geologic and Geochemical Characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li Deposit, Jiangxi Province, South China. *Economic Geology*, vol. 90, n° 3, p. 577 - 585.

Pollard P.J., Taylor R.P. (1991) - Petrogenetic and metallogenic implications of the occurrence of topaz Li-mica granite at the Yichun Ta - Nb - Li mine, Jiangxi Province, south China. *In*: Source, Transport and Deposition of Metals, Pagel M.et Leroy J.L. (eds), 25th anniversary meeting of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits, nancy, France, Aug. 30 - Sept. 3, 1991, p. 789 - 791.

Raimbault L., Charoy B., Cuney M., Pollard P.J. (1991) - Comparative geochemistry of Ta-bearing granites, *In*: Source, transport and deposition of metals, Pagel M. and Leroy J.L. (eds) ; Balkema, Rotterdam, 1991, p. 793 - 796.

Raimbault L., Cuney M., Azencott C., Duthou J.L., Joron J.L. (1995) - Geochemical Evidence for a Multistage Magmatic Genesis of Ta-Sn-Li Mineralization in the Granite at Beauvoir, French Massif central. *Economic Geology*, vol. 90, n° 3, p. 548 - 576.

Raimbault L., Cuney M., Breiter K., and Kovalenko I.V. (1998) - Clasification and bearing of phosphorus, fluorine, and excess alumina on the evolution of peraluminous rare-metal bearing granites : A compilation of case studies. Acta Universitatis Carolinae - Geologica 1998, 42 (1), p. 95 - 102.

ANNEXE 3

Gîtes primaires associés au magmatisme alcalin, type complexes alcalins-peralcalins

Fiche typologique simplifiée - Ta

Famille : Gîtes primaires associés au magmatisme alcalin
Type : Complexes alcalins-peralcalins

***Principaux gisements* :**			
Gisement	**District/ Province**	**Pays**	**T/t**
Pitinga	Amazonas	BRA	**En production**. Ressources env. 21 450 t Ta_2O_5 hors slags (zone altérée et tailings : 1 850 t ; en roche 19 600 t prouvées/probables)
Motzfeldt	South Greenland	GRL	Projet Anguss & Ross. Res. géologiques : 80 Mt @ 100 – 300 g/t Ta_2O_5 (env. 16 000 t Ta_2O_5, août 2001)
Brockman	Western Australia	AUS	Projet ; réserves économiques 1 350 t Ta_2O_5 ; ressources 3 230 t Ta_2O_5
Thor Lake (Lake Zone)	NW Territories	CAN	Projet ; 25 000 t Ta_2O_5 @ 400 g/t Ta_2O_5
Ghurayyah	Midyan region (NW Saudi Arabia)	SAU	Prospect ; 113 900 t Ta_2O_5 @ 259 g/t Ta_20_5
Jabal Tawlah	Midyan region (NW Saudi Arabia)	SAU	Prospect ; 1 370 t Ta_2O_5 @ 214 g/t Ta_2O_5
Jabal Sa'id	Hijaz region, central Saudi Arabia	SAU	Prospect ; 2 300 t Ta_2O_5 @ 100 g/t Ta_2O_5
Umm al Birak	Hijaz region, central Saudi Arabia	SAU	Prospect ; 975 t Ta_2O_5 @ 148 g/t Ta_2O_5
Jabal Hamra	Hijaz region, central Saudi Arabia	SAU	Prospect ; 3 200 t Ta_2O_5 @ 178 g/t Ta_2O_5
Meponda		MOZ	Prospect, NE ; 3 660 t Ta_2O_5 @ > 600 g/t Ta_2O_5
Kaffo (Nigeria)		NGA	Prospect, granite alcalin à riebeckite, pyrochlore

Substance principale : Nb, Zr, REE
Substances associées : Ta, Y, Ga, Be, Sn
Substances pénalisantes : U, Th, Hf

Contexte géologique/gîtologique

Il n'y a actuellement pas de gîtes primaires de ce type exploités dans les pays à économie de marché : seule la mine de **Pitinga** (Brésil) fournit du tantale en sous-produit de l'étain, à partir de minéralisations secondaires alluvionnaires et éluvionnaires :

- ces gîtes à Zr - Nb - REE dominants (Be - Y - Sn - Ta) représentent pourtant des ressources potentielles en Ta importantes, mais portées par des minéraux à grain fin (pyrochlore dominant, columbo-tantalite) ; les ratios Ta/Nb de ce groupe de gîte sont bas et les teneurs en Ta sont moyennes à basses. On note souvent par ailleurs la présence d'éléments pénalisants à fortes teneurs (U, Th, Hf) ;
- les minéralisations peuvent être associées à toute la gamme des roches peralcalines (proportions molaires $Na_2O + K_2O/Al_2O_3 > 1$) , indépendamment de leur indice de saturation en silice et de leur niveau de mise en place dans la croûte (intrusives, subvolcaniques ou volcaniques) ;
- les massifs porteurs (plutons, complexes annulaires) sont associés à des contextes cratoniques anorogéniques et sont fréquemment contrôlés par des failles d'échelle régionale ;
- l'âge des complexes ignés peralcalins minéralisés est très variable (Protérozoïque à Tertiaire), avec un maximum au Mésoprotérozoïque (1400 - 1000 Ma) (Currie et Gittins, 1993).

Minéralisation

Morphologie : minerai disséminé, à grain fin.

Association géochimique : Zr, Nb, REE, Ta, Y, Hf, Ga, Be, Sn, Th, U.

Paragenèses : pyrochlore, groupe de la columbo-tantalite, zircon, monazite, thorite, bastnaesite, synchisite, doverite, gagarinite, yttrofluorite, xenotime, fergusonite, thorianite, uranothorianite, uraninite, cryolithe, topaze.

Porteurs de métal recherché : pyrochlore à grain fin, (columbo-tantalite).

Tonnage/teneurs potentielles (ressources + production)		
Nom	**T**	**Accumulation métal en t**
Pitinga	env. 21 446 t Ta_2O_5 hors slags (zone altérée et tailings : 1 846 t ; en roche 19 600 t prouvées/probables). Gîte primaire, réserves prouvées : 200 Mt x 1,176 % Sn, 0,223 % Nb, 0,03 % Ta_2O_5, 0,03 % U_3O_8	21 446 t Ta_2O_5 @ env. 180 g/t Ta_2O_5 en roche 60 000 t Ta_2O_5 @ 300 g/t Ta_2O_5
Motzfeldt	Indicated mineable res. in late stage microsyenite : 80 Mt x 0,4 - 1 % Nb_2O_5 + **0,01 - 0,03 % Ta_2O_5** + 1 - 2 % ZrO2 ; Aditional res. in altered microsyenite : 50 Mt x **0,03 - 0,1 % Ta_2O_5**. Min. J., 11/02/00 : resource 50 Mt x 0,03 - 0,1 % Ta_2O_5 + 130 Mt x 0,4 - 1 % Nb_2O_5. Geol Res. (august 2001) : 80 Mt @ 100 - 300 g/t Ta_2O_5. Resource : 50 Mt @ 0,03 - 0,1 % Ta_2O_5 + 130 Mt @ 0,4 - 1 % Nb_2O_5 (USGS, Min. Ind. Survey, oct 2001).	15 000 t Ta_2O_5 @ 100 g/t Ta_2O_5 env. 16 000 t Ta_2O_5 @ 100-300 g/t Ta_2O_5
Brockman (réserves économiques, 1986) Indicated resources:	5 Mt @ 0,44 % Nb_2O_5, 0,027 % Ta_2O_5, 0,124 % Y_2O_3, 1,04 % ZrO_2, 0,011 % Ga, 0,035 % Hf, 0,09 % REO. 8,97 Mt x 1,027 % ZrO2 + 0,116 % Y_2O_3 + 0,437 % Nb_2O_5 + 0,036 % Ta_2O_5 + 0,038% HfO_2 + 0,01 % Ga + 0,105 % $(REE)_2O_3$ (Eckstrand *et al*., 1995).	1 350 t Ta_2O_5 @ 270 g/t Ta_2O_5 + 22 000 t Nb_2O_5. 3 230 t Ta_2O_5 @ 360 g/t Ta2O5 + 39 200 t Nb_2O_5
Thor Lake (réserves subéconomiques, 1987) (62° 06'N/112° 35'W)	Lake Zone : 62,5 Mt x 0,04 % Ta_2O_5 + 0,57 % Nb_2O_5 + 1,99 % REO + 4,73 % ZrO_2.	25 000 t Ta_2O_5 @ 400 g/t Ta_2O_5 + 356 250 t Nb_2O_5
Ghurayyah (27° 55'N/35° 48'E)	Potentiel géologique : 440 Mt @ 8578 ppm Zr + 2 256 ppm Nb + **212 ppm Ta** + 290 ppm Sn + 1 530 ppm REE (Y) + **399 ppm Th + 117 ppm U** (Elliott J.E., Techn. Rep. DMMR-TR-97-1).	93 280 t Ta @ 212 g/t Ta (113 895 t Ta_2O_5 @ 259 g/t Ta_20_5)
Jabal Tawlah (28° 14'N/35° 23' E)	Potentiel 0-65 m : 6,4 Mt @ 37 300 ppm Zr + 3 405 ppm Nb + **175 ppm Ta** + 381 ppm Sn + 5372 ppm REE (Y) + **693 ppm Th + 8 ppm U** (Elliott J.E., Techn. Rep. DMMR-TR-97-1).	1 120 t Ta @ 175 g/t Ta (1 367 t Ta_2O_5 @ 214 g/t Ta_2O_5)

Jabal Sa'id (23° 49'N/40° 56'E)	Potentiel géologique : 23 Mt @ > 17 000 ppm Zr + 1 290 ppm Nb + **82 ppm Ta** + 199 ppm Sn + 6 039 ppm REE (Y) + **834 ppm Th + 134 ppm U** (Elliott J.E., Techn. Rep. DMMR-TR-97-1).	1 886 t Ta @ 82 g/t Ta (2 303 t Ta_2O_5 @ 100 g/t Ta_2O_5)

Umm al Birak (23° 24'N/39° 12'E)	Potentiel géologique 0-150 m : 6,6 Mt @ 5 129 ppm Zr + 1 663 ppm Nb + **121 ppm Ta** + 84 ppm Sn + 1 482 ppm REE + **46 ppm Th + 28 ppm U** (Elliott J.E., Techn. Rep. DMMR-TR-97-1).	799 t Ta @ 121 g/t Ta (975 t Ta_2O_5 @ 148 g/t Ta_2O_5)
Jabal Hamra (26° 04'N/38° 36'E)	Potentiel géologique 0-100 m : 18 Mt @ 13 267 ppm Zr + 1 731 ppm Nb + **146 ppm Ta** + 194 ppm Sn + 7 617 ppm REE + **263 ppm Th + 75 ppm U** (Elliott J.E., Techn. Rep. DMMR-TR-97-1).	2 628 t Ta @ 146 g/t Ta (3 209 t Ta_2O_5 @ 178 g/t Ta2O5)
Meponda	Potl : 6 Mt @ > 1% Nb + > 500 g/t Ta + > 1 000 g/t U + > 4 000 g/t REE + > 1% Zr.	3 000 t Ta @ > 500 g/t Ta (3 660 t Ta_2O_5 @ > 600 g/t Ta_2O_5)

Traitement - procédés

Type(s) de minerai : minéralisation à pyrochlore et/ou série de la columbo-tantalite, à grain fin, comparable à celle des gîtes pegmatitiques de type Greenbushes

Méthode(s) traitement : le seul gîte actuellement exploité est le gîte d'étain de **Pitinga** (gîte alluvionnaire et éluvionnaire dérivé de l'altération du granite). La société exploitante (Paranapanema) produit des concentrés de Sn et un concentré mixte Sn - colombite qui est fondu (Mamoré smelter, Sao Paulo) pour produire un alliage (matte) qui titre environ 50 % Nb_2O_5 et 5 % Ta_2O_5 ; cette matte est actuellement commercialisée comme source de Nb et Ta (environ 100 t Ta_2O_5/an, TIC bull. n° 105, March 2001). La compagnie prévoit de développer le projet en roche, ce qui pourrait ajouter 1 Mlb de Ta_2O_5 produits (450 t) ; les problèmes majeurs posés sont la radioactivité et le fait que Ta sera contenu dans un produit avec 10 Mlb de Nb_2O_5, jusqu'à ce qu'une usine d'extraction pas solvant pour produire les oxydes purs Nb et Ta soit installée.

Motzfeldt : minéralogie complexe, problèmes de traitement.

Commentaire : (gîtologie, économie, aspects environnementaux ..)

Pitinga : riche gisement Sn-(Ta-Nb) alluvial et saprolitique dérivé de l'altération de granites peralcalins, hôte d'une importante ressource en Sn-Nb-Ta-Zr-Y-HREE et cryolithe (Horbe *et al*., 1991). La minéralisation est associée à des granites alcalins anorogéniques d'âge protérozoïque moyen, et plus étroitement à un faciès apogranitique (Madeira APG) de composition peralcaline à peralumineuse (divers stades d'albitisation, microclinisation, greisenisation). La distribution minéralogique verticale est irrégulière et corrélée avec les zones à amphibole Na (cassitérite, colombite, pyrochlore, xénotime).

La fluorine apparaît dans le sous-faciès marginal, avec lépidolite-hématite accessoires ; la cryolithe apparaît exclusivement dans le sous-faciès peralcalin (à amphibole Na) du cœur. Après épuisement des réserves alluvionnaires et éluvionnaires, Parapanema envisage le développemet du gîte primaire sous-jacent (réserves prouvées : 200 Mt x 1,176 % Sn, 0,223 % Nb, 0,03 % Ta_2O_5, 0,03 % U_3O_8). Les principales contraintes sont la complexité du traitement et la nécessité de récupérer les différents produits pour rendre le projet viable.

Motzfeldt : le complexe alcalin mésoprotérozoïque de Motzfeldt (1310 ± 10 Ma) est constitué d'intrusions multiples de syénites mises en place en deux phases majeures recoupant le granite protérozoïque de Julianehab et des roches supracrustales sus-jacentes. Les phases tardives (« sheets » de microsyénite, pegmatites et les zones d'altération hydrothermale (altération hématitique) sont enrichies en Th-U-Nb-Ta-Zr-REE (notamment vers les marges et surtout le toit de l'intrusion) ; ces métaux sont portés par du pyrochlore à grain fin de composition variable (enrichi en Ta et Ca dans les niveaux profonds, en Nb, U et REE dans les niveaux plus élevés du système) et des quantités subordonnées de colombite ; minéralogie complexe et problèmes de traitement (USGS, Min. Ind. Survey 2000, Oct. 2001).

Brockman : site de zone mobile avec sédiments et volcanites paléoprotérozoïques. Gîte à basse teneur et minéralisation très fine (< 20 µm) encaissée dans des ash-flow tufs altérés riches en F, surmontés par des coulées trachytiques. La minéralisation est interprétée comme le résultat de l'altération et remobilisation de minéraux magmatiques précoces (colombite, zircon) par des fluides deutériques riches en F bloqués dans l'unité tuffacée. La paragenèse comporte colombite, tantalite, pyrochlore, zircon, bastnaesite, cassitérite, sphalérite, fluorite.

Thor Lake (Lake Zone) : site intracratonique, complexe alcalin (syénite, granite) Protérozoïque inférieur (2094 ± 10 Ma) anorogénique, mis en place dans roches granitiques et métasédimentaires de l'Archéen ; la minéralisation (disséminations, veines) est associée à une vaste zone de brèches métasomatisées/altérées ; elle comporte colombite, bastnaesite, allanite, zircon, monazite.

Ghurayyah : minéralisation Nb, Ta, Sn, Y, Th, U et Zr disséminée dans un massif kilométrique de microgranite peralcalin intrudant des métasédiments et métavolcanites ; les gîtes du bouclier arabe sont associés aux complexes peralcalins post-tectoniques d'âge néoprotérozoïque (610 - 510 Ma).

Jabal Tawlah : minéralisation Nb-Ta (colombite), Y-HREE, Th et Zr disséminée dans un sill composite atteignant 80 m de puissance. Les roches encaissantes sont par endroit silicifiées, feldspathisées et minéralisées, mais sont la plupart du temps non altérées (âge néoprotérozoïque).

Jabal Sa'id : minéralisation disséminée Nb, Ta (pyrochlore), Sn, REE, Y, Th, U et Zr concentrée dans la partie apicale d'une zone aplito-pegmatitique litée de 150 m de puissance et de plus de 2 km de long, située au contact entre un microgranite peralcalin altéré et les métavolcanites encaissantes ; (âge néoprotérozoïque, env. 550 - 700 Ma).

Umm al Birak : minéralisation disséminée à Nb, Ta, Sn, W, REE, Y, Th et Zr dans un stock (700 x 400 m) de microgranite alcalin porphyrique à albite - microcline et accessoirement dans des veines et pegmatites intrusives dans les métavolcanites encaissantes (âge néoprotérozoïque).

Jabal Hamra : minéralisation disséminée à Nb, Ta, Sn, REE, Y, Th et Zr dans un stock en croissant de 300 x 100 m de « silexite » (quartz, hématite, feldspath alcalin) silicifiée et cataclasée (âge néoprotérozoïque).

Nigeria central (Younger Granites) : ring complexes anorogéniques peralcalins d'âge mésozoïque (essentiellement jurassique), mis en place à un niveau superficiel (début d'activité explosive ou éruptive avec abondantes ignimbrites). La métasomatose sodique précoce est importante pour la mise en place de minéralisations de styles variés : colombite - cassitérite (thorite, xénotime, monazite, zircon Hf, enrichi en U) dans les granites peralumineux à biotite ; pyrochlore dans les granites peralcalins. Les disséminations pervasives associées au métasomatisme Na sont l'expression la plus importante). La colombite contient 3 à 8 % Ta_2O_5 pour 65 - 76 % Nb_2O_5. La ceinture métallogénique à Sn-W-Nb d'axe NNE, associée aux « Younger Granites » du Nigeria s'étend au Niger et réémerge dans l'Aïr central. La minéralisation est essentiellement niobifère ; les anciennes mines alluvionnaires - éluvionnaires étaient situées à une dizaine de km à l'est de Jos-Bukuru (minéralisation disséminée dans des granites alcalins, cassitérite dominante, wolframite, columbite et tantalite mineure). La production d'étain au Nigéria débuta en 1910, mais celle de la columbite (Nb_2O_5/Ta_2O_5 = 7 à 10, 60 - 68 % Nb_2O_5 et 6 - 10 % Ta_2O_5) ne démarra qu'en 1935 (production record en 1968, avec 13 250 t de cassitérite, 1 150 t de columbite et 27 t de tantalite.

Références

Anonyme (2001) - T.I.C. Bulletin n° 105 - March 2001, 8 p.

Elliott J.E. (1997) - Techn. Rep. DMMR-TR-97-1.

Hocquard C. (2000) - Tantalum : a metal for the New Economy. BRGM/REM, note technique 2000/044, 48 p.

Horbe M.A., Horbe A.C., Costi H.T. Teixeira J.T. (1991) - Geochemical characteristics of the cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga mine, northwestern Brazil - a review. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 40, p. 227 - 249.

Metals Economic Group - Strategic Report, July/August 2001.

Pollard P.J. (1995) - A Special Issue Devoted to the Geology of Rare Metal Deposits. Geology of Rare Metal Deposits : An Introduction and Overview. *Economic Geology*, vol. 90, n° 3, p. 489 - 494.

Richardson D.G. and Birkett T.C. (1996) - Peralkaline rock-associated rare metals ; *In:* Geology of Canadian Mineral deposit Types (ed.) O. R. Eckstrand, W.D. Sinclair, and R.I. Thorpe. *Geological Survey of Canada, geology of Canada* n° 8, p. 523 - 540 (also Geological Society of America, The Geology of North America, vol. P-1).

Tukiainen T. (1988) - Niobium - Tantalum Mineralisation in the Motzfeldt Centre of the Igaliko Nepheline Syenite Complex, South Greenland, in Mineral Deposits within the European Community (ed. by J. Boissonnas and P. Omenetto), Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits. 6, p. 230 - 246.

ANNEXE 4

Gîtes primaires associés au magmatisme alcalin carbonatitique, type carbonatite à pyrochlore

Fiche typologique simplifiée - Ta

Famille : Gîtes primaires associés au magmatisme alcalin carbonatitique
Type : Carbonatite à pyrochlore (Nb-Ta ou REE-Ta)

***Principaux gisements* :**

Gisement	District/ Province	Pays	T/t
Mount Weld		AUS	Projet REE, Ta, faisabilité (Lynas - Anaconda Nickel, août 2001) 49 300 t Ta_2O_5 @ 340 g/t + 2.457 Mt Nb_2O_5
Mrima Hill		KEN	Non exploité ; 51 Mt @ 0,67 % Nb_2O_5 (Nb, Th, Ba, Ta, Ti, P)
Panda Hill (Mbeya)		TZA	Non exploité
Crevier - Lagorce	Québec	CAN	Non exploité

Substance principale : Nb
Substances associées : REE, **Ta,** Be (Mount Weld), P, Y, Ba, Ti
Substances pénalisantes : Th, U

Contexte géologique/gîtologique

Gîtes à très large dominante niobifère, peu de données concernant Ta. Des projets comme Mount Weld représentent de très gros stocks potentiels de Ta en sous-produit de Nb, mais malgré des teneurs attractives (300 g/t à Mt Weld) le minerai (pyrochlore à grain fin) est de traitement difficile et les récupérations seront probablement basses.

Présence de Th souvent associé au pyrochlore (Mbeya, Bingo).

Minéralisation

Morphologie : minéralisation disséminée. Le projet de Mount Weld correspond à une couverture tabulaire superficielle (« blanket ») d'enrichissement résiduel (latérite) développée sur la carbonatite.

Association géochimique : REE, Nb, Ta, Be, P, Y (Mount Weld), Th, U, Ba, Ti.

Paragenèses : pyrochlore, bétafite, apatite, carbonates, magnétite, ilménite, monazite, minéraux secondaires de REE, albite, microcline, néphéline, biotite.

Porteurs de métal recherché : pyrochlore, colombite locale (remplacement du pyrochlore à Mbeya).

Tonnage/teneurs potentielles (ressources + production)		
Nom	**T**	**Accumulation métal en t**
Mount Weld (potentiels)	145 Mt @ 0.034 % Ta_2O_5 ; 1,3 Mt @ 23,6 % REO (Min. J., 21/05/99, p. 376) ; 250 Mt @ 18% P_2O_5 ; 39 Mt @ 2,5 % CeO, 1,36 % LaO, 0,12 % Y_2O_5 ; 273 Mt @ 0,9 % Nb_20_5 (1988) 323,3 Mt @ 150 g/t Ta_2O_5, août 2001.	49 300 t Ta_2O_5 @ 340 g/t Ta_2O_5 + 2 457 Mt Nb_2O_5 (1988) 48 500 t Ta_2O_5 @ 150 g/t (2001).
Mrima Hill	51 Mt @ 0,67 % Nb_2O_5.	Nb, Th, Ba, Ta, Ti, P; Pas de données pour Ta
Panda Hill	67,5 Mt @ 0,3 % Nb_2O_5 ; drill-indicated res. (in Eckstrand *et al*., 1995) : 130 Mt @ 0,3 % Nb_2O_5).	Pas de données pour Ta ; le pyrochlore renferme 55-66 % Nb_2O_5, 0,5 - 2,2 % Ta_2O_5 et 0,05 - 2,45 % ThO_2.
Crevier - Lagorce	Drill indicated res. : 15,2 Mt @ 0,189 % Nb_2O_5 + 0,02 % Ta_2O_5.	3 040 t Ta_2O_5 @ 200 g/t Ta_2O_5.

Traitement - procédés

Type(s) de minerai : pyrochlore à grain très fin (Mount Weld).

Méthode(s) traitement : aucun gîte de ce type n'est exploité actuellement ; le projet de Mount Weld est actuellement au stade de la faisabilité.

Commentaire : (gîtologie, économie, aspects environnementaux ..)

Mount Weld : carbonatite paléoprotérozoïque (2020 - 2060 Ma), associée à une zone tectonique (Laverton) dans « terrane » à granite - greenstones ; zone d'enrichissement résiduel (latérite) développée sur la carbonatite ; apatite, magnétite, ilménite, pyrochlore, monazite. Le projet (REE, Ta) est au stade de la faisabilité (améliorations des procédés de traitement, développement nécessaire du marché de Ce). Le plug circulaire d'environ 3 km de diamètre est masqué sous des alluvions et sédiments lacustres tertiaires ; depuis 1968, le gîte a fait l'objet de diverses études de faisabilité comme source de phosphate, REE (1,3 Mt @ 23,6 % REO, terres rares cériques dominantes), Ta (145 Mt @ 0,034 % Ta_2O_5) et Nb (potentiel de 273 Mt @ 0,9 % Nb_2O_5). Les terres rares sont essentiellement portées par de la monazite secondaire pauvre en Th. Ta et Nb sont contenus dans un pyrochlore fortement altéré (difficultés de traitement), mais la ressource est considérable.

Mrima Hill : carbonatite mésozoïque, minéraux secondaires de REE.

Panda Hill (Mbeya) : pyrochlore - apatite et magnétite disséminés dans un plug de sövite ; stringers de pyrochlore soulignant le rubanement magmatique. Le pyrochlore est parfois partiellement remplacé par de la columbite.

Crevier - Lagorce : site intracratonique, complexe alcalin anorogénique avec syénite à néphéline d'âge protérozoïque sup. (879 Ma), intrusif dans des migmatites (métasédiments) . La minéralisation se présente sous deux faciès : (i) disséminations à pyrochlore, magnétite, apatite, bétafite et chalcopyrite dans carbonatite et syénite à carbonate - biotite ; (ii) pyrochlore disséminé à grain fin dans des dykes de syénite néphélinique pegmatitique.

Lueshe (RdC) : carbonatite à pyrochlore (50 km NE du lac Kivu), à Nb, Th et apatite ; réserves prouvées 45 Mt à 15,5 kg/t de pyrochlore et 120 Mt probables à 9,7 kg/t de pyrochlore (réserves totales : 1,66 Mt de pyrochlore).

Bingo (RdC) : carbonatite à pyrochlore, 250 km au N de Lueshe ; réserves prouvées : 2,3 Mt à 3,6 % Nb_2O_5, probables 5 Mt à 2,3 % Nb_2O_5 ; le pyrochore contient 60 - 65 % Nb_2O_5, 1 % Ta_2O_5 et 1,25 % Th. Une exploitation pilote eut lieu dans les années 1970.

Sukulu (Ouganda) : grosse ressource de pyrochlore dans sols éluviaux (130 Mt à 0,2 % Nb_2O_5).

Références

Richardson D.G., Birkett T.C. (1996) - Carbonatite associated deposits ; *In*: Geology of Canadian Mineral deposit Types (ed.) O.R. Eckstrand, W.D. Sinclair, and R.I. Thorpe. *Geological Survey of Canada, geology of Canada* n° 8, p. 541 - 558 (also Geological Society of America, The Geology of North America, vol. P1).

ANNEXE 5

Gîtes primaires associés au magmatisme alcalin, type métasomatites alcalines à contrôle structural (synorogéniques)

Fiche typologique simplifiée - Ta

Famille : Gîtes primaires associés au magmatisme alcalin
Type : Métasomatites alcalines à contrôle structural (synorogéniques)

***Principaux gisements* :**			
Gisement	**District/ Province**	**Pays**	**T/t**
Katugin	Sibérie orientale	Russie	nd
Ulug Tanzek	SW Sibérie	Russie	nd

Substance principale : Y
Substances associées : Ta, Nb, Zr, REE, Be
Substances pénalisantes : (U, Th)

Contexte géologique/gîtologique

Métasomatites alcalines contrôlées par des failles ; la genèse de ces métasomatites est interprétée comme liée à des solutions hydrothermales « subcrustales » qui auraient migré vers des zones de cisaillement ductile après le pic du métamorphisme et la mise en place de granites.

Minéralisation

Morphologie : disséminé à grain fin.

Association géochimique : Ta - Nb - Be - Zr - REE.

Paragenèses : pyrochlore, gagarinite.

Porteurs de métal recherché : nd

Tonnage/teneurs potentielles (ressources + production)		
nom	**T**	**Accumulation métal en t**
Katugin	260 g/t Ta_2O_5	nd

Traitement - procédés

Type(s) de minerai : oxydes ?

Méthode(s) traitement : nd

Commentaire : *(gîtologie, économie, aspects environnementaux ..)*

Dans la partie sud de la plate-forme sibérienne et dans le bouclier ukrainien, un groupe de gîtes à métaux rares (Ta - Nb - Be - Zr - REE) est décrit comme des métasomatites alcalines contrôlées par des failles (**Katugin**, région de Chara - Udokan, Est Sibérie). La genèse de ces métasomatites est interprétée comme liée à des solutions hydrothermales « subcrustales » qui auraient migré vers des zones de cisaillement ductile après le pic du métamorphisme et la mise en place de granites (Arkhangel'skaya *et al*., 1993). Ce type de gîte n'a pas été jusqu'à présent reporté ailleurs et des travaux complémentaires sont requis pour préciser leur contexte et mode de formation (*In*: Pollard P.J., 1995, Econ. Geol vol. 90, n° 3).

Katugin représente 17 % des réserves russes en Ta et 50 % des ressources mondiales en Y; A Katugin et Ulug Tanzek (secteur de Tuva, SW Sibérie), la minéralisation est portée par des petites intrusions alcalines écrasées et gneissifiées encaissées dans des zones de cisaillement. A Katugin, le minerai est pauvre (260 g/t Ta_2O_5) et à grain fin (récupération difficile) et contient des minéraux radio-actifs (pyrochlore, gagarinite) ; le tantale représente 31 % des revenus.

Références

Arkhangel'skaya V.V., Kazanskii V.I., Prokhorov K.V., Sobachenko V.N (1993) - Geological structure, zonality and formation conditions of the Katugin Ta-Nb-Zr deposit (Chara - Udokan region, eastern Siberia). *Geology of Ore Deposits*, vol. 35, p. 100 - 115.

Hocquard C. (2000) - Tantalum : a metal for the New Economy. BRGM/REM, note technique 2000/044, 48 p.

Pollard P.J. (1995) - A Special Issue Devoted to the Geology of Rare Metal Deposits. Geology of Rare Metal Deposits : An Introduction and Overview. *Economic Geology*, vol. 90, n° 3, p. 489 - 494.

Le germanium

Sommaire

2. Le germanium 97

2.1. Économie du germanium 97

2.1.1. Généralités sur l'élément 97
2.1.2. Produits marchands 98
2.1.3. Analyse de la demande 98
2.1.4. Panorama de l'offre 100
2.1.5. Régions productrices 101
2.1.6. Conclusion 102
2.1.7. Bibliographie économique 103

2.2. Traitement des minerais et métallurgie du germanium 103

2.2.1. Minéraux porteurs de germanium versus typologie des gisements 103
2.2.2. Propriétés chimiques de l'élément et de ses dérivés (spécificités et implications pour le traitement) 106
2.2.3. Méthodes de traitement du germanium par filière 106
2.2.4. Purification des concentrés de germanium par hydrométallurgie 115
2.2.5. Ultrapurification 117
2.2.6. Bibliographie procédés - traitement 118

2.3. Gîtologie du germanium 119

2.3.1. Les gîtes germanifères 119
2.3.2. Conclusions - perpectives 122

Liste des figures

Fig. 1 - Evolution de la demande globale en germanium (t) (De Jonghe, 2001) 100
Fig. 2 - Filière minerai sulfuré de zinc. Traitement des résidus de la lixiviation de la calcine zincifère 108
Fig. 3 - Filière minerai sulfuré de zinc. Préparation des concentrés avant raffinage 110
Fig. 4 - Filière minerai oxydé. Schéma de traitement de Musto Exploration (1984 - 1989), Apex Copper Mine.....112
Fig. 5 - Filière thermique du zinc. Production de zinc et de concentré de germanium par le procédé thermique ISF.....114
Fig. 6 - Purification et ultrapurification du germanium.....116
Fig. 7 - Typologie des gisements de germanium.....120

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Principaux secteurs d'utilisation du germanium (source : MB, 2000).....99
Tabl. 2 - Principales régions productrices de germanium (source : BGS) 101
Tabl. 3 - Evolution des prix de Ge et de GeO_2 (source : USGS, 2001).....102
Tabl. 4 - Minéraux propres de germanium.....104
Tabl. 5 - Sites métallurgiques : teneur en germanium des minerais.....105
Tabl. 6 - Exemple de performance de la fusion de zone 118
Tabl. 7 - Tableau comparatif des types de gisements de germanium.....121

Liste des annexes

Ann. 1 - VMS, type VMS à colusite associé à un volcanisme acide (fiche typologique simplifiée - Ge).....125
Ann. 2 - Sedex, type « Black shale hosted », avant et après métamorphisme (fiche typologique simplifiée - Ge) 129
Ann. 3 - Sedex, type bassin à charbons Ge (fiche typologique simplifiée - Ge) 133
Ann. 4 - MVT de type pipe à reniérite, germanite, briartite (fiche typologique simplifiée - Ge) 139
Ann. 5 - MVT, pipe oxydé de type Apex Mine (fiche typologique simplifiée - Ge)..145
Ann. 6 - MVT à Ge-sphalérite (fiche typologique simplifiée - Ge).....149
Ann. 7 - Epithermal probable, Mantos de type « Leadville Type Mineralisation » (fiche typologique simplifiée - Ge).....155
Ann. 8 - Epithermal neutre, type filonien à argyrodite dominante (fiche typologique simplifiée - Ge) 159
Ann. 9 - Mésothermal tardi-orogénique, type veine à Ge-sphalérite dominant (fiche typologique simplifiée - Ge).....163

2. Le germanium

2.1. ÉCONOMIE DU GERMANIUM

Principaux contributeurs : Ph. Gentilhomme, C. Hocquard, R. Pelon.

2.1.1. Généralités sur l'élément

a) Propriétés physiques et chimiques

Le germanium est un métalloïde blanc-grisâtre, découvert en 1886 dans l'argyrodite par Clemens Winkler, mais dont l'existence avait été prévue par Mendeleïev dès 1869. Le germanium est dur, cassant comme le verre. Son clarke est de 7 ppm, cependant les concentrations à forte teneur sont extrêmement rares.

Le germanium est un élément du groupe 4 et occupe une position centrale de la classification de Mendeleïev. C'est le premier de la famille principale composée du germanium, de l'étain et du plomb. Cette position lui confère un caractère métallique et sa structure est typiquement covalente comme l'est celle du diamant. Les dérivés du germanium sont le plus souvent des dérivés covalents correspondant à l'état d'oxydation + 4. Il existe cinq isotopes naturels stables.

b) Principales applications

Son entrée dans l'industrie est récente. Le germanium est un semi-conducteur intrinsèque, dont les propriétés découvertes en 1948 (effet transistor) ont constitué la base de l'électronique. Le germanium a été par la suite supplanté par le silicium, offrant le même comportement avec de meilleures caractéristiques physiques (meilleure résistance à la température).

De par ses propriétés spécifiques, le germanium est principalement utilisé aujourd'hui dans les fibres optiques (dopant), l'opto-électronique, l'optique et comme catalyseur de polymérisation.

L'industrie des fibres optiques est le principal consommateur de Ge et constitue un marché en pleine expansion (environ la moitié de la consommation globale).

Le dioxyde GeO_2 est un catalyseur de polymérisation des polyesters, largement utilisé dans l'industrie des plastiques PET (Japon) ; le germanium possède, par ailleurs, une chimie organique très riche en possibilités.

Ge est transparent aux rayonnements infrarouges ; cette propriété est mise à profit en optique infrarouge, autre important domaine d'application du métal dans les secteurs militaire et civil (imagerie thermique, systèmes de vision nocturne : lentilles et fenêtres

pour détecteurs, caméras, etc.). Les verres au germanium sont aussi utilisés dans un large champ d'applications incluant la surveillance civile, les systèmes satellite, etc.

Ge est également utilisé comme substrat dans les cellules solaires (GaAs/Ge), application qui pourrait se développer dans les capteurs magnétiques (InSb), les LED rouges (AlGaAs/Ge), les diodes laser AlGaAs/Ge), les transistors « High Electron Mobility » (InGaAs/Ge), etc.

La technologie des nouvelles puces SiGe permet de combiner les propriétés de hautes vitesses du germanium et les coûts de production bas des techniques du silicium ; SiGe nécessitant moins d'énergie que Si à fonctions équivalentes présente ainsi un fort potentiel d'utilisation pour la troisième génération de téléphones mobiles (micropuces plus petites, plus rapides et meilleur marché).

c) Santé et environnement

Le germanium n'est pas toxique (certains composés sont cependant irritants) ; il n'est ni cancérigène ni tératogène et n'a pas d'effet connu sur l'environnement.

2.1.2. Produits marchands

Le produit le plus courant est le dioxyde de germanium GeO_2 qui est utilisé pour la fabrication de germanium ultrapur (8N minimum) ou directement en tant que catalyseur.

Le germanium est aussi commercialisé sous la forme de produits intermédiaires : tétrachlorure de germanium $GeCl_4$, de « first reduction metal », de « zone refined metal » et de « single crystals ». Le germanium « intrinsèque » est aussi un produit marchand ; en pratique, le prix est fonction de sa résistivité.

2.1.3. Analyse de la demande

a) Secteurs d'utilisation

Le marché le plus important est de loin celui des fibres optiques, utilisant le tétrachlorure de germanium $GeCl_4$. Cette application est en hausse dans les télécommunications.

Le second marché par ordre d'importance est celui de l'électronique et des cellules solaires. En effet, dans le domaine de l'électronique, le germanium-silicium (SiGe) est un concurrent de l'arséniure de gallium (GaAs) pour les éléments de communication par micro-ondes. Dans les applications solaires, le germanium sert de substrat pour la croissance par épitaxie de l'arséniure de gallium (essentiellement pour la recherche spatiale et les satellites).

Les parts respectives des principaux secteurs d'utilisation du germanium sont présentées tableau 1. Selon l'USGS (2001), le spectre mondial des secteurs d'utilisation de Ge en 2000 serait le suivant : fibres optiques 50 % ; catalyseurs de polymérisation 25 % ; optique infrarouge 15 % ; électronique solaire 5 % ; autres usages (métallurgie, chimiothérapie) 5 %. Les Etats-Unis s'écartent de ces chiffres par une plus forte demande pour le secteur des fibres optiques, le Japon par une plus forte consommation pour catalyseurs.

Fibres optiques	**Catalyseurs (polymérisation)**	**Optique infrarouge**	**Electronique/ solaire**	**Luminophores (téléviseurs et écrans informatiques), métallurgie, chimiothérapie**
40 %	20 %	15 %	10 %	15 %

Tabl. 1 - Principaux secteurs d'utilisation du germanium (source : MB, 2000).

b) Evolution globale

La consommation de germanium a été fortement stimulée par le dynamisme des télécommunications et des technologies satellite. Elle dépend aujourd'hui largement de la croissance de ce secteur.

L'évolution globale de la demande en germanium est présentée figure 1 (De Jonghe, 2001) : après une réduction de la demande entre 1990 et 1995 (décroissance de la demande en imagerie thermique), une forte croissance apparut jusqu'en 2001 (fibres optiques, cellules solaires).

Le scénario envisagé dans l'avenir proche par cet auteur prévoit une croissance de la demande plus modérée, qui serait très largement liée au développement des fibres optiques et pour une moindre part de l'électronique (substrats Ge, applications LED) et de l'opto-électronique.

La fabrication des bouteilles en PET (Polyéthylène Téréphtalate : plastique semi-rigide pour les eaux minérales gazeuses) utilisant le dioxyde de germanium GeO_2 comme catalyseur devrait rester stable.

Quant au développement du SiGe en substitution du GaAs, il ne semble pas encore s'affirmer. Si la technologie SiGe est complémentaire de celle du Si et améliore une large gamme de circuits, elle risque d'être insuffisante pour les applications à très haute puissance.

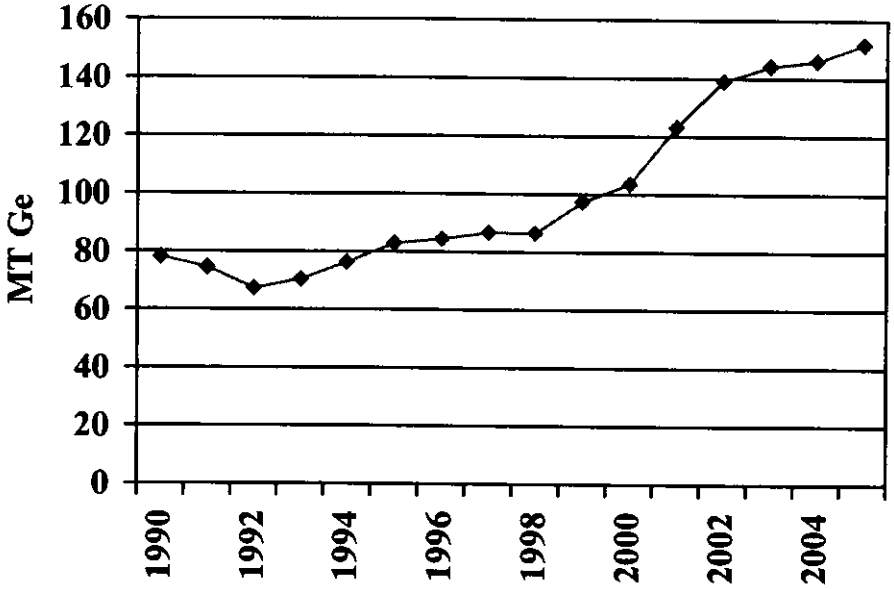


Fig. 1 - Evolution de la demande globale en germanium (t) (De Jonghe, 2001).

Selon De Jonghe (Union Minière, 2001), l'impact du recyclage des déchets de fabrication (12 kg de Ge métal sont nécessaires pour fabriquer 1 kg de substrat !) va devenir fondamental pour le maintien de prix compétitifs, ainsi que pour l'élaboration de germanium de haute pureté (imagerie thermique, détecteurs gamma-ray : Ge 13N). En l'absence de recyclage, l'approvisionnement en Ge primaire ne permettrait par ailleurs pas de couvrir les prévisions de demande (déficit d'une centaine de t métal en 2005) .

c) Régions consommatrices

Les débouchés principaux de la fabrication du germanium sont les marchés japonais et américains, mais beaucoup de composants sont élaborés en Asie du Sud-Est.

2.1.4. Panorama de l'offre

a) Germanium primaire

Le germanium est aujourd'hui essentiellement un sous-produit des minerais de zinc ou de cuivre-zinc. L'USGS évalue en 2001 à 2 150 t les réserves pour les USA (450 t), le Canada, l'Europe et l'Afrique (200 t au Congo) réunis. En outre, d'importantes réserves se trouvent dans les pays de l'ex-URSS.

Par ailleurs, des ressources très importantes sont associées à certains charbons, exploités notamment en Russie et en Chine. Globalement, la part de production de Ge issue du zinc tend à décroître, tandis que celle associée aux charbons augmente.

b) Germanium secondaire

Le rôle de la production secondaire est fondamental, en permettant d'assurer un bilan équilibré entre l'offre et la demande, compte tenu de la demande explosive en Ge.

La production secondaire est essentiellement constituée du recyclage des résidus de procédés.

Le recyclage des produits en fin de vie est très délicat mais a commencé, notamment en Belgique.

La récupération, le tri et la métallurgie liés au recyclage des « petits métaux » issus des produits électroniques et électriques en fin de vie (PEEFV) sont complexes et les rendements encore très faibles ; cette récupération est concentrée sur les métaux précieux et quelques petits métaux à prix élevé (Ge, Ta), pour lesquels le recyclage est rentable (parmi les leaders européens : Union Minière, Metaleurop, Engelhard, CFF).

La miniaturisation croissante des composants, leurs compositions complexes et leur dispersion dans un nombre grandissant d'objets rendront également la récupération de plus en plus difficile à organiser.

L'autre source de germanium secondaire est constituée par les stocks stratégiques que les gouvernements liquident progressivement, celui de la DLA américaine (Defense Logistics Agency) en particulier (offre de 8 t de Ge purifié par fusion de zone en 1998).

2.1.5. Régions productrices (tabl. 2)

Pays	1995	1996	1997	1998	1999
Belgique		22	23		
Ukraine				1	1
USA (primaire + secondaire)	10	18	20	22	20
Chine	10	11		14	14
Japon	2	2	1	0	1

Tabl. 2 - Principales régions productrices de germanium (source : BGS).

Selon l'USGS (2001), l'approvisionnement total en germanium en 2000 a été d'environ 105 t, incluant 70 t de germanium primaire (en augmentation de plus de 20 % par rapport à 1999), 25 t issues de recyclage et 9 t issues de déstockages.

La production chinoise est en forte croissance. Parmi les 5 producteurs, Yunan Chi Hong a prévu d'augmenter ses capacités de 15 à 20 t/an, sur la base des développements attendus dans le domaine de l'électronique. L'usine de Shanghaï, située dans la ville même, devrait pourtant ne produire que 4 t sur ses 20 t de capacités cette année.

En Mongolie, le producteur Tongli Germanium a aussi annoncé un plan d'extension des capacités à 10 t/an, grâce aux investissements américains notamment (AXT Company) Cependant ces projets pourraient être compromis par la baisse des cours.

Le charbon a toujours été la source primaire de Ge en Russie. L'usine « Germanium » de Krasnoyarsk serait prête à produire 15 t/an de tétrachlorure $GeCl_4$, mais avec un circuit complexe, à partir de charbon de Sakhalin (mine de Novikov) (Podkopaev O., 2001).

Aux USA, le site de Clarkesville, vendu par Pasminco, alimentait traditionnellement Umicor avec environ 20 t/an. Une certaine menace de fermeture a pesé sur cette usine.

Enfin, en RDC, OM Group qui exploite le cobalt (et le cuivre) du terril de scories (« slags ») de « Big Hill » (Lubumbashi) contenant aussi du germanium (minerais issus des « schistes cuprifères » de la Copperbelt) compte pénétrer le marché et produire jusqu'à 20 % de la production mondiale dès 2002.

2.1.6. Conclusion

a) Prix

La volatilité des prix du germanium risque de s'accentuer, malgré l'effet compensateur des mécanismes du recyclage et du déstockage (tabl. 3).

Metal (zone refined 50 ohm/cm) $/kg	**2000**	**1999**	**1998**	**1997**	**1996**
Belgian producer price	750	705.7	738.3	742.3	753
US producer price	1 250	1 400	1 700	1 475	2 000
Dioxyde Ge (GeO_2)					
US producer price	800	900	1100	950	1 300
Free Market	620 à 750	790.8	825.7	944.4	1 325.5

Tabl. 3 - Evolution des prix de Ge et GeO_2 (source : USGS, 2001).

En 2001, le prix du germanium s'est maintenu entre 520 et 550 $/kg et n'a pas plongé malgré l'échec du programme de téléphone par satellite Iridium.

Il est cependant possible que la demande de dioxyde de Ge pour le PET ait peut être sauvé la mise.

b) Marché

Les cours du germanium sont plutôt instables et reflètent une forte dépendance envers la conjoncture et le secteur des NTIC en particulier. D'une manière générale, la demande est incertaine alors que l'offre est en hausse.

c) Perspectives

Début 2002, le GeO_2 plafonnait aux alentours de 500 $/kg, avec peu d'espoir de remonter avant le deuxième semestre 2002. L'avenir du marché du germanium dépend de l'évolution technologique : si le marché des puces au SiGe se développe ou si les grands projets fibres optiques ou satellites redémarrent, la demande pourrait connaître un essor rapide.

2.1.7. Bibliographie économique

Anonyme (2001) - Who needs germanium. MBM, June 2001, p. 59.

De Jonghe M., De Ruijter I. (2001) - Recycling : a key element in the development of germanium applications. Metal Bulletin, in association with the Minor Metals Trade Association, 13th minor Metals Seminar, 10 - 12 June 2001, Le Meridien Nice, France.

Minor Metals Yearbook, Metal Bulletin (2000).

Podkopaev O. (2001) - Russia as a supplier of germanium and its future role in optical applications. Metal Bulletin, in association with the Minor Metals Trade Association, 13th minor Metals Seminar, 10 - 12 June 2001, Le Meridien Nice, France.

USGS, Mineral Industry Surveys, Germanium, Annual Review (2000 - 2001).

2.2. TRAITEMENT DES MINERAIS ET MÉTALLURGIE DU GERMANIUM

Principaux contributeurs : P. Ollivier.

2.2.1. Minéraux porteurs de germanium versus typologie des gisements

a) Minéraux porteurs de germanium

L'abondance moyenne du germanium dans l'écorce terrestre est voisine de 7 g/t, ce qui place cet élément chimique non loin du rang du plomb (16 g/t) et du zinc (65 g/t). Une quinzaine de minéraux propres de germanium sont répertoriés, dont la plupart ont été ou sont effectivement valorisés industriellement. (tabl. 4).

Minéraux et Composition		Ge %	Origine
Argutite	GeO_2		Ariège, Pyrénées (FRA)
Carboirite	$FeAl_2GeO_5(OH)_2$		Ariège, Pyrénées (FRA)
Briartite	$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	13-17	Kipushi, ex Zaïre (RDC)
Canfieldite	$4\ Ag_2S\ (Sn, Ge)S_2$		
Argyrodite	$4\ Ag_2S.GeS_2$	1,8-6,9	Freiberg, Germany
Reniérite	(Cu, Fe, Ge, As, Zn) S	6,3-7,7	Kipushi, ex Zaïre (RDC)
Germanite	$Cu_{13}\ (Ge_2, Fe_2)\ S_{16}$	5-10	Tsumeb, Namibie
Stottite	$Fe\ Ge(OH)_6$	29	Tsumeb, Namibie
Bartelkeite	$Pb\ Fe\ Ge_3O_8$		Tsumeb, Namibie
Brunogeierite	$Fe_2(Ge,Fe)O_4$		Tsumeb, Namibie
Schauerteite	$Ca_3\ Ge\ (SO_4)_2\ (OH)_6,\ 3\ H_2O$	14	Tsumeb, Namibie
Fleischerite	$Pb_3\ Ge\ (SO_4)_2\ (OH)_6,\ 3\ H_2O$		Tsumeb, Namibie
Itoite	$Pb_3\ GeO_2(SO_4)_2\ (OH)_2$		Tsumeb, Namibie
Unnamed 708	$Ca_2Ge(OH)_6(SO_4,CO_3)_2\ 12H_2O$		Carrare, Toscane (ITA)
Morozeviczite	$Pb_3\ Ge_{\ 1-x}\ S_4$		Zechstein shales, Silésie (POL)
Polkovicite	$(Fe,Pb)_3(Ge,Fe)_{1-x}\ S_4$		Zechstein shales, Silésie
Unnamed 160	GeS_2		Burnt coal dump Pennsylvanie USA

Tabl. 4 - Minéraux propres de germanium.

b) Les principales sources d'approvisionnement et leurs minerais

• Sources primaires de germanium

La présence de germanium à teneurs élevées dans certains minerais de zinc (Ge dans le réseau cristallin de la blende) explique qu'aujourd'hui l'essentiel de la production mondiale *occidentale* soit assuré à partir des rejets de la métallurgie du zinc.

Seule Apex Mine, ancienne mine de cuivre oxydé et d'argent (Dixie mine) à Saint-George, Washington County, Utah (USA), a été exploitée pour produire des

minerais à teneurs exceptionnelles en gallium (jarosite) et en germanium (goethite) par MUSTO Exploration entre 1984 et 1989.[3]

Le tableau 5 donne une liste non exhaustive de sites métallurgiques, pour certains fermés aujourd'hui, aux teneurs en germanium *économiques* publiées.

Type de minerai	Localisation minière	Ge g/t
Zinc/Sulfuré	Gordonsville, Tenesse, USA	400
	Nanisivik, Baffin Canada	230
	Saint-Salvy, France	150
	Tsumeb, Namibie	250
	Lyon Lake, Ontario, Canada	250
	Salafosa, Italie	200
	Bleiberg (BBU), Arnoldstein, Autr.	200
Goethite/Oxydé	Apex Mine, St George Utah, USA	640
Charbon	Northumberland, UK	300

Tabl. 5 - Sites métallurgiques : teneur en germanium des minerais.

• **Produits anthropiques (cendres, recyclages)**

Cendres de charbon : la production d'oxyde de germanium, à partir des cendres et poussières des centrales électriques à charbon, a été l'essentielle source d'approvisionnement au milieu du XX^{e} siècle, en Angleterre (Northumberland) en particulier, mais elle a été abandonnée après la généralisation ou presque de l'emploi du fuel comme combustible.

Toutefois les pays à économie de marché dirigée comme la Russie et la Chine produisent toujours du germanium à partir des poussières germanifères des centrales à charbon. La part de Ge produit à partir de cette source est en augmentation.

Scories (« Slags ») : à Tsumeb (Namibie), les slags ont des teneurs élevées en Ge et Zn ; une production très significative de Ge pourrait débuter en 2002 suite à l'exploitation pour Co et Cu d'un terril de scories issu du traitement de minerais de la « Copperbelt » de RdC (« Big Hill », Lubumbashi) (cf. chap. 3).

Recyclage : il s'agit surtout des résidus de procédés ; le recyclage des produits électroniques et électriques en fin de vie (PEEFV) est complexe, avec des rendements encore très faibles, mais a commencé.

[3] Hecla Mining Co a racheté les titres en 1989 et modernisé l'exploitation (introduction de l'extraction liq/liq pour le cuivre, le gallium et le germanium). En 1991, l'exploitation minière a été fermée suite à l'effondrement des cours du germanium et du gallium. Par ailleurs, la société Apex Mine Corp. (1995-1998) sur des prospects voisins cherche des partenaires et étudie la création d'une exploitation minière pour Ge-Ga.

2.2.2. Propriétés chimiques de l'élément et de ses dérivés (spécificités et implications pour le traitement)

a) Les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés comme $GeCl_4$ seront préparés pour permettre la purification du germanium par distillation fractionnée.

b) Les sulfures de Ge

Les sulfures GeS_2 et GeS qui précipitent en milieu alcalin permettent une séparation efficace de la silice.

c) Le monoxyde de Ge

Le germanium s'oxyde facilement avec l'oxygène ou l'acide nitrique. Le monoxyde GeO est produit par réduction par le fer, le charbon, le monoxyde de carbone ou l'hydrogène au-dessus de 600 °C. La particularité de ce composé est de se sublimer dès 710 °C.

Cette propriété explique que l'on retrouve du germanium dans les rejets ou résidus des procédés industriels thermiques tels que cendres volantes ou scories.

2.2.3. Méthodes de traitement du germanium par filière

a) Filière minerai sulfuré de zinc (MVT, filoniens, Sedex, Kipushi)

La production annuelle cumulée des pays à économie de marché est voisine de 60 t Ge. Elle est essentiellement issue des producteurs de zinc.

Le processus d'élaboration du germanium métal (Ge) de haute pureté est une suite d'opérations de concentration assez complexes, voire sophistiquées, pour aboutir au monocristal métallique.

Au niveau de l'exploitation minière, la blende (ZnS) germanifère est en premier lieu séparée de la gangue rocheuse par flottation globale avec les autres minéraux sulfurés (pyrite, chalcopyrite, etc.) après un broyage poussé jusqu'à la maille de libération minérale.

Les concentrés zincifères (0,02 % à 0,04 % Ge) sont ensuite séparés des autres minéraux sulfurés par flottation différentielle.

La pyrométallurgie est toujours aujourd'hui encore la voie privilégiée pour l'élaboration du zinc métal[4]. Les procédés métallurgiques par réduction de l'oxyde au charbon et volatilisation du zinc entre 1 100-1 300 °C sont toutefois devenus obsolètes. Les concentrés sont grillés à 650 °C dans des fours à lit fluidisé, avec production *in fine* d'acide sulfurique. Le résidu du grillage, la calcine, est composée de grains d'oxyde ZnO et de ferrite ou spinelle de fer et de zinc oxydé ($ZnFe_2O_4$).

[4] En effet, Sheritt Gordon, Fort Saskatchewan, Alberta, Canada, lixivie directement les concentrés sulfurés de zinc dans des autoclaves à 150 °C sous pression d'oxygène (1bar). Cominco exploite le même procédé à Trail et Texas Gulf à Timmins, Ontario, Canada. La pyrite n'est pas solubilisée.

La calcine zincifère est lavée à l'acide sulfurique, conduisant à une liqueur zincifère et à un rejet, véritable premier préconcentré chimique de germanium qui titre en moyenne 0,5 % Ge. La liqueur zincifère est électrolysée pour élaborer le zinc métal.

L'essentiel du zinc mondial (80 à 90 %) est produit par cette méthode : grillage, lixiviation, électrolyse (GLE).

Une seconde étape de préconcentration chimique du germanium à partir de ce résidu du traitement GLE est réalisée soit par calcination au four Waelz, soit par attaque chimique en milieu sulfurique en cuve agitée. Elle est en général installée sur le site industriel de production du zinc et conduit à un concentré marchand titrant entre 5 % et 50 % Ge, qui sera accepté par les rares ateliers de raffinage/purification hautement spécialisés dans le monde.

• Première préconcentration minérale

Le minerai de zinc (blende, ZnS), exploité en mine à des teneurs comprises entre 1,8 - 5 % Zn et jusqu'à 23 % Zn au Canada, renferme en moyenne 150 g/t Ge à 400 g/t Ge pour le gîte le plus riche (cf. tabl. 5) Ces minerais sont en général des sulfurés complexes à pyrite et/ou pyrrhotine, contenant également des minéraux sulfurés de cuivre et de plomb. La flottation est en générale conduite après un broyage fin jusqu'à la libération minérale. L'emploi d'acide gras (xanthate) est général en présence d'activateur comme le sulfate de cuivre et de régulateur de pH comme la chaux ; celle-ci est aussi utilisée pour déprimer la pyrite dans les étapes ultimes de relavage du concentré marchand.

Le concentré de flottation marchand titre en moyenne 25 - 27 % Zn, 0,02 à 0,04 % Ge et moins de 3 % de fer. Il est dirigé vers la filière métallurgique classique d'élaboration du zinc comportant les ateliers de grillage, de lixiviation acide et d'électrolyse (GLE).

• Seconde préconcentration chimique

La concentration du germanium dans la filière GLE sera seule présentée, en sachant que le traitement de résidus germanifères et autres produits métalliques de recyclage sera traité par l'une ou l'autre des méthodes décrites ci-après.

L'élaboration du zinc par le procédé d'électrolyse en milieu sulfurique passe par le lavage de la calcine à pH neutre. L'acide ajouté au cours de cette première étape (acidité résiduelle 50 g/l H_2SO_4) ne doit dissoudre que l'oxyde de zinc et minimiser la dissolution du fer.

Le résidu de cette attaque chimique est lixivié une deuxième fois en milieu plus acide pour dissoudre les ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$), laissant un résidu enrichi en germanium à des teneurs moyennes de l'ordre de 0,05 % Ge (fig. 2).

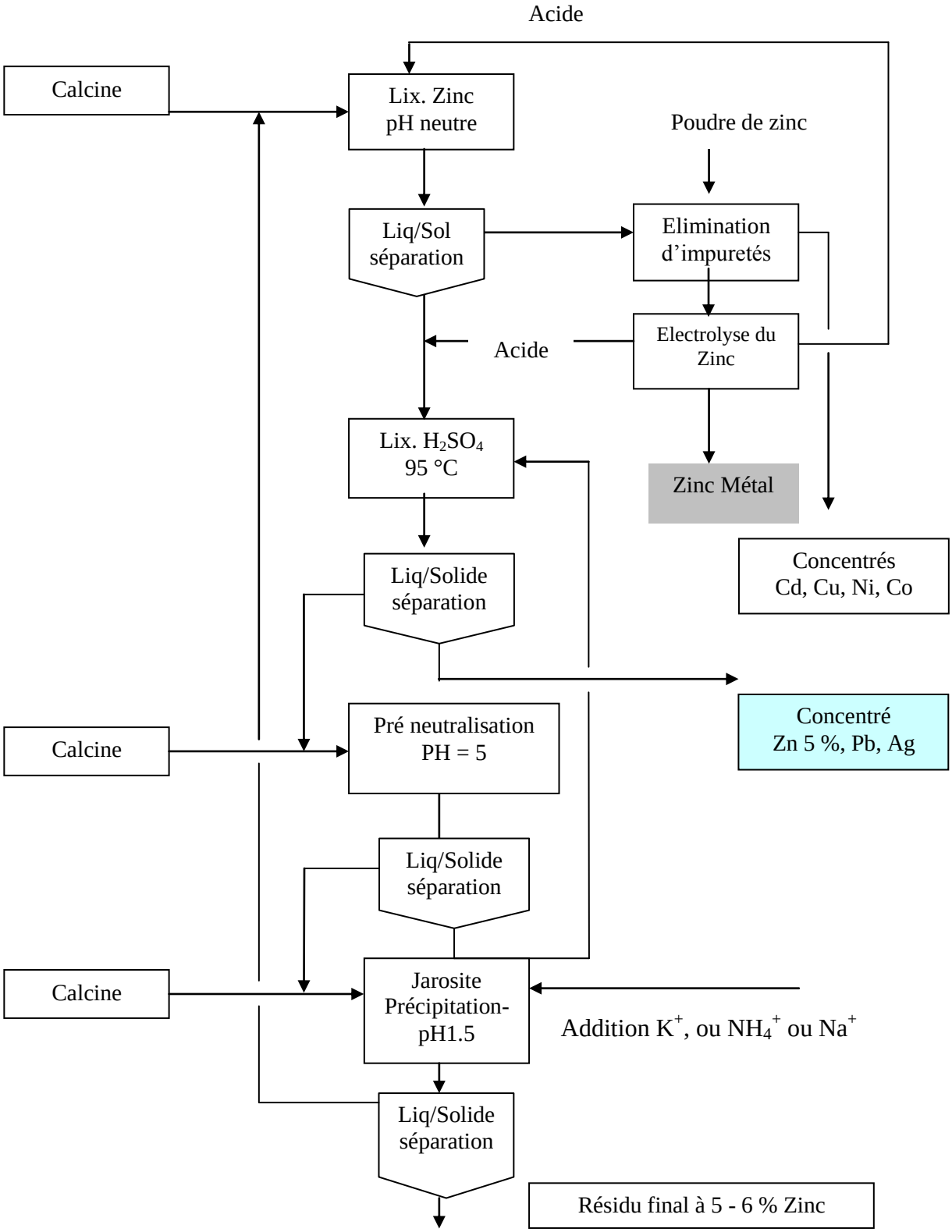


Fig. 2 - Filière minerai sulfuré de zinc. Traitement des résidus de la lixiviation de la calcine zincifère.

La préconcentration chimique de ces résidus est alors réalisée en général sur les sites industriels des fonderies de zinc. Plusieurs voies de traitements sont possibles (cf. fig. 3).

La voie thermique est mise en œuvre dans les ateliers où la pyrométallurgie est traditionnellement la technique de l'entreprise, comme à Bleiberger Bergwerks Union (BBU), Autriche, où les résidus séchés sont grillés en four tournant à 1200 °C en présence de charbon. Le zinc et le germanium sont volatilisés et récupérés dans les cyclones et les séparateurs électrostatiques du four Waelz sous forme de particules de monoxydes. Les poussières recueillies sont alors solubilisées en milieu sulfurique. Le germanium est précipité en présence d'acide tannique et le zinc toujours en solution est recyclé à l'atelier d'électrolyse. Le concentré est filtré et séché. Il titre en moyenne 6-8 % Ge.

Cette méthode de traitement est tombée en désuétude, car l'acide tannique recirculé avec le zinc perturbe le dépôt électrolytique.

La voie hydrométallurgique est celle mise en œuvre par Métallurgie Hoboken-Overpelt (MHO) dans son usine d'Olen en Belgique. Les résidus de calcination du procédé GLE (c'est le cas des exploitations de Gordonsville et d'Elmwood de la Jersey Minière Zinc Inc., Middle Tennessee, USA) sont solubilisés par attaque acide. Les éléments de valeur sont séparés et concentrés par extraction liquide-liquide en utilisant des extractants organiques spécifiques. L'élution de la phase organique se fait par une liqueur de soude et l'hydroxyde de germanium est précipité par hydrolyse. Le précipité titre jusqu'à 50 % Ge.

b) Filière minerai oxydé (Apex Mine)

Une autre méthode qui vaut d'être signalée, bien qu'elle ne soit plus utilisée, est celle mise en place en 1984 par Musto Exploration Inc. (Apex mine Corp. et Preussag Cominco), entreprise minière de Vancouver, Canada. dans son exploitation de gallium et germanium d'Apex (St George, Washington County, Utah, USA) (18 t/an Ge et 10 t/an Ga). Le schéma de traitement est présenté figure 4.

Le minerai de cuivre dans une brêche silicifiée et dolomitisée titre en moyenne 0,85 %-1,91 % Cu et est très oxydé (malachite, azurite, chrysocolle). La dolomie est la roche hôte et parmi les autres minéraux présents, on note :

- la goethite sous forme compacte, renfermant des teneurs élevées en germanium (800 g/t et 5300 g/t), encaissée dans une matrice pulvérulente de limonite sans forme minéralogique exprimée ;
- la limonite ;
- la jarosite et en particulier la plombo-jarosite est riche en gallium (1 100 - 3 500 g/t). Le gallium remplace le fer dans ce minéral.

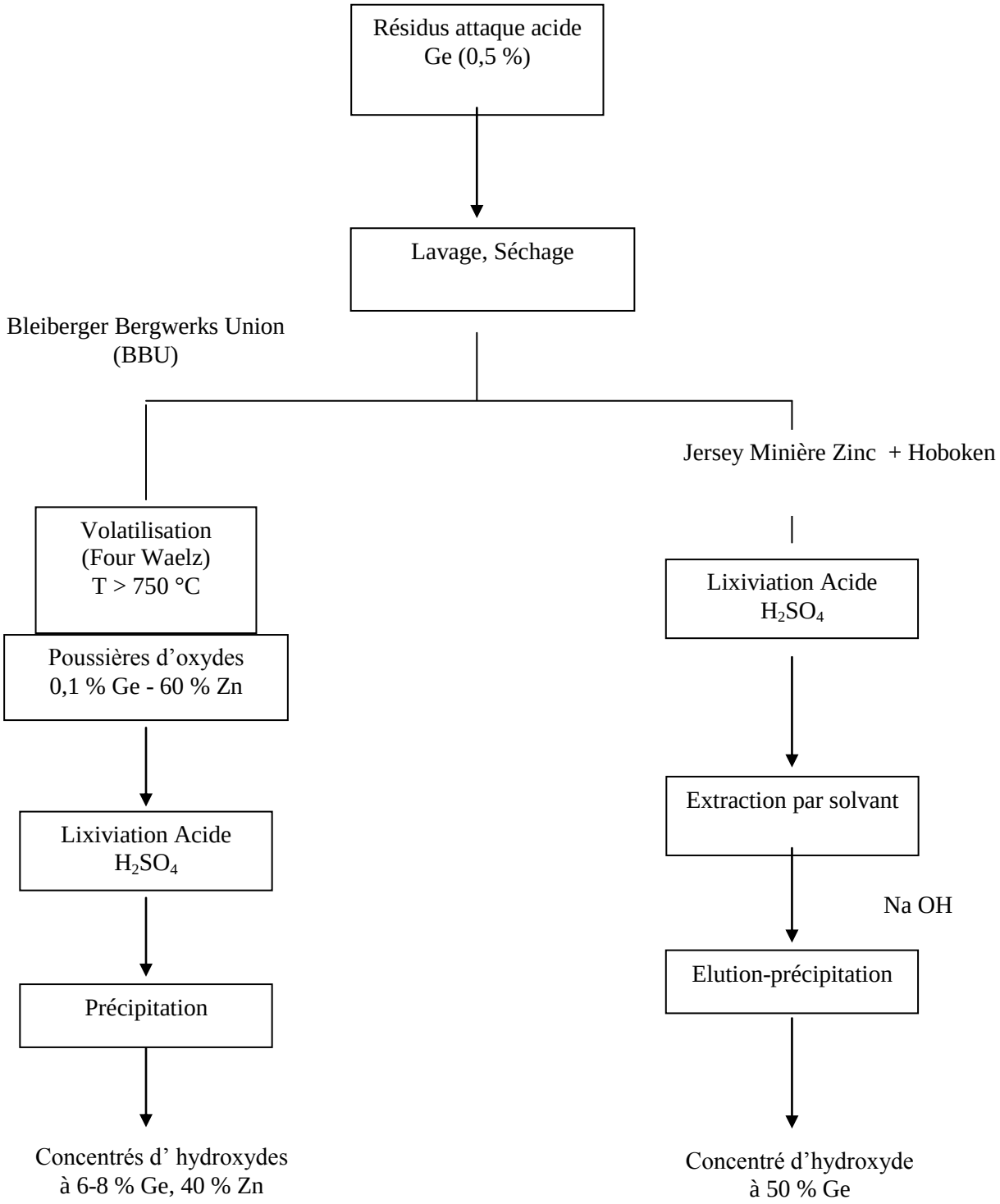


Fig. 3 - Filière minerai sulfuré de zinc. Préparation des concentrés avant raffinage.

Le germanium et le gallium ont également été identifiés dans un arséniate de fer amorphe.

Le schéma de traitement du minerai est le suivant : les minéraux sont lixiviés en milieu sulfurique réducteur (SO_2) et après séparation liquide/solide, la solution est successivement débarrassée de son cuivre par cémentation et le germanium est précipité par l'hydrogène sulfuré. Le gallium est extrait et concentré par solvant.

Le minerai extrait est criblé à la mine à la maille de 19 mm. Il est ensuite transporté à l'usine où il est broyé en humide à 44 µm.

L'attaque chimique est effectuée en réacteur agité en trois étages à contre courant : 1er étage : neutralisation des carbonates à l'acide sulfurique ; 2^{e} et 3^{e} étages : attaque par acide sulfurique + SO_2. L'anhydride sulfureux est destiné à réduire le fer ferrique et à libérer le gallium de la goethite.

Le résidu est lavé par décantation à contre-courant en quatre étages successifs et évacué aux bassins de rejet. La solution riche en gallium est clarifiée, puis envoyée à la cémentation du cuivre sur granules de fer (cément Cu-As à 70 % Cu).

Le gallium est précipité de la solution par injection d'hydrogène sulfuré (H_2S). Le précipité est filtré, lavé. Il titre 3-5 % de gallium et est pollué par du cuivre, de l'arsenic, du zinc.

La solution résiduelle est envoyée dans quatre mélangeurs décanteurs pour extraire et concentrer le gallium par extraction par solvant. (D2EHPA[5] 15 %, TBP 5 %, Kérosène 80 %). Le raffinat est évaporé dans des bassins pour récupérer le sulfate ferreux résiduaire.

Le zinc et le gallium sont réextraits par une solution sulfurique et le gallium est précipité par l'ammoniaque. On obtient un gâteau à 6-8 % de gallium contenant du fer. Le sulfate de zinc est envoyé aux bassins d'évaporation.

Le sulfure de germanium est alors redissous par oxydation au chlorate de sodium en présence de NaCl et d'acide sulfurique, puis distillé sous forme de $GeCl_4$ et hydrolysé pour l'obtention d'un oxyde (98 % GeO).

Le gâteau de gallium, contenant des traces d'impuretés (zinc en particulier), est repris à la soude et après filtration du résidu, le gallium en solution est à nouveau hydrolysé par acidification avec H_2SO_4. Le concentré est ensuite purifié par extraction par solvant avec MIBK [6] en milieu chlorhydrique et après réextraction est électrolysé sur cathode de mercure. On obtient du gallium 3N - 4N.

[5] D2EHPA est un extractant organique qui se combine sélectivement avec les métaux. TBP (Tri Butyl Phosphate) et Kérosène sont les solvants non polaires qui solubilisent l'extractant et permettent la séparation des métaux de la phase aqueuse dans la phase organique.

[6] MIBK est un extractant sélectif du gallium qui permet de le séparer du zinc en particulier (Méthyl Isobutyl Cétone)

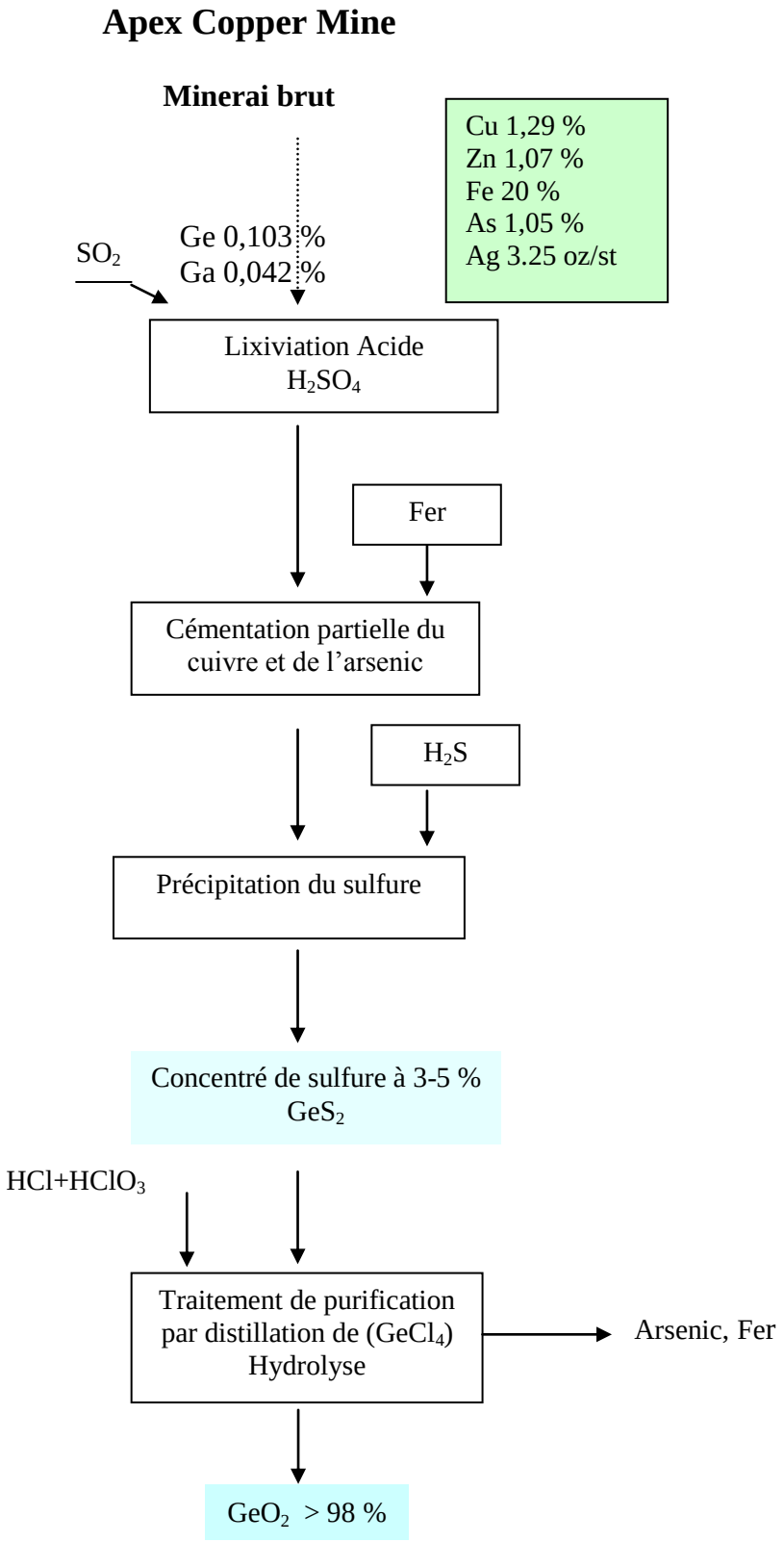


Fig. 4 - Filière minerai oxydé. Schéma de traitement de Musto Exploration (1984-1989), Apex Copper Mine.

Hecla Mining, le repreneur, (1989-1990) a introduit l'extraction par solvant pour remplacer l'hydrogène sulfuré et pour séparer et concentrer successivement le cuivre, le gallium.

c) Filière thermique du zinc (Imperial Smelting process)

Depuis le début du XX^{e} siècle, le zinc métal est produit par grillage réducteur en présence de coke dans un four (four rotatif à l'origine, puis four vertical depuis les années 1950). C'est le procédé de New Jersey Zinc Co. (USA), implanté pour la première fois à Palmerton aux USA en 1932.

Le métal renferme toujours du plomb, du fer et du cadmium et d'autres impuretés comme l'arsenic. Le zinc, le **germanium**, l'indium, l'étain, le cadmium sont volatilisés à des températures supérieures à 900 °C et condensés à la sortie du four dans un bain de zinc liquide à 500-550 °C. Le métal est coulé en lingots après refroidissement. La teneur en CO_2 des gaz de sortie est contrôlée pour minimiser ou éviter la réoxydation du zinc en ZnO.

Cette technique a été modernisée et le nouveau procédé Impérial Smelting Shaft Furnace (procédé ISF, Swansea 1960) met en œuvre un bain de plomb maintenu liquide à 550 °C pour solubiliser le zinc et les autres métaux entraînés dans les fumées du four. Cette technique accepte alors des concentrés Zn-Pb mais aussi plus riches en cuivre. Elle procède en 2 étapes concomitantes après la volatilisation du zinc en atmosphère contrôlée à une température voisine de 900 °C :

- la séparation du zinc métal des fumées par dissolution dans un bain de plomb maintenu liquide à une température de 550 °C. Le plomb liquide piège de nombreux métaux comme le cuivre, le zinc et les métaux précieux. Le zinc solubilisé se sépare ensuite par refroidissement contrôlé du bain à 440 °C et est coulé en lingots de première fusion (98,5 % zinc) ;
- une récupération partielle du métal par cyclonage des poussières entraînées dans les gaz du four.

Le marché du zinc impose toutefois des puretés métalliques bien supérieures à celles qui ne pourraient être atteintes par un simple grillage.

Un deuxième traitement thermique est alors nécessaire ; il met en œuvre la distillation du métal à une température supérieure à 906 °C. Le zinc est raffiné en deux étapes dans des colonnes de distillation en céramique qui permettent d'atteindre les puretés supérieures à 99,99 % requises par le marché de la galvanoplastie par exemple.

Les rejets de cet affinage sont des concentrés plombifères dans lesquels s'accumulent les impuretés (Fe, Cu, métaux précieux) ; ce concentré plombifère sera valorisé dans le secteur de la métallurgie du plomb. Cette distillation est répétée une deuxième fois pour aboutir au métal marchand et le résidu riche en **germanium** est alors retraité par hydrométallurgie en milieu chlorhydrique (cf. fig. 5).

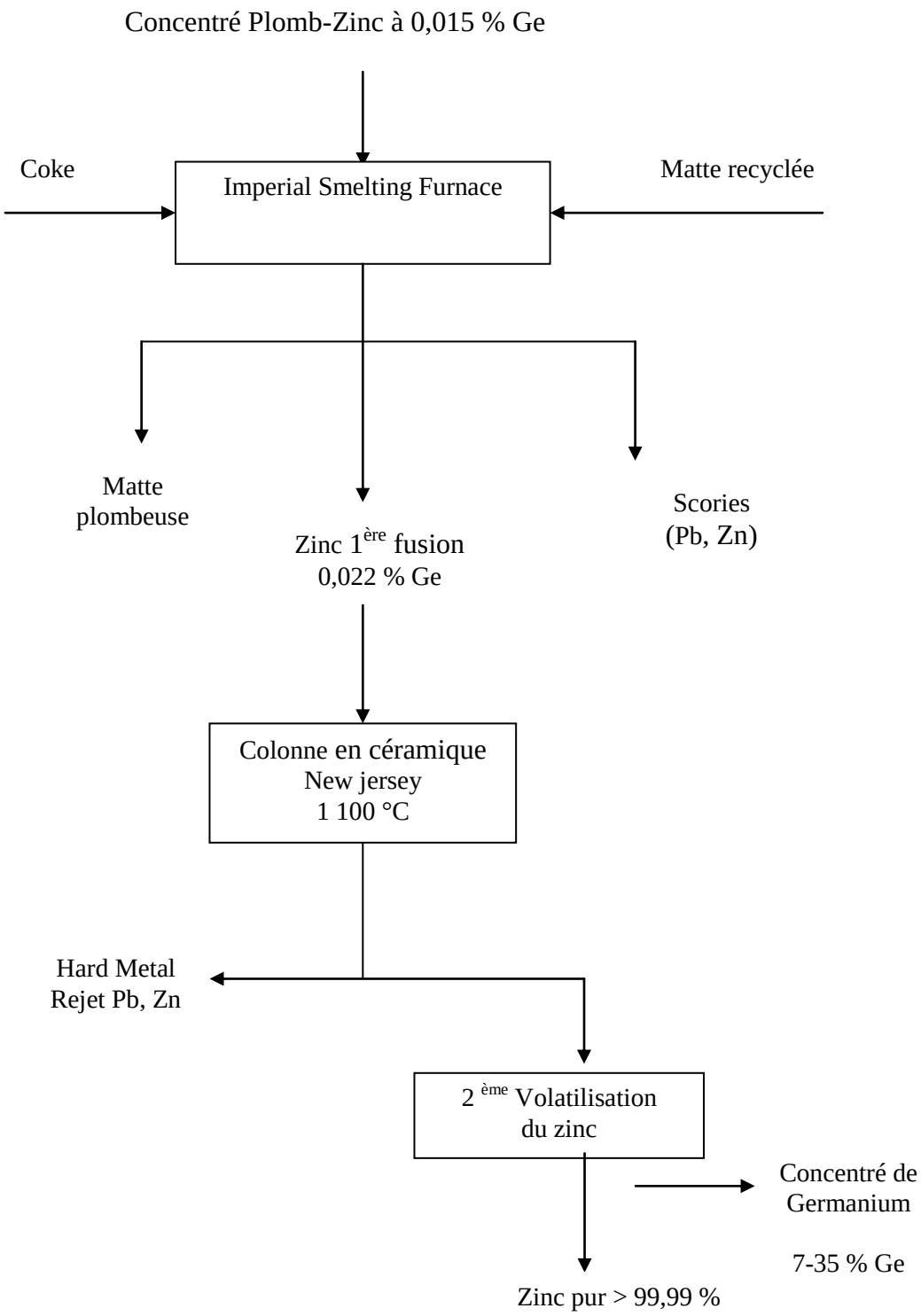


Fig. 5 - Filière thermique du zinc. Production de zinc et de concentré de germanium par le procédé thermique ISF.

d) Filière cendres de charbon

La production d'oxyde de germanium, à partir des cendres et poussières des centrales électriques à charbon (ou lignite), a été l'essentielle source industrielle du germanium au milieu du XX^{e} siècle, en Angleterre (Northumberland) en particulier, mais a été abandonnée après la généralisation ou presque de l'emploi du fuel comme combustible.

Les pays à économie de marché dirigée comme la Russie, la Chine produisent du germanium à partir des poussières des centrales à charbon ; d'importants projets sont à l'étude (voir § 2.3, gîtologie du germanium).

e) Filière recyclage

La transformation des concentrés oxydés et des déchets métalliques commence par l'étape de conversion en chlorure de germanium $GeCl_4$. Cette conversion met en œuvre une attaque/digestion dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique (200-250 g/l) pour éviter l'hydrolyse du germanium.

2.2.4. Purification des concentrés de germanium par hydrométallurgie

L'utilisation du germanium, pour ses propriétés électriques et électroniques sans égales, nécessite des niveaux de pureté exceptionnels pour permettre l'ajustement rigoureux des éléments dopants qui confèrent aux semi-conducteurs leurs emplois de plus en plus innovants et stratégiques.

Le germanium est un élément métallique qui réagit avec le chlore et l'acide chlorhydrique gazeux pour donner des composés gazeux à points de distillation (ou de rosée) différents qui autorisent leur séparation et donc leur purification par distillation fractionnée.

Cette technique est depuis longtemps la porte d'entrée obligatoire pour atteindre, à l'aide d'autres techniques de purification plus sophistiquées, les niveaux de pureté exceptionnels demandés (fig. 6).

a) Dissolution/distillation

La fabrication en germanium métal est régie par une étape de dissolution du concentré d'oxyde ou du métal (déchet métallique recyclé) dans une solution d'acide chlorhydrique 6M à ébullition suivie d'une purification par distillation fractionnée du chlorure de germanium qui commence dès 82 °C-83 °C à pression normale.

$$GeO_2 + 4\,HCl \xrightarrow{82\ °C\ -} GeCl_4\uparrow + 2\,H_2O$$

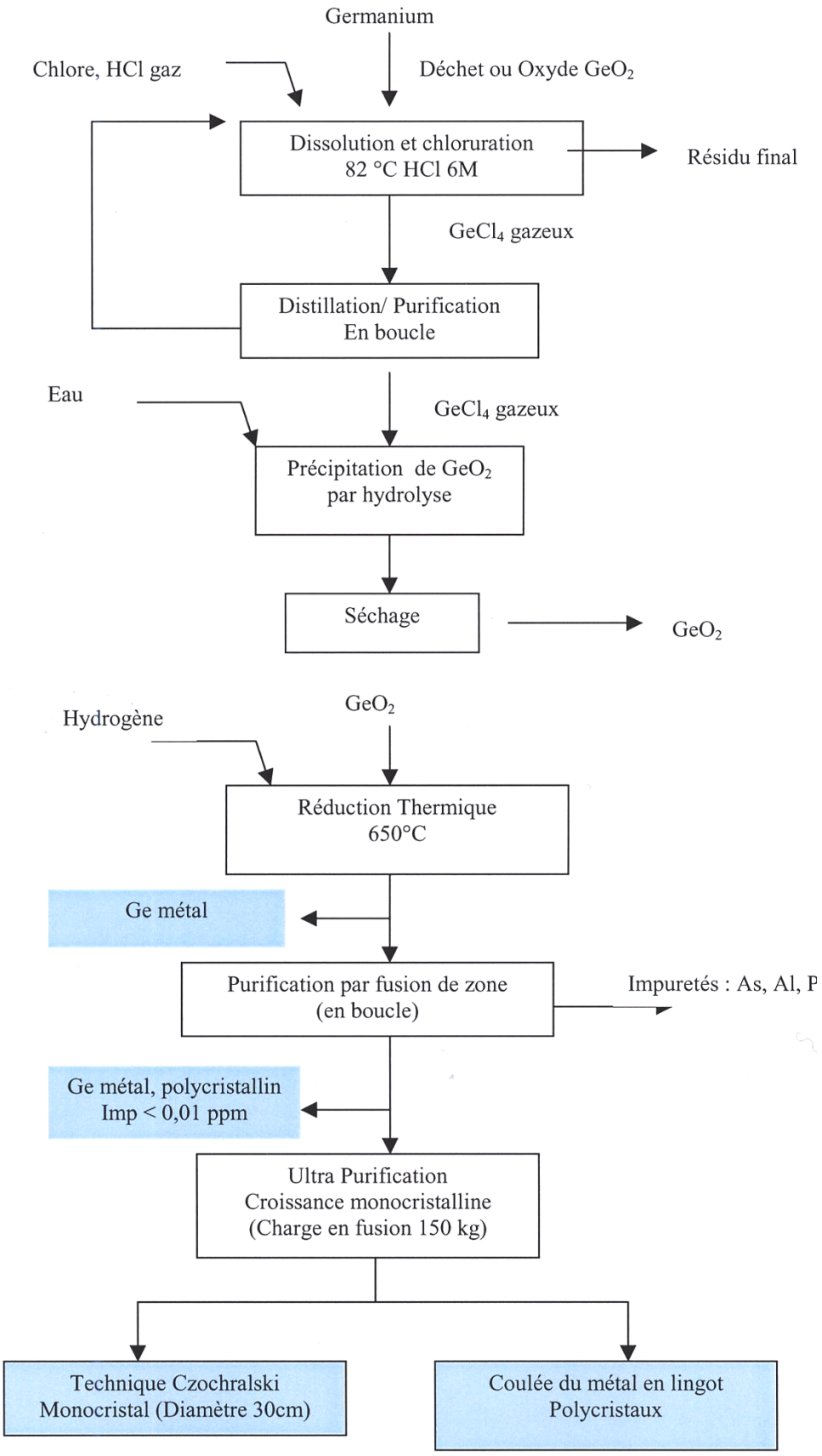


Fig. 6 - Purification et ultrapurification du germanium.

L'impureté principale à cette étape du processus d'élaboration du métal est l'arsenic ; aussi du chlore (agent oxydant) est ajouté dans l'atmosphère du réacteur pour oxyder tout l'arsenic en arséniate ($FeAsO_4$) qui précipitera, ceci pour éviter son dégagement indésirable sous forme d'$AsCl_3$. La distillation est répétée plusieurs fois afin de garantir une grande pureté. Le cuivre, l'antimoine, le mercure, l'aluminium et les autres impuretés ne distillent pas à cette température et restent en solution.

b) Précipitation de l'oxyde par hydrolyse

Le gaz $GeCl_4$ purifié est alors insufflé dans de l'eau bidistillée maintenue très froide (< 4 °C) où l'hydroxyde précipite. Le précipité est alors filtré, lavé, séché à 150 °C. Les impuretés totalisent 1 ppm à ce stade. L'oxyde 6N est alors commercialisable.

c) Réduction en métal

La réduction de l'oxyde 6N en germanium métal est réalisée par de l'hydrogène dans un four tubulaire chauffé électriquement à une température maintenue à 650 °C. On évite la production et la perte de GeO volatil (sublimation à 710 °C) en maintenant la température du four en dessous de 700 °C.

Le produit se présente sous la forme d'une éponge de couleur gris métallique. La pureté atteint ici des valeurs voisines de 99,9999999 % (ou 9N), soit un niveau d'impureté voisin de 1 ppb.

2.2.5. Ultrapurification

a) Fusion de zone ou procédé de ségrégation

Après la réduction complète, la température du four est portée à 937 °C et le germanium se solidifie sous la forme d'un lingot dans la nacelle de graphite. La purification par fusion de zone peut alors commencer pour atteindre des niveaux d'impuretés abaissés par un facteur de 10 (tabl. 6).

La purification en zone fondue met à profit la différence de solubilité entre les phases liquide et solide du germanium et de ses impuretés principales. Une zone fondue est créée par chauffage à induction à l'aide d'un élément chauffant en boucle autour du lingot. Une atmosphère de gaz inerte est maintenue dans le four. On peut donc en déplaçant lentement la nacelle de graphite contenant le lingot conduire la zone fondue d'une extrémité à l'autre du lingot et ainsi déplacer préférentiellement une impureté.

Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire et l'extrémité enrichie en impureté(s) est sectionnée et recyclée.

Cette méthode permet de préparer la qualité de germanium nécessaire à la fabrication des semi-conducteurs.

Impureté (ppb)	Après réduction	Après fusion de zone
P	1.5	0.36
As	0.77	0.005
Al	1.1	0.27
Ga	0.031	0.005

Tabl. 6 - Exemple de performance de la fusion de zone.

b) Croissance mono ou polycristalline

Certaines applications électro-optiques dans l'infrarouge justifient l'emploi de cristaux de germanium hyperpur, où la qualité cristallographique est au moins aussi importante que la pureté chimique. Une technique a atteint un degré de sophistication qui permet de transposer à une taille industrielle ce qui n'était possible qu'au laboratoire. Le procédé Czochralski en effet permet à partir d'un bain en fusion de 150 kg de germanium 9N de tirer des monocristaux atteignant des dimensions d'un *diamètr*e de 300 mm.

2.2.6. Bibliographie procédés - traitement

Habashi F. (1997) - Handbook of Extractive Metallurgy Ed. Wiley-VCH; Tome 3, Germanium p. 1505-1521 [80 ref.].

Pascal P. (1961) - Nouveau traité de chimie minérale, tome 8 ; Ed. Masson et Cie.

Brown Rob. (1999) - USGS Minerals Yearbook, Germanium, 1999.

Visite Minemet Recherche-BRGM St George Mining Corporation USA 13 Juin 1986 Masson H. IMETAL Confidentiel.

Hecla Mining Co - Apex Mine, 1993, p. 18-19 http://www.secinfo.com/dsvr4.bGs.htm.

Habashi F. (1997) - Handbook of Extractive Metallurgy Ed. Wiley-VCH Zinc p. 648-660.

Recycling metals. USGS Minerals Yearbook 1999, Gallium p. 62.4 - 62.5.

2.3. GÎTOLOGIE DU GERMANIUM

Principaux contributeurs : V. Bouchot, I. Salpeteur

2.3.1. Les gîtes germanifères

La métallogénie des gisements de Ge est très diversifiée : un ensemble de neuf types de gisements germanifères, répartis en cinq grandes familles -VMS, SEDEX, MVT, Epithermal, Mésothermal/Orogénique- ont été identifiés (fig. 7).

On montre ainsi que le germanium peut se mettre en place dans différents contextes géodynamiques :

- pendant les stades syngénétique à diagénétique : VMS de type Kuroko, Sedex de type black shale ou de type bassin à charbons ;
- pendant les stades post-lithification : MVT de type pipe sulfuré (Kipushi), susceptible d'évoluer en supergène en pipe oxydé (type Apex) ;
- postérieurement au dépôt des séries pendant le magmatisme d'arc : épithermaux neutres de type filonien riche en Ag et de type Mantos (Leadville Type Mineralization, ou LTM) (bien que ce dernier type soit attribué par certains auteurs à la famille des MVT ?) ;
- postérieurement au métamorphisme, pendant les stades tardi-orogéniques : mésothermaux/orogéniques de type filon de Saint-Salvy.

Du point de vue économique, il est très difficile d'obtenir des renseignements, si ce n'est pour le gisement de Saint-Salvy, et éventuellement quelques bassins à charbons germanifères. Dans les autres cas, les données économiques sont peu fiables et peu représentatives (production, réserves, teneur). En effet, le germanium représente en général le sous-produit de minerais de Zn, Au, Ag, Cu, qui est le plus souvent récupéré par le fondeur. Ge est un élément exploitable de ces minerais à partir d'une teneur de l'ordre de 150 g/t Ge dans le concentré (Geldron, 1983).

Du point de vue métallogénique, une analyse descriptive des neuf types de gisements est proposée sous forme de fiche signalétique (cf. ann. 1 à 9). Dans la plupart des cas, il est difficile, compte tenu d'une part du nombre réduit de gisements et d'autre part du manque de données économiques concernant Ge, d'élaborer des modèles « indiscutables ».

Cependant, une analyse comparative des ces différents types (cf. tabl. 7) permet de faire plusieurs constatations :

- le germanium peut s'exprimer à différents types de températures comprises entre 50 et 400 °C ;
- les porteurs du Ge sont en général la sphalérite mais de nombreux autres porteurs minéralogiques (oxyde de Ge, sulfures de Ge, silicates de Ge,…) voire des porteurs humiques sont connus.

TYPOLOGIE DES GISEMENTS DE GERMANIUM

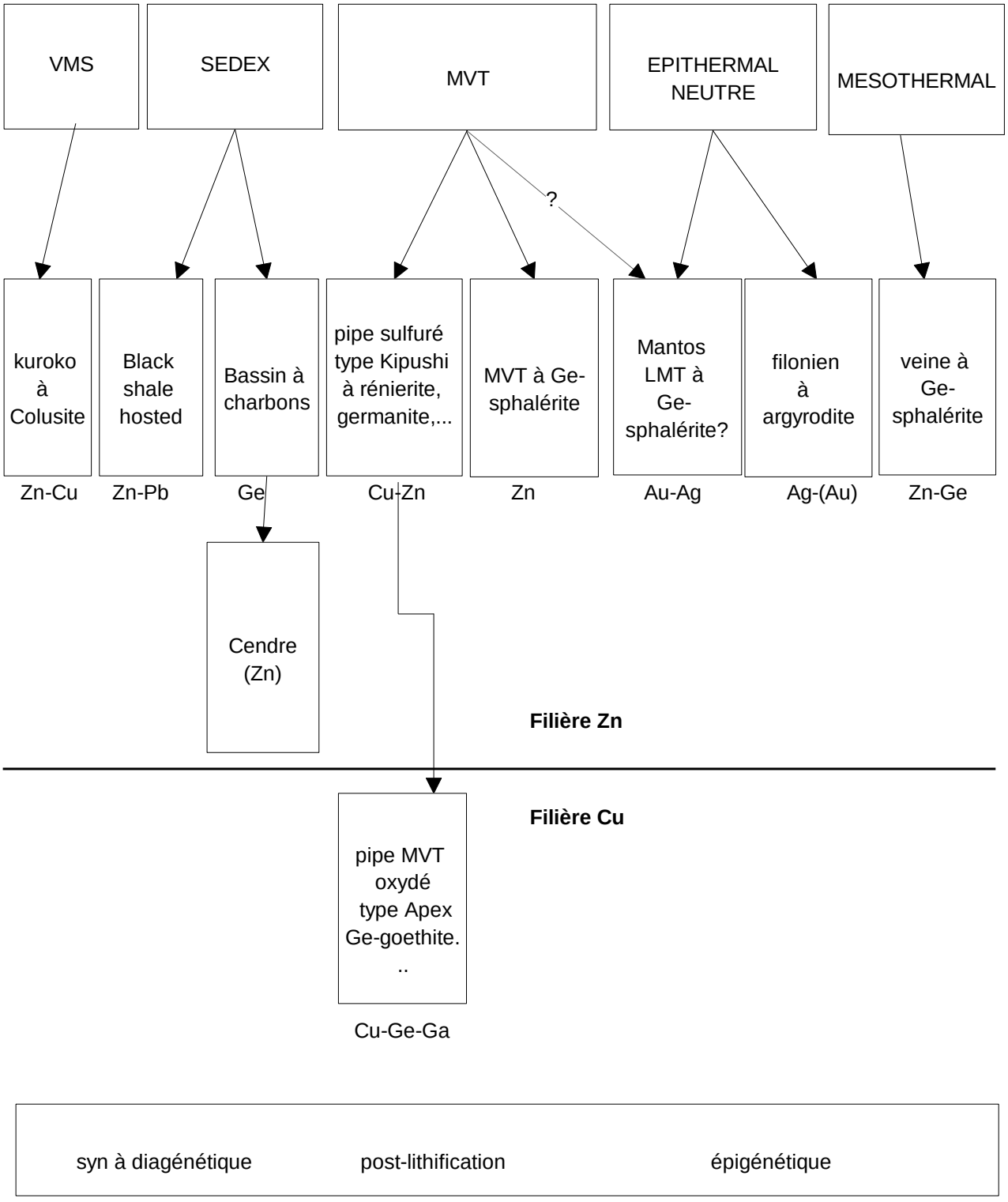


Fig. 7 - Typologie des gisements de germanium.

Paramètres	*Porteur minéralogique de Ge*	*Température de formation*	*Contrôle lithologique*	*Contrôle magmatique*	*Contrôle Structural*
MVT de type pipe sulfuré (Kipushi) à Cu, Zn +-Pb	Renierite, germanite, briartite	200-250 °C probable	Dolomie	possible (trace de Mo)	Faille majeure
MVT de type pipe oxydé à Cu-Ge-Ga	Ge-goethite, Limonite, jarosite	Oxydation sup.	Dolomie en profil supergène		
MVT classique à Zn-Ge	Sphalérite	180 °C à 50 °C	Dolomie Bitume parfois	non	karst et faille
Manto neutre de type LTM à Ag-Au	Sphalérite seule ?	300 - 450 °C	Dolomie	Porphyry	faille
Filonien épithermal neutre à Ag-Ge	Argyrodite	180 - 155 °C	Varié	Porphyry probable	faille
Mésothermal filonien de type Saint-Salvy à Zn-Ge	Sphalérite	80 - 140 °C ou plus	Roches métamorphiques avec schistes noirs (MO)	Granite tardi-orogénique	faille
VMS de type Kuroko à Zn-Cu	Colusite	300 °C	?	Volcanisme acide	Paléofaille ?
Bassin à charbons à Ge	Ge dans charbon	A préciser	Certains niveaux de charbons	Possible influence de fluides magamtiques	paléosurface
Sedex à Zn-Pb de type Black shale hosted avant métamorphisme	Ge-sphalérite	?	Sédiments ± riches en MO	Non (ou distal ?)	?
Sedex - Black shale Après métamorphisme	Ge-wurtzite Ge-Oxyde Ge-silicates	Climat du métamor-phisme	Métasédiments avec schistes noirs (M0)	Non	?

Tabl. 7 - Tableau comparatif des types de gisements à germanium.

Parmi les contrôles de ces minéralisations germanifères, on note fréquemment :

- l'influence de magmas acides sous forme de porphyre, de granites voire de volcanites acides ou de paragenèse à Mo, suggérant une source magmatique possible du Ge ;
- l'existence quasi systématique d'une fracturation, secondaire ou majeure, suggérant une circulation des fluides via des drains structuraux et non pas de façon pervasive dans la croûte ;

- la présente fréquente de matière organique dans l'environnement des minéralisations (schistes noirs, bitume, charbons) suggérant un environnement réducteur favorable aux piégeage de Ge.

2.3.2. Conclusions - perspectives

L'essentiel de l'offre actuelle dans le monde occidental est assuré à partir de rejets de la métallurgie du zinc (Ge en substitution dans le réseau cristallin de la sphalérite). Les pays à économie dirigée comme la Russie et la Chine produisent aussi du germanium à partir des poussières des centrales thermiques alimentées au charbon. Cette source est globalement en progression par rapport à la source conventionnelle, tributaire de la métallurgie du zinc dont certains des principaux fournisseurs sont aujourd'hui en perte de vitesse : en ce qui concerne l'avenir du germanium issu de la métallurgie du zinc, seuls quelques gîtes riches à Zn-Ge (p. ex.. gîtes du type Kipushi, Namibie) pourraient demeurer comme sources de Ge d'ici une dizaine d'années.

Le germanium est caractérisé à la fois par la rareté de gisements propres et une métallogénie très diversifiée : neuf types de gisements répartis en cinq grandes familles sont identifiés (VMS, Sedex, MVT, épithermaux, gîtes mésothermaux/orogéniques) dans lesquels, selon les types, Ge se met en place depuis les stades très précoces (syn à diagénétique), jusqu'aux stades épigénétique à tardi-orogénique.

La caractérisation détaillée de véritables gîtes de référence reste cependant souvent délicate, autant du point de vue métallogénique qu'économique, par rareté des données spécifiques à l'échelle du gisement. Les synthèses régionales bien documentées font également cruellement défaut.

Compte tenu des évolutions prévisibles des sources futures de Ge, trois axes de recherche sont envisagés, par ordre de priorité :

- ***Une cartographie des bassin charbonniers germanifères*** (en raison de la décroissance prévisible de l'offre en Ge issu de Zn). Cette approche à l'échelle régionale serait à coupler à une échelle plus fine avec la caractérisation des facteurs de contrôle **des zones enrichies en Ge,** apparaissant clairement d'après les quelques données récentes très localisées à l'échelle du bassin.

  L'émergence des **cendres de charbon comme source de Ge** amène à considérer plusieurs voies d'investigations possibles dans cette thématique, retenue comme prioritaire au cours de la réunion de clôture du projet. Un bilan est à réaliser sur les productions anciennes de Ge issues des charbons du Royaume-Uni. Des propositions sont à formuler à **Charbonnages de France (CdF) et/ou Metaleurop (montage de RPI)** : en France métropolitaine (filiales spécifiques de CdF : analyse des dossiers, procédés, récupération de Ge, valorisation de déchets..) ou au niveau européen (Royaume-Uni : CRE, Roumanie, Pologne, Allemagne : DMT), Russie ? La valorisation des déchets pourrait faire l'objet du montage d'un projet européen.

- ***La caractérisation des sites minéralogiques de Ge*** dans les gisements de type Kipushi, en tenant compte du fait que ces gîtes riches seront peut-être les seules sources de Ge associées au zinc dans un avenir proche (après état des lieux des travaux antérieurs et exploitation préalable des anciennes banques de données du département minéralurgie du BRGM).
- ***Montages de RPI :*** le montage de **recherches en partenariat industriel** est suggéré**,** après prise de contact et consultation des principaux intervenants industriels européens (Metaleurop, Umicor), sur leurs problématiques spécifiques qui restent à préciser.

ANNEXE 1

VMS, typeVMS à colusite associé à un volcanisme acide

Fiche typologique simplifiée - Ge

Famille : VMS
Type : VMS à Colusite associé à un volcanisme acide (~Kuroko).

Principaux gisements **:**	
Gisement	**Pays**
Yanahara	Japon
Hinotani	Japon

Contexte géologique

L'amas sulfuré de Yanahara est associé à un volcanisme dacito-rhyolitique d'âge miocène. Il est encaissé dans des pyroclastites acides (30 m de puissance) reposant sur un socle paléozoïque composé de schistes noirs (MO).

Minéralisation

Morphologie : amas sulfuré volcanogénique

Substance principale	Substance associée	Substance pénalisante
Zn, Cu	Ge, (Pb, très bas, Ag)	

Paragenèses (par ordre d'abondance) :
Sphalérite, barytine, pyrite, chalcopyrite, bornite, tennantite, galène.
Inclusions de colusite (Ge) en inclusions dans sphalérite et chalcopyrite rarement dans la pyrite.

Porteurs de métal recherché :
Sulfure de cuivre : Ge-colusite : $Cu_6 V_2 (As, Ge)_6 S_{32}$
→ Ge est pentavalent comme dans la réniérite et la germanite.

Tonnage/teneurs potentielles (ressources + production)	
Yanahara	37 Mt pyrite @ 44 % Fe, 47 % S, 0,2 % Cu, 0,3 % Zn, 0,02 % Pb ? Ge → 1,7 à 4,3 % (poids) de Ge dans la colusite

Commentaires :
Le manque de gîte de référence de ce type ne permet pas de proposer un modèle typique.

Références

Kase K. *et al*. (1994) – Ressource Geol. 44 (1) – p. 33-38.

ANNEXE 2

Sedex, type « Black Shale Hosted » (avant et après métamorphisme)

Fiche typologique simplifiée – Ge

Famille : SEDEX
Type : Black Shale Hosted (avant et après métamorphisme)

***Principaux gisements* :**

Gisement	District/ Province	Pays
Zechstein shales	Black shales/Kupferschiefer Lower Silesia	POL
Série de Canaveilles à Pb-Zn	Pyrénées	FRA
Argut	Pyrénées	FRA
Carboire	Pyrénées	FRA
Red Dog	Sedex Black shales hosted	USA
Mutoshi/Ruwe	District de Kolwezi	COD (RdC)

Contexte géologique/gîtologique

Sedex encaissé dans des sédiments (argilites) riches en matière organique (équivalent des minéralisations actuelles de la Ride Est Pacifique). Ces gisements sont le fruit de circulations hydrothermales sous-marines, convectives, se mélangeant au voisinage de la surface avec des eaux plus riches en soufre.
Pour certains, ces gisements exhalatifs distaux peuvent présenter certaines affinités avec les gisements de type Mississipi Valley, en particulier, des gisements tels que Navan (Irlande) qui sont encaissés dans des carbonates de plate-forme.
Se rapporter également au rapport RP- 51559-FR

Dans le cas des Sedex pyrénéens, les minéralisations zincifères sont d'âge ordovicien à dévonien et ont été remobilisées par les événements tectono-métamorphiques varisques probablement responsables du transfert du germanium (et d'autres éléments) contenu dans la sphalérite vers des minéraux spécifiques.

Minéralisation

Morphologie : amas sulfurés et disséminations sulfurées

Substance principale	Substance associée	Substance pénalisante
Zn	Ge (Ga)	

Paragenèses :
Sphalérite dominante ; Morozeviczite $Pb_3Ge1\text{-}xS_4$; Polkovicite $(Fe, Pb)_3(Ge,Fe)1\text{-}x\ S_4$.
Dans le cas particulier des Sedex pyrénéens affectés par le métamorphisme, on suppose un transfert de Ge camouflé dans la sphalérite (avant métamorphisme) vers les inclusions Ge-oxydes, Ge-silicate et germanate (synmétamorphisme). Ces Ge-oxydes, Ge-silicates et germanates sont généralement en inclusions dans les sphalérites.

Porteurs de métal recherché :
Sedex pyrénéens : Argutite GeO_2, Briartite, Brunogéierite Fe Ge_20_4 (le + fréquent en Pyrénées : 25 µm) ; Ge-Ga – Magnétite ; Silicate de Ge-Ga ; Carboirite Fe $A_{l2}Ge0_5(OH)2$; Zoisite à Ge ; grenats CaGaGe (Unnamed 268) et CaAlGeSi (Unnamed 269), sapphirine group (Unnamed 275) ; Unnamed 100 (germanate).
Zechstein shales : Morozeviczite $Pb_3Ge1\text{-}x\ S_4$; Polkovicite $(Fe, Pb)_3(Ge,Fe)1\text{-}xS_4$.

Tonnage/teneurs potentielles
Voir tests analytiques sur les gîtes atypiques de Ge : les sedex pyrénéens (RP-51559-FR).

Références

Jébrak M. – Manuel de Gîtologie. http://www.unites.uqam.ca/~sct/gitologie/mjg0.htm.

Oudin E., Pouit G. et Tollon F. (1988) – Bull. Minéral., 111, p. 49-63.

Johan Z., Oudin E (1986) – C.R. Acad. Sc., t. 303, Série II, n° 9.

Johan Z. *et al*. TMPM Tscherm. Min. Petr. Mitt. 31, p. 97-119.

SIG-Afrique (Mutoshi).

Krauskopf K. (199 ?).

ANNEXE 3

Sedex, type bassin à charbons Ge

Fiche typologique simplifiée – Ge

Famille : SEDEX
Type : Bassin à charbons Ge

***Principaux gisements* :**		
Gisement	**District/ Province**	**Pays**
Sakhalin	Novikov mine	FSU
Dazhai	West Yunnan	CHN
Xilinhaote	Mongolie intérieure, près de Gilin Gol League	CHN
Lincang		CHN
Tarbagatai		RUSSIE
Pavlovka-2	Far East	RUSSIE
Luzanovka	Far East	RUSSIE
Rakovka	Far East	RUSSIE
Bikin	Far East	RUSSIE
Shkotovo	Far East	RUSSIE

Contexte géologique/gîtologique

Se rapporter également au rapport RP- 51559-FR.

Bassins riches en dépôts de matières organiques, mis en place en contexte de rift (continentaux ou marginaux).

A Dazhai (Chine), les couches de charbons (lignite à sub-bitume) porteurs de Ge sont piégées dans des bassins sédimentaires en contexte de rift (16 km² à Dazhai) reposant sur un socle (granulite faciès) contenant des formations présentant en général des pré-concentrations en Ge (ex : granite à deux micas de Dazhai = 3,7 ppm Ge, idem à Lincang).

Conditions favorables :

- Bordure du bassin faillée fracturation interne et paléosurface au contact socle-bassin favorable en tant que drains des circulations de fluides à Ge.
- Présence de pré- concentrations Ge dans le socle, (Lincang, Dazhai).
- Taux de sédimentation légèrement supérieur au taux de subsidence permettant le développement de couches de charbons épaisses.
- Paléoclimat tropical humide rendant possible la migrations du Ge via des humic acid Ge-complexe.
- Circulations d'eaux d'origines variées possibles : mélange d'eaux de bassins, eaux météoriques riches en N_2, eaux géothermales/ fluides magmatiques acides.
- Piégeage de Ge dans les niveaux réducteurs riches en matière organique (souvent lower couches de charbons) lors de la diagenèse.

La concentration de Ge est réputée diagénétique, beaucoup plus proche du modèle sedex que du modèle MVT.

Minéralisation

Morphologie : certaines couches de charbons du bassin

Association géochimique : Variable en fonction de la nature du socle à partir de l'exemple du Russian Far East :
Si granite : Ge, W, Be, As, Sb (Hg, Tl) (Pavlovka-2) ou Ge, W, Mo, U, As (Luzanovka) ;
ou Ge, W, Ga, Be, U, Sb, Hg (Rakovka) ;
Si andesite : Ge, As, Sb, Hg (Shkotovo) ;
Si shale : Ge, V, Zn, B, Ag, Sb, Hg, Tl (Bikin) ;

Substance principale	Substance associée	Substance pénalisante
Ge, charbons	Variable en fonction de la nature du socle (cf. rubrique ci-dessus)	

Porteurs de métal recherché :
à Darzhai – Ge : humic acid-connected state
- Vitrinite dont la granulométrie grossière est favorable (1,5 à 3 cm) → teneurs 0,16 à 0,35 % de Ge.
- Gelified matrix → teneurs 0,015 à 0,2 % Ge dans la masse.

Clark du Ge dans les charbons = 1,5 ppm (Yudovich, 1985)

Potentiel métallifère (tonnage / teneur) :	
Xilinhaote	Ressource évaluée à 1 600 t Ge dans une couche de charbon de 10 m de puissance à une teneur de 244 g/t Ge (exploitation à ciel ouvert) soit environ 30 % des ressources de Chine en 1999 (Mining Journal, June 25, 1999)
Dazhai (Geant)	?

Commentaire :
Des renseignements complémentaires sont fournis dans le rapport RP-51559-FR (I. Salpeteur)

Références

Han Y. *et al*. (1996) – 30th Intern. Geol. Congress, Abstract , vol. 2, p. 808.

Seredin (2001) – Congres SGA-SEG, Krakow, extended abstract, août 2001.

Germanium, US Dept Int Bull of Mines (1992).

Li-Yonghun *et al*. (1992) – 29th Intern. Geol. Congress, Abstract 29, p. 199.

Zhuang-Hanping *et al*. (1998) – Journal of China univ. Of Geosciences, 9, 2, p. 129-13.

E&MJ, 5/99, p. 14 (nouvelles ressources dans charbons, en Chine).

Mining Journal, June 25 (1999).

Krauskopf K. (199 ?).

ANNEXE 4

MVT de type pipe à reniérite, germanite, briartite

Fiche typologique simplifiée – Ge

Famille : Mississipi Valley Type (MVT)
Type : MVT de type pipe à reniérite, germanite, briartite.

***Principaux gisements* :**		
Gisement	**District/ Province**	**Pays**
Tsumeb		Namibie
Kipushi	Shaba	RdC (ex Zaïre)
M'Passa	Niari	République populaire du Congo

Contexte géologique/gîtologique

La minéralisation épigénétique de type MVT est discordante sur les formations dolomitiques appartenant à une plate-forme carbonatée.

A fort contrôle tectonique (faille), ces minéralisations recoupent et remplacent (amas de remplacement) des dolomies (compétentes). Pas de contrôle magmatique connu, malgré la présence de Mo et de fluides relativement chauds (200-250 °C) par rapport aux MVT classiques. Le germanium est porté par des sulfures de Zn (reniérite, germanite, briartite,…) autres que la sphalérite ce qui les distingue des autres minéralisations de type MVT.

Tsumeb (550-570 Ma) : Pipe bréchique à Pb-Cu-Zn-(Ga-Ge) encaissé dans une séquence dolomitique appartenant à la formation Otavi (Précambrien supérieur). Les fluides liés au principal stade de dépôt de la minéralisation sont caractérisés par des températures variant de 230 à 250 °C et des salinités faibles (2 à 7 wt. % equiv. NaCl) pour des pressions de l'ordre de 500 à 700 bars (Lombaard *et al*., 1986). Le gisement est disposé sur le flanc d'une synforme affectant la formation des dolomies

Kipushi : Les lentilles minéralisées du dépôt de Kipushi sont localisées le long d'une faille au contact entre les dolomies de la formation des calcaires de Kakontwe et des schistes de la formation Kundelungu.

Minéralisation

Morphologie discordantes, épigénétiques : pipe bréchique

- *Le gisement à Zn-Cu-Ge de Kipushi*, situé le long d'une faille majeure, forme des pipes bréchiques elliptiques d'origine karstique d'un diamètre de quelques mètres recoupant des dolomies du Kundelungu inf. Ils rappellent certains gisements associés aux diapirs.
- *Le gisement de Tsumeb* est un pipe bréchique. La minéralisation, reconnue sur plus de 1 200 m d'extension verticale, s'exprime sous forme de veines, massives, de disséminations à remplissage polymétallique recoupant et remplaçant des carbonates (dolomies). L'altération associée à la mise en place de la minéralisation est à calcite-séricite.profond ; il s'agit d'un gîte hybride avec des minéralisations Pb-Zn associées à des circulations de bassins et des dépôts cuprifères qui pourraient être dus à un processus de dévolatilisation métamorphique. Une altération supergène produit tardivement une minéralogie spectaculaire jusqu'à 300 m de profondeur, mais aussi à plus de 750 m de profondeur.

- *Le gisement de M'Passa* correspond à un des amas sulfurés de replacement (parfois de remplissage de faille) contrôlés par de grandes failles recoupant les dolomies massives du schisto-calcaire précambrien sup. (SCIII) (~630Ma).

Substance principale	Substance associée	Substance pénalisante
Cu ou Zn dominant, Pb	Ge, Mo, Co, Va, As, Ga	

Paragenèses

A M'Passa (Cu dominant, Pb, Ag, Zn)
Stade 1- pyrite, arsénopyrite, lollingite, glaucodot [(Co-Fe)AsS]

Stade 2 – sphalérite, galène, cuivre gris (tennantite), luzonite, bornite, chalcocite, trace de molybdénite (Cu, Fe, Co, Pb,) et inclusions de reniérite+germanite dans la tennantite, la chalcocite, plus rarement dans la sphalérite, galène.

A Tsumeb :

- Pyrite, 2- Germanite (6 à 10% de Ge), bornite, énargite, 3- sphalérite, 4- tennantite, 5- chalcopyrite, 6- Reniérite (5 à 7 % de Ge) en remplacement de la germanite.7- Digénite, galène.

A Kipushi :
Stade à Zn dominant, pyrite-arsénopyrite-sphalérite-galène±réniérite-germanite-gallite). Phase tardive : chalcopyrite cobaltifère-molybdénite-bornite argentifère. La gallite, principale phase porteuse de Ga, est observée en inclusion dans la réniérite, la germanite et la sphalérite (De Magnée et François, 1988 ; Walraven et Chabu, 1994 ; Kamona *et al*., 1999).

Points communs aux 3 gîtes : paragenèse similaire (avec cuivre gris arsénié et/ou arsénopyrite), trace de molybdénite, cobalt et présence d'inclusions de reniérite, germanite…

Porteurs de métal recherché : sulfures de Ge, As.
Tsumeb : germanite, gallite, stottite, sohngéite, fleischerite, reniérITE.
Kipushi : briartite (13-17 % Ge), reniérite (Cu Fe Ge As Zn) S (5-10 % Ge).
M'Passa : reniérite et germanite en inclusions (~ 10µm) dans la tennantite ($_3$ Cu_2S, AS_2S_3), chalcocite, plus rarement dans la sphalérite (à Cd), galène argentifère.

Potentiel métallifère (tonnage, teneur) :	
Tsumeb	13 Mt @ 5 % Cu, 14 % Pb, 6 % Zn 2160 t Ge de ressources inférées à partir d'un minerai titrant 50 g/t Ge + slags
Kipushi	Ressource : 22,6 Mt @ 2,1 % Cu + 13,8 % Zn Exploité : 60 Mt de minerai → 6,6 Mt Zn + 4 Mt Cu (10 % Cu) + 0,5 Mt Pb (+ **Ge**, Cd, Ag)
M'Passa	Xn : 200 000 t Pb + Zn ; Teneur de Ge ?

Références

Bigotte G. (1959) -. Bull. de la Dir. Min. et Géol., n° 9, p. 132-143 (M'Passa).

Jebrak M. - Manuel de Gîtologie. http://www.unites.uqam.ca/~sct/gitologie/mjg0.htm.

Sclar C., Geier (1954) - Soc. Econ. Geolo., Annual meeting, Los Angeles, p. 612-631.

Scolari, Thèse (1964).

SIG Afrique.

Lombaard *et al*. (1986).

ANNEXE 5

MVT, pipe oxydé de type Apex Mine

Fiche typologique simplifiée - Ge

Famille : Mississipi Valley Type (MVT)
Type : Pipe oxydé de type Apex Mine

***Principaux gisements* :**

Gisement	District/ Province	Pays
Apex mine	Utah	USA
Schwatz		AUTR
nd		BULG

Contexte géologique/gîtologique

Apex Mine (200 ± 7 Ma) : La minéralisation, exploitée initialement pour Cu-Pb-Ag ± Zn-Au, s'exprime sous la forme d'un pipe bréchique associé à une faille, encaissé dans les calcaires de la formation Calville (Pennsylvanien). La température des fluides hydrothermaux à l'origine de la minéralisation varie de 200 à 400 °C, pour des salinités < 2 wt. % equiv. NaCl (Petersen and Mahin, 1988).

Minéralisation

Morphologie : Partie oxydée des pipes brèchiques de type Kipushi dans des carbonates. En effet, une forte altération supergène affecte la minéralisation primaire sur plus de 425 m sous la surface, et est à l'origine de la formation d'un minerai oxydé à goethite, limonite, hématite, jarosite, malachite, azurite, oxydes métalliques, carbonates, arséniates et sulfates. Ga est extrait de la jarosite et de la limonite, tandis que Ge est extrait de la goethite, l'hématite et la limonite.

Association géochimique : Ge, Ga, Fe

Substance principale	Substance associée	Substance pénalisante
Cu	Ge-Ga	

Paragenèses : malachite, azurite, chrysocolle, dolomite, silice, oxyde et hydroxyde de fer, sulfates (plombo-jarosite).

Porteurs de métal recherché :
Apex :
Goethite (300 à 5 300 g/t Ge).
Hématite (7 000 ppm).
Limonite (5 000 ppm).
Plombo-jarosite supergène et/ou primaire : 1 100 à 3 500 g/t Ga ; ? g/t Ge → Ge remplace Fe.
Arséniate de fer amorphe porteur de Ge-Ga.
Une jarosite hypogène serait associée à un quartz de haute température (330 °C) avec la goyasite.

Potentiel métallifère (tonnage, teneur) :	
Apex Mine (Utah)	Des analyses d'échantillons minéralisés ont donné 0,09 % Ge et 0,04 % Ga. (U.S. Bureau of Mine, 1991)

Références

Dutrizac *et al*. (1986).

Mahin R. *et al*. (1987) - Abstract with programs - *Geol. Soc. Of America*,19, 7, p. 756.

Petersen and Mahin (1988).

ANNEXE 6

MVT à Ge-sphalérite

Fiche typologique simplifiée - Ge

Famille : Mississipi Valley Type (MVT)
Type : MVT à Ge-sphalérite

***Principaux gisements* :**		
Gisement	**District/ Province**	**Pays**
Elmwood-Gordonsville	Middle Tennessee	USA
Sherman Mine (près de Leadville)	Colorado	USA
Nanisivik	Ile de Baffin	CAN
Boleslaw, Krzykawa, Olkusz, Pomorzany, Trzebionka	Silésie	POL
La-Croix-de-Pallières	Alès	FRA
Gran Bretaña	Pérou Central	PERU
Bleiberg	Carinthia, Drau range	AUT
Mezica	Carinthia, Drau range	SLOV

Contexte géologique/gîtologique

Les minéralisations sont encaissées dans une plate-forme carbonatée (dolomite) ayant subi successivement une karstification (formation de graben et phase d'émersion) et l'infiltration de saumures minéralisées (T° - 180° à 50 °C) permettant la précipitation de sulfures dans des vides. Il n'existe pas de lien génétique avec une activité magmatique.

Minéralisation

Morphologie :
La minéralisation, post-lithification, est constituée d'amas de sulfures dans dolomies (karst fréquent ou/et remplacement) qui sont concordantes ou discordantes sur la stratification (souvent stratabound à l'échelle du district).

A la-Croix-de-Pallières : Minéralisations stratabound post-lithification dans dolomies hettangiennes, en bordure de structure en horst active durant le Lias inférieur, en bordure fréquente de faille distensive (fluides salins).
A Nanisivik : Amas de sulfure massif dans dolomies (paléokarst remplis + contrôle structuraux), faciès de brèche fréquent., 0…
A Sherman mine : Remplissage de paléokarst plus froid que à Leadville T° - 200 ° à 50 °C (cf. type LVT).
A Gordonsville (Zn) : Pipe bréchique sécant sur les lithologies (70 m horiz - > 200 m de haut) ; T°-115 °C pour le dépôt des sphalérites.
A Nanisivik : Texture rubanée du minerai sulfuré (peu ou pas de brèche) résultant d'un remplacement lié à la percolation de fluides de basse salinité, riches en complexes organiques.

Association géochimique :

La-Croix-de-Pallières : Co, Tl, As, In, Ge, Sb, Hg
Nanisivik : Zn, Pb, Ag
Bleiberg-Kreuth, Mezica : sphalérite à relativement haute teneur en Cu, As, Cd, Tl et Ge (200 à 300 ppm Ge)

→ Quasi-absence de minéraux d'arsenic (p. ex. arsénopyrite) contrairement au MVT de type Kipushi

Substance principale	Substance associée	Substance pénalisante
Zn, Pb, Ag (Ba, F)	Ge	Cd associé à la sphalérite

Paragenèses : pyrite, sphalérite, (galène).
Dans le détail :
Nanisivik : pyrite, sphalérite, galène.
Elmwood-Gordonsville : low iron sphalerite calcite, fluorine, galène, barytine + bitume ou liquide d'hydrocarbure. Trace d'énargite.
Bleiberg-Kreuth, Mezica : sphalérite + galène + fluorine+ barytine abondante.
Sherman mine : peu de pyrite et chalcopyrite, barytine, High Cadmium , very low gold content (< 0,3 ppm Au), (« flocculant precipitation of acanthite in phreatic cave passage »).

Porteurs de métal recherché : Ge-sphalérite

Potentiel métallifère (tonnage, teneur) :	
Elmwood-Gordonsville	9,5 Mt @ 10 % Zn + 45 g/t Ag + 0,3 % Pb. Entre 200 et 800 ppm dans sphalérite noire ou rouge-jaune (400 ppm de moyenne) des districts du Tenessee (E et central). Le retraitement des résidus de Elmwood-Gordonsville mine a permis de fournir une grande partie de la production mondiale Ge (% ? ?) (sous-produit du Zn).
La-Croix-de-Pallières	80 000 t de Zn ; 34 000 t de Pb ; 30 t Ag ; 520 t de Cd ; 28 t Ge. La sphalérite contient 200 g/t Ag + 6,5 g/t Cd et 350 g/t Ge.
Nanisivik (1993)	Production : 11 Mt @10 % Zn + 1 % Pb Réserves : 2,3 Mt @ 8,5 % Zn, 0,2 % Pb (50 g/t Ag ? ?) Ge ?
Drau Range	Jusqu'à 350 ppm Ge dans les sphalérites
Gran Bretana Shalipayco	130 g/t Ge dans concentré de Zn

Commentaire :
Selon M. Jébrak, les karsts pourraient jouer un rôle actif, permettant le mélange entre des solutions météoriques minéralisées avec des eaux réductrices karstiques (Samama, 1986 ; Lagny et Rouvier, 1976) ou passif, piège de perméabilité. Leur évolution est presque toujours polyphasée, avec des karsts antérieurs à la minéralisation et des karsts tardifs. Les processus de dissolution et la minéralisation sont associés à des discontinuités sédimentaires qui contrôlent la perméabilité primaire des séries sédimentaires (Rizzi et Braithwaite, 1997).

Références

Sutherland R. et Dumka D. (1995) – *In:* Carbonate-hosted Pb-Zn-F-Ba deposits of N-America. Guidebook Serie, 22, p. 4-12.

Gaylord-Walt B. (1995) – In: Carbonate-hosted Pb-Zn-F-Ba deposits of N-America. Guidebook Serie, 22, p. 173-204.

Clayton R, Thorpe L (1982) - Geol. Assoc. Canada, special Paper 25, p.739-758.

Laudis G. et Tschauder R. (1990) – *In:* Carbonate-hosted sulfide deposits of the central - Colorado Mineral Belt. Ichnos. 7, p.339-366.

Kuhlemann J., Zeeh S. (1995) - *Econ. Geol*. vol. 90, p. 2073-2080.

Arne *et al*. (1991) - *Econ. Geol*. vol. 86, p. 699-717.

Jebrak M. - Manuel de Gîtologie.

Brown R. (1999) - USGS, Mineral Ind. Surv., Annual Review 98.

Soler P. (1987) - Min. Depos., 22, p. 135-143.

ANNEXE 7

Epithermal probable, Mantos de type « Leadville Type Mineralisation »

Fiche typologique simplifiée - Ge

Famille : Epithermal probable
Type : Mantos de type « Leadville Type Mineralisation » d'âge mésozoïque.

Principaux gisements **:**		
Gisement	**District/ Province**	**Pays**
Leadville District	Central Colorado	USA
Tintic	Utah (à 100 km au sud de Bingham)	USA
Fakou	Guangdong Shaoguan Linnan	CHN
Santa Eulalia		MEX
Naica ; Concepcion del Oro		MEX
Helvecia		ARG
Uchucchaccua, Huaron, Casapalca, Cerro de Pasco,		PER
Kabwe (= Broken Hill)		ZMB

Contexte géologique/gîtologique

Les mantos du district de référence de Leadville sont encaissés dans des roches dolomitiques (dolostones), en domaine de plate-forme carbonatée, datée du paléozoïque (et notamment du Mississipien durant le Carbonifère) . Cette plate-forme est intrudée par de nombreux porphyres (p. ex. Breece Hill stock) mis en place au Crétacé supérieur et au Paléogène.

Ces minéralisations (~ 40 Ma) sont à fort contrôle magmatique (syn à post-porphyre) et se sont mises en place à des conditions P-T : 1,2 kb (= 3,5 km), 300-450 °C, nettement plus chaudes (> 250 °C) que les MVT classiques (< 180 °C) Il s'agirait donc de minéralisations proches du type épithermal neutre, riches en métaux de base (présence parfois de skarn à magnétite), tout en sachant que des phénomènes de karstification précoces ont été invoqués (piège passif potentiel)

Présence de failles et de dykes intrusifs fonctionnant comme drains des fluides et présence d'intercalation de shales ou de sills de porphyre dans les carbonates jouant le rôle d'écran des fluides.

Minéralisation

Morphologie : Mantos c'est-à-dire corps de remplacement avec > 75 % de sulfures (amas de sulfures) stratabound dans des dolomites, le long de fractures (drains des fluides).

Association géochimique : 3 associations types pour ces minéralisations de haute température :
Cu, Zn, Pb, Ag - Pb, HZn, Ag - Cu, Zn, Ag, Au

Pb + Zn > 10 %, Cu 1 à 5 % → quasi-absence d'arsenic contrairement au MVT de type Kipushi.

Les mantos situés à proximité du porphyre de Breece Hill stock sont à Ag/Au = 20 et la proportion de Mn dans la gangue augmente en s'éloignant du porphyre en question.

Substance principale	Substance associée	Substance pénalisante
Ag-Au-Pb-Zn	Ge ?	Cd ?

Paragenèses :
Mantos distaux : 1) magnétite, sidérite (skarn), 2) pyrrhotite, pyrite, sphalérite, galène, tétrahédrite, argentite, électrum.
A titre d'information : Veines proches du stock porphyrique 1) pyrite, wolframite, scheelite, chalcopyrite, rhodocrosite, manganosidérite puis 2) sphalérite, galène, acanthite, bismuthinite, électrum.

Porteurs de métal recherché : La présence certaine de Ge dans la sphalérite n'est pas précisée (cf. publication).

Potentiel métallifère (tonnage, teneur) :	
Leadville District	24 Mt @ 4 g/t Au, 2-8 % Pb, 3-9 % Zn, 50-75 g/t Ag 8 900 t Ag, 106 t Au
Tintic District	Production : 19 Mt de minerai contenant 272 moz Ag, 1,14mt Pb, 225 000 t Zn,127 000 t Cu, 2,77moz Au (+ 650 000 oz Au en reserves)
Kabwe (Broken Hill)	1,75 Mt Zn + 0,8 Mt Pb (V, Cd) remplacement Si, surtout ino et phyllosilicates Zn Pb Ag V Cd Ge
Uchucchaccua, Huaron, Casapalca, Cerro de Pasco, Helvecia	Des données sont disponibles dans le SIG Andes sur le potentiel en Pb-Zn de ces gisements mais sans indication concernant le Ge.
Fakou	Mine « réputée » pour ses teneurs élevées en Ge-Ga

Commentaires :
Les concentrés riches en Ge des LTM (Amérique du Sud, …) sont activement recherchés par les « traders » pour le compte de fondeurs spécialisés (Hocquard et Gentilhomme, 1999).

Références

Shannon. J., Shannon G. (1985) - Mineralog. Record, Inc. Turcson, AZ, USA.

Lu *et al*. (1990) - *In:* Geol Soc. Ameri. Abstract n° 15010, Annual meeting.

Thompson T., Arehart G. (1990) - Monograph 7, p. 130-155.

Title S. (1990) - Proceedings of the quadrennial IAGOD Symposium. 8, p. A163-A164.

C. Hocquard et Ph. Gentilhomme (1999) - Note technique BRGM, mai 1999.

Morris H *et al*. (1990) - U.S. Geol. Bull. p. F1-F49.

ANNEXE 8

Epithermal neutre, type filonien à argyrodite dominante

Fiche typologique simplifiée - Ge

Famille : Epithermal neutre
Type : filonien à argyrodite dominante

***Principaux gisements* :**	
Gisement	**Pays**
Choroma	BOL
Oruro	BOL
Walyu (Youngdong)	COR
Alpamarca, Sayapullo, Santo Toribio, Pachapaqui (Perou Central)	PER

Contexte géologique

Le contexte géologique de Walyu est celui de veines épithermales à Au-Ag de type adulaire-séricite .

Minéralisation

Morphologie : veine quartzeuse à texture épithermale neutre.		
Substance principale	**Substance associée**	**Substance pénalisante**
Ag, Au, Zn,	Ge	

Paragenèse
A Walyu : paragenèse finale (stade 4) **:** carbonate + Ag natif + argentite, Ag-sulfosels + argyrodite + sphalérite.
La température de formation du stade 4 à argyrodite est comprise entre 180-155 °C (350 à 600 m de profondeur) alors que la température du système a débuté vers 350 °C (stade 1). Le stade aurifère est syn- stade 2 et 3.

Porteurs de métal recherché :
- Argyrodite (Ag_8GeS_6) en grains (< 80 µm) étroitement associé aux carbonates, polybasite - pearceite et à l'Ag natif.
- Éventuellement, composé SbPbSnGe.

Potentiel métallifère (tonnage, teneur) :	
Walyu	Production totale : 180 kg Au, 1 811 kg Ag, à partir d'un minerai titrant à 7 g/t Au, 600 g/t Ag. Les réserves s'élèvent à 55 000 t de minerai → 14 échantillons avec un maximum à 145 g/t Ge avec moyenne à 32 g/t Ge.
Oruro	Argyrodite, Ag_8GeS_6; SbPbSnGe
Choroma	Veines épithermales à PbZnGe : 5,5 g/t Ge

Commentaire :
P. Soler (1987) note que la pauvreté en Ge doit être considérée comme un trait caractéristique de l'épisode métallogénique tertiaire des Andes du Pérou central (contre-exemples : Sayapullo, Santo Toribio, Pachapaqui,…).

Références

Soler P. (1987) - Min. Depos., 22, p. 135-143.

SIG-Andes (Choroma, Bolivie).

Seong-Taek Y. *et al*. (1993) - Miner. Depos. 28, p. 107-121.

Chil-Sup. S. *et al*. (1992) - 29th Intern. Geol. Congress. Kyoto, Japan, Abstract.p. 748.

ANNEXE 9

Mésothermal tardi-orogénique, type veine à Ge-sphalérite dominant

Fiche typologique simplifiée - Ge

Famille : Mésothermal tardi-orogénique
Type : Veine à Ge-sphalérite dominant

Principaux gisements **:**		
Gisement	**District/ Province**	**Pays**
Saint-Salvy	Versant N de la Montagne Noire	FRA
Peyrebrune	Tarn (au NNW de Saint-Salvy)	FRA
Pontpéan	Ille-et-Vilaine	FRA
Plélauff	Côtes d'Armor	FRA
Fournial	Cantal	FRA
Le Cazaret	Cantal, Saint-Sentin-Cantales	FRA
Le Ranc	Aveyron	FRA
Villefort	Lozère	FRA
Ramponache	Lozère	FRA
Himmelfürst mine	Freiberg Saxe	DEU
Barquilla ?	Salamanca	ESP

Contexte géologique/gîtologique

Les minéralisations filoniennes sont encaissées dans un socle métamorphisé, souvent à proximité de granite et dans des séries métamorphisées riches en matière organique (schistes noirs). Elles se mettent en place tardivement dans l'histoire orogénique de la chaîne.

A titre de gîte de référence, le filon zincifère tardi-hercynien de Saint-Salvy est dans un environnement de schistes noirs et serait contrôlé par le granite du Sidobre (305 Ma ; 285 Ma ± 13 Ma, 281 ± 26 Ma) ; les veines y recoupent des dykes aplo-pegmatiques associés au granite. Selon Munor, la T° de formation de la sphalérite (Saint-Salvy) est évaluée à 80-140 °C à partir de fluides salés (23-25 wt % NaCl equiv.). Selon Cassard *et al*. (1994), il s'agirait d'une température de refroidissement du système et non pas de piégeage de Zn-Ge !
Pour certains (Marcoux *et al*., 1993), la minéralisation est génétiquement associée au granite tardi-varisque (vers 300 Ma), pour d'autres (Munoz, 1994) à des saumures résultant du lessivage d'évaporites à la fin du Lias ~180 Ma (MVT du Bassin aquitain).

Minéralisation

Morphologie : veine quartzeuse polyphasée à texture de type superficiel (quartz en cocarde) à Saint-Salvy.

Paragenèses : Sidérite, quartz, Ge-sphalérite ± rare galène argentifère		
Substance principale	**Substance associée**	**Substance pénalisante**
Zn, Ge	Pb, Ag, (Sb)	Cd

Porteurs de métal recherché : Ge-sphalérite ; argyrodite (Ag_8GeS_6) parfois présente (Le Cazaret, Himmelfürst mine,…). Briartite cadmifère à Barquilla.

Potentiel métallifère (tonnage, teneur) :	
Saint- Salvy	4 Mt @ 11 % Zn 500 000 t Zn, 400 t Ag, 500 t Ge → 55 à 1 200 g/t Ge dans sphalérite
Pontpéan (Ge, Cd)	80 000 t de sphalérite ; minerai @ 5 à 7 % Pb, 3% Zn, 100 g/t Ag 223 t Ag
Plélauff	7% Pb, 4,5 % Zn, Ag (galène argentifère) La galène contient en moyenne 250 g/t Ag La sphalérite contient 750 à 1 100 g/t Ge mais aussi 2 500 g/t Cd Potentiel 30 000 t métal minerai à 10 % Pb + Zn
Peyrebrune	480 ppm Ge ds Sphalérite 1957 : 780 g/t Ag + 240 g/t Ge ds conc. Zn
Le Ranc	La sphalérite contient 350 g/t Ge.
Barquilla	nd

Références

Barbanson L. et Geldron A (1983) - *Chron. Rech. Min*. n° 470, p. 33-42.

Cassard *et al*. (1994) - *Chron. Rech. Min*., n° 514, pp. 3-37.

Fogliérini *et al*. (1980) - Public. 26^{e} congrès Geol. Intern., Paris, Juillet 1980.

Geldron (1983) - *Chron. Rech. Min*., n° 470, p. 25-53.

Marcoux *et al*. (1993) - C.R. Acad. S., t.316, Série II, p. 1091-1098.

Munoz M. *et al*. (1994) - *Applied Geoch*., vol. 9., p. 609-626.

Pascua M. *et al*. (1997) - *The Can. Mineralog*., vol. 35, p. 39-52.

L'indium

Sommaire

3. L'indium 173

3.1. Economie de l'indium 173

3.1.1. Généralités sur l'élément 173
3.1.2. Produits marchands 174
3.1.3. Analyse de la demande 174
3.1.4. Panorama de l'offre 176
3.1.5. Régions productrices 176
3.1.6. Conclusion 177
3.1.7. Bibliographie économique 179

3.2. Traitement des minerais et métallurgie de l'indium 179

3.2.1. Minéraux porteurs de l'indium versus topologie des gisements 179
3.2.2. Propriétés chimiques de l'élément et de ses dérivés (implications pour le traitement) 180
3.2.3. Méthodes de traitement de l'indium par filière 181
3.2.4. Raffinage et purification 187
3.2.5. Ultrapurification 188
3.2.6. Bibliographie procédés-traitement 188

3.3. Gîtologie de l'indium 189

3.3.1. Les gisements Sn-polymétalliques 190
3.3.2. Les amas sulfurés volcanogéniques (VMS) 197
3.3.3. Les amas sulfurés exhalatifs-sédimentaires (Sedex) 200
3.3.4. Autres gîtes indifères 201
3.3.5. Critères de sélection de cibles 202
3.3.6. Conclusions - perspectives 202
3.3.7. Bibliographie géologique et gîtologie 204

Liste des figures

Fig. 1 - Evolution des prix mensuels de l'indium (1995 - 2001) (Source : Metall. Bulletin) 177
Fig. 2 - Filière minerai sulfuré (zinc). Récupération de l'indium par Anaconda (Brevet de 1940) 182
Fig. 3 - Filière minerai sulfuré (zinc). Récupération de l'indium à Rammelsberg, Freiberg, ex. RFA 184
Fig. 4 - Filière minerai sulfuré (plomb-zinc). Récupération de l'indium par Cominco à Trail, Canada (1985) 185
Fig. 5 - Filière minerai d'étain. Extraction de l'indium des scories de la métallurgie de l'étain 186

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Secteurs d'utilisation de l'indium sur le marché américain (Source : USGS, 2001) 175
Tabl. 2 - Consommation japonaise par application (t) d'indium primaire (Source : Mining Annual Review, 2001) 175
Tabl. 3 - Production d'indium primaire (t) par région (Source : Mining Annual Review, 2001) 176
Tabl. 4 - Prix annuels moyens de l'indium sur le marché américain (indium à 99,97 %) 177
Tabl. 5 - Minéraux propres d'indium 179
Tabl. 6 - Principaux minéraux porteurs d'indium 180
Tabl. 7 - Exemples de skarns indifères associés à des skarns Sn-polymétalliques ... 191
Tabl. 8 - Exemples de gîtes indifères associés aux minéralisations Sn-sulfures polymétalliques de type « greisen » 192
Tabl. 9 - Exemples de gîtes indifères associés aux minéralisations Sn-polymétalliques volcano-plutoniques 194
Tabl. 10 - Indices indifères français associés à des séries volcano-sédimentaires à volcanisme basique (minéralisations Sn-polymétalliques et Zn-Pb) 195
Tabl. 11 - Exemples de minéralisations à Sn-In associées au volcanisme rhyolitique (« Type mexicain ») 196
Tabl. 12 - Exemples de minéralisations indifères associées à des amas sulfurés volcanogéniques (VMS) 198
Tabl. 13 - Gîtes exhalatifs-sédimentaires (« Sedex ») à indium 200

Liste des annexes

Ann. 1a - Gisements Sn-polymétalliques. Minéralisations de la zone de Fire Tower, Mount Pleasant, New Brunswick, Canada (fiche typologique Simplifiée - In) 211
Ann. 1b - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Mangabeira, province à étain de Goias, Brésil (fiche typologique simplifiée - In) 213
Ann. 1c - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Tosham, Haryana, Inde (fiche typologique simplifiée - In) 214
Ann. 1d - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Goka, district de Naegi, Japon (fiche typologique simplifiée - In) 215
Ann. 1e - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Toyoha, Hokkaido, Japon (fiche typologique simplifiée - In) 216
Ann. 1f - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Omodani, Hida marginal belt, Japon (fiche typologique simplifiée - In) 217
Ann. 1g - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Akenobe, Maizuru belt, Japon (fiche typologique simplifiée - In) 218
Ann. 1h - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Fukoku, Maizuru belt, Japon (fiche typologique simplifiée - In) 219
Ann. 1i - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Ikuno, Hyogo, Honshu, Japon (fiche typologique simplifiée - In) 220
Ann. 1j - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Charrier, Allier, France (fiche typologique simplifiée - In) 221
Ann. 1k - Gisements Sn-polymétalliques. Gîte de Montgros, Langeac, Haute-Loire (fiche typologique simplifiée - In) 222
Ann. 1l - Gisements Sn-polymétalliques. Gisement de Dzhalind (Dzalinskoe), Little Khingan Ridge, Sibérie, Russie (fiche typologique simplifiée - In) ... 223
Ann. 2a - Amas sulfurés volcanogéniques (VMS). Gisement de Kidd Creek, Ontario, Canada (fiche typologique simplifiée - In) 225
Ann. 3a - Amas sulfuré exhalatif-sédimentaire (Sedex). Gisement de Rammelsberg, Allemagne (fiche typologique simplifiée - In) 229
Ann. 4 - Autres gîtes indifères. Volcan de Kudryavii, Ile de Iturup, îles Kouriles, Russie (fiche typologique simplifiée - In) 233

3. L'indium

3.1. ÉCONOMIE DE L'INDIUM

Principaux contributeurs : Ph. Gentilhomme, C. Hocquard, R. Pelon.

3.1.1. Généralités sur l'élément

a) Propriétés physiques et chimiques

L'indium a été découvert en 1863 dans un minerai de zinc. Il appartient au groupe 3 de la famille principale composée du bore, de l'aluminium, du gallium et du thallium. Cette position lui confère un caractère métallique. C'est un métal blanc argenté, avec un éclat métallique brillant, très malléable, qui n'est pas oxydé à sec et à température ambiante par l'air ou l'oxygène. L'atome d'indium possède trois électrons périphériques. L'élément présente deux isotopes naturels, ^{115}In (96 %) et ^{113}In (4 %).

L'indium a la même abondance relative que l'argent (0,1 ppm dans la croûte terrestre), mais il ne constitue pas de gisements spécifiques.

b) Principales applications

L'indium réagit directement quand il est chauffé avec l'arsenic, le sélénium, le tellure, le germanium, l'étain, le soufre, le phosphore, le chlore, l'oxygène (formation d'oxyde In_2O_3 et In_2O), etc. Tous ces composés ont des propriétés électroniques mises en œuvre pour les couches conductrices électriques (ITO, TFT-LCD)[7] dans les équipements informatiques et de communications modernes en particulier et opto-électroniques.

L'oxyde In_2O_3 est conducteur d'électricité ; en fine pellicule, il donne des verres transparents et conducteurs utilisés en aéronautique (vitres chauffantes d'avions de ligne). L'application principale actuelle (50 à 70 % de la consommation) est l'électrode transparente en « ITO » (Indium Tin Oxide) des écrans à cristaux liquides. InAs, InSb et InP sont des semi-conducteurs qui présentent des applications particulières comme les diodes électroluminescentes (LED), les capteurs infrarouges ou les détecteurs de champ magnétique.

Les autres particularités de l'élément sont un point de fusion bas (156 °C) et un point d'ébullition élevé (2 080 °C). L'indium, comme le gallium, reste liquide sur une plage de température de près de 2 000 °C. Ces deux éléments forment avec le bismuth, le cadmium, le plomb et l'étain des alliages à bas point de fusion, mis en œuvre dans les soudures en électronique, fusibles, etc.

[7] ITO Indium Tin Oxide ; LCD Liquid Crystal Display ; TFT Thin Film Transistor.

Le métal est, par ailleurs, extrêmement plastique (propriété mise à profit en dentisterie, chirurgie et scellements de précision) et conserve ses propriétés mécaniques à basse température : on en fait des joints pour fusées ou en technologie de l'ultravide. Des traces de plomb durcissent l'indium, et l'indium durcit l'étain. Il a été utilisé pendant la dernière guerre mondiale, allié à l'argent et au plomb comme lubrifiant à sec de certaines pièces (coussinets) de moteurs d'avion.

Il est soluble dans les acides minéraux industriels mais insoluble dans les alcalis industriels (soude, potasse). Il s'électrolyse facilement et dépose de très fines couches très adhérentes.

c) Santé et environnement

La toxicité de l'indium est faible ; il n'est ni cancérigène ni tératogène. L'indium ne présente pas d'effet connu sur l'environnement.

3.1.2. Produits marchands

Le produit le plus couramment fabriqué et commercialisé est l'indium de pureté minimale 4N (99,99 % In). Des produits de pureté 2N à 7N sont aussi commercialisés. La Chine met actuellement sur le marché de l'indium peu raffiné à 99,97 %.

3.1.3. Analyse de la demande

a) Secteurs d'utilisation

L'indium est un élément possédant des propriétés physiques, électriques et optiques uniques. Encore récemment, les usages de ce métal restaient confinés à des applications technologiques de pointe très spécifiques. Cette situation a profondément changé au cours de la dernière décennie, avec le développement d'industries majeures basées sur des technologies rendues possibles par l'indium : cette même période a vu l'adoption à grande échelle sur les marchés de grande consommation de produits technologiques liés à l'information, en croissance explosive : communications, réseaux de fibre optique, micro-informatique, etc.

L'indium est utilisé aujourd'hui dans une large gamme de produits et en priorité dans l'électronique.

L'utilisation et le marché actuellement les plus importants sont les films minces transparents (TFT), utilisant l'oxyde d'indium - étain (ITO : Indium Tin Oxide) déposé sur substrat de verre ou polyester. En raison des propriétés combinées de transparence optique et de conductivité électrique de l'ITO, ces films minces sont utilisés pour la fabrication d'écrans plats (70 % de la demande), particulièrement ceux utilisant la

technologie des cristaux liquides (LCD : Liquid Crystal Display) (téléphones portables, micro-ordinateurs).

De nombreuses applications nouvelles sont, par ailleurs, appelées à des développements en croissance : technologie « OLED » (Organic Light Emissive Diode) pour écrans plats (téléphones mobiles), réflecteurs infrarouges transparents dans le visible, opto-électronique (circuits intégrés, photodiodes et lasers pour réseaux de fibre optique), diodes luminescentes à basse consommation d'énergie (LED utilisant les composés InGaN et AlGaInP).

Les autres applications de l'indium comprennent la soudure, les alliages à bas point de fusion, les batteries alcalines-manganèse, les lampes à sodium à basse pression, etc. (tabl. 1).

Electrodes	Soudure et alliages	Composants électriques et semi-conducteurs	Recherche et autres
49 %	33 %	14 %	4 %

Tabl. 1 - Secteurs d'utilisation de l'indium sur le marché américain. (Source : USGS, 2001).

b) Évolution globale

La demande d'indium est croissante grâce à sa place dans la technologie de l'affichage sur petits écrans plats. La progression de la téléphonie mobile et des écrans plats a stimulé cette demande.

Selon B. O' Neill, 2001 (Arconium), la consommation mondiale d'indium en 2000 est estimée à 423 t de métal, dont 300 t d'ITO. Elle pourrait atteindre 800 t dès 2005.

c) Régions consommatrices

Le Japon reste le plus gros consommateur d'indium (335 t In au total en 2000). Les principaux secteurs d'utilisation sont présentés tableau 2 :

Application	1996	1997	1998	1999	2000
ITO	60	70	60	68	80
Luminophores	9	6	6	6	5
Semi-conducteurs	7	6	7	7	8
Batteries	1	4	4	4	4
Alliages (solder/fusible)	12	9	11	10	11
Alliages dentaires	2	2	2	2	2
Autres	5	8	9	9	10
Total	99	105	99	106	120

Tabl. 2 - Consommation japonaise par application (t) d'indium primaire. (Source : Mining Annual Review, 2001).

Les Etats-Unis ont une consommation stable d'environ 50 t/an. Ils importent cependant d'importantes quantités d'In sous forme de composants prêts à monter, d'origine asiatique.

3.1.4. Panorama de l'offre

a) Indium primaire

Il se trouve surtout associé aux gisements de zinc (la majorité des réserves), de plomb, de cuivre et d'étain (cf. chap. 3). L'indium est un sous-produit final du traitement ou de l'affinage de ces métaux.

L'offre a considérablement augmenté récemment, en raison de l'exploitation des gisements de zinc chinois. La nouvelle fonderie de Zn de Huaxi (Guanxi) récupérera 41 t d'indium par an, soit 20 % de la production mondiale. Ceci a abouti au cours des dernières années à une offre abondante d'indium peu raffiné.

b) Indium secondaire

Une grande partie des déchets de fabrication des composants est aujourd'hui récupérée et recyclée (O' Neill, 2001). C'est souvent le fournisseur d'indium primaire qui prend en charge lui-même le recyclage de ces résidus. Le recyclage des déchets de fin de vie est quant à lui beaucoup plus restreint. La collecte d'infinies quantités de composants très variés avec indium dispersé est en effet très difficile à organiser.

3.1.5. Régions productrices

L'évolution récente des productions d'indium primaire par région est présentée tableau 3.

Pays	**1996**	**1997**	**1998**	**1999**	**2000**
UE	66	75	75	75	80
Canada	40	25	30	35	35
Japon	20	35	25	30	25
Chine	25	30	40	58	80
CEI	18	30	15	15	5
Pérou	4	2	4	4	4
Total	173	197	189	217	229

Tabl. 3 - Production d'indium primaire (t) par région. (Source : Mining Annual Review, 2001).

Les sources les plus importantes d'indium sont localisées en Chine, au Canada, en CEI. En revanche la récupération se faisant au niveau de la raffinerie, l'indium est aussi produit de façon significative par les grands affineurs de zinc européens (Metaleurop). La Chine possède plusieurs usines de production, à partir des minerais d'étain et de zinc. Dans certains cas, l'indium est le seul produit.

La société française Metaleurop reste le plus gros producteur d'indium primaire, l'autre principal acteur européen étant Umicor (ex Union Minière).

3.1.6. Conclusion

a) Prix

Historiquement, l'industrie de l'indium a eu des difficultés à maîtriser les sauts de demande ou les perturbations de production primaire, induisant des sauts significatifs des cours (« pic » à plus de 500 $/kg au deuxième semestre 1995, fig. 1).

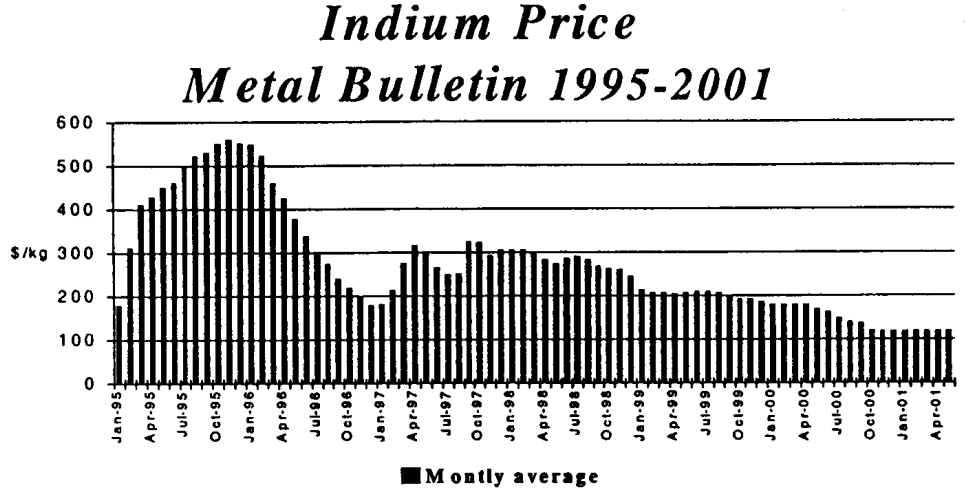


Fig. 1 - Evolution des prix mensuels de l'indium (1995 - 2001). (Source : Metall. Bulletin).

Prix	2000	1999	1998	1997	1996	1995
US$/kg	188	303	296	309	370	350

Source : USGS, 2000.

Tabl. 4 - Prix annuels moyens de l'indium sur le marché américain (indium à 99,97 %).

Malgré une croissance significative de la demande mondiale en indium, une érosion progressive des prix est observée (tabl. 4). Le prix de l'indium a chuté considérablement en 2000, malgré une augmentation de la demande. Cette chute des cours est expliquée par l'effet combiné des recyclages croissants d'ITO (Japan Energy, Mitsui, Arconium) et la production - exportation croissante d'indium primaire en provenance de Chine depuis cinq ans. Cette baisse a pourtant été atténuée par les anticipations favorables portées sur la demande en produit de haute qualité pour ITO.

En septembre 2001, les lingots d'indium à 99,97 % étaient cotés entre 91 et 115 US$/kg.

Il n'y a actuellement pas de raison prévisible d'anticiper une forte variation des prix, puisque la demande croissante rencontre une offre adéquate. Mais la prudence et la vigilance restent de mise à moyen terme.

b) Marché

Les développements cités précédemment, relativement nouveaux, ont trouvé des applications commerciales au cours de la dernière décennie ; la forte croissance de ces applications, couplée à celle plus modérée d'autres utilisations (batteries alcalines, fusibles) a provoqué une forte augmentation de la demande.

Pour B. O'Neill, celle-ci continuera à être dominée par la croissance de consommation d'ITO, essentiellement pour le marché des écrans plats ; une croissance modérée est attendue pour les applications plus traditionnelles, comme les batteries alcalines et les alliages fusibles.

c) Perspectives

Le marché semblait présenter une certaine stabilité à long terme, étant donné les réserves mondiales, la croissance de la demande et l'efficacité grandissante de la production et du recyclage.

Roskill prévoyait en 1999 une demande mondiale de 250 t d'indium primaire en 2005 (soit une croissance de 10 % en 5 ans, ce qui est modéré). Selon B. O' Neill, 2001 (Arconium), la consommation mondiale d'indium en 2000 est estimée à 423 t de métal, dont 300 t d'ITO et pourrait atteindre 800 t dès 2005 (cette estimation beaucoup plus élevée que dans le scénario précédent prend en compte la consommation de métal secondaire provenant du recyclage d'ITO).

Cependant certains éléments pourraient inciter à plus de réserve : l'essouflement des applications dans le secteur des télécommunications et de récentes améliorations technologiques dans le domaine des TFT (Thin Film Transparent), utilisant moins d'indium dans les écrans, pourraient affecter l'évolution de la consommation de ce métal, par ailleurs très prometteur.

Toutefois, compte tenu des propriétés uniques de l'indium, le développement de nouvelles technologies impliquant le métal à l'échelle commerciale n'est pas à exclure ; la baisse des prix pourrait aussi créer de nouveaux secteurs d'utilisation dans des produits de grande diffusion.

3.1.7. Bibliographie économique

Minor Metals Yearbook, Metal Bulletin (2000).

Mining Annual Review (2001).

O'Neill B. (2001) - Indium : Key element in future information technology markets. Metal Bulletin, in association with the Minor Metals Trade Association, 13th Minor Metals Seminar, 10 - 12 june 2001, Le Meridien Nice, France.

USGS (2000, 2001).

http://www.alphametals.com/.

http://www.arconium.com/.

http://www.indium.com/index1.html.

www.indium.com.

3.2. TRAITEMENT DES MINERAIS ET MÉTALLURGIE DE L'INDIUM

Principaux contributeurs : P. Ollivier

3.2.1. Minéraux porteurs de l'indium versus typologie des gisements

a) Minéraux porteurs de l'indium

L'abondance moyenne de l'indium dans l'écorce terrestre est voisine de 0,1g/t, comparable à celle de l'argent. Les minéraux propres d'indium, rares, sont pour la plupart des sulfures mixtes ou complexes (tabl. 5).

Minéral	Composition	Provenance
Dzhalindite	$In(OH)_3$	Dzhalind (Sibérie)
Indite	$FeIn_2S_4$	Sibérie
Laforêtite	$AgInS_2$	Toyoha (Jap.), Montgros (Fr)
Roquésite	$CuInS_2$	Charrier, (Fr)
Sakuraiite	$(Cu, Fe, Zn)_3 (In, Sn)S_4$	Ikuno (Japon)
Yanomamite	$InAsO_4, 2H_2O$	Mangabeira (Brésil)
Zn-In	$CuZn_2InS_4$	(Ohta, 1980)
Yixunite	PtIn	Chine
Unnamed 416	$Cu (Zn, Fe)_2 InS_4$	
Unnamed 417	$Cu_3 (Zn, Fe)_2 In_3S_8$	
Unnamed 681	$Zn_3 Cd In_2 S_7$	
Unnamed 682	$Zn Cd In_2 S_5$	
Unnamed 683	$CdInS_4$	Kudryavyi (Iles Kuril)

Tabl. 5 - Minéraux propres d'indium.

C'est essentiellement dans les minerais de zinc (sphalérite) et d'étain (cassitérite, stannite) que l'indium est le plus fréquemment identifié ; les sphalérites du gisement de zinc de Huari-Huari (Bolivie) contiennent en moyenne entre 0,2 % et 0,3 % In. L'indium peut également être présent en teneurs significatives dans de nombreuses autres phases minérales (tabl. 6), comme les cylindrites argentifères des filons boliviens (thio-antimonio-stannates de formule $Pb_3Sb_2Sn_6S_{21}$), à des teneurs de 0,05 % à 1 %.

Minéraux et Composition	In (g/t)	Localisation
Sphalérite : (1-x)ZnS + 0,5x $CuInS_2$	1-90 000	Canada
Galène	1-100	Canada, Pérou
Chalcopyrite	1-5 000	
Bornite	1-1 000	
Chalcocite, covellite	1-500	
Enargite	1-100	
Tétraédrite	1-160	
Cassitérite	0,5-13 500	UK
Stannite - kestérite	1-160 000	
Cylindrite	500 - 10 000	Bolivie
Arsénopyrite	0,5-20	
Pyrite	0-50	
Wolframite	0-16	

Tabl. 6 - Principaux minéraux porteurs d'indium.

b) Les principales sources d'approvisionnement et leurs minerais

• Gîtes indifères primaires

L'indium est récupéré en tant que sous-produit au cours du traitement ou de l'affinage de métaux comme Zn, Sn. Il n'existe actuellement pas d'exploitation minière ou de transformation de ressources minérales retirant profit uniquement de la vente de l'indium. Les principales typologies des gîtes indifères sont présentées §. 3.3.

• Produits anthropiques (cendres, recyclage)

Au cours de la métallurgie du zinc et du plomb essentiellement, l'indium se concentre dans les rejets tels que scories, cendres volantes et suies.

Les techniques pour extraire et concentrer l'indium sont connues, mais complexes à mettre en œuvre, essentiellement à cause des impuretés comme le fer et le zinc, l'étain, le plomb, etc.

3.2.2. Propriétés chimiques de l'élément et de ses dérivés (implications pour le traitement)

a) Le métal

Les principales propriétés du métal et les applications qui en découlent sont présentées chapitre 1.

b) Les dérivés oxygénés

Les dérivés oxygénés de l'indium sont nombreux et ressemblent à ceux de l'aluminium et du germanium. L'hydroxyde d'indium $In(OH)_3$ est obtenu avec les alcalis industriels mais il ne se redissout pratiquement pas en milieu très alcalin.

c) Les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés ont un caractère covalent marqué. Le chlorure $InCl_3$, $4H_2O$ précipite avec formation d'un sel tétrahydraté.

3.2.3. Méthodes de traitement de l'indium par filière

Il existe trois filières de traitement de minerais principales qui ont fait l'objet de développement commercial :

- **la filière zinc** (minerai sulfuré), avec récupération de l'indium dans les suies et le plomb, rejet du raffinage du zinc à haute température ;
- **la filière plomb-zinc** (minerai sulfuré), très proche de la première, utilisant la technologie de grillage ISF[8] ;
- **la filière minerai d'étain**.

Une dernière filière concerne la récupération d'indium dans des produits recyclés (**filière « recyclage »**).

a) La filière minerai sulfuré (zinc)

Ce procédé a été développé par Anaconda Copper Mining Cy. L'indium est récupéré des calcines du grillage des sulfures de zinc et des fumées oxydées. Ces résidus sont débarrassés en premier lieu de leur contenu en zinc, par un lavage méthodique en milieu sulfurique à pH modéré puis après décantation, le résidu contenant l'indium est repris et solubilisé par une solution sulfurique plus concentrée à 20-30g/l H_2SO_4.

Les impuretés majeures comme le cuivre, l'arsenic, l'antimoine, le germanium sont ensuite précipitées sous forme de sulfure par l'hydrogène sulfuré. La solution d'indium acidulée est alors traitée par de la poudre de zinc ou d'aluminium pour extraire l'indium par cémentation.

L'indium métal sous forme d'éponge est alors coulé après fusion en présence de soude, ce qui élimine les dernières traces de zinc (fig. 2).

[8] Imperial Smelting shaft Furnace

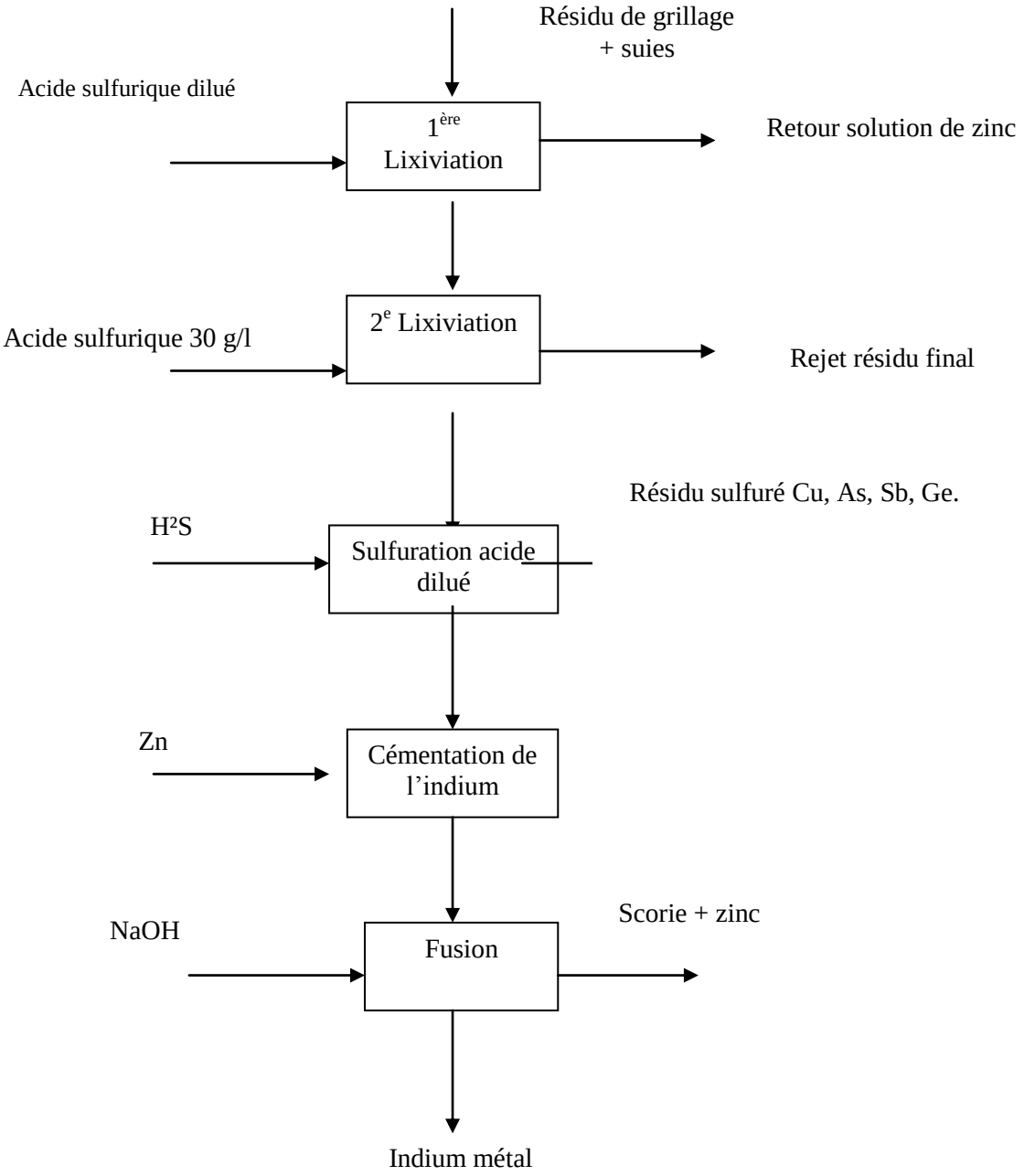


Fig. 2 - Filière minerai sulfuré (zinc). Récupération de l'indium par Anaconda (Brevet de 1940).

Lors du raffinage du zinc produit à partir des concentrés de flottation des minerais de Rammelsberg[9] et Bad Grund à la fonderie Imperial Smelting de Duisburg (RFA), l'indium se concentre avec le plomb. Le résidu plombeux est alors grillé en présence d'oxygène pour être transformé en litharge qui titre alors entre 1 % et 4 % d'indium.

La litharge est dissoute par de l'acide sulfurique qui dissout également la quasi-totalité de l'indium. Après filtration du résidu, l'indium est séparé de la solution par cémentation sur grenailles de zinc. L'éponge brute titre en moyenne 95 % In.

L'indium est redissout dans l'acide sulfurique, cette solution est purifiée par deux étapes successives de cémentations ; l'un sur des morceaux d'indium pour extraire l'étain, puis par un alliage de zinc contenant 1 % d'indium et 0,3 % de cadmium pour extraire le cadmium et le thallium.

L'indium à 99,99 % est finalement élaboré par une troisième cémentation sur poudre de zinc. La mise en forme métallique est réalisée après fusion en présence de soude (fig. 3).

b) La filière minerai sulfuré (plomb-zinc)

A l'usine Cominco de Trail (Canada), l'étain et l'indium s'accumulent dans les suies et les cendres du four de grillage des concentrés sulfurés plomb-zinc. Ces suies, avec des scories de la raffinerie plomb sont mélangées avec du coke et traitées en discontinu dans un four tournant.

On ajoute du fer pour éliminer l'arsenic dans un speiss au moment de la coulée et un alliage étain-plomb-indium est finalement coulé en lingotières en forme d'anode.

Le raffinage électrolytique est conduit en milieu fluorosilicaté, pour donner une cathode étain-plomb ; l'antimoine et l'indium sont collectés dans les boues anodiques. Ces boues sont recueillies, séchées puis sulfatées par empattage sulfurique à 200 °C-250 °C, puis la masse après refroidissement est traitée par de l'eau pour en solubiliser les métaux.

Le cuivre et l'antimoine dans la solution acide sont alors cémentés sur des feuilles d'indium. La solution d'indium purifiée obtenue est ensuite électrolysée. L'indium peut aussi être cémenté de la solution purifiée par de l'aluminium ou du zinc.

Le cément d'indium est alors refondu et électro-raffiné. Le schéma de principe est présenté figure 4.

[9] Gisement de type « exhalatif - sédimentaire », dont l'exploitation (Preussag puis Metaleurop) s'est arrêtée en 1988, situé près de Goslar, Hartz, (Allemagne).

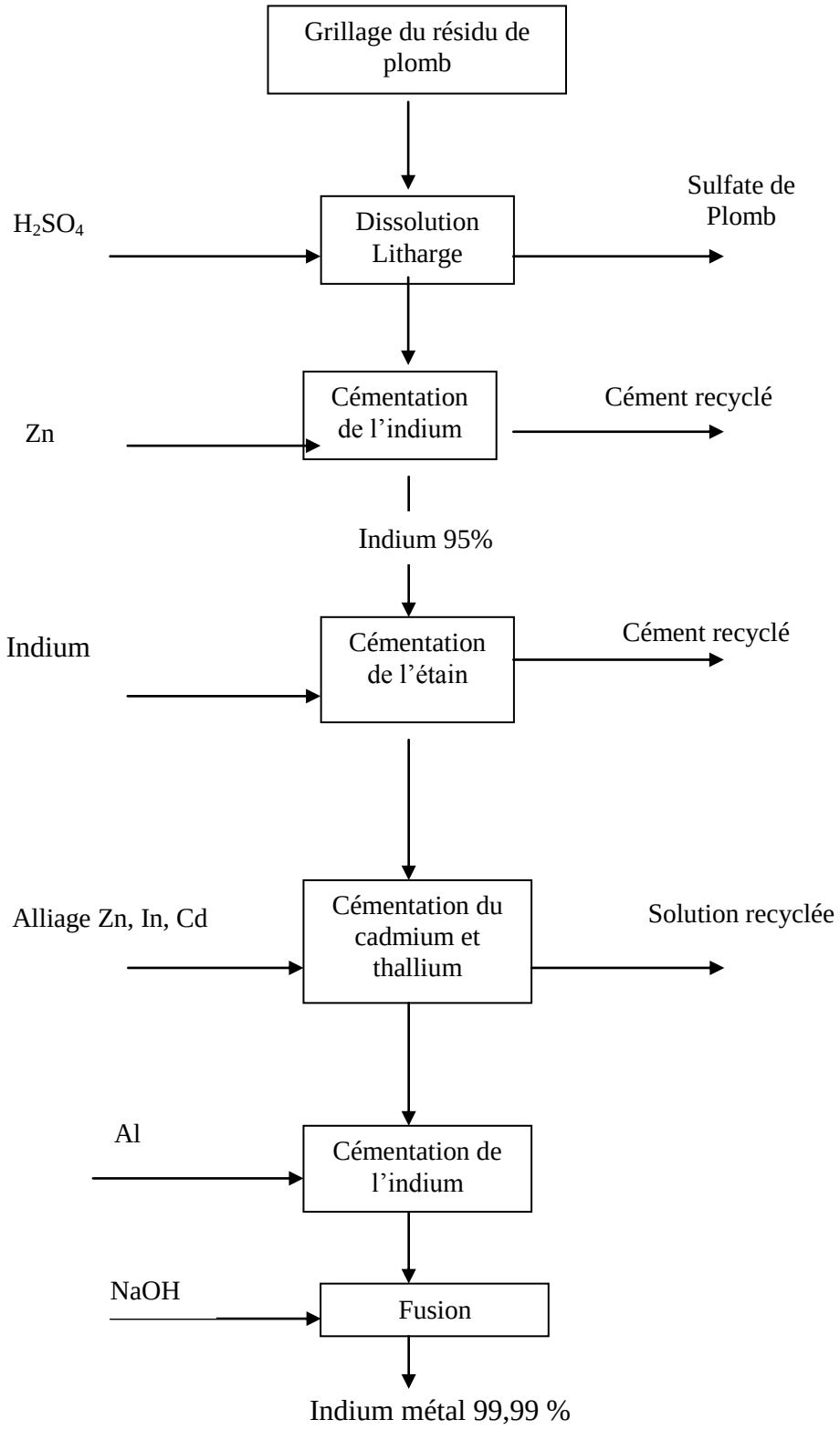


Fig. 3 - Filière minerai sulfuré (zinc). Récupération de l'indium à Rammelsberg, Freiberg, ex. RFA.

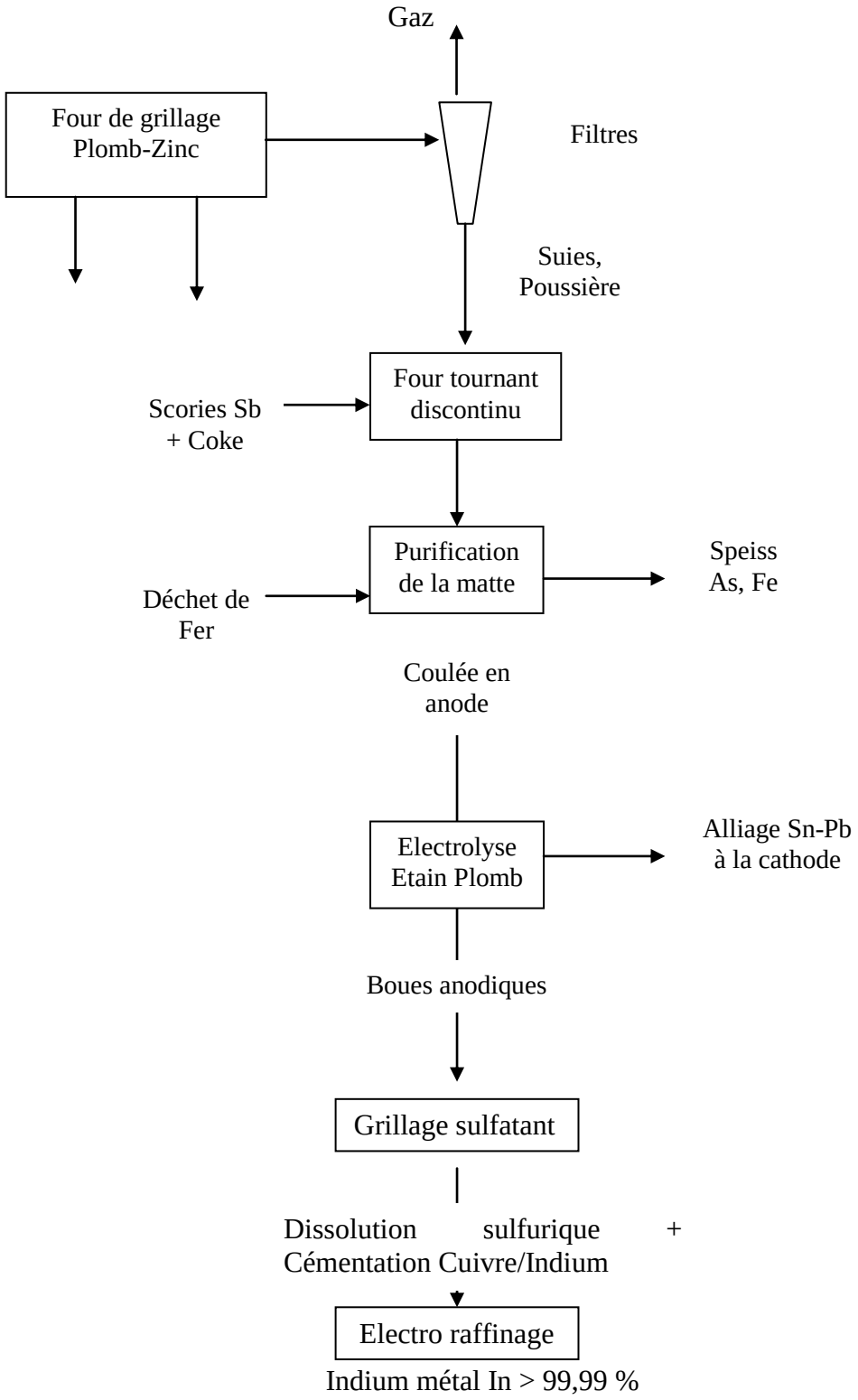


Fig. 4 - Filière minerai sulfuré (plomb-zinc). Récupération de l'indium par Cominco à Trail, Canada (1985).

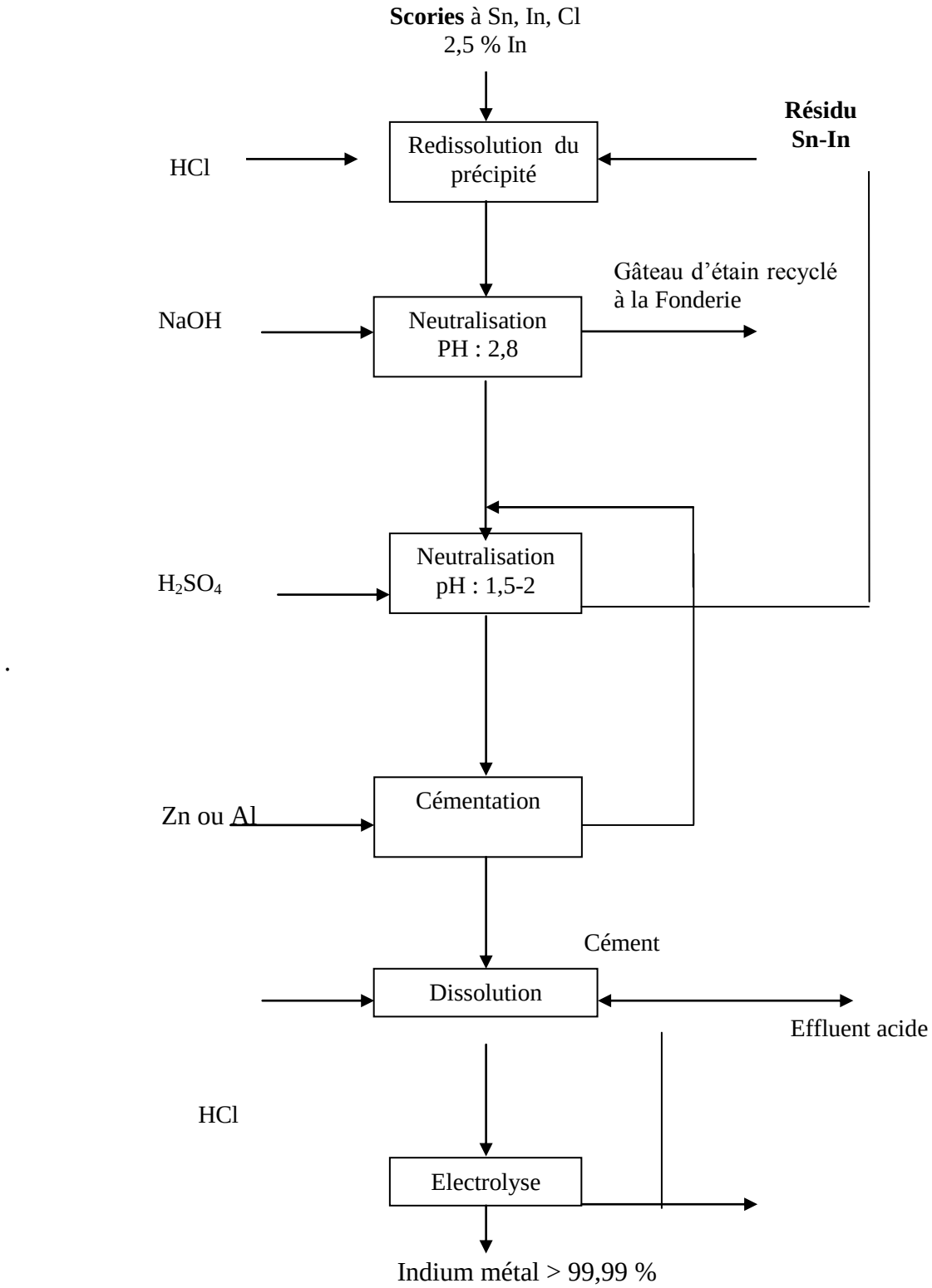


Fig. 5 - Filière minerai d'étain. Extraction de l'indium des scories de la métallurgie de l'étain.

c) La filière minerai d'étain

A l'usine d'électro-raffinage d'étain de Rio Tinto à Capper Pass Melton, North Humberside (UK), une scorie contenant 2,5 % d'indium est élaborée dans le cours du procédé de raffinage de l'étain, après l'addition en fin de traitement de chlorure de calcium pour volatiliser le reste de l'étain piégé dans le laitier.

Cette scorie chlorurée riche en indium est traitée par hydrométallurgie dans deux étages de neutralisation/précipitation qui produisent une solution d'indium purifiée pouvant être directement électrolysée. La cathode métallique a un titre supérieur à 99,99 %.

Cette fonderie d'étain, acquise en 1967 par RTZ, a fermé ses portes en 1991 pour des raisons commerciales et a été démolie en avril 1993 (fig. 5).

d) La filière recyclage

Parmi les acides minéraux, l'acide nitrique est le plus apte à traiter les scraps industriels. Un schéma général de traitement peut être déduit des nombreuses possibilités offertes par la chimie pour un déchet qui pourrait être un alliage Pb-Sn-In pour soudure.

L'attaque est conduite en présence d'acide chlorhydrique à 80 °C-90 °C. Le plomb est insolubilisé sous la forme de chlorure $PbCl_2$. En neutralisant par la soude à pH 2,2, l'étain est ensuite précipité. Les traces de plomb et d'étain, qui sont restées en solution, sont extraites par cémentation sur des feuilles d'indium et la solution d'indium est finalement électrolysée entre des électrodes de titane.

Il existe de nombreuses variantes de ce procédé, incluant l'extraction et la purification par solvant de l'indium avec les hydroxy-oximes (LIX 973).

3.2.4. Raffinage et purification

Les céments (éponges) d'indium ou les lingots d'un titre compris entre 99,7 % (2N7) et y compris 99,99 % (4N) doivent être purifiés pour la plupart des usages, en électronique en particulier.

L'électrolyse est la méthode de production du métal 5N, voire 6N, en fonction de la teneur des impuretés résiduaires. Le bain est en général chlorhydrique, réglé à un pH de 2,2-2,5 avec 80-100 g/l de chlorure de sodium pour obtenir une bonne conductivité. Des électrolyses industrielles ont été également réalisées en milieu sulfurique, sulfamate, fluo borate, en présence de cyanure. De la glue ou du dextrose peuvent être rajoutés pour contrôler l'accrochage du métal à la cathode.

La densité de courant est de 100 Amp/m² et le voltage compris entre 2V et 5V, la température étant comprise entre 20 °C et 50 °C.

Le métal à raffiner est mis en position d'anode soluble. Les boues anodiques sont collectées dans des sacs poreux et le métal à la cathode a souvent un aspect dendritique. Les impuretés sont difficiles à éliminer uniquement par cette méthode. On peut répéter, en boucle, dissolution et électrolyse pour aboutir à la qualité recherchée.

La volatilisation sous vide à haute température jusqu'à 2 000 °C est toutefois la méthode efficace pour éliminer les dernières traces d'impuretés telles que le soufre, le cadmium, le sélénium, le tellure, le zinc, le plomb et le thallium.

3.2.5. Ultrapurification

La fusion de zone permet également d'aller plus loin pour préparer en particulier la qualité commerciale la plus fine (7N) et d'éliminer le cadmium, le cuivre, le zinc, l'or, l'argent, le nickel. Cette méthode est cependant délicate, car elle doit être réalisée à basse température du fait du faible point de fusion de l'indium.

3.2.6. Bibliographie procédés - traitement

Alguacil Solvent extraction of indium (III) by LIX 973N (1999) - *Hydrometallurgy*, 51, p. 97-102.

Barakat M.A. (1998) - Recovery of lead, tin and indium from alloy wire scrap. *Hydrometallurgy*, 49, p. 63-73.

Habashi F. (1997) - Handbook of Extractive Metallurgy, Ed. Wiley-VCH ; Tome 3, Indium p. 1531-1541 (44 ref.).

Mining Magazine, July 1988, Rammelsberg, p. 18-25.

O'Neill B. (2001) - Indium : Key element in future information technology markets. Metal Bulletin, in association with the Minor Metals Trade Association, 13th Minor Metals Seminar, 10 - 12 june 2001, Le Meridien Nice, France.

Pascal P. (1961) - Nouveau traité de chimie minérale, tome 8 (Ed Masson et Cie).

Recycling metals. USGS Minerals Yearbook (1999) - Indium, p. 62-65.

Brown Rob. USGS Minerals Yearbook (1999) - Indium.
http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/Indium

Capper Pass http://ca.us.biz.yahoo.com/rf/010315/115149242.html.

Indium Corporation of America http://www.indium.com.

3.3. GÎTOLOGIE DE L'INDIUM

Principaux contributeurs : C. Lerouge, Y. Deschamps.

L'approvisionnement en indium comporte des **sources primaires** (productions minières provenant de différents types de gisements) et des **sources secondaires** (produits issus du retraitement de déchets, produits recyclés).

• Sources primaires

La teneur moyenne en indium de la croûte terrestre est de l'ordre de 0,1 ppm, similaire à celle de l'argent. Cependant, à la différence de ce dernier, l'indium n'est jamais exploité pour lui-même. Il représente toujours un sous-produit extrait du minerai, lorsque les teneurs sont suffisantes et les traitements faisables.

L'indium n'existe pas à l'état natif, mais est porté à l'état de majeur par quelques minéraux rares (cf. tabl. 5) et à l'état de trace par de nombreux autres minéraux (cf. tabl. 6). Actuellement les minerais commercialisés et traités pour l'extraction de l'indium sont les minerais de zinc (sphalérite), de plomb (galène) et d'étain (stannite et cassitérite).

Une revue des gisements d'indium ne peut être exhaustive ; un inventaire assez complet a cependant été réalisé au cours de la RPI Metaleurop - BRGM « métaux spéciaux » en 1989-1992 (Troly *et al*., 1992). Certains gisements sont exploités sans que les phases porteuses soient signalées dans la description des minerais ou que l'indium soit dosé dans les concentrés de zinc, de cuivre ou d'étain. De plus, quand l'indium est analysé dans les concentrés produits, les résultats ne sont la plupart du temps pas divulgués. Dans les descriptions d'indices, représentant des concentrations de faibles tonnages, les données sont dans la plupart des cas insuffisantes pour déterminer si le minerai pris dans son ensemble peut être qualifié d'indifère.

La production d'indium à partir des gîtes primaires est liée à ses teneurs importantes dans les minerais de zinc (sphalérite) et d'étain (cassitérite, stannite).

Les minerais de zinc, où l'indium est exploité, sont issus essentiellement des gisements Sn-polymétalliques et certains amas sulfurés volcanogéniques ou exhalatifs-sédimentaires, où les minéraux d'étain sont décrits. Les minerais d'étain où l'indium est exploité sont issus essentiellement des gisements Sn-polymétalliques.

Une compilation non exhaustive de gisements producteurs d'indium ou à indium signalé a été réalisée à partir des synthèses existantes (Murao *et al*., 1991 ; Troly *et al*., 1992) et de publications diverses (voir liste bibliographique jointe). Leurs principales caractéristiques sont fournies sous forme de tableaux (tabl. 7 à 13) et de fiches synthétiques jointes en annexe (ann. 1 à 3).

Actuellement, d'après les données disponibles, il est possible d'identifier trois familles principales de minéralisations et gîtes dans lesquels l'indium est présent en quantités variables :

1 - **Les gîtes à Sn-polymétalliques** associés au magmatisme acide : la plupart correspondent à des minéralisations magmatiques-hydrothermales associées à un magmatisme acide mis en place à faible ou très faible profondeur, voire à du volcanisme. L'expression des minéralisations correspond dans les classifications conventionnelles à des typologies variées, mais présentant de nombreux cas intermédiaires ou mixtes.

2 - **Les amas sulfurés volcanogéniques** : on note en particulier dans ce groupe un lien étroit entre VMS à Sn et In ; les Kurokos semblent pauvres en In, bien que des minéraux d'indium aient été signalés (Satoshi Murao *et al*., 1991).

3 - **Certains amas sulfurés de type exhalatif-sédimentaire** ou « Sedex » particuliers, à cuivre ou étain.

Le métal est issu du retraitement des carneaux, des poussières de sinter, des slags, des résidus et des laitiers dérivés du traitement des minerais précédents. La séparation de l'indium est techniquement exigeante et pas toujours complète.

- **Sources secondaires**

Une grande partie des déchets de fabrication des composants est aujourd'hui recyclée ; la récupération des déchets de fin de vie est, quant à elle, beaucoup plus restreinte.

3.3.1. Les gisements Sn-polymétalliques

Les gisements Sn-polymétalliques associés au magmatisme acide constituent la majorité des cas dans lesquels l'indium est décrit et présent en teneurs significatives. L'expression des minéralisations peut être très variée, en fonction de la profondeur de mise en place du magmatisme acide, de la nature de l'encaissant, etc.. En se basant sur les typologies gîtologiques conventionnelles plusieurs sous-groupes sont identifiés :

a) Minéralisations indifères associées à des skarns Sn-polymétalliques

Quelques-uns de ces gîtes épigénétiques sont listés tableau 7.

L'expression des skarns est liée à la nature carbonatée de certains niveaux des séries intrudées. On remarquera que des phénomènes de remplacement peuvent coexister avec des minéralisations exhalatives-sédimentaires (Langban) et que la skarnification peut être clairement antérieure à la mise en place des minéralisations hydrothermales polymétalliques (gîtes à gangue de skarn, p. ex. Changpo, Longtaoshan). Les skarns et gîtes de remplacement à Sn peuvent être associés à des « greisen » stannifères (granites leucocrates généralement tardifs, postorogéniques).

Gisement	Pays	Province / distr.	Commentaires
Gäsborn	Suède	Bergsladen	Séquence VS 1,9 - 1,84 Ga avec laves acides et basiques, marbres, intrudée par un granite S-type. Skarns à grenat-pyrox., sphal, scheelite, molybdénite, sulfosels Pb-Bi-Ag et Pb-Bi-Cu, galène, cassit., arsénopyrite, löllingite, pyrrhotite, chalcopyrite, pyrite, cubanite. Deux variétés de sphalérite riches en Fe à In (< 500 ppm In et 1 - 2 % In) et sphal. tardive pauvre en Fe, très riche en In (15 % In), roquésite et phase nd à In-Zn.
Zone de Plavno	Ex. Tchécosl.	SE Joachimsthal	Skarns polyphasés (silicates/magnétite/cassitérite/sulfures) ; dans la phase à magnétite : sphalérites rouges (2 300 ppm In) et gris-noir (1 000 ppm In).
Changpo, Longtaoshan	Chine	Dachang (Guangxi)	District 100 Mt @ 1 % Sn comportant plusieurs gîtes Sn-polymétalliques à gangue de skarn (corps stratiformes, veines, stockwerks), forte analogie avec gîtes xénothermaux. Sn-Zn-Pb-Sb-Ag-In-Cd ; pyrite, pyrrhotite, sphalérite, cassitérite, arsénopyrite, jamesonite. Ppx porteurs de In : sphalérite (3 600 ppm) et stannite (1 100 ppm).

Tabl. 7 - Exemples de gîtes indifères associés à des skarns Sn-polymétalliques.

b) Minéralisations indifères associées aux gîtes Sn ± polymétalliques des granites spécialisés (greisen)

Ces minéralisations Sn-(W) ± polymétalliques sont associées aux stades tardifs du magmatisme granitique peralumineux tardi-orogénique à anorogénique de zones intracontinentales (chaînes de collision, arcs) et plus particulièrement aux intrusions de niveau superficiel hautement différenciées, enrichies en éléments lithophiles et volatils (leucogranites « spécialisés » à biotite et/ou muscovite (« S type ») à topaze, fluorine, tourmaline). L'expression des minéralisations, intra- ou périgranitiques, peut être très variée (gîtes filoniens, imprégnations en sommet de coupoles, stockwerks, filons, parfois pipes bréchiques, corps de remplacement).

Quelques exemples cités dans la littérature sont présentés tableau 8.

Il est intéressant de noter que dans le cas de la province de Cornouailles, le caractère indifère des gîtes est indépendant de leur typologie.

- ***Les minéralisations de la zone de Mount Pleasant (Canada)*** (ann. 1a) sont selon les auteurs classifiées dans le type « porphyry Mo-W » ou « xénothermal ». Elles sont de deux types : W-Mo et Sn. Les minéralisations à W-Mo sont encaissées dans un granite à grain fin, la brèche de Fire Tower et la roche encaissante qui est un porphyry à quartz-feldspath. Elles sont constituées de veines de quartz et de disséminations essentiellement à wolframite et molybdénite associées à une altération de type greisen à quartz + topaze + séricite + fluorine/quartz + biotite + chlorite + topaze/chlorite + séricite.

Gisement	Pays	Province / distr.	Commentaires
Mount Pleasant	Canada	Appalaches, New Brunswick	Type « porphyry Mo-W » très voisin des gîtes « xénothermaux » boliviens et des gîtes Sn de type Cornouailles. Imprégnations et remplissage de fractures à wolframite, molybdénite, bismuth, bismuthinite, sphalérite, arsénopyrite, chalcopyrite, tennantite, cassitérite, stannite, galène **(voir fiche typologique, Ann. 1a).** Zones à teneurs variables. In porté par la sphalérite (300-3 000 ppm), la chalcopyrite (1 620 à 9 800 ppm In ds concentrés) et la cassitérite (280 ppm In).
Cornouailles	Royaume-Uni		Province Sn-Cu-In complexe avec gîtes filoniens, sommets de coupole et « porphyry » Sn-W ; téléscopages. Le caractère indifère est indépendant du type de gîte : sphalérites 30-300 ppm In ; cassitérites 150-2 900 ppm In ; stannites 670-3 500 ppm In ; chalcopyrite env. 1 500 ppm In.
Mangabeira	Brésil	Province de Goias	Intrusifs granitiques type A (alcalins, anhydres, anorogéniques) mésoprotérozoïques (1,7 - 1,54 Ga) ; gîte à zinnwaldite-topaze-quartz. In associé à la paragenèse sulfurée du gîte Sn : roquésite, dzahlindite, yanomamite **(voir fiche typologique, Ann. 1b)**
Baal Gammon	Australie		Sn-Cu, type Cornouailles ? 3 Mt @ 0,3 % Sn + 1,2 % Cu + 46 g/t Ag + 50 g/t In (150 t In).
Vaulry	France	Limousin (87)	Leucogranite tardi-hercynien, ancien gisement Sn-W avec cassitérite, wolframite, scheelite, arsénopyrite, löllingite, bornite, chalcopyrite, stannoïdite, mawsonite, kerstérite, wittichénite, cuivre gris, luzonite (évoque xénothermaux). Roquésite en plages dans bornite.
La Villeder	France	Bretagne (56)	Gisement Sn intra-péribatholitique type Cornouailles (réseau de veines dans granite Mv et schistes) ; qtz, tourmaline, béryl, apatite, cassitérite, arésnopyrite, sphalérite (300 ppm In et 200 ppm Sn sur une analyse).

Tabl. 8 - Exemples de gîtes indifères associés aux minéralisations Sn-sulfures polymétalliques de type « greisen ».

Les minéralisations à Sn-polymétalliques porteuses de In sont associées à un porphyre granitique et remanient les minéralisations à W-Mo. Elles se composent de sulfures massifs et d'oxydes : cassitérite, sphalérite, galène, chalcopyrite. Sont aussi observés : arsénopyrite, löllingite, molybdénite, tennantite, bornite, bismuth, bismuthinite, stannite, kestérite, stannoïdite, mawsonite, marcasite, wittichenite, galéno-bismuthinite, aikinite, roquésite. L'altération associée est à chlorite + fluorine ± topaze ± tourmaline.

La zone de Mount Pleasant appartient à un centre éruptif majeur le long de la marge SE de la Caldera de Mount Pleasant, associé à l'emplacement de granitoïdes d'âge dévonien au cours de la phase terminale de déformation intense polyphasée au cours de l'orogène Acadienne (Ruitenberg *et al*., 1977).

- ***Le gisement d'étain de Mangabeira (Brésil)*** (ann. 1b) est associé à une intrusion granitique d'âge protérozoïque moyen appartenant à la province à étain de Goias. Les minéralisations à indium sont portées par les veines de type greisen à quartz + topaze encaissées dans un granite à albite + topaze + mica lithinifère.

Trois stades hydrothermaux sont distingués :

- quartz + topaze + zinnwaldite + wolframite + löllingite + arsénopyrite à inclusions de sphalérite riche en indium (11 wt %) + cassitérite ;
- cassitérite + arsénates d'indium ;
- arsénopyrite + sphalérite pauvre en In (< 1 wt %) + stannite riche en In (2 wt %) + roquésite + chalcopyrite + énargite + galène + digénite + cosalite (Botehlo *et al.*, 1994).

c) Minéralisations In associées aux gîtes Sn-polymétalliques volcano-plutoniques (« filons andins », « xénothermaux »)

Ce groupe rassemble un grand nombre de gîtes et plusieurs grandes provinces indifères classiques (Japon, Bolivie, Pérou central) dans lesquels l'indium est décrit et présent à des teneurs significatives (tabl. 9). Parmi les exemples bien décrits :

- ***La minéralisation à Cu-In-Bi-Sn-W-Ag de Tosham (Inde)*** (ann. 1c) est polyphasée, avec un premier stade à cassitérite + wolframite, un second stade à cassitérite + chalcopyrite et un troisième stade à chalcopyrite + sphalérite + pyrite + stannite porteur de l'indium.

  Le gisement est encaissé dans des formations d'âge précambrien représentées par des métasédiments, des granites et une rhyolite, à l'interface granite/rhyolite et métasédiments/rhyolite.

- ***Le district de Naegi (Japon)***, dans lequel est localisé le **gisement de Goka** (ann. 1d), comprend trois types de minéralisations successives dans le temps : W-Sn-Bi, W-As-Bi et Cu-Pb-Zn-As à laquelle est associé l'indium. Le minerai à In du gisement de Goka est constitué de sphalérite (< 1,89 %) + stannite (9,63 % In) + chalcopyrite (< 0,4 %) + cassitérite (< 1,21 %).

  Le gisement est encaissé dans des tufs appartenant à la série rhyolitique de Nori, d'âge Crétacé (Murao et Furuno, 1990).

- ***La minéralisation de type Pb-Zn de Toyoha (Japon)*** (ann.1e) est représentée en partie par des veines tardives riches en Sb, As, Sn, In, Bi, W, Co et Mo (Narui *et al.*, 1988). La teneur moyenne en In est de l'ordre de 250 ppm In (Yoshie *et al.*, 1986). Le minerai se compose de roquésite, sakuraiite, chalcopyrite, kestérite, stannite et sphalérite. Les minéralisations sont réputées d'âge pliocène-pléistocène (Sawai et Itaya, 1989), à mettre en relation probablement avec une série d'intrusions qui sembleraient être la source de chaleur de l'activité géothermique de la région (Nedo, 1988).

- ***La minéralisation à In-Sn des gisements de Omodani, Akenobe, Fukoku et Ikuno (Japon)*** (ann. 1f à 1i) est essentiellement représentée par des veines polymétalliques à dominante de cuivre (Shimizu et Kato, 1991). Le minerai est constitué de roquésite, stannoïdite, sphalérite, tennantite-tétraédrite, chalcopyrite avec localement bornite, mawsonite, galène et arsénopyrite, l'ensemble dans une gangue de quartz. Ces gisements sont tous localisés dans la marge tectoniquement active de la chaîne Maizuru ou la chaîne tectonique marginale de Hida, séparant toutes deux des terrains

métamorphiques de terrains non métamorphiques. La chaîne de Maizuru était probablement une marge de plaque convergente au cours du Paléozoïque supérieur.

Les minéralisations sont d'âge Crétacé supérieur à Tertiaire inférieur, encaissées dans les formations volcaniques et sédimentaires du Groupe de Maizuru d'âge permien ou du groupe de Yakuno dans la chaîne de Maizuru d'âge triasique, ou dans les formations volcaniques d'âge crétacé-tertiaire.

Gisement	Pays	Province/distr.	Commentaires
Turkänk (Kutna Hora)	Ex. Tchéco.	Massif de Bohême	Minéralisations péri-intrusives granodioritiques ou tonalitiques Pb-Zn-Ag-Cu cf Freiberg, proche des xénothermaux, avec stannite, cassitérite, boulangérite, jamesonite, sphalérite noire Fe à teneurs élevées en Mn, Sn et In (1 000 - 1 800 ppm In).
Nagybörzsöny	Hongrie	Nord Hongrie	Eruptions et intrusions subvolcaniques Miocène (dacites, andésites). Stockwerk de HT° avec sphalérite riche en In .
Colquecahua	Bolivie	Cordillera Real	Filonien Pb-Zn-Cu-Sb, à proximité du batholite de Taquesi Murata ; galène, pyrite, sphalérite aux épontes, env. 500 ppm In. Res : 0,4 Mt @ 6 % Zn, 2,75 % Pb et 60 g/t In (24 t In).
Bolivar	Bolivie		Champ filonien Sn-Zn-Pb-Ag ; sphalérite à inclusions de stannite et pyrite, pyrite, jamesonite, boulangérite, stannite, arsénopyrite, galène, cassitérite, frankéite, téalite, pyrargyrite. 360 à > 3 000 ppm In dans la sphalérite.
Colquechaca	Bolivie	Province stannifère centrale	Intrusion dacitique propylitisée, séricitisée, dans formations siluro-dévoniennes. Champ filonien à Sn, Zn, Pb, Ag. Env. 1 200 ppm In dans la sphalérite.
District de Cerro Rico de Potosi	Bolivie		Stocks rhyodacitiques, champ filonien polymétallique Sn-Pb-Zn-Ag. Teneur moyenne des sphalérites de la zone : 1 160 ± 460 ppm In.
Cerro de Pasco, San Cristobal, Andaychagua	Pérou	Province polymétallique centrale	Gîtes hydrothermaux polymétalliques Zn-Pb-Ag liés au magmatisme tertiaire ; associations complexes, polyphasées, télescopage fréquent. Formation à faible profondeur, sous-gradient thermique élevé.
Tosham	Inde		Cône rhyolitique entouré par granite porphyrique (754 ± 20 Ma), min. xénothermale Cu-Sn-W-Bi-Pb-Zn-In ; roquésite avec cpy et sphal, In ds le réseau de stannite, sphal, cassit. et cpy **(voir fiche typologique, ann. 1c).**
Akenobe	Japon	Honshu	Zonalité marquée Sn-W/Cu-Sn/Cu-Zn/Pb-Zn/Ag ; cinq phases successives de minéralisation, télescopages. Teneurs moyennes sur deux filons Cu-Sn : 1 030 et 2 400 ppm In, avec grandes variations. T° des inclusions : 155-355 °C **(voir fiche typologique, ann. 1g).**
Ohmodani	Japon	Honshu	1,5 km SW d'Akenobe, dans zone externe à Ag **(voir fiche typologique, ann. 1f).**
Ikuno	Japon	Honshu	Form. volc. acides et basiques + sédts Crétacé sup. et intrusion granitique cogénétique + caldera. Cu-Zn-Pb-Sn-W-Ag-Au ; zonalité Sn-W/Zn/Au-Ag, télescopages, perturbations induites par pulsions magmatiques **(voir fiche typologique, ann. 1i)**.
Goka	Japon	Honshu	Nbx filons Sn-Cu-polymétalliques autour d'une intrusion de porphyre quartzifère, In dans chalcopy : 0,4 %, sphalérite : 1,89 %, stannite : 9,63 %, cassitérite env. 1 500 ppm In **(voir fiche typologique, ann. 1d)**.
Toyoha	Japon	Hokkaïdo	Epithermal neutre ? dans la green tuff belt Miocène ; gîte filonien Zn-Pb-Ag-(Sn-As-In-Bi-W-Co-Mo) produisant annuellement en 1989 (métal contenu) 35 000 t Zn, 10 000 t Pb, 70 t Ag et 70 t In, avec des réserves pour 30 ans. Teneur 250 ppm In ds le tout-venant. **(voir fiche typologique, ann. 1e)**.
Ashio	Japon	Ashio belt	Sedts permiens et intrusions acides polyphasées (116-10 Ma), zonalité Sn-W/Bi-Cu/Cu-As-Zn/Zn-Pb-Cu-As ; In ds sphal.

Tabl. 9 - Exemples de gîtes indifères associés aux minéralisations Sn-polymétalliques volcano-plutoniques.

d) Indices indifères dans des séries volcano-sédimentaires à composante basique

En France, plusieurs indices à minéraux d'indium décrits (d'intérêt économique probablement anecdotique mais intéressants pour les études de détail qui les concernent) ont pour point commun d'être encaissés dans des séries volcano-sédimentaires à composante basique, dans l'environnement plus ou moins proche d'intrusifs acides de niveau superficiel.

Ces indices, listés tableau 10, comportent des minéralisations Sn-polymétalliques en « amas » ou veinules (Charrier, Les Clochettes) et des filons Zn-Pb ± barytine de basse température (anciens « BPGC ») (p. ex. La Telhaie, Saint-Martin-La-Sauveté).

Gisement	Pays	Province/distr.	Commentaires
Charrier	France	Massif central (03)	Ancien gist Cu-Sn (990 t Cu, 760 t Sn) ; Cu-ore et magnétite-cassitérite-lépidomélane ds métabasaltes, proche du contact avec un granite hercynien (alcalin, type S, 337-324 Ma). Sphalérite In, roquésite dans bornite **(voir fiche typologique, ann. 1j).**
Les Clochettes	France	Lautaret, Hautes-Alpes	Veinules hydrothermales dans complexe volcano-sédimentaire dévono-dinantien de type spilite-kératophyre, à proximité d'un intrusif granitique hypovolcanique d'âge viséen supérieur : bornite argentifère-chalcopyrite dans une gangue chloriteuse et paragenèse Cu, Sn, Bi, Mo, In : cassitérite, wittichénite, molybdénite, cuivre gris As-Zn, sphalérite riche en In (jusqu'à 0,8 % In), roquésite fréquente, minéraux Co-Ni (alloclasite).
La Telhaie	France	Bretagne (56)	Filons Zn-Pb-Ag à sphalérite-galène-pyrite-chalcopyrite-marcasite-barytine-quartz, encaissé dans des laves et tufs albitophyriques attribués au Cambrien. Roquésite en micro-inclusions dans la galène.
Saint-Martin-La-Sauveté	France		Filons « BPGC » à sphal-gal-cpy-(marcasite-tétraédrite-bismuthinite-bournonite)-fluorine-barytine-quartz dans zone externe auréole de métam. thermique d'intrusifs granophyriques-granitiques Viséen moy-inf, recoupant série volcanique épimétam. avec volc. basique important (calco-alcalin et tholéiitique) et métasédiments détritiques fins. Sphalérites de **basse T°** (150-300 °C), deux populations à 120 ppm In et > 300 ppm In (0,2 - 1 % Cd et 20-500 ppm Ga). Zonalité dans sphalérites marquée (max 4 800 ppm In).
Montgros (??) (Langeac)	*France*	*Haute-Loire (43), district de Brioude-Massiac*	*Filon Zn-Pb dans gneiss à sillimanite, leptynites. Laforêtite AgInS2 en inclusions dans la galène, la sphalérite n'est pas indifère* ***(voir fiche typologique, ann. 1k).***

Tabl. 10 - Indices indifères français associés à des séries volcano-sédimentaires à volcanisme basique (minéralisations Sn-polymétalliques et Zn-Pb).

- ***Le petit gîte Sn-Cu de Charrier (Allier)*** (ann. 1j) est encaissé dans une série volcano-sédimentaire d'âge dévono-dinantien, à proximité du granite de la Madeleine, d'âge carbonifère (Picot, 1954, 1970) et de petits intrusifs microgranitiques (porphyres). La minéralisation principale est représentée par « des amas » à bornite + chalcopyrite + chalcosine + cassitérite + magnétite + sphalérite + cuivre gris + molybdénite + bismuth. Les minéraux de gangue symptomatiques sont lépidomélane, chlorite, apatite, fluorine. Cette minéralisation principale serait à deux

stades : un premier stade tardi-magmatique associé au granite, à cassitérite + magnétite, et le second hydrothermal, associé à la mise en place des petits intrusifs, auquel serait rattachée la minéralisation à cuivre (bornite argentifère) et l'indium (roquésite). Une minéralisation secondaire tardive est représentée par des filons à sphalérite + pyrite + galène + chalcopyrite recoupe l'ensemble.

- ***Les minéralisations de l'indice des Clochettes*** (région du Lautaret, P. Picot 1970, 1973) sont très similaires à celles de Charrier : bornite argentifère-chalcopyrite dans une gangue chloriteuse et paragenèse Cu, Sn, Bi, Mo, In : cassitérite, wittichénite, molybdénite, cuivre gris As-Zn, sphalérite riche en In (jusqu'à 0,8 % In), roquésite fréquente, minéraux Co-Ni (alloclasite). La minéralisation s'exprime sous forme de veinules hydrothermales dans un complexe volcano-sédimentaire dévono-dinantien de type spilite - kératophyre, à proximité d'un intrusif granitique hypovolcanique d'âge viséen supérieur (Combeynot). Les roches basiques constitueraient la source primaire de l'indium et du cuivre (?).

e) Gîtes In associés au volcanisme rhyolitique stannifère de type « mexicain »

Les cassitérites collomorphes (« étain de bois ») de ces gîtes stannifères de haute température sont parmi les plus riches en In (tabl. 11).

Gisement	Pays	Province/distr.	Commentaires
Dzhalind	Russie	Sibérie orientale	Porphyres quartzifères subvolcaniques, intrusifs dans schistes sériciteux, kaolinisation. Cassitérite collomorphe « étain de bois » contenant environ 1 % In **(voir fiche typologique ann. 1l).**
Piramirim	Brésil		Métarhyolites groupe Espinhaço, Mésoprotérozoïque (cf. plutonisme Mangabeira). Cassitérite collomorphe « étain de bois », env. 3 000 ppm In.
Khingan	Russie	Extrême-Orient ex URSS	Cassitérite collomorphe (« étain de bois ») dans rhyolites et porphyres quartzifères : 0,45 à 1,35 % In.

Tabl. 11 - Exemples de minéralisations à Sn-In associées au volcanisme rhyolitique (« Type mexicain »).

Les descriptions géologiques manquent pour les gisements cités ; les gîtes oligo-miocènes mexicains sont les mieux décrits. Ils sont associés à des dômes-coulées rhyolitiques avec pyroclastites ; la minéralisation stannifère, exprimée sous forme de veinules, disséminations est généralement située dans les parties externes fracturées et bréchifiées des dômes.

Les rhyolites encaissantes (comportant des rhyolites à topaze, fluorine, béryl ; association géochimique à Sn, Fe, Be, Li, F, As, Sb, Pb, Zn, Bi, REE) représentent les équivalents effusifs des granites peralumineux « spécialisés » stannifères, décrits au paragraphe 3.1.2. (zones de croûte continentale épaisse).

f) Discussion

Cette famille couvre une large gamme de minéralisations hydrothermales associées au magmatisme granitique, mis en place dans des contextes géodynamiques variés, au cours des stades orogénique à tardi-orogénique. Elle regroupe des minéralisations mises en place dans des niveaux superficiels à très superficiels de la croûte (dominante de faciès volcano-plutoniques).

L'affinité granitique de certains gîtes est basée sur la proximité de granites dans l'environnement direct du gisement ou parfois sur la présence de phases symptomatiques : molybdénite, wolframite, cassitérite, bismuth, bismuthinite, apatite, fluorine, scheelite, etc.

En comparant un certain nombre de sites dans lesquels une succession paragénétique du minerai a été établie, il apparaît que la minéralisation présente une zonalité spatiale et temporelle. Cette zonalité se traduit par la présence en bordure proche de l'intrusif d'une paragenèse « tardi-magmatique » relativement précoce et à distance d'une paragenèse hydrothermale. L'étude paragénétique montre que la paragenèse hydrothermale recoupe toujours la paragenèse « tardi-magmatique ».

L'indium est associé préférentiellement à la paragenèse hydrothermale tardive, ceci étant probablement lié à son affinité pour la sphalérite et le caractère polymétallique de cette paragenèse.

3.3.2. Les amas sulfurés volcanogéniques (VMS)

a) Cas observés

Les amas sulfurés volcanogéniques (VMS) dans lesquels l'indium est produit ou cité sont peu nombreux : Kidd Creek (Canada), gros producteur de Sn et In en sous-produits et Neves Corvo (Portugal) sont les mieux connus. Quelques exemples cités dans la littérature sont présentés tableau 12.

- ***Le gisement archéen de Kidd Creek (Canada)*** (ann. 2a) produit 20 t d'indium par an (soit > 500 t In produites depuis plus de 25 ans), soit 9 % de la production mondiale d'indium primaire en 2000. L'indium est présent dans la sphalérite, la chalcopyrite et sous forme de roquésite.

  Le gisement de Kidd Creek, réputé pour être parmi les plus grands amas de sulfures massifs du monde est situé à l'extrémité occidentale de la ceinture d'Abitibi (Ontario). A fin 1993, l'exploitation passait le cap des 100 Mt et les réserves prouvées-probables représentaient encore 30,6 Mt à 67 g/t Ag, 2,82 % Cu, 5,85 % Zn et 0,19 % Pb (Chadwick, 1995). Deux corps minéralisés principaux, concordants sur une formation volcanique felsique redressée, plissés et fracturés, sont séparés par une zone de cisaillement. Le corps sud est à sphalérite, pyrite et chalcopyrite. A son mur stratigraphique se trouve une zone à forte teneur en cuivre (« Bornite zone ») enrichie en Ag, As, Bi, Co, In et Se. Le mur est constitué de pyroclastites et brèches

volcanoclastiques déposées en environnement sous-marin peu profond ; une des autres caractéristiques du gisement est l'absence de zone d'altération discordante et de stringers bien développés au mur (altération à quartz-séricite, silicification pervasive).

Gisement	Pays	Province/distr.	Commentaires
Kidd Creek	Canada	Abitibi, Ontario	VMS archéen à Zn-Cu et Sn. Les teneurs en In sont variables dans un minéral donné ; env. 190-210 ppm In ds concentré Zn, 180 ppm ds concentré Cu. **Production en In contenu : 60 t/an In ds conc. Zn et 80 t/an In ds conc. Cu. In produit 20 t/an** depuis 25 ans. In se trouve dans une zone à forte teneur en cuivre, enrichie en Ag, As, Bi, Co, In et Se (« Bornite zone »), située au mur d'un des amas. **(voir fiche typologique, ann. 2a).**
Neves Corvo	Portugal	Ceinture pyriteuse sud-ibérique	VMS Sn-Cu, âge viséen. Zone à bornite, anormalement enrichie en Cu, Sn, Bi, Co, In, Hg, Se, Ag et Au dans l'amas de Neves-Norte. Le stockwerk de Lombador présente parfois des teneurs élevées en Au, associées à une paragenèse à Co (glaucodot, cobaltite, alloclasite), Bi (Bi natif, bismuthinite, galénobismuthite, tétradymite, joséite), avec tétraédrite Sb-Ag, sphalérite riche en In (0,78 - 1,04 %) et cassitérite (0,18 % Sn) (Cabri *et al*., 1998). Teneurs moyennes en In relevées dans des minéraux : Stannite : 0 - 1,28 % In; sphalérite : 0 - 0,18 % ; chalcopyrite : 0 - 0,2 % In ; cassitérite : 0 - 0,31 % In.
Brunswick mine	Canada	New Brunswick	Paléozoïque ; 160 ppm In dans un concentré à 50 % Zn ; teneur en Sn proche de 500 ppm.
Geco	Canada		VMS à Sn ; 138 ± ppm In dans la sphalérite, 56 ppm dans la chalcopyrite (Cabri *et al*., 1985).
Mattagami	Canada		Archéen, 40 ppm In dans concentré sphalérite, In préférentiellement avec la chalcopyrite (Cabri *et al*., 1985).
Rudnyi Altaï	Russie		Chalcopyrite : 2 - 18 ppm In ; 0 - 120 ppm dans sphalérite (enrichissement en In proportionnel à teneur en Sn du minerai).
Kurokos	Japon	Green Tuff Belt	VMS pauvres en In : qq dizaines de ppm In (Murao et Ito, 1990).
Oural	Russie	Oural	Province VMS paléozoïques ; 5-110 ppm In dans la chalcopyrite, tr. - 32 ppm In dans la sphalérite (Vlassov, 1964).
Laochang	Chine	SE Yunnan	Amas sulfuré associé à une séquence basaltique alcaline carbonifère de contexte de ride océanique. Le minerai contient 6,7 % Pb, 4,29 % Zn, 0,1 % Cu, 150 g/t Ag (Hou *et al*., 1999) et des quantités récupérables (non précisées) de Ag, Au, Tl, Cd, Ga, Ge et In (Yang et Mo, 1993).

Tabl. 12 - Exemples de minéralisations indifères associées à des amas sulfurés volcanogéniques (VMS).

- ***Le gisement de Neves Corvo (Portugal)***, l'un des plus grands VMS de la ceinture pyriteuse sud-ibérique, contient 300 Mt de minerai massif, comportant des parties exceptionnellement enrichies en cuivre et étain (45 Mt à 6 % Cu et 4,5 Mt à 12 % Cu + 2,2 % Sn). Neves Corvo est le plus grand producteur de Cu et Sn d'Europe avec 1 092 Mt Cu et 26 200 t Sn produits entre 1988 et 1997 (Real et Carvahlo, 1997). Le gisement est enraciné sur des métavolcanites acides.

Les minéralisations à étain dans les différents corps minéralisés sont essentiellement limitées aux accidents tectoniques majeurs de direction N-NE qui auraient guidé la localisation d'un graben précoce (Richard et Ferreira, 1992).

Une large zone riche en bornite, anormalement enrichie en Cu, Sn, Bi, Co, In, Hg, Se, Ag et Au a été récemment mise en évidence dans l'amas de Neves-Norte. Ses caractéristiques sont très voisines de celles de la zone à bornite de Kidd Creek. Le stockwerk de Lombador présente par ailleurs des teneurs localement très élevées en or, associées à une paragenèse à Co (glaucodot, cobaltite, alloclasite), Bi (Bi natif, bismuthinite, galénobismuthite, tétradymite, joséite), avec tétraédrite Sb-Ag, sphalérite riche en In (0,78 - 1,04 %) et cassitérite (0,18 % Sn) (Cabri *et al*., 1998).

La composition exceptionnelle de l'amas n'est cependant toujours pas clairement expliquée : les dépôts des sulfures et du minerai stannifère ont impliqué des solutions minéralisantes provenant de sources distinctes (Relvas *et al*., 2001) : en particulier, une source essentiellement externe est nécessaire pour expliquer la signature isotopique des minéralisations stannifères (source magmatique distincte des magmas felsiques classiques de la province, ou fluides métamorphiques profonds ayant circulé à travers les roches du socle).

- ***L'amas sulfuré de Laochang*** (SE Yunnan, Chine) est associé à une séquence basaltique alcaline carbonifère, en contexte de ride océanique. L'amas renferme 0,452 Mt Pb et 0,161 Mt Pb (minerai à 6,7 % Pb, 4,29 % Zn, 0,1 % Cu et 150 g/t Ag (Hou *et al*., 1999) et contient des quantités récupérables (non précisées) de Ag, Au, Tl, Cd, Ga, Ge et In (Yang et Mo, 1993).

b) Discussion

Les amas sulfurés volcanogéniques comme Kidd Creek et Neves sont des gisements hydrothermaux mis en place dans un environnement volcanique subaérien à sous-marin peu profond. Ils résultent de cellules de circulation de fluides activées par le volcanisme à grande échelle, avec dépôt des amas dans la zone de décharge. Les fluides sont constitués d'eau de mer dominante et de fluides magmatiques. La source des métaux reste discutée : elle provient en partie des fluides magmatiques et de l'eau de mer chargée par le lessivage des piles volcaniques environnantes. L'implication de sources multiples est démontrée dans le cas de Neves.

Les quelques cas d'amas sulfurés dans lesquels l'indium est décrit sont particuliers : minéralisation en Sn, et zones spécifiques enrichies en Cu (bases d'amas, stockwerks) avec anomalies atypiques à la fois en éléments d'affinité granitique tels que Bi, Mo, Te et en éléments d'affinité basique/mantellique tels que Co, Ni, Se,..

Ce double cachet acide/basique avec présence de Au (association Au-Bi-Co) est caractéristique des stockwerks et bases d'amas sulfurés de la partie méridionale de la ceinture sud-ibérique à dominante de faciès sédimentaires, côté espagnol (Leistel *et al*., 1998).

Dans le secteur de Tharsis, cette paragenèse qui correspond à une pulsion minéralisée précoce de haute température (> 300 °C) est guidée par des systèmes de failles profondes spécifiques, parfois jalonnées d'ultrabasites. In n'a pas été dosé dans ces amas. Il serait intéressant dans ce contexte de tester les minéralisations des amas de Chessy et de Perkoa.

3.3.3. Les amas sulfurés exhalatifs-sédimentaires (Sedex)

a) Cas observés

Les gisements de type Sedex dans lequel l'indium a été décrit, peu nombreux, sont présentés tableau 13.

Gisement	Pays	Province/distr.	Commentaires
Rammelsberg	Allemagne		Sedex Cu-Zn-Pb-Ba contenant 27-30 Mt à 14 % Zn, 6 % Pb, 2% Cu, 1 g/t Au, 140 g/t Ag et 20 % de barytine, dans shales noirs du Dévonien moyen-Eifélien, repris au cours de l'orogène hercynienne. Sphalérite + pyrite + barytine dominantes, galène + chalcopyrite + pyrrhotite + arsénopyrite + magnétite + tétraédrite + or natif. Gangue à barytine-ankérite-quartz avec traces de chlorite et de tourmaline. A noter la richesse inhabituelle en Cu pour un Sedex et la présence au mur de zones siliceuses d'évent hydrothermal (pipes ?) à veinules de chalcopyrite. Tout-venant à 20 g/t In (50 g/t Sn), les plus fortes teneurs étant associées au minerai cuprifère (jusqu'à 120 g/t In). Quelques teneurs sur minéraux confirment l'association In-Cu (chalcopyrite : 100 ppm à 1 % In, sphalérite 10 - 275 ppm In). **(voir fiche typologique, ann. 3a).**
Langban	Suède	Bergsladen	Gisement oxydes Fe-Mn, sulfures sporadiques. Sedex mésoprotérozoïque (1,9 - 1,84 Ga), plissé et métamorphisé, pas de Sn. Roquésite, shalérite Cu-In. Contexte de rift.
Sullivan	Canada	British Colombia	Sedex Zn-Pb-Ag protérozoïque moyen particulier : présence d'étain (jusqu'à 2 % Sn) et de pipes de tourmalinite associés et recoupés par le feeder sulfuré. Sphalérite, galène, pyrrhotite, silicates (grenat Mn). 170 Mt à 5,5 % Zn, 5,8 % Pb et 59 g/t Ag. Sullivan a produit plus de 10 000 t de cassitérite entre 1941 et 1973 ; les concentrés de sphalérite contiennent 190 g/t In.

Tabl. 13 - Gîtes exhalatifs-sédimentaires (« Sedex ») à indium.

- ***Le gisement à Cu-Zn-Pb-Ba de Rammelsberg*** (ann. 3a) fut l'un des plus importants amas sulfurés exhalatifs-sédimentaires varisque d'Europe centrale avec un tonnage combiné de 27-30 Mt à 14 % Zn, 6 % Pb, 2 % Cu, 1 g/t Au, 140 g/t Ag et 20 % de barytine. Le gisement appartient à la région des Harz Mountains, qui contient d'autres types de minéralisations en veines à métaux de base, barytine et fluorine (Large et Walcher, 1999). Il est encaissé dans les niveaux supérieurs du massif de Harz d'âge dévono-carbonifère, et plus précisément dans des niveaux à shales noirs

du Dévonien moyen-Eifélien, repris au cours de l'orogène hercynienne. La minéralisation est à sphalérite + pyrite + barytine dominantes ainsi que galène + chalcopyrite + pyrrhotite + arsénopyrite + magnétite + tétraédrite + or natif. La gangue est à barytine + ankérite + quartz avec des traces de chlorite et de tourmaline.

Ce gisement se distingue des Sedex classiques à Zn-Pb par sa richesse inhabituelle en cuivre et la présence au mur de lentilles siliceuses interprétées comme les zones d'évent hydrothermal (pipes ?) à veinules de chalcopyrite. Hannak (1981) cite une teneur moyenne sur minerai tout-venant de 20 g/t In (avec 50 g/t Sn), les plus fortes teneurs étant associées au minerai cuprifère (jusqu'à 120 g/t In). Quelques teneurs indicatives sur minéraux confirment l'association de In avec Cu (chalcopyrite : 100 ppm à 1 % In, sphalérite 10 - 275 ppm In).

- ***Le gisement Zn-Pb-Ag protérozoïque moyen de Sullivan*** (British Colombia, Canada) se distingue également par des caractéristiques particulières : présence d'étain (jusqu'à 2 % Sn) et de pipes de tourmalinite recoupés par le feeder sulfuré. La paragenèse comporte sphalérite, galène, pyrrhotite et des silicates (grenat Mn). Les réserves sont évaluées à 170 Mt à 5,5 % Zn, 5,8 % Pb et 59 g/t Ag (Eckstrand *et al*., 1995). Sullivan a produit plus de 10 000 t de cassitérite entre 1941 et 1973 ; les concentrés de sphalérite contiennent 190 g/t In.

b) Discussion

Le gisement de Rammelsberg présente les caractéristiques générales d'un Sedex ; il est associé spatialement et temporellement à une activité magmatique (sills de diabase) témoignant de pulsions tectoniques en distension (failles synsédimentaires). L'enrichissement en cuivre (et In associé ?) comparativement aux exemples de sédex phanérozoïques n'est pas expliqué ; certains auteurs suggèrent l'influence de roches sources enrichies en cuivre telles que des volcanites basiques (présence de diabases à quelques kilomètres du gisement) ou une température relativement élevée des solutions hydrothermales (Large et Walcher, 1999).

Le gisement de Sullivan est également particulier par sa richesse en étain et la présence de pipes à tourmaline au mur du gisement ; dans ce gisement, In est associé aux concentrés de Zn.

Langban (Suède) est le seul gisement (plissé et métamorphisé) dans ce groupe à présenter de l'indium sans Cu ni Sn.

3.3.4. Autres gîtes indifères

Le volcan Kudryavyi dans les Kouriles (ann. 4) présente des dépôts fumeroliens de sulfures complexes Zn-Cd-In (Unnamed 681 : $Zn_3CdIn_2S_7$ et Unnamed 682 $ZnCdIn_2S_5$). L'indium fait partie d'un cortège épithermal d'éléments rares comprenant Ge (plusieurs t/an évacuées dans l'atmosphère via les émissions fumeroliennes de haute température), Re, As, Sb, Hg, Tl et d'autres métaux incluant l'or (Shaderman et Kremenetskii, 1998, *in* Seredin et Danilcheva, 2001).

3.3.5. Critères de sélection de cibles

S. Murao *et al*., 1991, considèrent que les facteurs suivants sont importants pour la concentration de l'indium :

- présence d'un magmatisme acide (roches plutoniques à hypovolcaniques de composition dacitique à granitique), et plus particulièrement granites de la série à ilménite (les granites liés aux minéralisations à In sont de type S ou I, mais uniquement de la série à ilménite) ;
- conditions plutoniques à subvolcaniques pour les gîtes Sn-polymétalliques (encaissant : granites altérés et encaissants divers, faciès hypovolcaniques, porphyres, laves) ;
- présence de caldeiras pour certains des gîtes Sn-polymétalliques (Obira, Kyushu);
- à l'échelle du gisement, coexistence cassitérite et sulfures (spécialement bornite) dans des zones particulières de gîtes Sn-polymétalliques.

En plus des conditions précédentes, la remobilisation de In peut être importante pour la formation de minéralisations à haute teneur.

Dans tous les cas les teneurs significatives en indium sont décrites dans des minerais à étain et polymétalliques dont les minéraux principaux sont porteurs d'indium : sphalérite, cassitérite, chalcopyrite, stannite, stannoïdite.

L'indium semble, dans tous les cas, présent dans les gisements associés à un magmatisme acide mis en place en contexte tectoniquement actif (orogène, volcanisme arrière arc...). Compte tenu de la fréquence des signatures géochimiques à double cachet acide/basique (p. ex. Neves, Charrier, etc.), on peut se poser la question si effectivement l'indium est apporté par les granites ou remobilisé et concentré par les fluides péri-granitiques lessivant leur encaissant. Si les granites peuvent parfois contenir de fortes teneurs en indium, la majorité des granites n'en contient pas. Au contraire, les roches basiques et ultrabasiques contiennent plus souvent et plus régulièrement de l'indium ; ceci est probablement dû au fait que l'indium a tendance à remplacer le fer dans les silicates ferro-magnésiens. Il est intéressant de constater que dans l'ensemble des gisements décrits, les encaissants sont essentiellement des formations volcaniques et/ou sédimentaires dont l'histoire est complexe, comportant un ou plusieurs épisodes magmatiques basiques.

3.3.6. Conclusions - perspectives

De manière générale, on ne dispose au stade actuel de cette synthèse que de peu de données pour aborder une caractérisation des contrôles de la minéralisation. Les publications accessibles concernant l'indium sont essentiellement focalisées sur des études minéralogiques détaillées ; les travaux géologiques, moins nombreux, décrivent les modes d'occurrences de l'indium dans des gîtes particuliers, mais ne permettent pas de dégager de lois métallogéniques générales.

L'étude la plus complète et poussée des gisements d'indium à laquelle nous avons eu accès à ce jour est celle réalisée lors de la RPI Metaleurop-BRGM (1989-1992) (Troly *et al*., 1992). Les principaux éléments issus de ces travaux et de la documentation disponible par ailleurs sont les suivants :

- Du point de vue géochimique, In peut être considéré comme un élément hygromagmatophile (affinité pour les phases les plus tradives de la cristallisation). La liaison de l'indium avec l'étain est quasiment absolue : il n'y a pratiquement jamais de concentration de In sans concentration de Sn (alors que la réciproque n'est pas vraie). Cette liaison n'est pourtant pas toujours vérifiée de manière stricte à toutes les échelles.
- Du point de vue minéralogique, la présence d'un minéral propre d'indium n'est pas une preuve du caractère indifère d'une minéralisation ; par contre, certains minéraux (stannites, stannoïdite, mawsonite) sont des indicateurs très sûrs de la présence d'indium dans un gisement. Le caractère indifère des cassitérites est, par ailleurs, un bon indicateur de favorabilité d'une province ou d'un gisement.

  La plus grande quantité d'indium dans un gisement provient du métal qui est contenu dans un des trois minéraux suivants : sphalérite, chalcopyrite et cassitérite, ou l'indium peut être récupéré industriellement.
- D'un point de vue gîtologique, il est possible d'identifier trois familles principales de minéralisations et de gîtes à In :
  . les gîtes à Sn-polymétalliques (minéralisations hydrothermales associées à un magmatisme acide, avec teneurs significatives en In décrites) ;
  . certains amas sulfurés volcanogéniques (VMS) à Sn ;
  . certains gîtes exhalatifs-sédimentaires ou « Sedex ».

Dans la première famille, l'indium correspond à des gisements liés à l'hydrothermalisme, associés à un magmatisme acide qui s'est mis en place à faible ou très faible profondeur (importance des termes subvolcaniques). On observe généralement une zonalité marquée des minéralisations (p. ex.. gîtes volcano-plutoniques japonais), même si celle-ci est compliquée par des phénomènes de télescopage. Les divers types de gîtes d'étain sont systématiquement indifères : minéralisations à greisen et Sn-Cu type Cornouailles ; type volcano-plutonique « andin » (Bolivie, Japon, Sibérie) ; minéralisations Sn de haute température associées à des rhyolites (type « mexicain »). Il semble cependant que pour les gisements volcano-plutoniques (« xénothermaux ») par exemple, les conditions thermodynamiques soient prédominantes dans la concentration de l'indium.

Certaines catégories de gîtes comme les VMS ou les « Sedex » ont des représentants indifères ou non : la présence de Sn (ou Cu) est alors une condition nécessaire.

Murao *et al*., 1991 et Troly *et al*., 1992, soulignent, par ailleurs, la notion de « régionalisation » des minéralisations à In : il existe, en effet, des variations très importantes de minéralisation en In depuis l'échelle d'un même district (« segments » à gîtes indifères ou non, p. ex. province polymétallique du Pérou central), à l'échelle d'un même gisement (Mont Pleasant) et aussi dans un minéral donné, en fonction du type de minerai et de sa localisation dans le gisement.

Du point de vue de la récupération à l'échelle industrielle, il n'existe pas de filière sélective par gisement, la récupération de l'indium étant dépendante de la teneur globale des concentrés en fin de chaîne ; il est probable que le mélange des concentrés conduise à une dilution de sources riches (gisements particuliers ou parties enrichies de gisements, p. ex. les VMS).

Ce constat amène à proposer un premier type d'action (recherche de RPI) :

- ***L'établissement de la carte d'identité des gisements*** et la **caractérisation des sites de In** dans les minerais : l'implication visée est une optimisation des procédés de traitement, en recherchant les possibilités de gîtes susceptibles d'une extraction amont de In, évitant la dilution des concentrés en fin de parcours (sujet minéralogique). Metaleurop pourrait être le partenaire visé (nouveaux enjeux après les travaux réalisés en RPI il y a une dizaine d'années).

  Les gîtes stannifères porphyriques, hypovolcaniques et épithermaux d'Europe centrale (Bulgarie, Roumanie, Hongrie) sont à reconsidérer pour l'indium (bilan, lien à établir avec le projet Europe centrale). Le lien étroit Sn-In incite, par ailleurs, à étudier d'autres potentialités plus atypiques comme les scories (« slags ») issues de la métallurgie de certains gîtes d'étain.

  L'expression de minéralisations indifères sous des typologies variées, parfois associées géographiquement (p. ex. gîtes du bassin marginal du Japon : gîtes hydrothermaux volcano-plutoniques, épithermaux, VMS sous faible tranche d'eau), semble obéir à des constantes à l'échelle de la province : séries bimodales, zones de flux de chaleur élevé chenalisées, etc. Cette thématique pourrait faire l'objet d'un projet de R & D.

- ***Provinces à In :*** l'indium considéré en tant que **marqueur (mantellique ?) de zones particulières à flux thermique élevé** (cicatrices majeures de l'écorce, avec flux de chaleur chenalisé). Approches requises : géodynamique, thermicité, liens VMS - épithermaux. Cette thématique pourrait s'intégrer dans le projet métallogenèse (T. Augé) - module thermique (L.Guillou-Frottier).

3.3.7. Bibliographie géologique et gîtologique

Boorman R.S., Abbott D. (1967) - Indium in co-existing minerals from the Mount Pleasant tin deposit. Can. Mineral., 9, p. 166-179.

Botelho N.F., Roger G., d'Ivoire F., Moelo Y., Volfinger M. (1994) - Yanomamite, $InAsO_4$, $2H_2O$, a new indium mineral from topaz-bearing greisen in the Goias tin province, Brazil. European J. of Min., 2, p. 245-254.

Cabri L.J., Gaspar O.C., Lastra R., McMahon G. (1998) - Distribution of gold in tin-rich samples from the Corvo orebody, Portugal. *The canadian Mineralogist*, vol. 36.

Chadwick J. (1995) - Kidd Creek. Mining magazine, february 1995, p. 72-76.

Eckstrand O.R., Sinclair W.D., Thorpe R.I (eds). (1995) - Geology of Canadian mineral deposit types. *Geology of North America*, vol. P1. *Geology of Canada* n° 8, 640 p.

Hannak W.W. (1981) - Genesis of the Rammelsberg ore deposit near Goslar/Upper Hartz, Federal Republic of Germany. *In:* Wolf K.H. (ed.). *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*, vol. 9. Elsevier, Amsterdam, p. 541 - 642.

Hocquellet M. (1979) - Les filons BPGC de Saint-Martin-La-Sauveté, Loire, Massif central français, et leur anomalie géochimique en indium. Thèse de Docteur-ingénieur, *Université Claude Bernard*, Lyon I, 260 p.

Johan Z. (1988) - Indium and germanium in the structure of sphalerite : an exemple of coupled substitution with copper. *Mineral. Petrol*., 39, p. 211-229.

Kooiman G.J.A., McLeod M.J. (1986) - Porphyry tungsten-molybdenum orebodies, polymetallic veins and replacement bodies, and tin-bearing greisen zones in the Fire Tower zone, Mount Pleasant, New Brunswick. *Econ geol*. vol. 81, p. 1356-1373.

Large D., Walcher E. (1999) - The Rammelsberg massive sulphide Cu-Zn-Pb-Ba deposit, Germany: an example of sediment-hosted, massive sulphide mineralisation. *Mineralium Deposita*, vol. 34, p. 522-538.

Leistel J.M. (1992) - Le gisement de Neves Corvo (Portugal) : une exception en ceinture sud-ibérique ? *Chron. Rech. Min*., n° 507, p. 53-56.

Leistel J.M., Marcoux E., Deschamps Y., Joubert M. (1998) - Antithetic behaviuor of gold in the volcanogenic massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, vol. 33, p. 82-97.

Ludwik M.T. (1959) - Indium: discovery, occurrence, development, physical and chemical characteristics and a bibliography of Indium, 1863-1958. The Indium corporation of America, 770 p.

Meisser N., Thelin P., Chiappero P.J., Maurel C. (1999) - Laforêtite, $AgInS_2$, a new mineral of the chalcopyrite proup from the Montgros mine, Haute-Loire, France. European J. of Min., 11, 5, p. 891-897.

Murao S., Furuno M. (1990) - Indium-bearing ore from the Goka mine, Naegi district, southwestern Japan. *Mining Geology*, vol. 40, p. 35-42.

Murao S., Furuno M., Uchida A.C. (1991) - Geology of indium deposits - a review. *Mining Geology*, vol. 41 (1), p. 1-13.

Murao S., Kooiman G.J.A., Seetheram R., Ohta E., Sinclair W.D., Furuno M. (1992) - Mineralogy and geochemistry of indium in hydrothermal deposits; case study of representative indium-bearing orebodies. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, abstract, p. 672.

Murao S. Naito K., Takagi T. (1996) - Geologic features of rare-metal mineralization: a case study of the Tosham tin-polymetallic deposit, Haryana, India. 30th International Geological Congress, Abstract, vol. 2 p. 627.

Ohta E. (1989) - Occurrence and Chemistry of Indium-containing minerals from the Toyoha mine, Hokkaido, Japan. *Mining Geology*, vol. 39, p. 355-372.

Pearse G. (1988) - Rammelsberg, Mining Magazine, July 1988.

Périchaud J.J. (1971) - les gisements métalliques du district de Brioude-Massiac (Massif central français). Bull. BRGM (deuxième série), section II, n° 2, 1971, p. 1-55.

Pïcot P. (1954) - Le gîte cupro-stannifère de Charrier. Cadre géologique et minéralisation. DGP Clermont Ferrand, 90 p.

Picot P. (1956) - Le gîte de cuivre, étain et fer de Charrier. Fac. Sc. de Clermont Ferrand, Fasc. 2.

Picot P. (1970) - Minéralogie de quelques éléments rares dans les minéraux métalliques-leur signification. Conférence à la Faculté des Sciences d'Orléans, décembre 1970.

Picot P. (1973) - Un nouvel indice de roquésite $CuInS_2$: Les Clochettes, Col du Lautaret (Hautes-Alpes). *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr*., n° 96, p. 319-320.

Relvas J.M.R.S., Tassirani C.C.G., Munha J., Barriga F.J.A.S. (2001) - Multiple sources for ore-forming fluidsin the Neves Corvo VHMS deposit of the Iberian Pyrite Belt (Portugal): strontium, neodymium and lead isotope evidence. *Mineralium Deposita*, vol. 36, p. 416 - 427.

Salpeteur I., 1997, Neves Corvo Field Conference (1997) - visite du gisement et compte rendu du congrès de la Societyof economic Geologist (Lisbonne, 10 - 14 mai 1997). *Chron. Rech. Min*., n° 527, p. 56-59.

Samson I.M. (1990) - Fluid evolution and mineralization in a subvolcanic granite stock : the Mount Pleasant W-Mo-Sn deposits, new Brunswick, Canada. *Econ. Geol*., vol. 85, p. 145-163.

Schlandl E.S., Davis D.W., Krogh T.E. (1990) - Are the alteration halos of massive sulfide deposits syngenetic ? evidence from U-Pb dating of hydrothermal rutile at the Kidd volcanic center, Abitibi subprovince, Canada. *Geology*, vol. 18, p. 505-508.

Schlandl E.S., Gorton M.P. (1991) - Postore mobilization of rare earth elements at Kidd Creed and other archean massive sulfide deposits. *Econ. Geol*., vol. 86, p. 1546-1553.

Seltmann R., Sinclair W.D. (1996) - Magmatic-hydrothermal transition processes related to high level mineral deposits: case studies from Mount Pleasant (Canada)

and the Erzgebirge (Germany). 30th International Geological Congress, Abstract. vol. 2, p. 627.

Seredin V., Danilcheva J. (2001) - Coal-hosted Ge deposits of the Russian Far East. Mineral deposits at the beginning of the 21st century, Piestrzynski *et al*. (Eds), 2001 Swets & Zeitlinger Publishers Lisse.

Shaderman F.I., Kremenetskii A.A. (1998) - Mineral resources of Re and other rare metals at the Kudryavii volcano. *In:* G.A. Mashkovtsev (Ed.), Strategy of harnessing and development rare metals mineral resources in Russia at the XXIst century, Moscow; VIMS.

Shimuzu M., Kato A. (1991) - Roquesite-bearing tin ores from the Omodani, Akenobe, Fukoku, and Ikuno polymetallic vein-type deposits in the inner zone of southwestern Japan. *Canadian Min*., vol. 29, p. 207-215.

Troly G., Legendre O., Rossi Ph. (1992) - RPI 017 « Metaux Speciaux » (1989) - 1992). Rapport de fin d'études, Metaleurop-BRGM (Confidentiel), 219 p.

Yang K., Mo X. (1993) - Characteristics of the Laochang volcanogenic massive sulfide, southern Yunan, China. *Explor. Min. Geol*., vol. 2, n° 1, p. 31-40.

Zengquian Hou, Jian Deng, Haitian Sun, Shuhe Song (1999) - Ancient volcanogenic massive sulfide deposits in China. Volcanogenic Massive Sulfide deposits in China : Setting, Feature and Style. *Explor. Mining geol*., vol. 8, n° 3-4, p. 149-175.

ANNEXE 1

Famille : gisements Sn-polymétalliques

(Fiche typologique simplifiée - In)

ann. 1a - Minéralisations de la zone de Fire Tower, Mount Pleasant, New Brunswick, Canada

ann. 1b - Gisement de Mangabeira, province à étain de Goias, Brésil

ann. 1c - Gisement de Tosham, Haryana, Inde

ann. 1d - Gisement de Goka, district de Naegi, Japon

ann. 1e - Gisement de Toyoha, Hokkaido, Japon

ann. 1f - Gisement de Omodani, Hida marginal belt, Japon

ann. 1g - Gisement de Akenobe, Maizuru belt, Japon

ann. 1h - Gisement de Fukoku, Maizuru belt, Japon

ann. 1i - Gisement de Ikuno, Hyogo, Honshu, Japon

ann. 1j - Gisement de Charrier, Allier, France

ann. 1k - Gîte de Montgros, Langeac, Haute-Loire

ann. 1l - Gisement de Dzhalind (Dzalinskoe), Little Khingan Ridge, Sibérie, Russie

ann. 1a - Minéralisations de la zone de Fire Tower, Mount Pleasant, New Brunswick, Canada

W-Mo-Bi/Sn-polymétalliques

Economie

1971 : Fire Tower Zone 22,5 Mt @ 0,21 % W, 0,1 % Mo et 0,08 % Bi
North Zone 11 Mt id
2,14 Mt 0,45 % Sn, 0,06 % W, 0,03 % Mo et 0,8 % Zn
1983 : mise en production : 1600 t WO_3 et 350 t MoS_2 par an

Type de gisement Magmatique/hydrothermal associé aux magmatisme (porphyry W-Mo).

Type de magmatisme

Granite fin, porphyre granitique et granite porphyroïde de type granites riches en fluor, en silice, méta- à peralumineux de type A, à comparer aux granites à topaze intrusifs dans les formations du Groupe de Piskahegan d'âge dévonien supérieur comprenant des coulées de laves, des ash-flow tuffs de composition rhyolitique à dacitique (globalement référence à porphyre Qz-Kfs) ainsi que de rares roches volcaniques basaltiques à trachy-andésitiques .

Age supposé des minéralisations Dévonien supérieur (Hercynien)

Encaissant des minéralisations

- Brèches hydrothermales associées aux intrusifs granitiques.

- Brèche de Fire Tower de type I au contact granite fin avec extension dans le porphyre à Qz-Kfs (encaissant des intrusifs granitiques).

- Stade II à polymétalliques associé au porphyre granitique.

- Greisen à Sn encaissé dans le granite porphyroïde.

Commentaires sur le contexte

Minéralisations

Minerai = Wolframite + molybdénite + fluorine + arsénopyrite + bismuth + bismuthinite.

Altération associée de type greisen.

Stade 1 : wolframite + molybdénite + arsénopyrite + bismuth + bismuthinite + quartz + topaze ± biotite verte ± chlorite ± K- feldspath en veines, matrice de brèche et dissémination dans le stock granitique.

Stade 2 : Veines polymétalliques à Sn = quartz + chlorite + fluorine + cassitérite + stannite + topaze + arsénopyrite + sphalérite + chalcopyrite + galène + inclusions de **roquésite** dans la sphalérite + kestérite

Teneurs en indium des minéraux porteurs

Sphalérite	1,25 wt % In (d'après Boorman and Abbott, 1967)
Stannite	2,1
Chalcopyrite	0,19
Cassitérite	0,03

Références

Boorman R.S., Abbott D. (1967) - Indium in co-existing minerals from the Mount Pleasant tin deposit. *Can. Mineral*., 9, p 166-179.

Kooiman G.J.A., McLeod M.J. (1986) - Porphyry tungsten-molybdenum orebodies, polymetallic veins and replacement bodies, and tin-bearing greisen zones in the fire Tower zone, Mount Pleasant, New brunswick. *Econ geol.*, vol. 81, p. 1356-1373.

Samson I.M. (1990) - Fluid evolution and mineralization in a subvolcanic granite stock : the Mount Pleasant W-Mo-Sn deposits, new Brunswick, Canada. *Econ. Geol*., vol. 85, p. 145-163.

Seltmann R., Sinclair W.D. (1996) - Magmatic-hydrothermal transition processes related to high level mineral deposits: case studies from Mount Pleasant (Canada) and the Erzgebirge (Germany). 30th International Geological Congress, Abstract. vol. 2 p. 627.

Murao S., Kooiman G.J.A., Seetheram R., Ohta E., Sinclair W.D., Furuno M., (1992) - Mineralogy and geochemistry of indium in hydrothermal deposits; case study of representative indium-bearing orebodies. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, abstract, p. 672.

ann. 1b - Gisement de Mangabeira, province à étain de Goias, Brésil

Sn-polymétalliques

Economie

Type de gisement : Magmatique/hydrothermal associé au magmatisme peralumineux à Li (greisen).

Type de magmatisme
Granite à biotite, équigranulaire à porphyroïde, suivi par des leucogranites et un granite à topaze, mica lithinifère et topaze.

Age supposé des minéralisations Protérozoïque moyen

Encaissant des minéralisations Granite à Li

Commentaires sur le contexte

Granites de type A (alcalins, anhydres, anorogéniques), dont la genèse peut être reliée à des phénomènes d'amincissement crustal de type rift, sur la bordure occidentale du craton de San Francisco.

Minéralisations

Altération de type greisen à veines à quartz + topaze associée à un granite à Li-mica + topaze + albite

stade 1 : quartz + topaze + zinnwaldite + wolframite + löllingite + arsénopyrite + sphalérite + cassitérite

stade 2 : cassitérite + arsénates + **yanomamite**

stade 3 : arsénopyrite + sphalérite + stannite + **roquésite** + chalcopyrite + pyrite + énargite + galène + digénite + cosalite

stade supergène : scorodite + beudantite + gardite + arsénate + goethite + **dzhalindite** + covellite + chalcocite

Références

Botelho N.F., Roger G., d'Ivoire F., Moelo Y., Volfinger M. (1994) - Yanomamite, $InAsO_4$, $2H_2O$, a new indium mineral from topaz-bearing greisen in the Goias tin province, Brazil. European *J. of Min.*, vol. 2, p. 245-254.

ann. 1c - Gisement de Tosham, Haryana, Inde

W-Sn/Sn-Ag-B-polymétalliques (Cu-In-Bi-Sn-W Ag)

Economie

Type de gisement	Magmatique/hydrothermal associé au magmatisme
Types de magmatisme	Granites et rhyolites d'âge protérozoique
Age supposé des minéralisations	Protérozoïque
Encaissant des minéralisations	Au contact granite/rhyolite ou rhyolites/ métasédiments

Commentaires sur le contexte

Minéralisations

Stade 1 : veines à cassitérite + wolframite + biotite verte

Stade 2 : veines à cassitérite + chalcopyrite + biotite ; pyrite + calcite

Stade 3 : veines à chalcopyrite + sphalérite + stannite + pyrite + **Ag-roquésite** + **minéral à Cu-Zn-Fe-In-Sn-S**

Stade 4 : chlorite

Références

Murao S. Naito K., Takagi T. (1996) - Geologic features of rare-metal mineralization: a case study of the Tosham tin-polymetallic deposit, Haryana, India. 30th International Geological Congress, Abstract, vol. 2, p. 627.

Murao S., Kooiman G.J.A., Seetheram R., Ohta E., Sinclair W.D., Furuno M. (1992) - Mineralogy and geochemistry of indium in hydrothermal deposits; case study of representative indium-bearing orebodies. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, abstract, p. 672.

ann. 1d - Gisement de Goka, district de Naegi, Japon

Métaux rares/W-Sn-Bi / W-As-Bi/Cu-Pb-Zn-As

Economie

Type de gisement Magmatique/hydrothermal associé au magmatisme

Type de magmatisme Porphyry granodioritique subvolcanique

Age supposé des minéralisations

Encaissant des minéralisations Tufs de Yumoriyama

Commentaires sur le contexte
Zonalité de la région :
➔ pegmatites à métaux rares
➔ zone à W-Sn-Bi
➔ zone à W-As-Bi
➔ zone à Cu-Pb-Zn-As
minéralisations porteuses de In dans la zone à Cu-Pb-Zn-As

Minéralisations

Veines à chalcopyrite dominante + sphalérite+ stannite + galène + arsénopyrite ± pyrrhotite ± pyrite ± digénite ± covelline ± cassitérite + **Zn-Cu-Fe-In-Sn-S**

Gangue
Quartz + apatite + Fe-chlorite + séricite

Minéraux propres de l'indium

m Cu(In,Sn)S2.n (Zn, Fe) S

Teneurs en indium des minéraux porteurs

Sphalérite	1,89 wt % In	d'après ? ?
Stannite	9,63 wt %	
Chalcopyrite	0,48 wt %	
Cassitérite	1,21 wt %	

Références

Murao S., Furuno M. (1990) - Indium-bearing ore from the Goka mine, Naegi district, southwestern Japan. *Mining Geology*, vol. 40, p. 35-42.

Murao S., Kooiman G.J.A., Seetheram R., Ohta E., Sinclair W.D., Furuno M. (1992) - Mineralogy and geochemistry of indium in hydrothermal deposits; case study of representative indium-bearing orebodies. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, abstract, p. 672.

ann. 1e - Gisement de Toyoha, Hokkaido, Japon

Sn-polymétalliques

Economie

Type de gisement	Système géothermal associé au magmatisme (épithermal neutre ?)
Type de magmatisme	Granite
Age supposé des minéralisations	Pliocène/Pléistocène
Encaissant des minéralisations	

Commentaires sur le contexte

Minéralisations à Indium associé au dernier stade de minéralisation.

Minéralisations

Sous-stade 1 : Pyrrhotite + Fe-sphalérite
Sous-stade 2 : **Minéral à Zn-In** + chalcopyrite + sphalérite + galène + wolframite + arsénopyrite + stannite + kestérite + **roquésite** + **sakuraiite**
Sous-stade 3 : **Laforêtite** + hocartite + pyrargyrite + diaphorite + freibergite + galène + sphalérite
Sous-stade 4 : Sphalérite + galène
Sous-stade 5 : Minéraux de manganèse

Références

Ohta E. (1989) - Occurrence and Chemistry of Indium-containing minerals from the Toyoha mine, Hokkaido, Japan. *Mining Geology*, vol. 39, p 355-372.

Murao S., Kooiman G.J.A., Seetheram R., Ohta E., Sinclair W.D., Furuno M. (1992) - Mineralogy and geochemistry of indium in hydrothermal deposits ; case study of representative indium-bearing orebodies. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, abstract, p. 672.

ann. 1f - Gisement de Omodani, Hida marginal belt, Japon

Cu-Zn-Pb-Ag

Economie	440 000 t @ 1-5 % Cu, 3-20 % Zn, 4-6 % Pb, 85 g/t Ag
Type de gisement	Hydrothermal associé au magmatisme *(épithermal)*
Type de magmatisme	Tuf consolidé, brèche volcanique, tuf, porphyre granitique
Age supposé des minéralisations	
Encaissant des minéralisations	Rhyolites d'Omodani

Commentaires sur le contexte

Minéralisations

Minerai = **roquésite** + bornite + sphalérite + **tennantite** + **stannoïdite** + **chalcopyrite** + löllingite + mawsonite + galène + argent natif + arsénopyrite

Gangue = quartz + chlorite + fluorine + feldspath-K + calcite

Références

Shimuzu M., Kato A. (1991) - Roquesite-bearing tin ores from the Omodani, Akenobe, Fukoku, and Ikuno polymetallic vein-type deposits in the inner zone of southwestern Japan. *Canadian Min*., vol. 29, p. 207-215.

ann. 1g - Gisement de Akenobe, Maizuru belt, Japon

Cu-Zn-Sn-Ag

Economie
1935-1986 : production de 17 Mt @ 1,1 % Cu, 2,0 % Zn, 0,4 % Sn et 20 g/t Ag

Type de gisement	Hydrothermal associé aux magmatisme *(épithermal)*
Types de magmatisme	Rhyolites et felsites d'âge crétacé sup/tertiaire inf
Age supposé des minéralisations	Crétacé/Tertiaire
Encaissant des minéralisations	VS du groupe Maizuru d'âge permien

Minéralisations

Veines polymétalliques à dominant Cu
Minerai = **roquésite** + sphalérite + chalcopyrite + bornite + wittichénite + bismuthinite + cassitérite + tétrahédrite + stannoïdite + mawsonite + galène + Fe-wolframite + scheelite

Gangue = quartz + fluorite + sidérite

Teneurs maximales en indium analysées dans les minéraux porteurs, d'après Shimuzu and Kato, 1991

Sphalérite	0,48 % In
Tétraédrite/tennantite	0,05
Bornite	0,3
Stannoïdite	0,11
Chalcopyrite	0,08

Références

Murao S., Kooiman G.J.A., Seetheram R., Ohta E., Sinclair W.D., Furuno M. (1992) - Mineralogy and geochemistry of indium in hydrothermal deposits; case study of representative indium-bearing orebodies. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, abstract, p. 672.

Shimuzu M., Kato A. (1991) - Roquesite-bearing tin ores from the Omodani, Akenobe, Fukoku, and Ikuno polymetallic vein-type deposits in the inner zone of southwestern Japan. *Canadian Min*., vol. 29, p. 207-215.

ann. 1h - Gisement de Fukoku, Maizuru belt, Japon

Cu-Zn-Ag

Type de gisement	Hydrothermal associé au magmatisme ?
Type de magmatisme	Granite Kumohara d'âge crétacé sup. et roches ultramafiques
Age supposé des minéralisations	?
Encaissant des minéralisations	Grès et shales du groupe de Yakuno d'âge triasique

Commentaires sur le contexte

Minéralisations

Minerai = **Roquésite** + sphalérite + stannoïdite + tennantite + chalcopyrite + mawsonite + Se-matildite + cosalite + boulangérite + bismuth natif
Gangue = quartz

Références

ann. 1i - Gisement de Ikuno, Hyogo, Honshu, Japon

Cu-Zn-Pb-Sn-Ag

Economie	6,9 Mt @ 1,1 % Cu, 2,2 % Zn, 0,4 % Pb, 0,3 % Sn, 58,3 g/t Ag, 0,3 g/t Au
Type de gisement	Magmatique/hydrothermal associé au magmatisme
Type de magmatisme	Volcanisme intermédiaire à acide
Age supposé des minéralisations	Limite Crétacé/Tertiaire
Encaissant des minéralisations	Pyroclastites et volcanites andésitiques à rhyolitiques d'age crétacé du Groupe Ikuno

Commentaires sur le contexte

Minéralisations

Veines polymétalliques à Cu dominant
Minerai = **roquésite** + **Sakuraiite** + sphalérite + chalcopyrite + stannoïdite + tennantite + galène + arsénopyrite

Gangue = quartz

Références

Shimuzu M., Kato A. (1991) - Roquesite-bearing tin ores from the Omodani, Akenobe, Fukoku, and Ikuno polymetallic vein-type deposits in the inner zone of southwestern Japan. *Canadian Min*., vol. 29, p. 207-215.

ann. 1j - Gisement de Charrier, Allier, France

Sn - polymétalliques

Economie
Production : 1 000-2 000 t de concentré à 20-30 % de Cu et 700-800 t de cassitérite

Type de gisement Hydrothermal associé au magmatisme (pyrométasomatique + hydrothermal)

Age supposé des minéralisations Hercynien (324 ±16 Ma, K/Ar sur lépidomélane)

Encaissant des minéralisations
Série volcano-sédimentaire d'âge dinantien à viséen, dont métatufs basiques, métabasaltes.

Commentaires sur le contexte

L'ensemble est recoupé ou accompagné de dykes ou sills de microgranite porphyrique d'âge viséen supérieur.
Les sondages ont rencontré à faible profondeur un granite.
La pauvreté en soufre marquée par la quasi-absence de pyrite ainsi que la formation de cassitérite et non de stannite laisse supposer une remobilisation ultérieure du cuivre formationnel des tufs et laves basiques par un granite concentrateur d'étain et de bismuth.

Minéralisations

1. Bornite + chalcopyrite + chalcosine + cassitérite + magnétite
accessoires : sphalérite, le cuivre gris, la molybdénite, le bismuth
(Bornite + chalcopyrite + cassitérite + minéraux du bismuth + stromeyérite : amas chloriteux cuprifères dans un niveau de métatufs basiques).
Magnétite + lépidomélane + cassitérite + bismuthinite + molybdénite + scheelite (+ chalcopyrite + sphalérite) : amas à magnétite et lépidomélane dans un métabasalte à plagioclase, apatite et spessartine)

Roquésite (associée à la bornite)

2. Filons à sphalérite + pyrite + galène + chalcopyrite.

Références

Pïcot P. (1954) - Le gîte cupro-stannifère de Charrier. Cadre géologique et minéralisation. DGP Clermont Ferrand, 90 p.

Picot P. (1956) - Le gîte de cuivre, étain et fer de Charrier. Fac. Sc. de Clermont Ferrand, Fasc. 2.

Picot P. (1970) - Minéralogie de quelques éléments rares dans les minéraux métalliques-leur signification. Conférence à la Faculté des Sciences d'Orléans, décembre 1970.

ann. 1k - Gîte de Montgros, Langeac, Haute-Loire

Pb-Zn

Economie 1 500 t Pb

Type de gisement Champ filonien

Age supposé des minéralisations

Encaissant des minéralisations Gneiss à sillimanite, leptynites

Commentaires sur le contexte

Minéralisations

Calcite, arsénopyrite

stade 1 : quartz + pyrrhotite + pyrite + marcassite
stade 2 : quartz + galène + sphalérite + pyrite
stade 3 : barite + quartz + ankérite + chlorite + galène + sphalérite + **laforêtite**

Références

Meisser N., Thelin P., Chiappero P.J., Maurel C. (1999) - Laforêtite, $AgInS_2$, a new mineral of the chalcopyrite proup from the Montgros mine, Haute-Loire, France. *European J. of Min.*, n° 11, 5, p.891-897.

Périchaud J.J. (1971) - les gisements métalliques du district de Brioude-Massiac (Massif central français). Bull. BRGM (deuxième série), section II, n° 2, 1971, p. 1-55.

ann. 1l - Gisement de Dzhalind (Dzalinskoe), Little Khingan Ridge, Sibérie, Russie

Sn-polymétalliques

Type de gisement

Type de granite Porphyres quartzifères intrusifs

Age supposé des minéralisations

Encaissant des minéralisations Porphyres quartzifères kaolinisés, séricitisés, silicifiés

Commentaires sur le contexte

Minéralisations

Cassitérite « étain de bois », env. 1 % In
Indite $FeIn_2Sn$ + Dzahlindite secondaire $In(OH)_3$

Références

ANNEXE 2

Famille : amas sulfurés volcanogéniques (VMS)

Fiche typologique simplifiée - In

ann. 2a – Gisement de Kidd Creek, Ontario, Canada

Cu-Zn-Ag

Economie 117,547 Mt minerai @ 2,2 % Cu, 0,28 % Pb, 7,25 % Zn, 147,43 g/t Ag, 20 t In /an

Type de gisement Amas sulfuré volcanogénique archéen à Cu-Zn-Ag

Age supposé des minéralisations Archéen

Encaissant des minéralisations

Ceinture de roches vertes archéennes : coulées scoraciées mafiques et felsiques, pyroclastites, brèches volcaniques et épiclastites.
Principal encaissant = rhyolite, localement contact avec roches ultramafiques altérées serpentinisées ou à talc-carbonates.

Commentaire sur le contexte

Environnement volcanique subaérien à marin peu profond (< 500 m).
L'amas se met en place à travers un dôme acide avec nuées ardentes, en contexte sédimentaire.

Minéralisations

Cu-In-Se-S et **Roquésite** dans stade à bornite

sphalérite + chalcopyrite

Références

Chadwick J. (1995) - Kidd Creek. *Mining magazine*, february 1995, p. 72-76.

Eckstrand O.R., Sinclair W.D., Thorpe R.I (eds). (1995) - Geology of Canadian mineral deposit types. *Geology of North America*, vol. P1, *Geology of Canada* n° 8, 640 p.

Murao S., Kooiman G.J.A., Seetheram R., Ohta E., Sinclair W.D., Furuno M. (1992) - Mineralogy and geochemistry of indium in hydrothermal deposits; case study of representative indium-bearing orebodies. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, abstract, p. 672.

Schlandl E.S., Davis D.W., Krogh T.E. (1990) - Are the alteration halos of massive sulfide deposits syngenetic ? Evidence from U-Pb dating of hydrothermal rutile at the Kidd volcanic center, Abitibi subprovince, Canada. *Geology*, vol. 18, p. 505-508.

Schlandl E.S. Gorton M.P. (1991) - Postore mobilization of rare earth elements at Kidd Creed and other archean massive sulfide deposits. *Econ. Geol*., vol. 86, p. 1546-1553.

ANNEXE 3

Famille : Amas sulfuré exhalatif-sédimentaire (Sedex)

Fiche typologique simplifiée - In

ann. 3 - Gisement de Rammelsberg, Allemagne

Zn-Pb-Cu-Ba

Economie	27-30 Mt @ 14 % Zn, 6 % Pb, 2 % Cu, 1g/t Au, 140 g/t Ag, 20 % $BaSO_4$ 20 ppm In dans le minerai tout-venant (Hannak, 1981) fermeture juin 1988
Type de gisement	Amas sulfuré de type Sedex
Age supposé des minéralisations	Dévonien moyen
Encaissant des minéralisations	Shales (sédiments pélitiques) + calcaire dolomitique + tuffs + kératophyres

Minéralisations

Majeurs : Sphalérite, pyrite, barytine, galène, chalcopyrite
Sphalérite : 10 - 275 ppm In (Hannak, 1981)
Traces : pyrrhotite, arsénopyrite, magnétite, tétraédrite, or natif, électrum

Références

Hannak W.W. (1981) - Genesis of the Rammelsberg ore deposit near Goslar/Upper Hartz, Federal Republic of Germany. *In*: Wolf K.H. (ed.). *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*, vol. 9. Elsevier, Amsterdam, p. 541 - 642.

Pearse G. (1988) - Rammelsberg, Mining Magazine, July 1988.

Large D., Walcher E. (1999) - The Rammelsberg massive sulphide Cu-Zn-Pb-Ba deposit, Germany: an example of sediment-hosted, massive sulphide mineralisation. *Mineralium Deposita*, vol. 34, p. 522-538.

ANNEXE 4

Autres gîtes indifères

Fiche typologique simplifiée - In

Ann. 4 - Volcan de Kudryavii, île de Iturup, îles Kouriles, Russie

Zn, Cd, In, Ge, Re, As, Sb, Hg, Tl, Au, ..

Type de gisement Fumerolien

Type de granite

Age supposé des minéralisations Actuel

Encaissant des minéralisations

Commentaires sur le contexte Volcanisme aérien

Minéralisations

Unnamed 681 ($Zn_3CdIn_2S_7$) + unnamed 682 ($ZnCdIn_2S_5$), sulfure Re

Références

Shaderman F.I., Kremenetskii A.A. (1998) - Mineral resources of Re and other rare metals at the Kudryavii volcano. *In:* G.A. Mashkovtsev (Ed.), Strategy of harnessing and development rare metals mineral resources in Russia at the XXIst century, Moscow; VIMS.

Seredin V., Danilcheva J. (2001) - Coal-hosted Ge deposits of the Russian Far East. Mineral deposits at the beginning of the 21st century, Piestrzynski *et al*. (Eds), 2001 Swets & Zeitlinger Publishers Lisse.

4. Le gallium

Sommaire

4. Le gallium.....241

4.1. Économie du gallium.....241

4.1.1. Généralités sur l'élément.....241
4.1.2. Produits marchands.....242
4.1.3. Analyse de la demande.....242
4.1.4. Panorama de l'offre.....244
4.1.5. Régions productrices.....245
4.1.6. Conclusions.....246
4.1.7. Bibliographie économique.....248

4.2. Traitement des minerais et métallurgie du gallium.....248

4.2.1. Minéraux porteurs de gallium versus typologie des gisements.....248
4.2.2. Propriétés chimiques de l'élément et de ses dérivés (spécificités et implications pour le traitement).....251
4.2.3. Méthodes de traitement du gallium par filière.....251
4.2.4. Raffinage et purification.....256
4.2.5. Ultrapurification.....257
4.2.6. Bibliograhie procédés - traitement.....257

4.3. Gîtologie du gallium.....258

4.3.1. Les bauxites.....258
4.3.2. Les gîtes magmatiques.....259
4.3.3. Les gisements de type MVT.....259
4.3.4. Les gîtes atypiques.....259
4.3.5. Conclusions et perspectives.....260
4.3.6. Bibliographie géologique et gîtologie.....261

Liste des figures

Fig. 1 - Estimation globale prévisible de la demande de Ga.....244
Fig. 2 - Prix spot du Ga 7N (estimation, marché US)
(Sources : AMM, USGS, 2001) 247
Fig. 3 - Filière bauxites. Extraction du gallium des liqueurs d'aluminate du
procédé Bayer.....252

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Secteurs d'utilisation et principales applications du gallium.
(Source : MBM, juin 2001) 242
Tabl. 2 - Evolution de la demande globale en Ga.
(Source : MBM, juin 2001) 243
Tabl. 3 - Evolution des consommations pour les principaux pays.
(Sources : MBM, juin 2001 ; USGS, 2000) 244
Tabl. 4 - Evolution de l'offre mondiale de gallium.
(Source : Metal Bulletin, 2001 ; American Metal Market, 2001) 245
Tabl. 5 - Production de Ga raffiné au Japon
(Source : Metal Bulletin, 2001) 245
Tabl. 6 - Evolution des prix du gallium
(Sources : USGS, 2000, American Metal Market, 2001).....246
Tabl. 7 - Les minéraux propres de gallium 249
Tabl. 8 - Sites métallurgiques : teneurs en Ga des minerais.....250
Tabl. 9 - Condition de digestion des minéraux d'aluminium en autoclave 253
Tabl. 10 - Principaux gîtes de bauxites producteurs de gallium 258
Tabl. 11 - Teneurs en Ga (ppm) des principaux gisements de bauxite mondiaux
(d'après Katrak et Agarwal, 1981).....258
Tabl. 12 - Teneurs en ppm d'échantillons des minéralisations Zn-Pb du Paléozoïque
des Pyrénées (d'après Oudin *et al*., 1988) (ann. 3) 275

Liste des annexes

Ann. 1 - Mississipi Valley Type (MVT) type pipe à gallite, reniérite, germanite ;
briartite (fiche typologique simplifiée - Ga).....263
Ann. 2 - Mississipi Valley Type (MVT), type pipe oxydé de type Apex Mine (fiche
typologique simplifiée - Ga).....269
Ann. 3 - Sedex, type « Black Shale Hosted »(avant et après métamorphisme),
type exhalatif sédimentaire, remobilisé et métamorphisé (fiche typologique
simplifiée - Ga).....273

4. Le gallium

4.1. ÉCONOMIE DU GALLIUM

Principaux contributeurs : Ph. Gentilhomme, C. Hocquard, R. Pelon.

4.1.1. Généralités sur l'élément

a) Propriétés physiques et chimiques

Le gallium est un élément du groupe 3 de la famille principale composée du bore, de l'aluminium de l'indium et du thallium. Cette position lui confère un caractère métallique. Le gallium fut découvert en 1875.

Cet élément, très disséminé (clarke de 14 ppm[10]), peu dense (5,9 g/cm^3), présente les propriétés suivantes :

- température de fusion très basse (29,8 °C) et température d'ébullition élevée (2 403 °C) ;
- métal amphotère (classe IIIa) trivalent, très voisin de Al, d'où sa présence dans les bauxites, et de Zn, In et Ge, d'où l'existence de blendes gallifères, germanifères et indifères ;
- aptitude à former des composés covalents avec les semi-métaux, notamment As.

Ga est stable à l'air sec, brûle dans l'oxygène O_2 et le chlore Cl_2 . Il est attaqué par les bases et les acides minéraux autres que HNO_3, qui le rend passif.

Les dérivés du gallium sont le plus souvent des dérivés covalents correspondant à l'état d'oxydation + 3. Un état d'oxydation + 1 existe mais n'est pas stable. Des composés tels que Ga_2O et GaCl ont toutefois été isolés.

b) Principales applications

Le gallium reste liquide sur une plage de température de près de 2000 °C. Il est le substitut du mercure pour les emplois en thermométrie. Le gallium constitue un excellent fluide caloporteur. Sa faible tension de vapeur jusqu'à 1500 °C a permis d'envisager son emploi dans les centrales nucléaires. Son agressivité vis-à-vis des métaux et son prix lui ont toutefois fait préférer le sodium.

Il forme un amalgame avec le mercure comme les métaux précieux argent, or… Cette propriété chimique a été appliquée pour la fabrication industrielle du gallium métal par électrolyse sur cathode de mercure.

[10] Le gallium est donc aussi rare dans la croûte que le plomb, mais ce dernier se concentre facilement dans des gisements titrant plusieurs %, alors que le gallium n'atteint que difficilement 50 ppm dans les bauxites ou les blendes les plus « riches ».

L'arséniure GaAs et le phosphure de gallium GaP sont préparés à haute température par combinaison directe. Ce sont des semi-conducteurs de très haute qualité très largement utilisés aujourd'hui (transistors, circuits intégrés, diodes électroluminescntes (LED), diodes laser, etc.).

c) Santé et environnement

Le gallium n'est pas toxique, ni cancérigène ou tératogène. Il ne présente pas d'effet connu sur l'environnement.

4.1.2. Produits marchands

Le gallium est surtout commercialisé sous forme de métal de très haute pureté ; plusieurs qualités sont proposées, justifiant des écarts de prix importants (cf. § 4.1.6) :

- Ga courant : 99,99 % à 99,999 % (4N à 5N) ;
- Ga de haute pureté : 6N ;
- Ga ultrapur : 7N à 9N.

L'oxyde de gallium est également un produit marchand. Des phases impures et des sels (aluminates contenant des gallates, issus des bauxites) sont en outre échangés entre producteurs primaires.

4.1.3. Analyse de la demande

a) Secteurs d'utilisation

Les principaux secteurs d'utilisation du gallium sont les semi-conducteurs (90 %), les alliages et la chimie (10 %). Les principales applications sont présentées tableau 1.

	Semi-conducteurs (90 %)	**Alliages/Chimie (10 %)**
Applications	- GaAs : Electronique, télécommunications (transistors, circuits intégrés…) ~ 55 % du marché US - GaN : Optoélectronique (diodes électroluminescentes, diodes laser, lumières compactes…) ~ 40 % marché US	- Alliages à bas point de fusion - Thermométrie… ~ 5 % marché US

Tabl. 1 - Secteurs d'utilisation et principales applications du gallium. (Source : MBM, juin 2001).

Le gallium est utilisé principalement sous forme d'arséniure de gallium (AsGa) en tant que semi-conducteur, en raison de ses performances à basse tension. Si des concurrents existent, ils ne sont pas encore vraiment compétitifs : soit plus chers (Phosphure d'indium InP), soit moins performants (AgGe, SiGe). L'application principale de ces dernières années a été la filière des « NTIC » et notamment la téléphonie cellulaire. Mais les deux dernières décennies ont vu le gallium entrer dans des matériels courants, « grand public » tels que les lasers, les montres digitales et autres affichages d'équipements audiovisuels…

Par ailleurs, les applications des diodes électroluminescentes (« LED » : utilisant le nitrure de gallium GaN) sont extrêmement prometteuses et variées : éclairage public…. Des joints ventures se sont formées récemment pour anticiper les développements sur ce marché qui devrait atteindre 1 milliard de dollars d'ici 10 ans.

b) Evolution globale

La demande a connu une forte augmentation entre 1996 et 2001, liée au boom des ventes de téléphones portables (tabl. 2). Depuis la mi-2001, avec la crise des télécommunications, la demande a sensiblement chuté.

Cependant, l'essoufflement de la demande dans les télécommunications semble conjoncturel : les acteurs restent optimistes et tablent sur une nette augmentation de la demande à long terme, compte tenu du potentiel d'utilisation pour l'optoélectronique et les télécommunications (Internet mobile et nouveaux marchés comme la Chine…). Si actuellement 2 milliards de puces (chips) sont produites par an, ce nombre devrait se porter à 6 milliards en 2004.

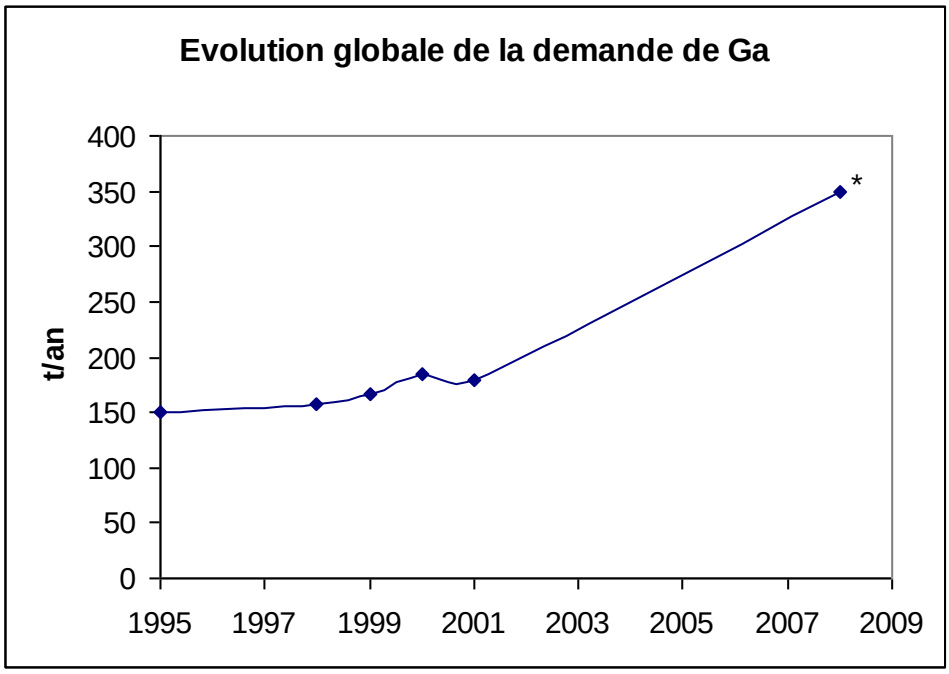
Demande mondiale Ga	2001	2000	1999	1998	1995
t/an	180 (200)	185	167	157	150

Tabl. 2 - Evolution de la demande globale en Ga. (Source : MBM, juin 2001).

L'évolution globale prévisible de la demande dans les prochaines années est représentée figure 1.

c) Régions consommatrices

Les consommateurs de Ga pur sont à distinguer des consommateurs finals de GaAs : ce sont les consommateurs de Ga en vue de sa transformation et de l'exportation. Ce sont les USA (~ 40 t) et surtout le Japon (avec les pays émergents voisins : ~ 110 t), suivis de loin par l'Europe (~ 7 t). On peut considérer que l'essentiel des industries utilisatrices de GaAs pour fabrications électroniques sont situées dans ces mêmes régions, avec prédominance absolue du Japon (tabl. 3).



Estimation Roskill, mars 2001

Fig. 1 - Estimation globale prévisible de la demande de Ga.

Pays	2001	2000	1999	1998	1997
Japon (+ pays économiquement proches)	140 (e)		110	101	113
USA	> 40*	39,9 *	29,8*	26,9*	23,6*

Tabl. 3 - Evolution des consommations pour les principaux pays. (Sources : MBM, juin 2001 ; *USGS, 2000).

4.1.4. Panorama de l'offre

a) Gallium primaire

Les gisements suffisamment riches pour que l'on exploite le gallium directement sont assez rares.

Trois sources de Ga sont essentiellement exploitées (cf. tabl. 4 et chap. 4.3) :

- le gallium est d'abord un sous-produit des bauxites (90 % de l'offre primaire). La plupart d'entre elles contiennent, en effet, quelques décagrammes de gallium par tonne (en moyenne de 30 à 80 g/t), lequel peut être récupéré lors du traitement des « boues rouges » ;
- le gallium est ensuite récupéré dans les produits de lixiviation des fonderies de zinc ;

- enfin, bon nombre de charbons et surtout de lignites sont gallifères et le métal peut être récupéré dans les cendres volantes et condensats des centrales thermiques alimentées en charbon.

Offre mondiale Ga	2001	2000	1999	1998	1995
t/an			161	157*	

Tabl. 4 - Evolution de l'offre mondiale de gallium. (Source : Metal Bulletin, 2001 ; *American Metal Market, 2001).

Le gallium n'est pas un métal rare intrinsèquement et les bauxites qui le contiennent sont très abondantes : la problématique n'est donc pas celle des ressources ou des réserves, mais de la récupération du métal comme sous-produit.

Il en va de même pour le gallium présent dans certaines blendes et certains charbons. C'est l'appréciation de la rentabilité d'un atelier de récupération du gallium en fonction des prix des intermédiaires marchands (extraits de liqueurs gallifères, métal, oxydes bruts) qui détermine les producteurs à pratiquer ou non cette récupération.

La variabilité de cette rentabilité, en fonction du marché, explique les aléas des unités de récupération du gallium, depuis 20 ans.

b) Gallium secondaire

La fabrication des « wafers » (tranche fine de GaAs) générant beaucoup de chutes, le recyclage est très important. Ce gallium secondaire représenterait 50 à 60 % du gallium utilisé. Le recyclage des produits en fin de vie a par ailleurs été lancé, notamment par Picopolish (filiale de Picogiga) dans une usine en Suisse.

4.1.5. Régions productrices

Les principaux pays producteurs de Ga primaire sont : l'Australie, le Kazakhstan, la Russie. Les plus gros producteurs de Ga raffiné sont : la France, l'Allemagne et le Japon (tabl. 5). En France, le leader est l'entreprise Picogiga (www.picogiga.com).

Les plus gros « recycleurs » des chutes de Ga sont : l'Allemagne, le Japon et les USA.

Pays	2001	2000	1999	1998	1997
Japon - Dowa Mining - Nippon Raw Metal - Sumitomo Chemicals	120	81 ~ 85 % secondaire	74	67	66

Tabl. 5 - Production de Ga raffiné au Japon. (Source : Metal Bulletin, 2001).

Il existe de nombreux projets d'extension des capacités. Le principal est celui de Pinjarra[11] : la rénovation et la remise en marche de l'unité devraient coûter environ 40 M de dollars et permettre une augmentation des capacités de 100 t/an grâce à un nouveau procédé.

En Ukraine, par ailleurs, le producteur Nicolayev a récemment achevé la mise en place d'une seconde ligne de production qui devrait lui permettre d'augmenter ses capacités de 10 t/an.

D'autres projets sont pressentis en Chine (Great Wall Aluminium) ou en Russie notamment. Enfin, les gisements de Tsumeb en Namibie (tailings des exploitations antérieures) et de Kipushi au Congo seront probablement exploités.

4.1.6. Conclusions

a) Prix

Des prix de « marché libre » et des prix établis par des producteurs coexistent. L'évolution des prix est en outre tracée grâce aux valeurs constatées en douanes (tabl. 6). L'American Metal Market publie par exemple les valeurs suivantes (1999) :

- Ga 7N, par 100 kg, origine USA : 640 $/kg ;
- Ga 6N, par 100 kg, origine USA : 595 $/kg ;
- Ga 6N, importé : 380-425 $/kg ;
- Oxyde de Ga, 4N, importé : 275-350 $/kg.

Prix	**2001**	**2000**	**1999**	**1998**	**1997**	**1996**
Ga 7N ($/kg)		640	640	595	595	425
Ga 6N ($/kg)	595*	595	595			

Tabl. 6 - Evolution des prix du gallium. (Sources : USGS, 2000, *American Metal Market, 2001).

Si le gallium a subi une baisse des cours récemment, les analyses convergent dans des prévisions optimistes.

[11] A Pinjarra (Western Australia), Rhône Poulenc avait acquis en 1989 une usine d'extraction du Gallium, alimentée par une raffinerie d'alumine voisine (traitement de bauxites). Elle n'a été en marche que de 1989 à 1990 et de 1996 à 1997, et l'américain GEOSC (GEO Speciality Chemicals) l'a acquise en 1999.

La stabilité des prix est importante pour éviter la menace de substitution par d'autres matériaux (SiGe). Le prix du Ga 6N ne devrait pas augmenter trop brutalement dans les prochaines années car Dowa, le plus grand producteur mondial, semble résolu à stabiliser les prix. Il n'est pas excessif de dire que les « pics de prix » sont plus dus à des décisions industrielles inconséquentes qu'à de réels problèmes de marché physique ou d'approvisionnement.

b) Marché

Le marché du gallium reste de petite taille, en tonnage et en valeur. Il se caractérise par une production plutôt irrégulière et des prix assez dépendants de la demande des industries de pointe. Il est par ailleurs extrêmement dynamique sur le plan de la R&D.

Le marché ne représente qu'un petit nombre d'acheteurs (quelques dizaines) qui sont majoritairement couverts par des contrats à long terme, ce qui a pour effet d'atténuer les brusques variations des cours. En fait, les variations brutales observées en 2001 par exemple (fig. 2) reflètent surtout le marché « spot » qui est marginal. Elles traduisent, en les amplifiant, les tensions ou les distorsions sur le marché des opérateurs les plus petits par rapport aux gros acheteurs sous contrats.

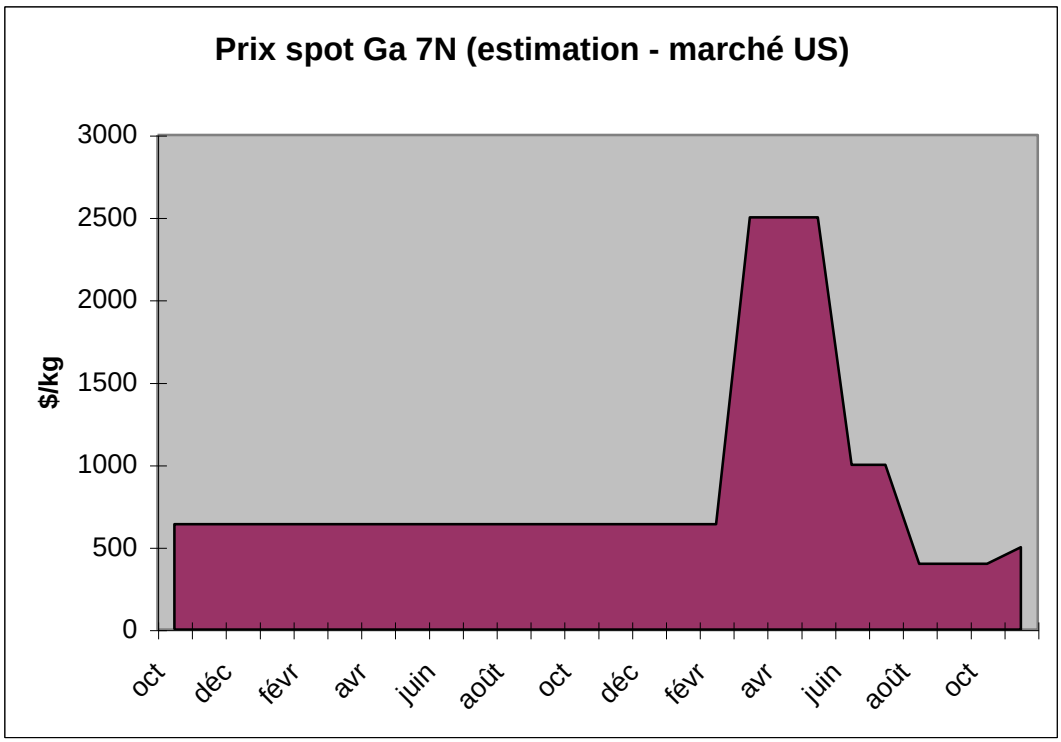


Fig. 2 - Prix spot du Ga 7N (estimation, marché US). (Sources : AMM, USGS, 2001).

Cependant, la filière est très éclatée : si la matière première principale (issue des bauxites) est située en Australie, sous le contrôle d'Alcoa et depuis récemment de Péchiney, elle est envoyée sous forme impure (4N-5N) en Europe pour une grande part (Allemagne, France) où elle est raffinée et exportée presque en totalité aux USA et au Japon.

Le Japon maîtrise ensuite en partie la fabrication de l'arséniure de gallium GaAs, réalisée à partir des importations de > 6N-7N au Japon ou dans les pays voisins. Les « wafers » directement incorporables dans les circuits intégrés sont pour une bonne part consommés sur place et les composants obtenus finalement sont exportés soit tels quels, soit sous forme de produits finis.

c) Perspectives

Roskill a publié début 2001 (avant la crise) une synthèse estimant à 350 t la demande en 2008, étant donné les nombreuses applications en développement. Cette demande sera en partie couverte par les augmentations de capacité prévues (45-125 t/an). Mais l'offre primaire devra atteindre 120-250 t/an, selon l'appoint qu'apportera l'offre secondaire (150-240 t/an).

4.1.7. Bibliographie économique

Minor Metal Yearbook, Metal Bulletin (2000).

- USGS, 2000 (2001).

- American Metal Market.

- Roskill (2001).

4.2. TRAITEMENT DES MINERAIS ET MÉTALLURGIE DU GALLIUM

Principaux contributeurs : P. Ollivier.

4.2.1. Minéraux porteurs de gallium versus typologie des gisements

a) Minéraux porteurs de gallium

L'abondance moyenne du gallium dans l'écorce terrestre place cet élément chimique au-dessus du germanium, à la même place que le plomb (16 g/t) et non loin du zinc (65 g/t).

Une dizaine de minéraux contenant du gallium sont effectivement répertoriés, mais tous n'ont pas la même valeur économique (tabl. 7).

Minéraux et Composition		Ga %	Origine
Carnevallite	$(Cu,Fe,Zn)_3GaS_4$		Tsumeb, Namibie
Gallite	$CuGaS2_2$		Tsumeb, Namibie
Gallobeudantite	$Pb(Ga,Al,Fe)_3(AsO_4,SO_4)_2(OH)_6$	13-17	Tsumeb, Namibie
Maigruen	Cu_2GaS_3		Tsumeb, Otavi Namibie
Söhngeite	$Ga(OH)_3$	1,8-6,9	Tsumeb, Namibie
Unnamed 089	$BaFe_2GaSi_3O_{11}Cl$		Pyrénées (F)
Unnamed 268	$Ca_3Ga_2(Ge_2O_4)_3$		Pyrénées (F)
Unnamed 275	$Fe_4(Ga,Sn,Fe)_4(Ga,Ge)_6O_{20}$		Pyrénées (F)

Tabl. 7 - Les minéraux propres de gallium.

Le gallium se substitue également à Al, Fe (Zr) dans de nombreux autres minéraux, dont quelques-uns constituent les seuls véritables porteurs d'intérêt économique actuel (en gras ci-dessous) :

- la **plombojarosite** $K,PbFe_3[(OH)_6(SO_4)_2]$, porteur du Ga (substitution de Fe) à Apex mine (1 100-3 500 ppm Ga) ;
- la **sphalérite** ZnS ;
- les **hydroxydes d'alumine**, principaux constituants des bauxites (gibbsite $Al(OH)_3$, boehmite AlOOH, diaspore AlOOH) ; les teneurs moyennes pour cette source majeure d'approvisionnement sont de l'ordre de 3-80 ppm Ga ;
- certains silicates : on cite des teneurs de 100-400 ppm Ga dans la **néphéline** $KNa_3[AlSiO_4]_4$ et jusqu'à 700 ppm dans le spodumène $LiAl[Si_2O_6]$ et la lépidolite $KLi_2Al[Si_4O_{10}](F,OH)_2$. Des argiles du champ géothermique de Taupo contiennent également du gallium en substitution de Al, à des teneurs variant entre 8 et 144 g/t ;
- des ressources très importantes en Ga sont contenues dans les phosphates (l'expression n'a pu être retrouvée) et certains charbons.

b) Les principales sources d'approvisionnement et leurs minerais

• **Gîtes de gallium primaires**

La seule exploitation minière commerciale connue à ce jour est celle d'Apex mine (Utah, USA) qui produisait du gallium et du germanium à partir d'un **minerai oxydé** (limonite, jarosite) encaissé dans des roches dolomitiques. La mine a été fermée en 1990 suite à l'effondrement des cours du gallium et du germanium,

La production du gallium est essentiellement assurée comme sous-produit de l'industrie de l'alumine. Le gallium est présent dans les **bauxites** à des concentrations comprises entre 30 g/t et 100 g/t. Les bauxites du Surinam sont citées pour être les plus riches (80 g/t Ga).

La quantité de gallium disponible dans les réserves mondiales connues de bauxite est estimée à 1,6 x 10^6 t métal. La production potentielle de gallium peut être estimée à partir de la production mondiale d'aluminium : elle aurait été de 2 000 t en 1986, année où la production d'aluminium s'est élevée à 12 millions de tonnes. En 2001, la production mondiale d'aluminium s'est élevée au double (24,3 Mt Al), donnant une indication de la source potentielle de Ga si celui-ci était récupéré intégralement.

Par ailleurs, le gallium pourrait être également un sous-produit de l'industrie du zinc, mais sa récupération est onéreuse et est abandonnée au profit des liqueurs d'aluminate. Les réserves potentielles dans les minerais de zinc (sphalérite) sont estimées à 6 500 t de gallium.

Les ressources les plus importantes en Ga sont contenues dans les **phosphates et les charbons**.

Quand le phosphore est produit par électrochimie à partir de phosphate, le gallium se retrouve dans les fumées. Il en est de même pour les cendres volantes des centrales électriques à charbon et dans les poussières des usines à gaz. Les concentrations moyennes dans ces poussières sont comprises entre 100 et 1 000 g/t.

Ces sources ne sont pas exploitées actuellement, mais il s'agit de ressources considérables, excédant largement les ressources contenues dans les bauxites (probablement de l'ordre de plusieurs millions de tonnes de métal).

Le tableau 8 résume les teneurs moyennes des principaux types de minerai de Ga.

Type de minerai	Localisation minière	Ga g/t
Jarosite/Oxydé	Apex Mine, St George Utah, USA	300-700
Bauxite	Divers (Australie, Surinam, etc.)	30-80
Charbon	Northumberland, UK	300-500

Tabl. 8 - Sites métallurgiques : teneurs en Ga des minerais.

• **Sources de gallium secondaires (recyclage)**

Le recyclage du gallium contenu dans les déchets électroniques et de fabrication de l'arséniure GaAs gagne de l'importance chaque année. On estime à 85 % la perte de gallium lors du processus de fabrication des semi-conducteurs GaAs. La teneur moyenne des scraps est de 50 % Ga.

4.2.2. Propriétés chimiques de l'élément et de ses dérivés (spécificités et implications pour le traitement)

Les propriétés spécifiques de l'élément et les applications qui en découlent sont présentées § 4.1.1.

a) Les dérivés oxygénés

Les dérivés oxygénés sont nombreux et ressemblent à ceux de l'aluminium. L'hydroxyde de gallium $Ga(OH)_3$, moins soluble que l'hydroxyde d'aluminium, précipite à saturation dans les liqueurs d'aluminate du procédé Bayer. En solution aqueuse, le gallium forme des sels à coordination octahédrale de type $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$. Il existe de nombreux sels avec tous les acides minéraux.

b) Les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés tels que $[Ga\ Cl_4]^-$ ont un caractère covalent marqué, ce qui leur confère une grande solubilité dans de nombreux solvants non polaires, tels que le TBP ou le Kérosène. Cette propriété sera mise en œuvre à chaque fois que l'on voudra extraire et concentrer cet élément chimique des liqueurs d'attaque de minerais. $Ga\ Cl_3$ est un solide hygroscopique qui fond à 78 °C.

c) Arséniure et phosphure de gallium

Le gallium forme des composés binaires stables avec les éléments chimiques du groupe 15 tels que le phosphore, l'arsenic, l'antimoine.

Les arséniure et phosphure de gallium GaAs et GaP sont préparés à haute température par combinaison directe. Ce sont des semi-conducteurs de très haute qualité.

4.2.3. Méthodes de traitement du gallium par filière

a) La filière bauxites

Le procédé le plus économique pour préparer le gallium est l'extraction à partir des solutions de recirculation dans le procédé Bayer pour la fabrication de l'hydroxyde d'aluminium.

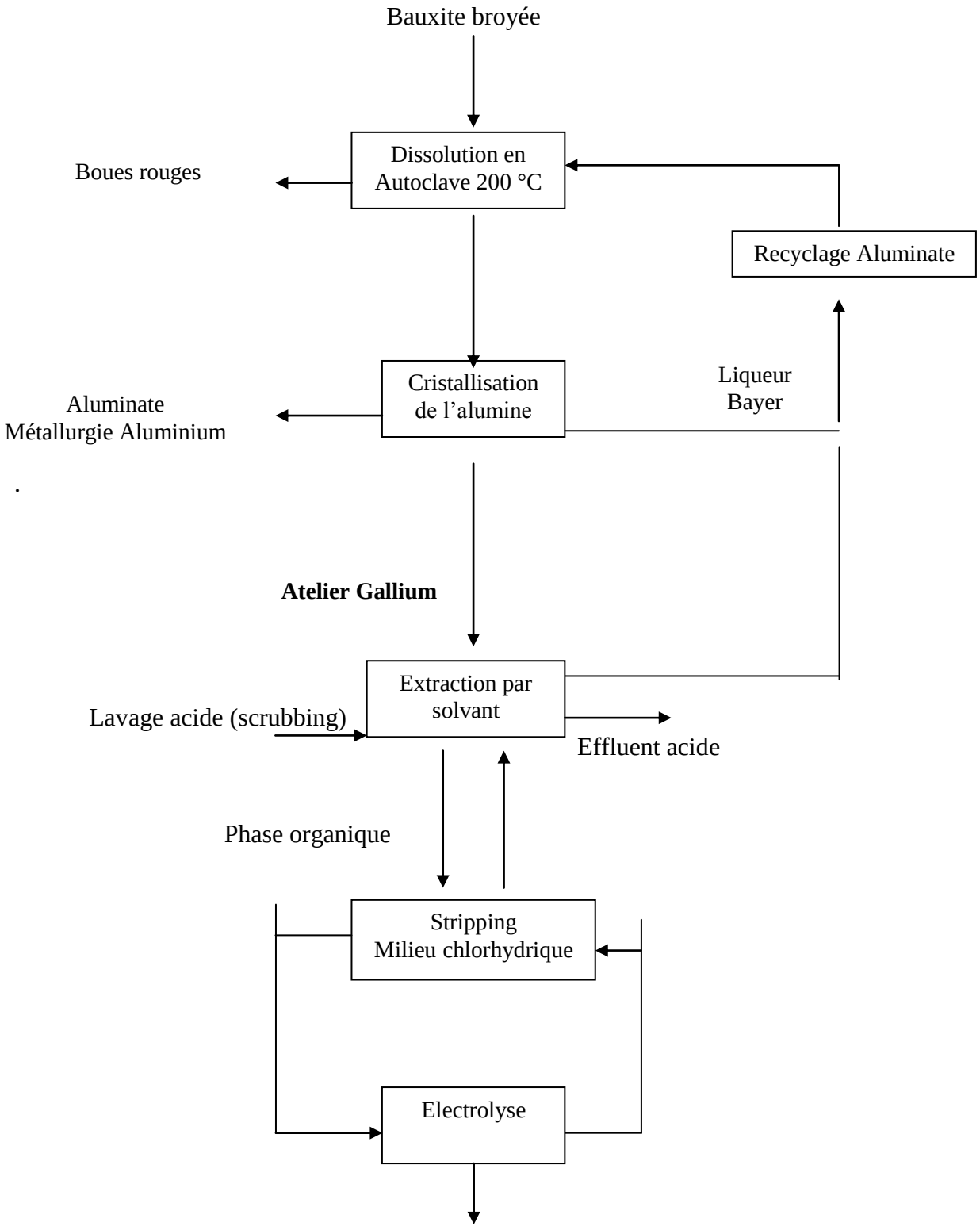


Fig. 3 - Filière bauxites. Extraction du gallium des liqueurs d'aluminate du procédé Bayer.

Ces liqueurs caustiques peuvent contenir jusqu'à 200 mg/l de gallium, selon la provenance des bauxites et des températures de traitement en autoclaves.

Au-delà de cette concentration le gallium précipite partiellement avec l'hydroxyde d'aluminium lors du refroidissement de la liqueur Bayer.

Le tableau 9 donne pour indication quelques concentrations de travail.

Bauxite type	**Température °C**	**NaOH final g/l**	**Al_2O_3 g/l**
Gibbsite			
	110	260	165
	140	105-145	90-130
Boehmite			
	200	150-250	120-160
	240	105-145	90-130
Diaspore			
	262	150-250	100-150

Tabl. 9 - Condition de digestion des minéraux d'aluminium en autoclave.

A ce jour, essentiellement trois techniques ont été mises en œuvre pour extraire le gallium des liqueurs Bayer : la précipitation fractionnée, l'électrolyse directe et l'extraction par solvant. Ces deux dernières font seules l'objet des derniers investissements industriels (Rhône-Poulenc et Dowa Mining).

• Traitement de la liqueur Bayer par le procédé Rhône-Poulenc

La découverte faite en 1974 par Hellgorsky (Rhône-Poulenc, 1974) a révélé que les extractants Lix, Kelex ou hydroxy-quinoléines, jusque-là utilisés pour extraire le cuivre en milieu sulfurique pouvaient être utilisés pour extraire le gallium en milieu basique directement à partir des liqueurs Bayer (fig. 3).

L'aluminium et le sodium sont extraits. La complexation chimique de ces deux impuretés est faible et un simple lavage à l'acide dilué permet de purifier le gallium, qui reste dans la phase organique. Le sodium et l'aluminium sont recyclés pour produire de l'alumine.

Le gallium est alors réextrait (strippé) par un acide fort concentré comme l'acide chlorhydrique. La concentration de la solution acide peut atteindre 10 g/l Ga selon les conditions opératoires. La purification se poursuit sur résines échangeuses d'ions, encore plus sélectives. La concentration de la solution de chlorure de gallium atteint 200 g/l. La solution acide peut alors être traitée par électrolyse directement sur cathode en acier pour récupérer le gallium liquide.

Rhodia Pinjarra (ex-Rhône-Poulenc) exploitait ce procédé en Australie à Pinjarra, Western Australia au début des années 1990. L'opération (investissement de 50 millions US$), installée à 5 km au sud de la raffinerie d'aluminium d'Alcoa, traitait 3-4 millions de tonnes de liqueurs par an pour produire le chlorure de gallium (environ 30 tonnes/an Ga) qui était exporté à Salindres pour raffinage.

En mai 1997, après seulement 28 mois d'opération, cette usine a fermé ses portes. Elle est prête à reprendre de l'activité. US Geo Speciality Chemicals qui a repris les activités de Rhône-Poulenc dans ce domaine en France et en Allemagne prévoit un investissement supplémentaire pour porter la production à 100 t/an en traitant 11 millions de tonnes de solution d'aluminate.

b) La filière minerai oxydé (Apex Mine)

Une autre méthode qui vaut d'être signalée, bien qu'elle ne soit plus utilisée, est celle mise en place en 1984 par Musto Exploration Inc. (Apex mine Corp. et Preussag Cominco), entreprise minière de Vancouver, Canada. dans son exploitation de gallium et germanium d'Apex (St George, Washington County, Utah, USA) (18 t/an Ge et 10 t/an Ga).

Le minerai de cuivre dans une brêche silicifiée et dolomitisée titre en moyenne 0,85 %-1,91 % Cu et est très oxydé (malachite, azurite, chrysocolle). La dolomie est la roche hôte et parmi les autres minéraux présents, on note :

- la goethite sous forme compacte, renfermant des teneurs élevées en germanium (800 g/t et 5 300 g/t), encaissée dans une matrice pulvérulente de limonite. (J.E. Dutrizac, 1985) sans forme minéralogique exprimée ;
- la limonite, dépourvue d'éléments de valeurs ;
- la jarosite et en particulier la plombo-jarosite est riche en gallium (1 100-3 500 g/t). Le gallium remplace le fer dans ce minéral.

Le germanium et le gallium ont également été identifiés dans un arséniate de fer amorphe.

Le schéma de traitement du minerai est le suivant : les minéraux sont lixiviés en milieu sulfurique réducteur (SO_2) et après séparation liquide/solide, la solution est successivement débarrassée de son cuivre par cémentation et le germanium est précipité par l'hydrogène sulfuré. Le gallium est extrait et concentré par solvant.

Le minerai extrait est criblé à la mine à la maille de 19 mm. Il est ensuite transporté à l'usine où il est broyé en humide à 44 µm.

L'attaque chimique est effectuée en réacteur agité en trois étages à contre courant :

- 1er étage : neutralisation des carbonates à l'acide sulfurique ;
- 2^{e} et 3^{e} étages : attaque par acide sulfurique + SO_2.

L'anhydride sulfureux est destiné à réduire le fer ferrique et à libérer le gallium de la goethite.

Le résidu est lavé par décantation à contre-courant en quatre étages successifs et évacué vers les bassins de rejet. La solution riche en gallium est clarifiée, puis envoyée à l'atelier de cémentation du cuivre sur granules de fer (cément Cu-As à 70 % Cu).

Le gallium est précipité de la solution par injection d'hydrogène sulfuré (H^2S). Le précipité est filtré, lavé. Il titre 3-5 % de gallium, pollué par du cuivre, de l'arsenic, du zinc.

La solution résiduelle est envoyée dans quatre mélangeurs décanteurs pour extraire et concentrer le gallium par extraction par solvant. (D2EHPA[12] 15 %, TBP 5 % Kérosène 80 %). Le raffinat est évaporé dans des bassins pour récupérer le sulfate ferreux résiduaire.

Le zinc et le gallium sont réextraits par une solution sulfurique et le gallium est précipité par l'ammoniaque. On obtient un gâteau à 6-8 % de gallium contenant du fer. Le sulfate de zinc est envoyé aux bassins d'évaporation.

Le sulfure de germanium est alors redissous par oxydation au chlorate de sodium en présence de NaCl et d'acide sulfurique, puis distillé sous forme de $GeCl_4$ et hydrolysé pour l'obtention d'un oxyde GeO_2 (98 % GeO).

Le gâteau de gallium, contenant des traces d'impuretés (zinc en particulier), est repris à la soude et après filtration du résidu, le gallium en solution est à nouveau hydrolysé par acidification avec H_2SO_4. Le concentré est ensuite purifié par extraction par solvant avec MIBK[13] en milieu chlorhydrique et après réextraction est électrolysé sur cathode de mercure. On obtient du gallium 3N-4N.

Hecla Mining, le repreneur, (1989-1990) a introduit l'extraction par solvant pour remplacer l'hydrogène sulfuré et pour séparer et concentrer successivement le cuivre, le gallium.

c) La filière cendres de charbon

Morgan en 1935 avait déjà extrait du gallium et du germanium des cendres de charbons du Northumberland, dont la teneur était de l'ordre de 0,05 % (cf. tabl. 8). Les cendres étaient attaquées par l'acide chlorhydrique dont le tétrachlorure de germanium $GeCl_4$ était distillé à 80-85 °C. Le chlorure de gallium était extrait de la solution résiduelle par extraction par solvant, en utilisant l'éther.

---

[12] D2EHPA est un extractant organique qui se combine sélectivement avec les métaux. TBP (Tri Butyl Phosphate) et Kérosène sont les solvants non polaires qui solubilisent l'extractant et permettent la séparation des métaux de la phase aqueuse dans la phase organique.

[13] MIBK est un extractant sélectif du gallium qui permet de le séparer du zinc en particulier (Méthyl Isobutyl Cétone).

Dans les cendres volantes des usines à gaz où la combustion du charbon est plus oxydante (gaz à l'air) le gallium et le germanium se concentrent par suite de la volatilité des sous-oxydes et sous-sulfures jusqu'à des teneurs de 2 % (Ga + Ge).

Dans la cokéfaction, au contraire, le germanium et le gallium restent dans le coke. Ces poussières sont fondues avec un mélange de carbonate de soude, chaux, spath et d'oxyde de cuivre et de charbon de façon à obtenir un laitier et un régule métallique de cuivre, qui renferme 1,5 à 2 % de gallium et 3 à 4 % de germanium.

La matte métallique peut être dissoute par le chlore en milieu chlorhydrique, en présence de chlorure ferrique pour favoriser la dissolution.

Le germanium est distillé ($GeCl_4$) et la solution après refroidissement est réduite par de l'aluminium métallique afin de précipiter le cuivre et l'arsenic et réduire le fer. Le gallium est alors extrait par l'éther isopropylique qui après évaporation fournit un solide qui sera traité à la soude afin de solubiliser le gallate qui sera séparé du résidu de fer insoluble par filtration. Le gallium est ensuite récupéré par électrolyse.

d) La filière recyclage

L'acide nitrique est, parmi les acides minéraux, le plus apte à traiter les scraps industriels. Une attaque de 2 heures à 60 °C en présence d'acide 2N dissout 99 % du gallium.

En repassant en milieu chlorhydrique on peut préparer le chlorure $GaCl_3$ qui est commercialisable comme premier concentré.

4.2.4. Raffinage et purification

a) Electrolyse

Lecoq de Boisbaudran a isolé le gallium pour la première fois (1875) par électrolyse d'une solution ammoniacale de sulfate de gallium sur une cathode de mercure.

Les procédés modernes de production et de purification du gallium mettent en œuvre cette électrolyse. Le dépôt du métal peut se faire en bain acide ou alcalin. Ce dernier est le plus usuel car il permet la séparation préalable de nombreuses impuretés par précipitation/filtration.

L'hydroxyde de gallium est dissous dans une solution de soude ou de potasse à 10 % et l'électrolyse se conduit sous une tension de 3 à 10 V entre anode de platine ou de charbon et cathode en acier inox ou en gallium liquide. La température du bain est comprise entre 50-80 °C. La densité de courant est alors de l'ordre de 100 Amp/dm².

Le rendement de courant pour des concentrations supérieures à 50 g/l atteint 90 %. Aucun dépôt ne se sépare pour les teneurs inférieures à 1 g/l. On observe dans des bains

statiques ou mal agités des dépôts d'hydroxydes à l'anode. Le métal est corrosif pour de nombreux métaux et alliages.

b) Purification du gallium

Le gallium issu des procédés d'extraction a une pureté comprise entre 99 et 99,9 %. La plupart des applications industrielles en électronique demandent des puretés supérieures à 8N.

La dissolution et la cristallisation fractionnée sont encore utilisées pour aboutir aux qualités commerciales 4N, 7N et 8N.

La volatilité du chlorure de gallium qui bout à 200 °C à pression atmosphérique permet de le séparer des éléments les plus volatils comme Hg, Zn, Ti, As, Al. et des moins volatils comme l'antimoine et le fer.

4.2.5. Ultrapurification

La fusion de zone permet également d'aller plus loin en particulier d'éliminer le fer, l'antimoine. Mais cette méthode est délicate. Elle est mise en œuvre pour fabriquer le chlorure $GaCl_3$ afin d'éliminer le plomb. La croissance mono ou polycristalline est également employée pour fabriquer des cristaux de haute pureté.

4.2.6. Bibliographie procédés - traitement

Habashi F. (1997) - Handbook of Extractive Metallurgy. Ed. Wiley-VCH p. 1523-1530 (10 réf.).

Hyo Sook Lee (1998) - (South Korea). A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap. *Hydrometallurgy*, vol. 49 p. 125-133.

Pascal P. (1961) - Nouveau traité de chimie minérale. Ed Masson et Cie tome 6, p. 669-790.

Rhône Poulenc (1974) - FR 2307047, Helgorsky, Levêque.

Geogallium http://www.promecome.com/company/geogallium.html.

Gallium, Kramer D. USGS Minerals Yearbook, 1999.

Gallium Chloride Pinjarra (Australie) http://www.acted.net/gallium.html.

Aluminium ; http://www.world-aluminium.org/production/index.html.

4.3. GÎTOLOGIE DU GALLIUM

Principaux contributeurs : L. Bailly, V. Bouchot.

Les principales réserves en gallium, à de faibles à très faibles teneurs, sont contenues dans les bauxites, les charbons, les gisements de phosphates et certains gisements de zinc. Le gallium est également rencontré dans d'autres gisements caractérisés par des réserves moins importantes, mais présentant des teneurs plus élevées.

4.3.1. Les Bauxites

La principale source de gallium est la bauxite, où Ga apparaît comme sous-produit de la production de l'oxyde d'aluminium. Les principaux sites producteurs de Ga à partir de bauxites sont présentés tableau 10. Les teneurs en Ga des bauxites varient, en moyenne, entre 30 et 80 ppm (tabl. 11). Le gallium est caractérisé par un comportement identique à celui de l'aluminium lors de l'altération des silicates. Les réserves mondiales en Ga, basées sur les réserves de bauxite et leur teneur en Ga sont voisines de $1.6*10^6$t.

Gisement	District/ Province	Pays	T/t
Pinjarra		AUS	
Tapolca		HON	Magyar Aluminium Rt
Krasni Oktyabr'	Oblast de Koustanaï	KAZ	
Tourgaï		KAZ	Pavlodar Aluminium Plant

Tabl. 10 - Principaux gîtes de bauxite producteurs de gallium.

Bauxites à teneurs fortes - moyennes en Ga		Bauxites à faibles teneurs en Ga	
Surinam	80	Cameroun	40
Inde	70	Dominican Republic/Haiti	40
USA	70	France	40
		Indonésie	40
Australie	60	Sierra Leone	40
Chine	60	Costa Rica	30
Jamaïque	60	Ghana	30
Brésil	50	Grèce	30
Guyane	50	Guinée	30
Russie	50	Hongrie	30
		Yougoslavie	30

Tabl. 11 - Teneurs en Ga (ppm) des principaux gisements de bauxite mondiaux (d'après Katrak et Agarwal, 1981).

4.3.2. Les gîtes magmatiques

Des teneurs anomales en Ga sont rencontrées dans la néphéline et l'apatite de certaines syénites néphéliniques et dans le spodumène et la lépidolite de pegmatites granitiques. Apparemment, le seul gisement magmatique producteur de Ga est celui de Apatit, en Russie (Oblast de Mourmansk) : le site a produit 12 t Ga en 1993, en sous-produit de Al. La présence de Hf est à noter (élément pénalisant).

4.3.3. Les gisements de type MVT

Plusieurs exemples de gisements de ce type sont rencontrés sous formes de pipes bréchiques mis en place dans des formations carbonatées : Tsumeb (Namibie), Kipushi (RDC) (ann. 1), M'Passa (Congo), Ruby Creek (Alaska) ou dans leur équivalent oxydé, comme Apex Mine (USA) (ann. 2).

Le gallium se rencontre sous forme de phases minérales propres (germanite), en traces dans la sphalérite, la reniérite, la briartite, et dans les produits d'oxydation de ces gisements (jarosite, limonite).

Les indices Zn-Ga-Ge des Alpes Calcaires (Bleiberg, MVT) correspondent à des minéralisations stratiformes d'âge triasique à Pb-Zn, présentant des teneurs anomales en Ga-Ge dans les sphalérites. Ga et Ge seraient lessivés des formations alumino-silicatées du socle sous-jacent par des fluides chauds et salés (Moeller *et al*., 1983).

4.3.4. Les gîtes atypiques

- ***Les minéralisations zincifères stratiformes et filoniennes des Pyrénées*** *(Sedex métamorphisés) :* à l'origine, Ga serait principalement contenu dans la sphalérite. L'expression de phases germanifères et gallifères très particulières (silicates, etc.) exprimées sous forme de traces associées aux minéralisations zincifères serait une conséquence du métamorphisme (cf. ann. 3 et chap. 4.2). Quelques-uns de ces sites ont fait l'objet de tests analytiques (cf. rap. RP-51559-FR).
- ***Les charbons :*** des teneurs anomales en Ge et Ga sont rencontrées dans certains charbons, les teneurs les plus élevées étant situées soit en base et sommet de banc, soit en poches isolées, suggérant que ces concentrations sont liées au processus de maturation des charbons, ou d'apports hydrothermaux focalisés par des drains dans le bassin (Seredin et Danilcheva, 2001).

  La combustion de ces charbons est à l'origine d'une augmentation des teneurs en Ga et Ge dans les cendres. De 1950 à 1970, le Ga a été extrait des produits de combustion des gisements de charbon de Northumberland et de Durham, en Grande Bretagne, par Johnson Matthey PLC, à des teneurs variant de 300 à 500 g/t.

  Deux sites français producteurs de cendres ont fait l'objet de tests analytiques dans le cadre de la recherche de gîtes atypiques de germanium (cf. rap. RP-51559-FR).

- ***Les phosphates*** sont cités comme l'une des plus grosses sources potentielles de Ga (récupérable lors de la fabrication du phosphore élémentaire). Nous n'avons pu recueillir de données détaillées sur ce mode d'occurrence du gallium.
- ***Les boues du champ géothermique de Taupo (Nouvelle-Zélande) :*** ces boues présentent des concentrations en Ga variant de 8 à 144 g/t. Ga entre en substitution de Al dans les argiles. Le gallium coprécipite avec des colloïdes à Sb, As et SiO_2. Un essai de récupération par chauffage des boues à 500-600 °C pendant 1 heure et lessivage par solutions acides et alcalines a été réalisé (Crump, 1995).
- Une minéralisation gallifère encaissée dans des **volcanites tertiaires** en cours de reconnaissance sur le prospect de Cordero (Nevada) est citée par Mining Journal (11/01/2002, vol. 338, n° 8667) : les principales recoupes en sondage (Gold Canyon Resources Inc) sont de 30 m à 109 g/t Ga et 12 m à 140 g/t Ga. La typologie du gisement n'est pas détaillée.

4.3.5. Conclusions et perspectives

Les seuls porteurs de Ga actuellement d'intérêt économique sont les hydroxydes d'aluminium et à un degré moindre la sphalérite. Le traitement des bauxites tropicales, dont les ressources sont bien connues et qui contiennent un potentiel considérable constitue actuellement la principale source de gallium et la moins onéreuse. La récupération de Ga comme sous-produit de l'industrie du zinc a perdu de l'importance avec le passage aux procédés hydrométallurgiques.

Il n'existe donc, à priori, pas pour le gallium de problématique immédiate de ressource globale, mais plutôt de variabilité de rentabilité, qui fixe la récupération ou non du métal.

Des ressources potentielles considérables, non exploitées actuellement pour Ga sont contenues dans les phosphates et certains charbons.

La problématique de ressource globale ne paraissant pas une priorité immédiate, les actions à entreprendre consiteraient plutôt à vérifier la qualité de certaines sources potentielles encore mal connues ou ignorées. Plusieurs actions d'aide au développement (coopération) sur des pays bien ciblés peuvent être proposées, via le MAE dans le cadre du développement durable. Parmi celles-ci, on peut envisager :

- ***La caractérisation des zones enrichies en Ga de certaines bauxites*** (notamment en **Guinée**) et la recherche d'éventuels éléments valorisants (Au, EGP), sur les gisements existants et les « gîtes en terre ». Ces actions d'aide au développement pourraient s'appuyer sur des travaux « cuirasses » réalisés dans le cadre du projet Afrique (travaux Wyns) ; un projet similaire pourrait être proposé au **Cameroun** (aide au développement), sur des bauxites peu connues (Minim Martap) et les syénites néphéliniques de Lolodorf (lien avec le projet Afrique). Par analogie avec les bauxites du Surinam, citées parmi les plus riches du monde en Ga (80 g/t Ga), on peut proposer une action de recherche visant au développement de sources

potentielles de Ga associées aux **bauxites de Guyane française** (sécurisation des sources en cas de crise majeure d'approvisionnement). La recherche simultanée d'autres éventuels éléments valorisants est encore à envisager (métaux précieux : bauxites sur soapstones : Montagne de Kaw, etc.). Cette action pourrait s'appuyer sur les travaux déjà existants sur les cuirasses de cette région (Ph. Freyssinet).

- ***Phosphates alumineux :*** les phosphates sont répertoriés comme étant un des principaux réservoirs potentiels de Ga ; l'étude des phophates alumineux, comme ceux de Thiès (Sénégal), en tant que **nouvelle source potentielle de Ga** pourrait être abordée, dans le cadre de l'aide au développement minier du Sénégal (lien avec le projet Afrique).

- ***Argiles gallifères associées au volcanisme récent :*** les quelques indications récentes de minéralisations gallifères à teneurs significatives associées au volcanisme s.l. récent pourraient susciter un axe de recherche ayant pour thème la caractérisation de ces nouveaux gîtes atypiques.

4.3.6. Bibliographie géologique et gîtologique

Berstein L.R. (1986) – Geology and mineralogy of the Apex germanium-gallium Mine, Washington County, Utah. Bull. 1577 U.S. Geol. Surv. Washington.

Crump M.E. (1995) – A new source of gallium, geothermal muds. Australian Institute of Mining and Metallurgy, 9/95, p. 163-167.

De Magnée I, François A. (1988) – The origin of the Kipushi (Cu, Zn, Pb) deposit in direct relation with a Proterozoic salt diapir. Copperbelt of Central Africa, Shaba, Republic of Zaïre. *In* : Friedrich, G.H., Herzig, P.M. (eds), Base metal sulfide deposits in sedimentary and volcanic environments, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, p. 74-93.

Dutrizac J.E., Jambor J.L., Chen T.T. (1986) – Host minerals for the gallium-germanium ores of the Apex Mine, Utah. *Economic Geology*, vol. 81, p. 946-950.

Holmes A., Cahen L. (1957) – Géochronologie Africaine 1956. Mém. Acad. R. Belg. Cl. Sci., 169 p.

Jebrak M. – Manuel de Gîtologie.

Johan Z., Oudin E. (1986) – Présence de grenats, $Ca_3Ga_2(Ge0_4)_3$, $Ca_3Al_2[(Ge, Si)O_4]_3$ et d'un équivalent ferrifère, gremanifère et gallifère de la sapphirine, $Fe_4(Ga, Sn, Fe)_4(Ga, Ge)_6O_{20}$, dans la blende des gisements de la zone axiale pyrénéenne. Conditions de formation des phases germanifères et gallifères, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 303, Série II, n° 9, p. 811-816.

Kamona A.F., Lévêque J., Friedrich G., Haack U. (1999) – Lead isotopes of the carbonate-hosted Kabwe, Tsumeb, and Kipushi Pb-Zn-Cu sulphide deposits in relation to Pan African orogenesis in the Damaran-Lufilian Fold Belt of Central Africa. *Mineralium Deposita*, vol. 34, p. 273-283.

Katrak F.E., Agarwal J.C. (1981) – Gallium : long-run supply, J. Metals, N.Y., 33, p. 33-36.

Keller P. (1984) – Tsumeb, Lapis, 9 (7/8), p. 13-64.

Lombaard, A.F., Gunzel, A., Innes, J., Krüger, T.L. (1986) – The Tsumeb lead-copper-zinc-silver deposit, south west Africa/Namibia. *In* : Anhaeusse, C.R., and Maske, S. (eds). Mineral Deposits of Southern Africa, Geol. Soc. S. Afr. Johannesburg, p. 761-1787.

Mahin R. *et al*. (1987) – Abstract with programs. *Geol. Soc. Of America*, vol. 19, 7, p. 756.

Moh G.H. (1973) – Das Cu-W-S-system und seine Mineralien sowie ein neues Tungstenitvorkommen in Kipushi, Katanga. *Mineralium Deposita*, vol. 8, 3, p. 291-293.

Moller P., Dulski P., Schneidr-Hans J. (1983) – Interpretation of Ga and Ge content in sphalerite from the Triassic Pb-Zn deposits of the Alps. *In* : Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits. H.J. Schneider (ed.). Mineral deposits of the Alps and of the alpine epoch in Europe, Proceedings/ IV., ISMIDA, p. 213-222.

Oudin E., Pouit G., Tollon F. (1988) – Les minéraux en trace de Ni-Co, Sn, Ge-Ga, Pb-Sb, Ag et Au témoins de l'évolution de l'hydrothermalisme de l'Ordovicien au Dévonien dans les minéralisations zincifères des Pyrénées Centrales. *Bulletin de Minéralogie*, vol. 111, n° 1, p. 49-63.

Petersen, E.U., Mahin, R.A. (1988) – Characteristics and timing of rare metal (Ga, Ge) hydrothermal systems : Apex Mine, Tutsagubet district, SW Utah. Geological Society of America. Abstracts with Programs, 20, 7, p. 142.

Sclar C., Geier (1954) – Soc. Econ. Geolo., Annual meeting, Los Angeles, p. 612-631.

Scolari, Thèse (1964).

Walraven F., Chabu M. (1994) – Pb-isotopic constraints on base-metal mineralization at Kipushi (Southeastern Zaire). *J. Afr. Earth Sci*., vol. 18, p. 73-82.

ANNEXE 1

Mississipi Valley Type (MVT)
Type MVT de type pipe à gallite, reniérite, germanite, briartite

Fiche typologique simplifiée – Ga

Famille : Mississipi Valley Type (MVT)
Type MVT de type pipe à gallite, reniérite, germanite, briartite

Principaux gisements :

Gisement	District/Province	Pays
Tsumeb		Namibie
Kipushi	Shaba	RdC (ex Zaïre)

Contexte géologique/gîtologique

La minéralisation épigénétique de type MVT est discordante sur les formations dolomitiques appartenant à une plate-forme carbonatée.

A fort contrôle tectonique (faille), ces minéralisations recoupent et remplacent (amas de remplacement) des dolomies (compétentes). Pas de contrôle magmatique connu, malgré la présence de Mo et de fluides relativement chauds (200-250 °C) par rapport aux MVT classiques. Le gallium est porté par des sulfures de Zn (gallite, germanite, briartite,…) autres que la sphalérite ce qui les distingue des autres minéralisations de type MVT.

Tsumeb (550-570 Ma) : Pipe bréchique à Pb-Cu-Zn-(Ga-Ge) encaissé dans une séquence dolomitique appartenant à la formation Otavi (Précambrien supérieur). Les fluides liés au principal stade de dépôt de la minéralisation sont caractérisés par des températures variant de 230 à 250 °C et des salinités faibles (2 à 7 wt. % equiv. NaCl) pour des pressions de l'ordre de 500 à 700 bars (Lombaard *et al*., 1986). Le gisement est disposé sur le flanc d'une synforme affectant la formation des dolomies.

Kipushi : Les lentilles minéralisées du dépôt de Kipushi sont localisées le long d'une faille au contact entre les dolomies de la formation des calcaires de Kakontwe et des schistes de la formation Kundelungu.

Minéralisation

Morphologie discordantes, épigénétiques : pipe bréchique

- Le gisement à Zn-Cu-Ge de **Kipushi**, situé le long d'une faille majeure, forme des pipes bréchiques elliptiques d'origine karstique d'un diamètre de quelques mètres recoupant des dolomies du Kundelungu inf. Ils rappellent certains gisements associés aux diapirs.

- Le gisement de **Tsumeb** est un pipe bréchique. La minéralisation, reconnue sur plus de 1 200 m d'extension verticale, s'exprime sous forme de veines, massive, de disséminations à remplissage polymétallique recoupant et remplaçant des carbonates (dolomies). L'altération associée à la mise en place de la minéralisation est à calcite-séricite profond ; il s'agit d'un gîte hybride avec des minéralisations Pb-Zn associées à des circulations de bassins et des dépôts cuprifères qui pourraient être dus à un processus de dévolatilisation métamorphique. Une altération supergène produit tardivement une minéralogie spectaculaire jusqu'à 300 m de profondeur, mais aussi à plus de 750 m de profondeur.

Substance principale	Substance associée	Substance pénalisante
Cu ou Zn dominant, Pb	Ga, Ge, Mo, Co, Va, As	

Paragenèses **A Tsumeb :**
1- Pyrite, 2- Germanite (6 à 10 % de Ge), bornite, énargite, 3- sphalérite, 4- tennantite, 5- chalcopyrite, 6- Reniérite (5 à 7 % de Ge) en remplacement de la germanite, 7- Digénite, galène.
A Kipushi : *Stade à Zn dominant*, pyrite-arsénopyrite-sphalérite-galène + réniérite-germanite-gallite. *Phase tardive* : chalcopyrite cobaltifère-molybdénite-bornite argentifère. La gallite, principale phase porteuse de Ga, est observée en inclusion dans la réniérite, la germanite et la sphalérite (De Magnée et François, 1988 ; Walraven et Chabu, 1994 ; Kamona *et al*., 1999).
Points communs aux 2 gîtes : paragenèse similaire (avec cuivre gris arsénié et/ou arsénopyrite), trace de molybdénite, cobalt et présence d'inclusions de reniérite, germanite, gallite…

Porteurs de métal recherché : sulfures de Ga

Tsumeb : Gallite, réniérite (0,56 % Ga), briartite (2 % Ga), sphalérite (0,05 % Ga), et germanite (0,05 % Ga) sont les principales phases hypogènes porteuses de Ga.

Kipushi : La gallite, principale phase porteuse de Ga, est observée en inclusion dans la réniérite, la germanite et la sphalérite (De Magnée et François, 1988 ; Walraven et Chabu, 1994 ; Kamona *et al*., 1999).

Potentiel métallifère (tonnage, teneur) :

Tsumeb	13 Mt @ 5 % Cu, 14 % Pb, 6 % Zn 2 160 t Ge de ressources inférées à partir d'un minerai titrant 50 g/t Ge + slags
Kipushi	Ressource : 22,6 Mt @ 2,1 % Cu + 13,8 % Zn Exploité : 60 Mt de minerai → 6,6 Mt Zn + 4 Mt Cu (10 % Cu) + 0,5 Mt Pb (+ **Ga**, Ge, Cd, Ag)

Références

De Magnée et François (1988).

Walraven et Chabu (1994).

Kamona *et al*. (1999).

Jebrak M. - Manuel de Gîtologie. http://www.unites.uqam.ca/~sct/gitologie/mjg0.htm.

Sclar C., Geier (1954) - Soc. Econ. Geolo., Annual meeting, Los Angeles, p. 612-631.

Scolari, Thèse (1964).

Lombaard *et al*. (1986).

ANNEXE 2

Mississipi Valley Type (MVT)
Type : Pipe oxydé de type Apex Mine

Fiche typologique simplifiée - Ga

Famille : Mississipi Valley Type (MVT)
Type : Pipe oxydé de type Apex Mine

***Principaux gisements* :**		
Gisement	**District/Province**	**Pays**
Apex mine	Utah	USA
Schwatz		AUTR
nd		BULG

Contexte géologique / gîtologique

Apex Mine (200 ± 7 Ma) : La minéralisation, exploitée initialement pour Cu-Pb-Ag±Zn-Au, s'exprime sous la forme d'un pipe bréchique associé à une faille, encaissé dans les calcaires de la formation Calville (Pennsylvanien). La température des fluides hydrothermaux à l'origine de la minéralisation varie de 200 à 400 °C, pour des salinités < 2 wt % equiv. NaCl (Petersen and Mahin, 1988).

Minéralisation

Morphologie : Partie oxydée des pipes brèchiques de type Kipushi dans des carbonates. Une forte altération supergène affecte la minéralisation primaire sur plus de 425 m sous la surface, et est à l'origine de la formation d'un minerai oxydé à goethite, limonite, hématite, jarosite, malachite, azurite, oxydes métalliques, carbonates, arséniates et sulfates. Ga est extrait de la jarosite et de la limonite.

Association géochimique :		
Substance principale	**Substance associée**	**Substance pénalisante**
Cu	Ga-Ge	

Paragenèses : malachite, azurite, chrysocolle, dolomite, silice, oxyde et hydroxyde de fer, sulfates (plombo-jarosite).

Porteurs de métal recherché :
Apex :
Plombo-jarosite supergène et/ou primaire : 1 100 à 3 500 g/t Ga.
Arséniate de fer amorphe porteur de Ge-Ga.
Une jarosite hypogène serait associé à un quartz de haute température (330 °C) avec la goyasite.

Potentiel métallifère (tonnage, teneur) :	
Apex Mine (Utah)	Des analyses d'échantillons minéralisés ont donné 0,09 % Ge et 0,04 % Ga. (U.S. Bureau of Mine, 1991)

Références

Mahin R. *et al*. (1987) - Abstract with programs - *Geol. Soc. of America*, vol. 19, 7, p. 756.

Dutrizac *et al*. (1986).

Petersen and Mahin (1988).

ANNEXE 3

Sedex, type « Black Shale Hosted » (avant et après métamorphisme) Type : Exhalatif sédimentaire, remobilisé et métamorphisé

Fiche typologique simplifiée - Ga

Sedex, type « Black Shale Hosted » (avant et après métamorphisme
Type : Exhalatif sédimentaire, remobilisé et métamorphisé

Substance principale : Zn, Pb**.**
Substances associées : Ga, Ge**.**

Contexte géologique/gîtologique

Les minéralisations zincifères des Pyrénées

Minéralisations stratiformes et filoniennes encaissées dans les formations d'âge ordovicien supérieur et dévonien inférieur de la zone centrale des Pyrénées, affectées par le métamorphisme hercynien (épi-, mésozone). Ces minéralisations sont à sphalérite dominante et galène, chalcopyrite, pyrrhotite, pyrite subordonnées. Parmi les espèces minérales rares, des minéraux à Ni-Co, Ge-Ga, Sn, Ag et des sulfosels de plomb sont rencontrés. Les minéraux des gangues sont représentés par du quartz, des carbonates, de la séricite et de la chlorite. Les porteurs de Ga sont : magnétite (3 % Ga), spinelle (46 à 59 poids % Ga_2O_3), grenat (1 à 26,8 poids % Ga_2O_3), stilpnomélane (0,4 à 1,8 poids % Ga_2O_3), chlorite (9,3 à 22,3 poids % Ga_2O_3), carboirite (chloritoïde : 3 poids % Ga_2O_3) (Johan et Oudin, 1986 ; Oudin *et al*., 1988).

Secteur	**Indice**	Ni	Co	As	Sb	Ge	**Ga**	Sn
Arrens	Arrens	3-8	32-124	30-50	9-100	3-12	**7-250**	7-28
Estaing	Estaing	5-12	120-165		5	3	**8-15**	30
Pierrefitte	Soulom	3-19	190-240	120	12-60	1-5	**15-22**	
	Meyabat	5-120	71-550	40-350	30-275	1-2	**3-22**	4-25
Chèze	Trappes	7-15	6-390	30-70	20-60	4-12	**5-122**	5-45
	Chèze	4-80	85-278	380	5-50	1-18	**4-25**	
Nerbiou		15	300			50	**50**	18
Lys-Caillaouas	Cabrioules	15	300			42	**18**	10
Argut	Argut	2-118	150-600	50-3000	8-80	1-70	**1-90**	5-65
Sentein	Bentaillou	50	250	100	25	80	**75**	5
Saubé		35	130-600		25-90	150-170	**15-60**	5-12
Carboire		120	150	150	800	15	**18**	35

Tabl. 12 - Teneurs en ppm d'échantillons des minéralisations Zn-Pb du Paléozoïque des Pyrénées (d'après Oudin* et al.*, 1988).

Minéralisation

Morphologie : minéralisation stratiformes et filonienne.

Association géochimique : Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Ag, As, Ga, Ge, Sn, Sb.

Paragenèses : sphalérite dominante, sulfures de métaux de base à Pb, Cu, Fe, minéraux en traces à Co-Ni, Sn, Ag, Ge-Ga.

Porteurs de métal recherché : sphalérite**,** magnétite, spinelle, grenat, chlorite, carboirite**.**

Références

Johan, Z., Oudin, E. (1986) - Présence de grenats, $Ca_3Ga_2(Ge0_4)_3$, $Ca_3Al_2[(Ge, Si)O_4]_3$ et d'un équivalent ferrifère, gremanifère et gallifère de la sapphirine, $Fe_4(Ga, Sn, Fe)_4(Ga, Ge)_6O_{20}$, dans la blende des gisements de la zone axiale pyrénéenne. Conditions de formation des phases germanifères et gallifères, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 303, série II, n° 9, p. 811-816.

Oudin E., Pouit G., Tollon F. (1988) - Les minéraux en trace de Ni-Co, Sn, Ge-Ga, Pb-Sn, Ag et Au témoins de l'évolution de l'hydrothermalisme de l'Ordovicien au Dévonien dans les minéralisations zincifères des Pyrénées Centrales. *Bull. Minéral*., n° 111, p. 49-63.

Conclusions générales et perspectives

Les cursus du tantale, du germanium, de l'indium et du gallium, appartenant au groupe des métaux rares à forte demande industrielle, ont été examinés de l'aval vers l'amont à partir de l'éclairage économique s.l. pour aboutir *in fine* à la caractérisation gîtologique des sources primaires, via les processus de traitements minéralurgiques, intermédiaires entre minerais et produits marchands.

Les apports du 13th Minor Metals Seminar, organisé en juin 2001 par Metal Bulletin, en association avec Minor Metals Trade Association, ont permis par ailleurs de préciser les axes forts des préoccupations actuelles concernant les « petits métaux » (dont Ge et In) et de constituer un premier annuaire d'industriels et « traders » impliqués dans les marchés des métaux rares.

Au-delà des principales conclusions présentées ci-dessous, cette revue fait émerger diverses problématiques spécifiques à chaque élément, suscitant des prolongements d'investigations pouvant s'inscrire dans plusieurs cadres d'action, internes au BRGM ou en partenariat : projets de recherche scientifique (R & D), recherches en partenariat industriel (RPI), actions de coopération avec le MAE.

Les marchés de ces quatre métaux rares, étroitement liés au développement des hautes technologies sont fluctuants à courte période. Malgré ces fluctuations, ces marchés restent porteurs et la demande continuera sans doute de croître à moyen terme, confirmant l'intérêt à porter à ces substances « high tech ». Dans l'état actuel des connaissances, aucun de ces éléments n'est par ailleurs pénalisé par des effets nocifs sur la santé ou sur l'environnement.

On remarquera de manière générale que dans le contexte actuel, les problématiques prioritaires ne semblent pas être celles de la disponibilité globale des ressources, en général bien localisées, au moins pour le moyen terme (p. ex. Ta, Ga). Cet état de fait n'a donc pas encouragé de développement dans les domaines de l'exploration et des procédés qui restent très conventionnels, développements qui auraient pu conduire à susciter un intérêt pour des typologies de minéralisations tout à fait inédites.

- **Le tantale**

Parmi les éléments passés en revue, Ta est actuellement le moins substituable. Le développement de l'électronique de pointe, premier secteur d'utilisation de ce métal, a été et restera vraisemblablement le principal moteur de la progression de la demande à moyen terme. L'avenir de celle-ci reste très dépendant en particulier du secteur des télécommunications, une demande croissante restant prévisible à moyen terme.

C'est aussi le seul des éléments considérés caractérisé en partie par des gisements où le métal est **exploitable en tant que substance principale**. L'offre en métal primaire est issue :

- de gisements endogènes associés au magmatisme granitique et alcalin ;
- de gisements secondaires dérivés des précédents ;
- du retraitement de rejets d'activité minière de l'étain (tailings, scories).

L'offre de métal secondaire correspond au recyclage (déchets de l'activité des composants électroniques) et au déstockage.

Le retraitement des scories de la métallurgie de l'étain, source autrefois largement prédominante de tantale, correspondant à une filière minéralurgique spécifique, est en forte régression.

L'avenir de l'offre s'oriente largement aujourd'hui vers le développement de gîtes primaires (« hard rock ore deposits ») de type conventionnel (pegmatites) ou émergents (magmatisme granitique différencié et alcalin) contenant d'importantes ressources à teneur plus basse. Ces gisements du futur sont associés au magmatisme granitique syn à tardi-orogénique (stades ultimes de différenciation : pegmatites, granites NaLi) et au magmatisme alcalin tardi-orogénique à anorogénique (complexes alcalins, certaines carbonatites).

Les diverses sources d'approvisionnement conventionnelles et émergentes de tantale sont bien caractérisées du point de vue gîtologique, ainsi que les procédés de traitement correspondants (les phases porteuses sont bien identifiées et en nombre relativement restreint). Les ressources du futur à moyen terme sont par ailleurs pour l'essentiel bien localisées et ne nécessitent plus de recherche amont de grande ampleur (nombreux projets au stade aval).

Perspectives

La **présence de zones enrichies** à forte teneur reste un paramètre esssentiel dans l'appréciation économique d'un gîte, suscitant un premier axe de recherche :

- ***Axe « zones enrichies » :*** la répartition des teneurs dans les gisements est hétérogène (zonalités primaires, altérations secondaires) et la délimitation de volumes riches conditionne largement l'exploitabilité d'un gîte. Il importe donc de savoir caractériser ces zones et d'en identifier les facteurs de contrôle, notamment dans les gisements émergents, à teneur moyenne à basse (coupoles granitiques sodolithiques, complexes alcalins, carbonatites à pyrochlore).

  La qualité des minerais est un autre paramètre aujourd'hui primordial, la présence de polluants radioactifs (p. ex. U, Th) à teneur trop élevée déterminant l'inadmissibilité du concentré au traitement ou à la vente et condamnant irrémédiablement l'intérêt d'un gîte.

Un second axe de recherche est issu de ce constat :

- ***Axe « gisements non radio-actifs du futur »*** : les contraintes de **teneurs en éléments radioactifs** devenant de plus en plus sévères aboutiront dans un avenir proche à interdire l'exploitation de certains gisements trop pollués en éléments radioactifs. Une cartographie de ces éléments pénalisants est proposée afin de **hiérarchiser les provinces ou districts tantalifères** (notion évolutive en fonction du temps, selon les normes du moment). L'objectif sera de cibler les districts et gisements qui resteront potentiellement exploitables à moyen terme **(cartes de sensibilité, gisements du futur).**

En considérant, par ailleurs, la dynamique de mise en production des divers types de projets, l'approche qualité des minerais peut être couplée à la notion **de délai de mise en exploitation** (variable selon le type de gîte concerné), fondamentale pour l'économie (hiérarchisation des cibles en fonction du temps prévisible de développement). L'approche requise, à deux niveaux, pourrait être :

- une cartographie U/Th à l'échelle des provinces-districts tantalifères (données scintillométriques), couplée à une cartographie des **contraintes environnementales (**aboutissant à une hiérarchisation des cibles potentielles) ;
- une **caractérisation minéralogique fine des polluants** (implications pour traitement).

Des liens étroits et des valorisations réciproques sont possibles avec les synthèses continentales ou thématiques en cours, notamment le projet Afrique et le projet Kibarien (époque clé pour la métallogénèse du tantale).

L'un des futurs axes de recherche prioritaires défini lors de la réunion de clôture du projet s'inscrit directement dans cette thématique : compte tenu des très fortes potentialités pour Ta connues au **Mozambique** (p. ex. champ pegmatitique du district de Alto Ligonha), une **proposition d'action ciblée sur ce pays est à formuler au MAE** : cartographie des gîtes et éléments pénalisants, petite mine, aspects socio-économiques. D'autres propositions transverses similaires peuvent être formulées sur d'autres pays (Ethiopie, Zimbabwe ?)

- **Le germanium**

Le germanium et ses composés sont redevenus largement utilisés aujourd'hui dans les technologies nouvelles : secteurs des fibres optiques, cellules solaires, optique infra-rouge, catalyseur de polymérisation, etc.

La demande actuelle est largement stimulée par le dynamisme des nouvelles applications des secteurs de l'électronique et des télécommunications. L'avenir proche du marché dépend largement du secteur des NTIC, en particulier des évolutions technologiques (développement de la technologie Si-Ge, systèmes de vision nocturne, etc.) et de quelques grands projets (transmissions par fibre optique, communications satellitaires).

Une croissance de la demande à moyen terme est hautement probable (énergies renouvelables en UE, etc.)

L'essentiel de l'offre actuelle dans le monde occidental est assuré à partir de rejets de la métallurgie du zinc (Ge en substitution dans le réseau cristallin de la sphalérite). Les pays à économie dirigée comme la Russie et la Chine produisent aussi du germanium à partir des poussières des centrales thermiques alimentées au charbon. Cette source est globalement en progression par rapport à la source conventionnelle, tributaire de la métallurgie du zinc dont certains des principaux fournisseurs sont aujourd'hui en perte de vitesse : en ce qui concerne l'avenir du germanium issu de la métallurgie du zinc, seuls quelques gîtes riches à Zn-Ge (p. ex. gîtes du type Kipushi, Namibie) pourraient demeurer comme sources de Ge d'ici une dizaine d'années.

Le germanium est caractérisé à la fois par la rareté de gisements propres et une métallogénie très diversifiée : neuf types de gisements répartis en cinq grandes familles sont identifiés (VMS, Sedex, MVT, épithermaux, gîtes mésothermaux/orogéniques) dans lesquels, selon les types, Ge se met en place depuis les stades très précoces (syn à diagénétique), jusqu'aux stades épigénétique à tardi-orogénique.

La caractérisation détaillée de véritables gîtes de référence reste cependant souvent délicate, autant du point de vue métallogénique qu'économique, par rareté des données spécifiques à chaque site.

Perspectives

Compte tenu des évolutions prévisibles des sources futures de Ge, deux axes de recherche se dégagent :

- ***Axe cartographie des bassins charbonniers potentiellement germanifères*** (en raison de la décroissance prévisible de l'offre en Ge issu de Zn). Cette approche à l'échelle régionale est à coupler à une échelle plus fine avec la caractérisation des facteurs de contrôle **des zones enrichies en Ge,** apparaissant clairement d'après les quelques données récentes très localisées à l'échelle du bassin.

  L'émergence des **cendres de charbon comme source de Ge** amène à considérer plusieurs voies d'investigations possibles dans cette thématique, retenue comme prioritaire au cours de la réunion de clôture du projet.. Un bilan est à réaliser sur les productions anciennes de Ge issues des charbons du Royaume-Uni. Des propositions sont à formuler à **Charbonnages de France (CdF) et/ou Metaleurop (montage de RPI)** : en France métropolitaine (filiales spécifiques de CdF : analyse des dossiers, procédés, récupération de Ge, valorisation de déchets…) ou au niveau européen (Royaume-Uni : CRE, Roumanie, Pologne, Allemagne : DMT), Russie ? La valorisation des déchets pourrait faire l'objet du montage d'un projet européen.

- ***Axe caractérisation des sites minéralogiques de Ge*** dans les gisements de type Kipushi, en tenant compte du fait que ces gîtes riches seront peut-être les seules sources de Ge associées aux gisements de zinc dans un avenir proche (après état des

lieux des travaux antérieurs et exploitation préalable des anciennes banques de données du département minéralurgie du BRGM).

Moyens : montages de RPI : le montage de **recherches en partenariat industriel** est préconisé**,** après prise de contact et consultation des principaux intervenants industriels européens (Metaleurop, Umicor), sur leurs problématiques spécifiques qui restent à préciser.

• L'indium

L'indium est devenu un métal d'importance stratégique pour une liste croissante de technologies en développement.

Les composés de l'indium sont plus particulièrement utilisés dans les équipements informatiques et de communication moderne, l'opto-électronique (ITO des écrans à cristaux liquides) et comme semi-conducteurs à applications spécifiques (diodes électroluminescentes, capteurs IR, etc.).

La demande a été stimulée par la progression de la téléphonie mobile et des écrans plats. Pour le moment, la demande croissante rencontre une offre adaptée, caractérisée par une augmentation considérable de l'offre liée à la production de zinc chinoise). Les prix ont considéralement chuté en 2000 malgré l'augmentation de la demande. Cependant, malgré une certaine morosité actuelle, la tendance lourde du marché est à la croissance : selon Arconium, la consommation mondiale, estimée à environ 420 t métal, pourrait pratiquement doubler en 2005.

Les applications uniques du métal et la baisse des cours pourraient, par ailleurs, générer de nouvelles applications et de nouvelles demandes (domaine militaire, guidage nocturne IR).

L'indium est typiquement un métal récupéré en fin de course, en tant que sous-produit du traitement ou d'affinage de minerais de Zn, Pb et Cu-Sn (principaux producteurs primaires : Chine, Canada, CEI ; en Europe, production par les grands affineurs de zinc comme Metaleurop, Umicor).

Il n'existe donc pas de gisements d'indium en tant que tels, ce métal étant récupéré par des filières spécifiques à partir des minerais de zinc (sphalérite), plomb (galène) et d'étain (stannite, cassitérite), quand les teneurs sont suffisantes et le traitement possible.

De manière générale et comme pour le germanium, on ne dispose au stade actuel que de peu de données minéralogiques et économiques détaillées sur les gîtes sources pris individuellement, empêchant une vision plus globale à l'échelle des districts ou provinces et rendant de fait difficile une caractérisation fine des contrôles de la minéralisation.

Actuellement, il est possible d'identifier trois types principaux de minéralisations dans lesquels l'indium est ou pourrait potentiellement être un sous-produit :

- les gîtes à Sn-polymétalliques, correspondant à des minéralisations hydrothermales associées à un magmatisme acide, avec teneurs significatives en In décrites ; ces minéralisations regroupent des présentations variées : granites spécialisés avec greisen stannifères à In, gîtes volcano-plutoniques de type « filons andins », etc.) ;
- certains amas sulfurés volcanogéniques (VMS) à Sn-Cu ;
- certains gîtes exhalatifs-sédimentaires ou « Sedex » particuliers.

Perspectives

Du point de vue de la récupération à l'échelle industrielle, il n'existe pas de filière sélective par gisement, la récupération de l'indium étant dépendante de la teneur globale des concentrés en fin de chaîne ; il est probable que le mélange des concentrés conduise à une dilution de sources riches (gisements particuliers ou parties enrichies de gisements, p. ex. les VMS). Ce constat amène à dégager un premier axe de recherche (de type RPI) :

- ***Axe établissement de la carte d'identité minéralogique des minerais,*** avec **caractérisation des sites de In** : l'implication visée est une optimisation des procédés de traitement, en recherchant les minerais primaires de gîtes susceptibles d'une extraction amont de In, évitant la dilution des concentrés en fin de parcours (sujet minéralogique). Compte tenu des travaux réalisés avec Metaleurop dans le passé (1989-1992), il pourrait s'agir d'une recherche en partenariat industriel pour cet axe (RPI).

  Les gîtes stannifères porphyriques, hypovolcaniques et épithermaux d'Europe centrale (Bulgarie, Roumanie, Hongrie) sont à reconsidérer pour l'indium (bilan, lien à établir avec le projet Europe centrale). Le lien étroit Sn-In incite, par ailleurs, à étudier d'autres potentialités plus atypiques comme les scories (« slags ») issues de la métallurgie de certains gîtes d'étain.

L'expression de minéralisations indifères sous des typologies variées, parfois associées géographiquement (p. ex. gîtes du bassin marginal du Japon : gîtes hydrothermaux volcano-plutoniques, épithermaux, VMS sous faible tranche d'eau) semble obéir à des constantes à l'échelle de la province : séries bimodales, zones de flux de chaleur élevé chenalisées, etc. Cette thématique peut faire l'objet d'un axe de recherche :

- ***Axe provinces à In :*** l'indium en tant que **marqueur (mantellique ?) de zones particulières à flux thermique élevé** (cicatrices majeures de l'écorce avec flux de chaleur chenalisé). Approches requises : géodynamique, thermicité, liens VMS - épithermaux. Cette thématique pourrait s'intégrer dans le projet « processus de métallogenèse RES R01 (T. Augé) - Module thermique (L. Guillou-Frottier).

- **Le gallium**

Le marché du gallium est un marché de petite taille, caractérisé par une production irrégulière et des prix dépendants de la demande des industries de pointe, avec une R & D très dynamique et un petit nombre d'acheteurs.

Les semi-conducteurs sont le domaine d'utilisation privilégié de ce métal (GaAs) et de ses dérivés : circuits intégrés, otpo-électronique, marché en développement des diodes électroluminescentes (LED), etc. L'arséniure de gallium GaAs est aujourd'hui concurrencé par la nouvelle technologie SiGe, mais le choix sera réglé par celui des fréquences d'utilisation.

La demande a subi une forte progression de 1996 à 2001 et malgré une chute sensible depuis mi-2001, certains experts tablent sur une nette augmentation de celle-ci à long terme, au vu des nombreuses applications en développement et du potentiel d'utilisation pour l'opto-électronique et les télécommunications.

Evoluant de 150 t en 1995 à 180 t en 2000, la demande pourrait atteindre 350 t en 2008 (prévision Roskill, début 2001). L'élargissement des marchés européen, japonais et nord-américain aux marchés chinois et au reste de l'Asie continentale va vraisemblablement soutenir la demande de ce métal dans l'avenir. La demande devrait être couverte par les augmentations de capacité des projets en cours (Australie, Ukraine, Chine).

La principale source primaire et la moins onéreuse est de loin l'extraction du gallium en sous-produit du traitement des bauxites, par extraction des liqueurs Bayer (env 90 % de l'offre, les principaux producteurs étant l'Australie, le Kazakhstan et la Russie). Le traitement des bauxites tropicales, dont les ressources sont bien connues et qui contiennent un potentiel considérable constitue actuellement la principale source de gallium.

La production de Ga comme sous-produit de l'industrie du zinc a perdu de l'importance avec le passage aux procédés hydrométallurgiques. Le recyclage est très important (plus de la moitié de Ga utilisé) et gagne de l'importance chaque année.

Il n'existe donc pas, à priori, pour le gallium de problématique immédiate de ressource globale, mais plutôt de variabilité de rentabilité, qui fixe la récupération ou non du métal.

Des ressources potentielles considérables, non exploitées actuellement pour Ga sont contenues dans les phosphates et certains charbons.

Perspectives

La problématique de ressource paraissant secondaire, les actions à entreprendre consisteraient plutôt à vérifier la qualité de certaines sources potentielles encore mal connues, voire ignorées.

Plusieurs actions d'aide au développement (coopération) sur des pays bien ciblés peuvent être proposées, via le MAE dans le cadre du développement durable. Parmi celles-ci, on peut envisager deux axes :

- ***Axe caractérisation des zones enrichies en Ga de certaines bauxites*** et la recherche d'éventuels éléments valorisants (Au, EGP), sur les gisements existants et les « gîtes en terre ». Cette action d'aide au développement pourrait s'appuyer sur des travaux « cuirasses » réalisés dans le cadre du projet Afrique (travaux Wyns). Ce projet peut être proposé en priorité en **Guinée**, mais aussi au **Cameroun,** sur des bauxites peu connues (Minim Martap) et les syénites néphéliniques de Lolodorf (lien avec le projet Afrique). Par analogie avec les bauxites du Surinam, citées parmi les plus riches du monde en Ga (80 g/t Ga), on peut proposer une action de recherche visant au développement de sources potentielles de Ga associées aux **bauxites de Guyane française** (sécurisation des sources en cas de crise majeure d'approvisionnement). La recherche simultanée d'autres éventuels éléments valorisants est encore à envisager (métaux précieux : bauxites sur roches ultrabasiques : Montagne de Kaw, etc.). Cette action pourrait s'appuyer sur les travaux déjà existants sur les cuirasses (Ph. Freyssinet).
- ***Axe phosphates alumineux :*** les phosphates sont répertoriés comme étant un des principaux réservoirs potentiels de Ga ; l'étude des phophates alumineux, comme ceux de Thiès (Sénégal), en tant que **nouvelle source potentielle de Ga** pourrait être abordée, dans le cadre de l'aide au développement minier du Sénégal (lien avec le projet Afrique).

Un troisième axe de recherche de gîtes atypiques de Ga se dégage de cette synthèse :

- ***Axe argiles associées au volcanisme récent :*** quelques indications récentes de minéralisations gallifères à teneurs significatives associées au volcanisme s.l. récent incitent à proposer un axe de recherche ayant pour thème la caractérisation de ces nouveaux gîtes atypiques.

Pour conclure, cette synthèse sur quatre des métaux rares permet de dégager plusieurs axes de recherche prometteurs, attractifs pour des partenaires industriels, et ainsi de viser l'obtention de cofinancements complémentaires de la dotation DR.

BRGM
SERVICE RESSOURCES MINÉRALES
Unité Métallogénie et Synthèses
BP 6009 - 45060 Orléans cedex 2 - France - Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34