



Premiers essais d'évaluation de la disponibilité des éléments traces CRM dans les minerais aurifères et cuprifères européens pour la récupération par ionométallurgie (Projet H2020 Ion4Raw)

Isabelle Duhamel-Achin, Pauline Moreau, Catherine Lerouge, Blandine Gourcerol

► To cite this version:

Isabelle Duhamel-Achin, Pauline Moreau, Catherine Lerouge, Blandine Gourcerol. Premiers essais d'évaluation de la disponibilité des éléments traces CRM dans les minerais aurifères et cuprifères européens pour la récupération par ionométallurgie (Projet H2020 Ion4Raw). Journées scientifiques du GDR Prométhée, Mar 2022, Toulouse, France. hal-03597963v2

HAL Id: hal-03597963

<https://brgm.hal.science/hal-03597963v2>

Submitted on 20 Jun 2022

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

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

JS GDR Prométhée Toulouse 2022



GDR Groupement
de recherche
Prométhée Prodécès hydrométallurgiques
pour la gestion intégrée des ressources
primaires et secondaires

Journées Scientifiques du GDR Prométhée
24 - 25 mars 2022 à Toulouse



Géosciences pour une Terre durable

brgm



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

Liberté
Égalité
Fraternité

Premiers essais d'évaluation de la disponibilité des éléments traces CRM dans les minerais aurifères et cuprifères européens pour la récupération par ionométallurgie (Projet H2020 Ion4Raw)

Isabelle Duhamel-Achin*, Pauline Moreau, Catherine Lerouge, Blandine Gourcerol

BRGM Bureau de Recherches Géologiques et Minières

[*i.duhamelachin@brgm.fr](mailto:i.duhamelachin@brgm.fr)



Ce projet a reçu l'aide financières européennes H2020 pour du programme de recherche et d'innovation sous l'accord de consortium n°815748.

Cette présentation reflète le point de vue de ses auteurs uniquement. La Commission Européenne n'est pas tenue responsable de l'usage des données et des informations qu'elle contient.

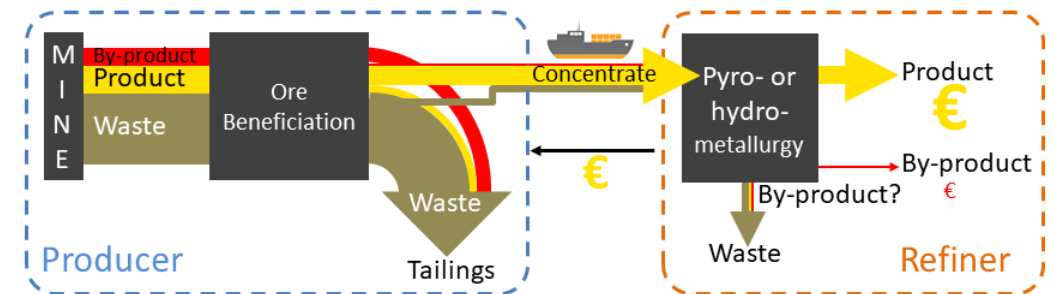
ION4RAW

Ionometallurgy of primary sources for
an enhanced raw materials recovery

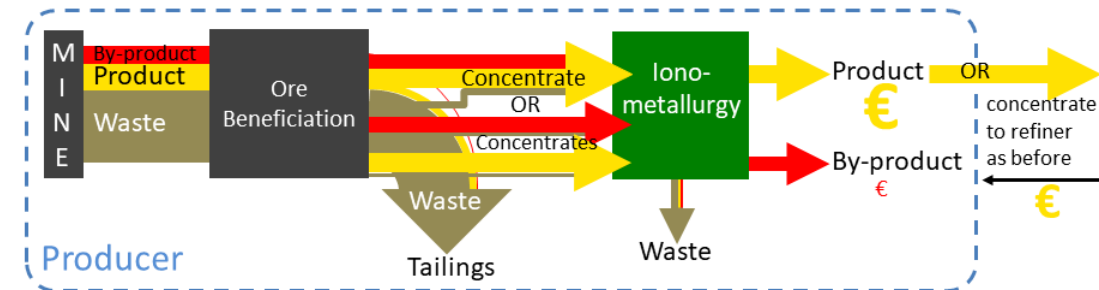
Objectifs du projet Ion4Raw

- ❑ Tester la récupération des sous-produits ou co-produits stratégiques et/ou critiques pour l'UE dans divers gisements de cuivre (Cu) et métaux précieux (Au-Ag)
- ❑ Récupérer les 9 petits métaux ciblés, stratégiques et/ou critiques pour le développement industriel UE, en une seule étape hydrométallurgique supplémentaire
- ❑ Développer un procédé de **ionométallurgie** et récupération électrochimique innovant des métaux plus respectueux de l'environnement à partir de solvants eutectiques profonds (**DES Deep Eutectic Solvents**)
- ❑ Maximiser le taux de récupération en amont et minimiser l'impact environnemental à l'aval
- ❑ Identifier des gisements européens où cette étape de traitement peut s'appliquer
- ❑ **Evaluation technico-économique** de préfaisabilité intégrée dans la chaîne des procédés d'origine pour les opérateurs : approche multidisciplinaire, optimisation du design global & réduction des coûts opérationnels

a. Current situation



b. ION4RAW approach

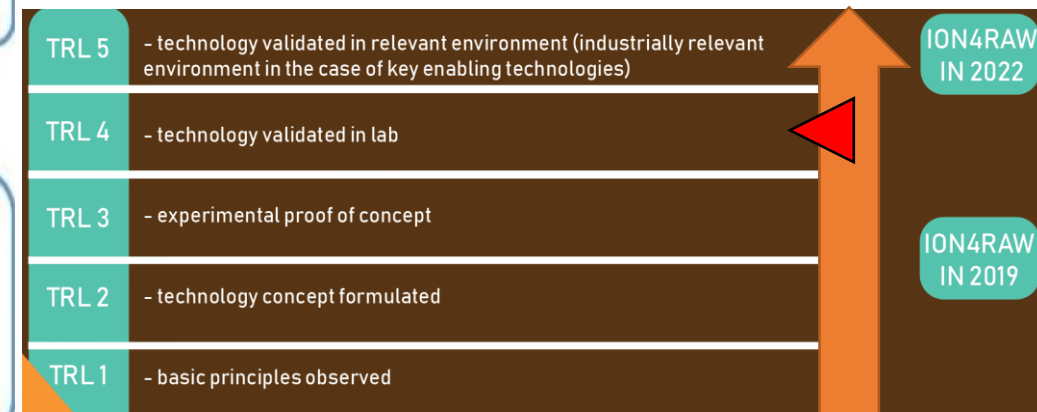
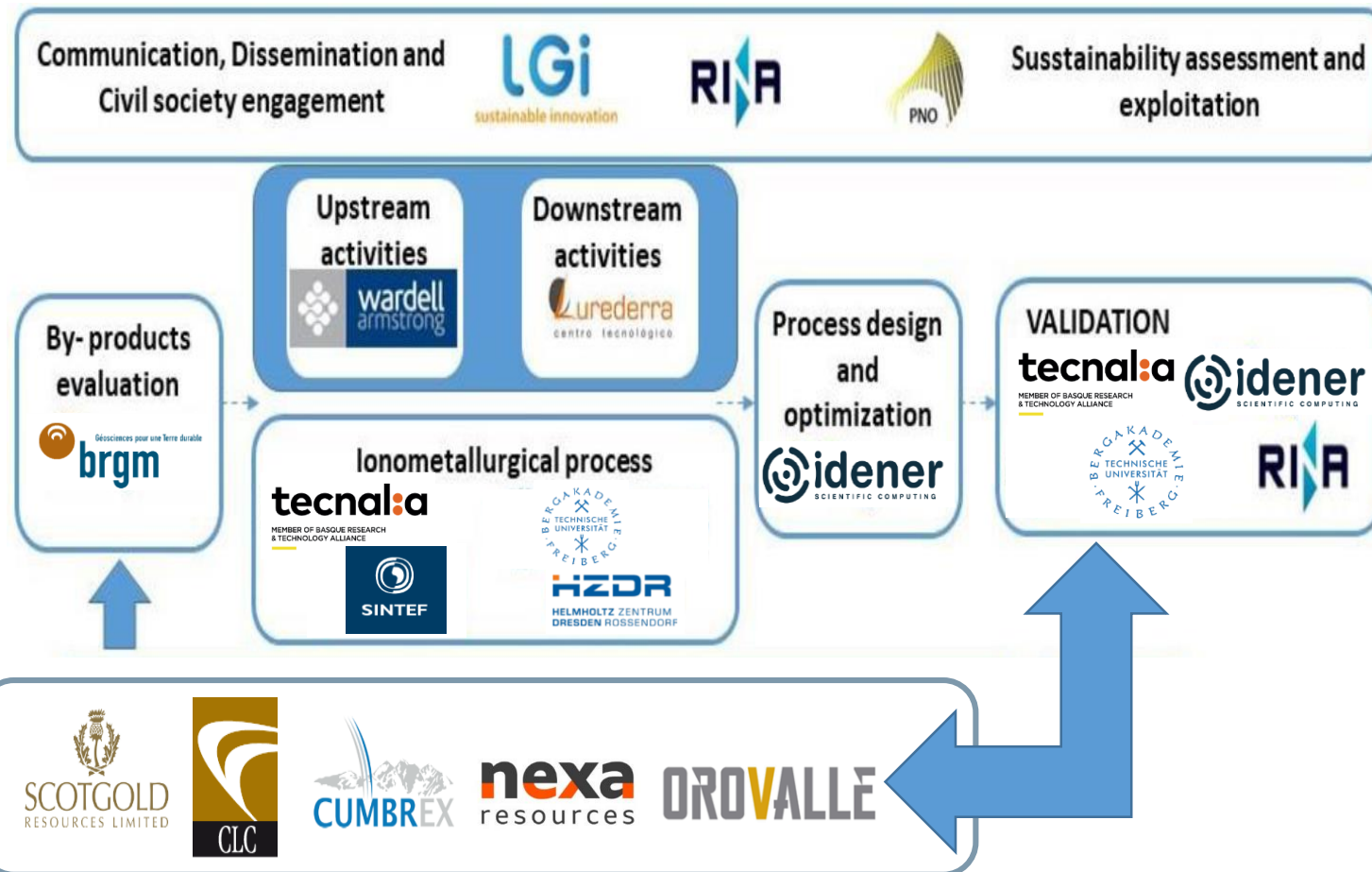


NB Relative proportions of product and by-product are exaggerated for clarity.

Organisation : 16 partenaires et 8 pays

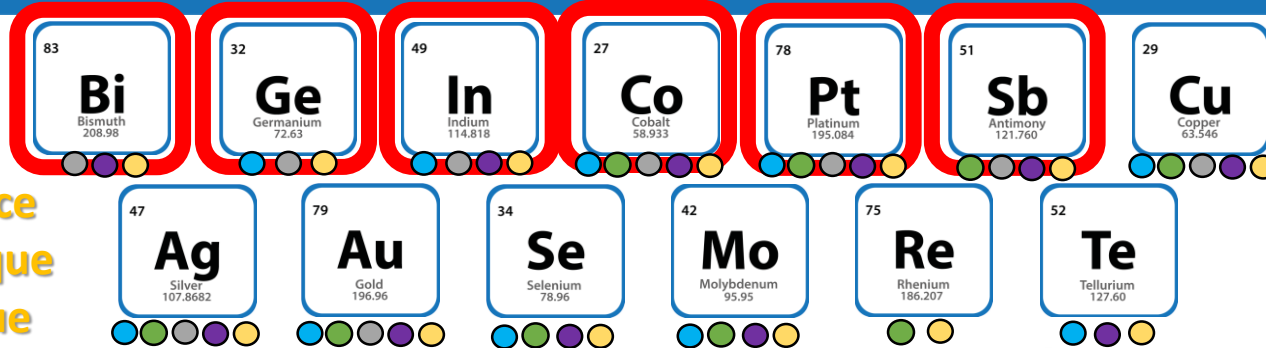
Coordination :  **idener**
SCIENTIFIC COMPUTING

Total projet : 5,68 M€

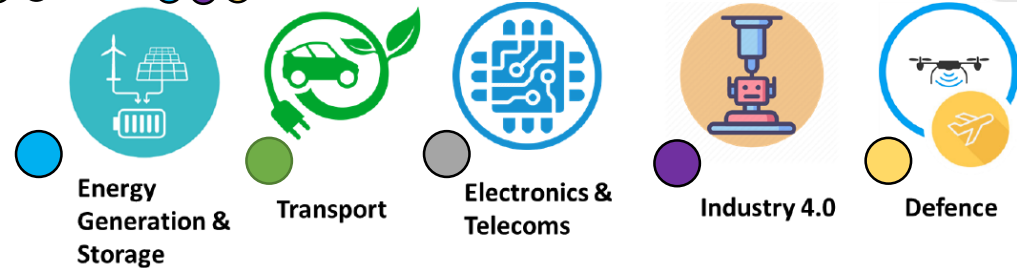
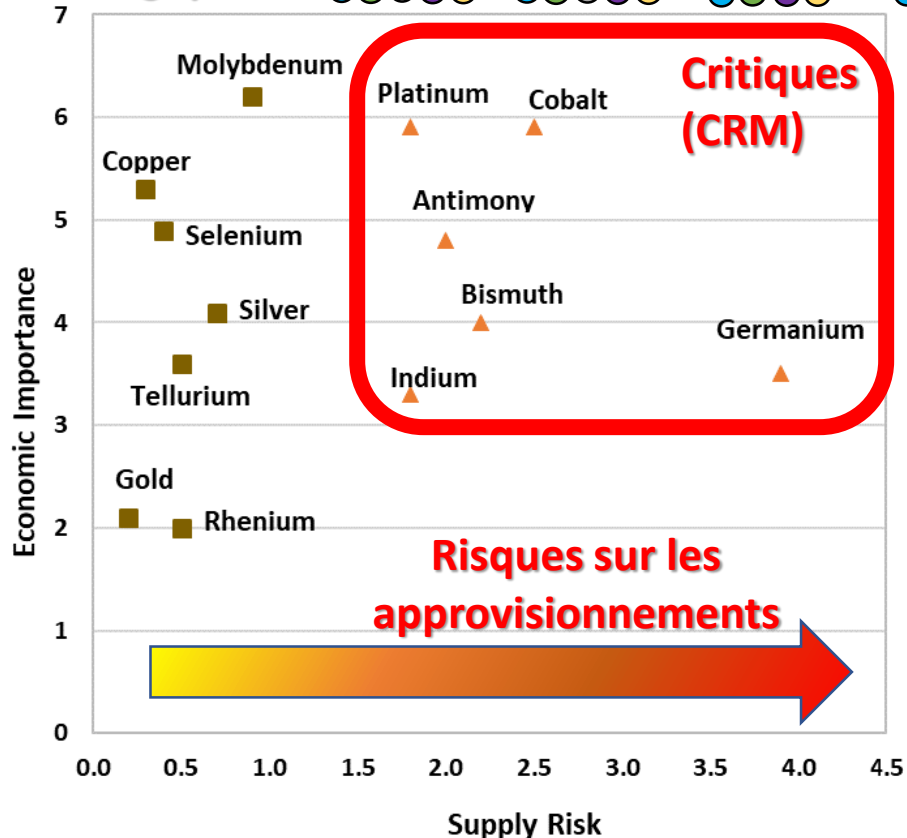


ION4RAW
Ionometallurgy of primary sources for an enhanced raw materials recovery

Métaux cibles en sous-produits



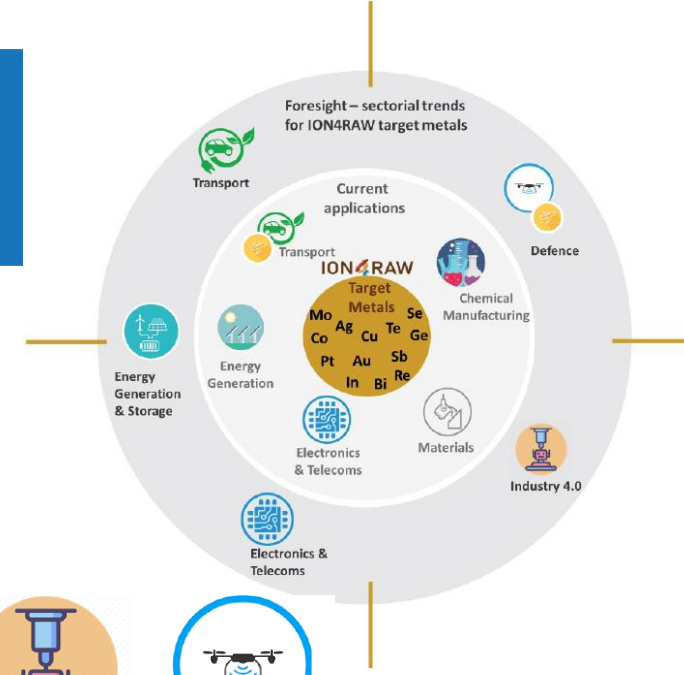
Importance économique stratégique



	Energy Generation & Storage	Transport	Electronics & Telecoms	Industry 4.0	Defence
Antimony		X	X	X	X
Bismuth			X	X	X
Germanium	X		X		X
Indium	X		X	X	X
Cobalt	X	X	X	X	X
Tellurium	X			X	X
Selenium	X	X		X	X
Molybdenum	X	X		X	X
Rhenium		X			X
Platinum	X	X	X	X	X
Copper	X	X	X	X	X
Gold	X	X	X	X	X
Silver	X	X	X	X	X

*Robotics & 3D printing

Analyse de marché (D7.2 Dkhissi et al. 2021 Rapport intermédiaire LGI avec contribution BRGM)



ION4RAW
Ionometallurgy of primary sources for an enhanced raw materials recovery



Objectifs du WP2 (BRGM Leader)



Soutenir et encourager la récupération des sous-produits ou co-produits en améliorant la connaissance des gisements cibles, et la caractérisation des minerais pour identifier les porteurs et moyens de pré-concentration

1. Inventaire et distribution des sous-produits métalliques recherchés dans les gisements et occurrences minéralisées Européens et identification de cibles pour l'exploration
2. Compiler les données existantes sur les minerais testés cibles
3. Echantillonner avec les opérateur des lots représentatifs
4. Analyser et mesurer les éléments ciblés dans les minerais (chimie)
5. Identifier les espèces minérales porteuses (caractérisation minéralogique détaillée)
6. Estimer le potentiel et évaluer les taux prédictifs de récupération en fonction des mailles de libération, variations granulométriques des phases porteuses, des associations minérales et des paramètres de préconcentration minéralogique en amont des essais du traitement hydrométallurgique (disponibilité)



Rapport en préparation

ION4RAW
Ionometallurgy of primary sources for
an enhanced raw materials recovery

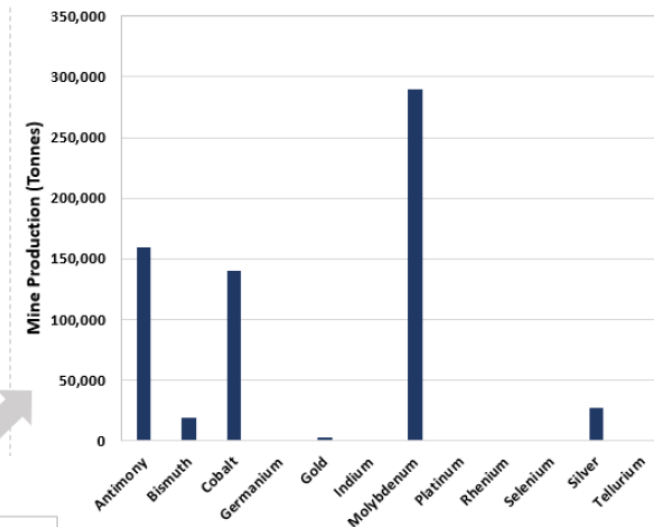
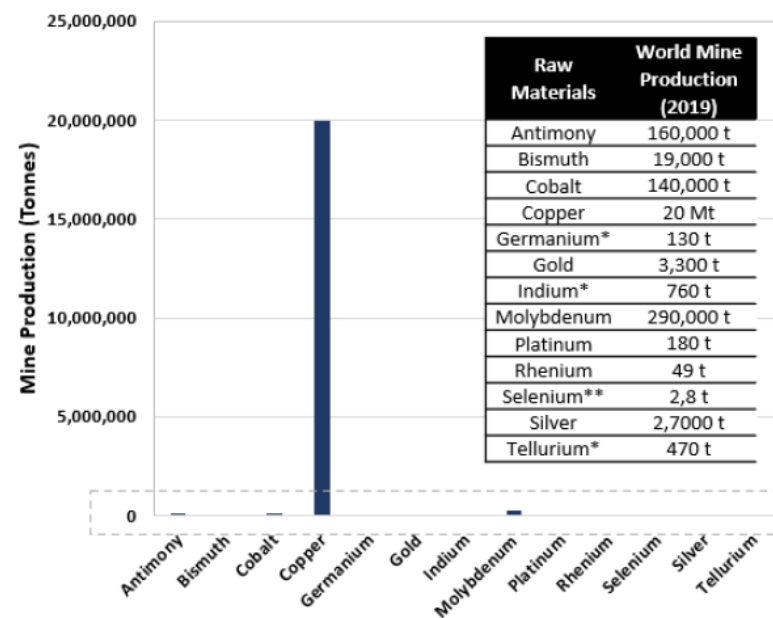
Oxide Ores

Sulfide and Oxide Ores

Sulfide Ores

Interconnected Carrier Metal Cycles

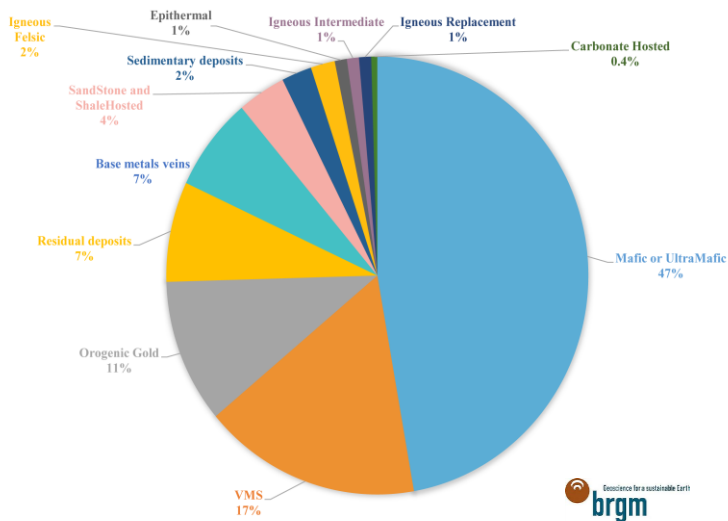
	Co-elements that have no, or limited own production infrastructure. Mostly highly valuable, high-tech metals e.g. essential in electronics.
	Co-elements that end up in residues, or as emissions. Costly because of waste management or end-of-pipe measures.



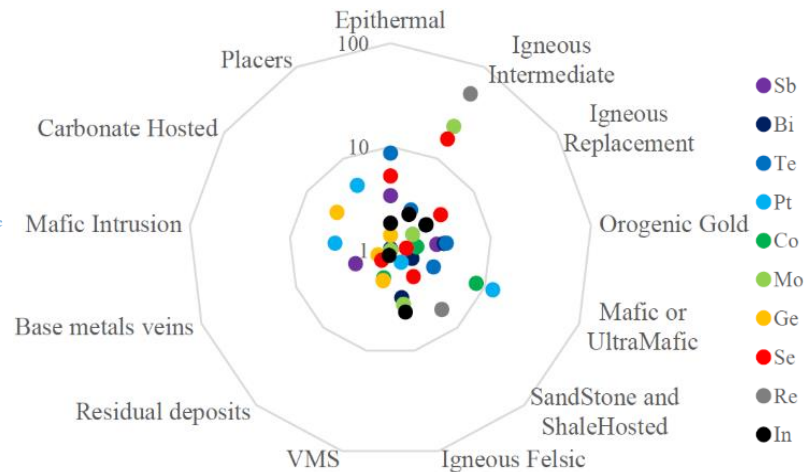
ION4RAW
Ionometallurgy of primary sources for
an enhanced raw materials recovery

Exploration stratégique EU « Data driven »

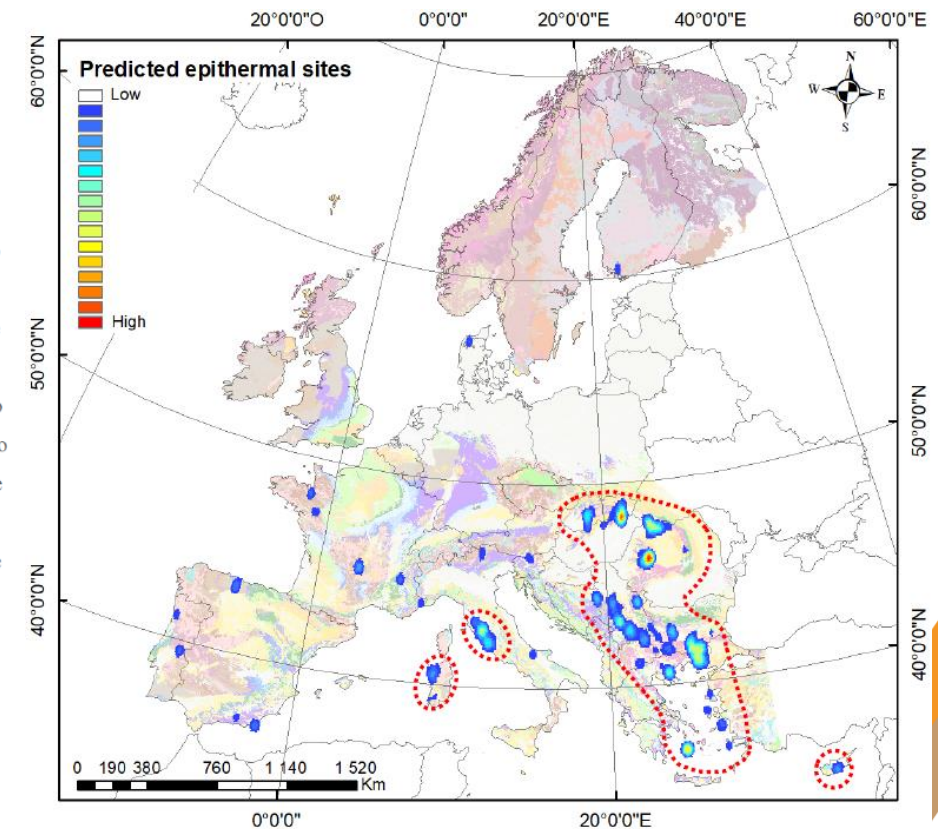
Répartition des enrichissements en Cobalt par grande famille métallogénique



D2.1 Gourcerol et al. 2020 Analyses statistiques de la distribution des éléments cibles dans les gisements EU (1400 références utilisées – BD Promine)



Localisation des secteurs les plus favorables : exemple de cartographie predictive par la méthode DBQ développée par le BRGM pour les gisements epithermaux polymétalliques EU potentiellement enrichis en Sb, Bi, Te, Ge, Se et In (carte de noyaux de densité kernel)



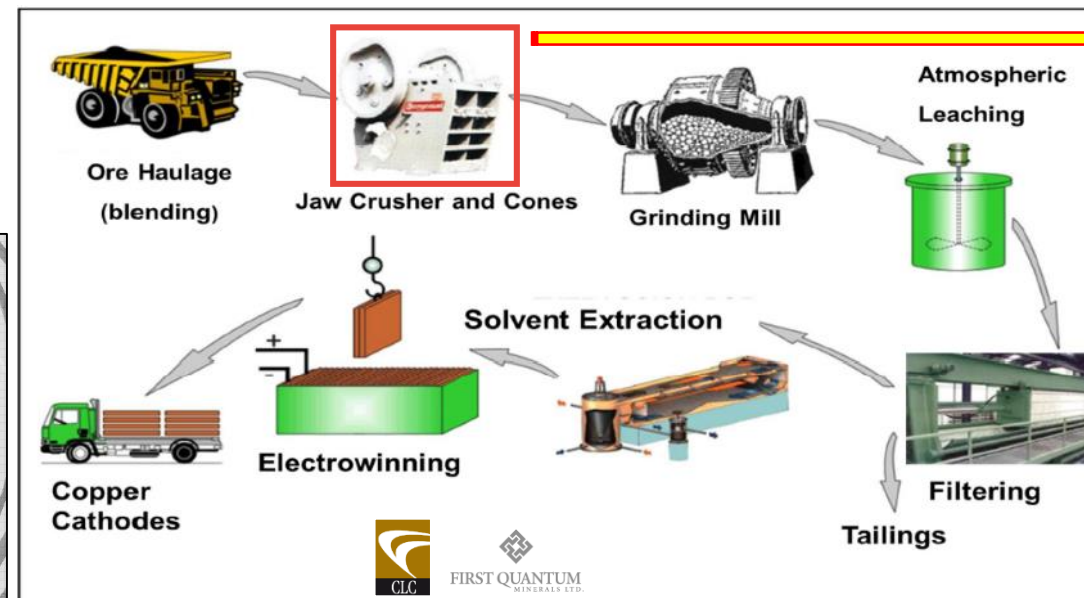
Cobre Las Cruces (CLC) Espagne



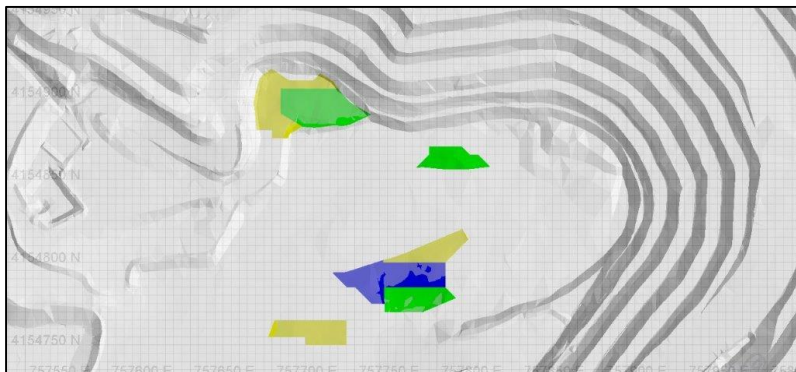
BRGM – 2011 - Guillaume Bertrand



- 1994: Découverte du gisement dans la ceinture Ibérique (*Volcanic Massive Sulfides*)
- 2009: début de la production de cuivre 72kt Cu/an
- 2015 : réserves estimées 17.6 Mt @ 6.2% Cu
- Echantillonnage réalisé sur stockpile préservé en juin 2019



Run-of-Mine prélevé après broyeur à mâchoires (300 kg+30kg)



Secteurs sélectionnés pour le minéral composite

ION4RAW
Ionometallurgy of primary sources for an enhanced raw materials recovery

Cobre Las Cruces (CLC)



Future project :PMR

Current project

Open pit mine

Copper

Secondary sulphides

Copper hydrometallurgy

PMR project

Underground mine

Copper, zinc, silver and lead

Primary sulphides

New polymetallurgical plant



30Mt
of mineral reserves

101 km
of tunnels

500M€
Investment

15 more years
of activity



Lead
21.000 t/year



Silver
33 t/year



Copper
21.000 t/year



Zinc
45.000 t/year

450m.
depth 10 levels

From an open pit mine
to an underground mine

Lead and silver
plant

New technology will
enable to process ore
from other deposits

Underground mine and polymetallurgical refinery

Copper, zinc, silver and lead

New polymetallurgical
plant, unique in the world

Copper
plant

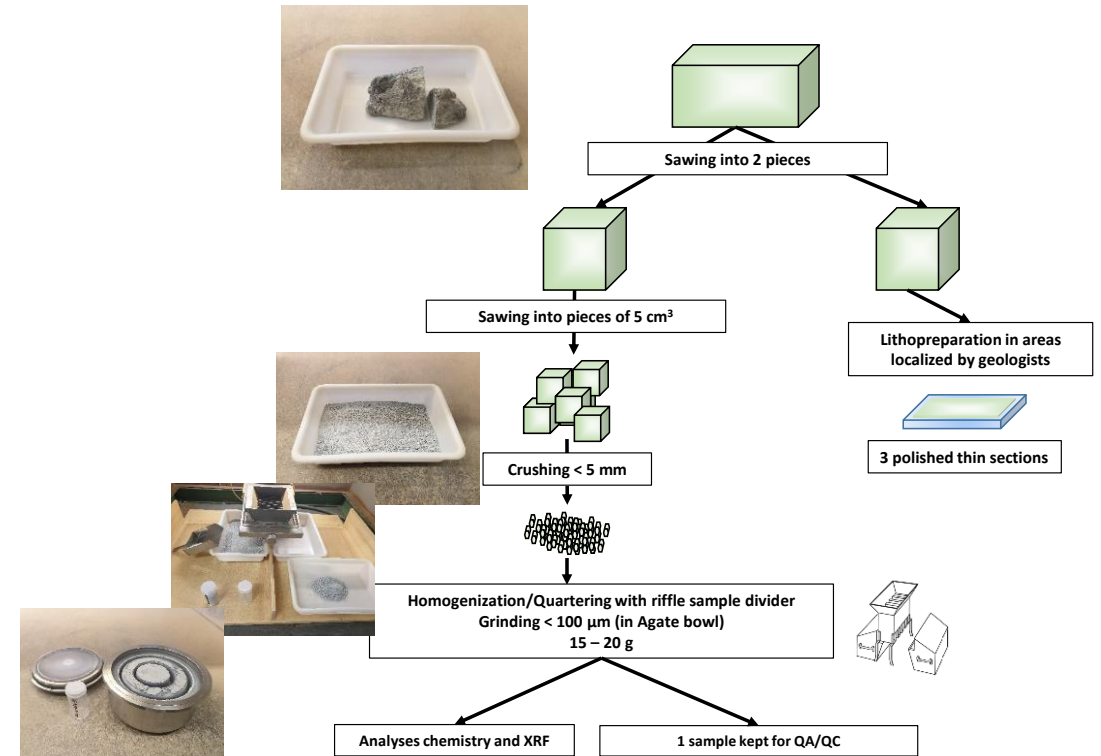
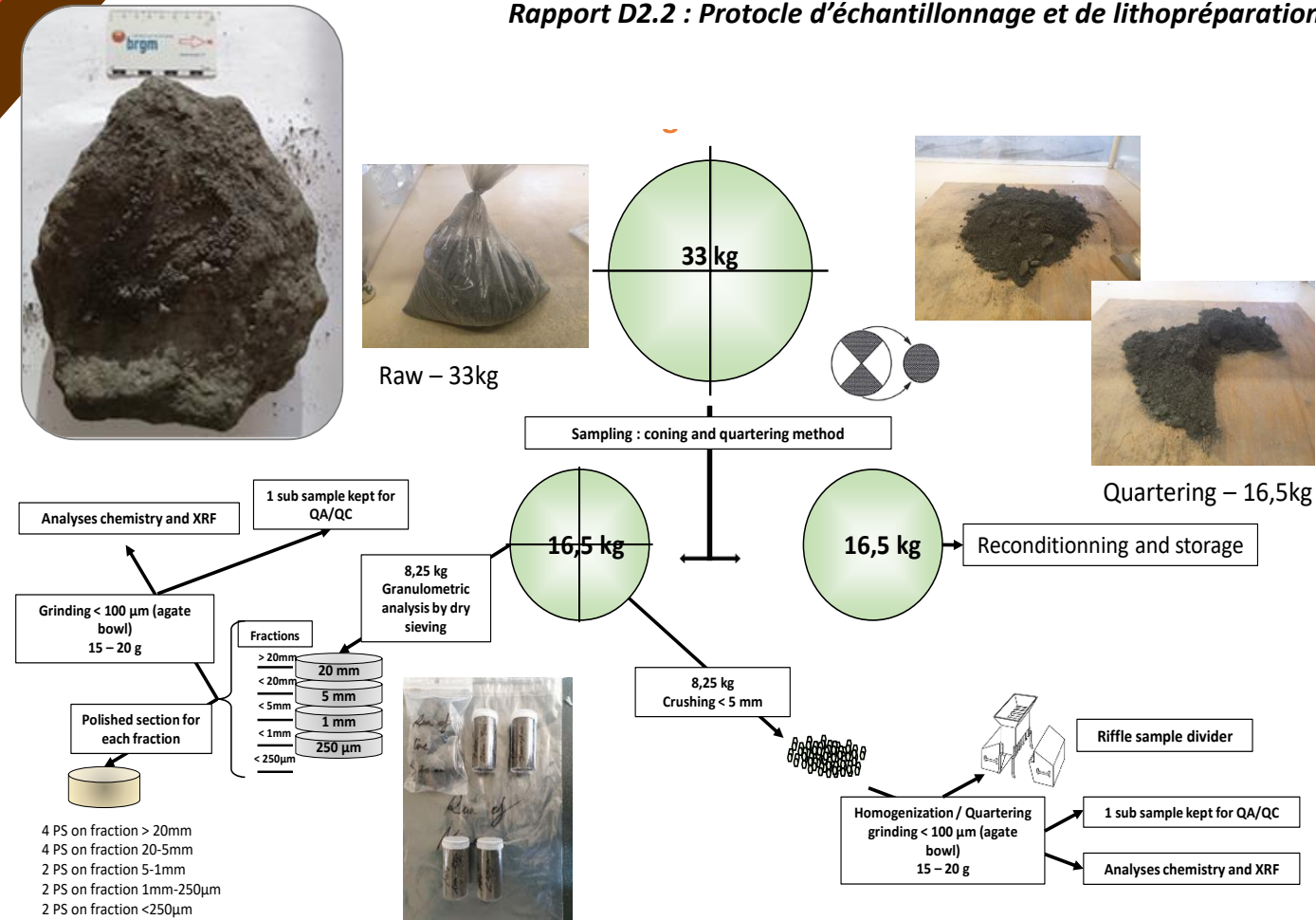
Zinc
plant

ION4RAW

Ionometallurgy of primary sources for
an enhanced raw materials recovery

Cobre Las Cruces (CLC) Espagne

Rapport D2.2 : Protocole d'échantillonnage et de lithopréparation (Moreau et al. 2021)

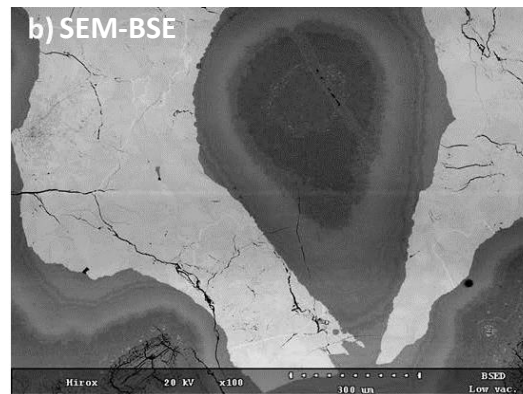
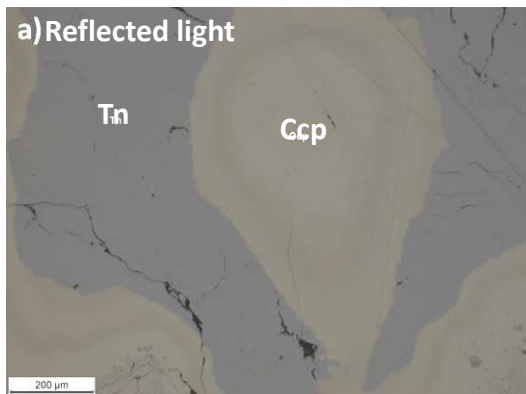
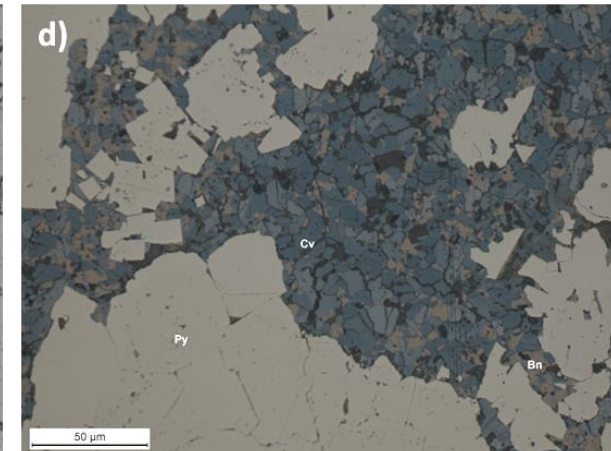
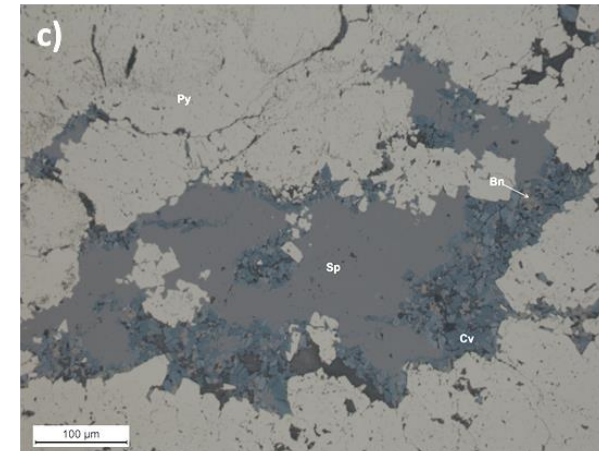
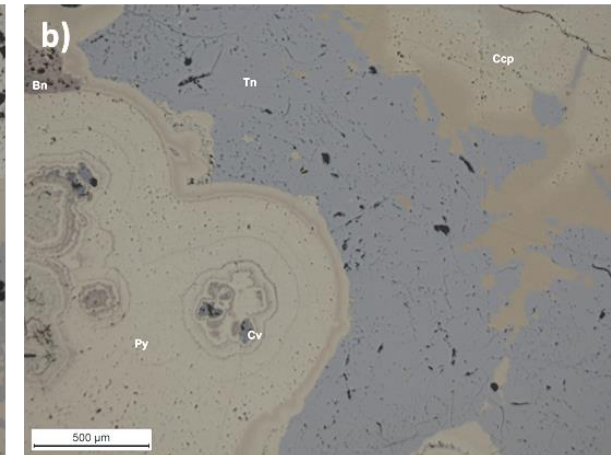
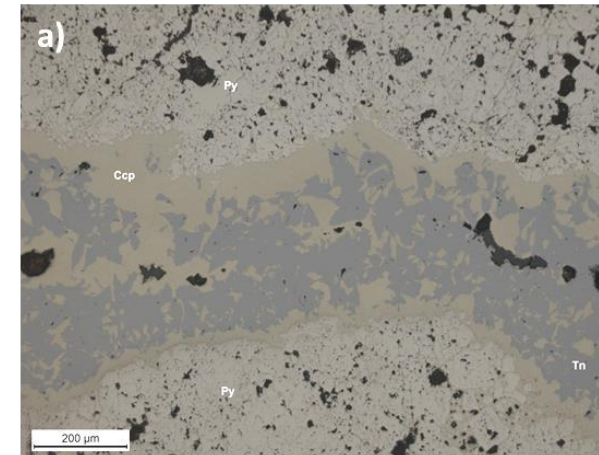


Cobre Las Cruces (CLC) Espagne

Cobre Las Cruces Mineralogy Ore Minerals	Ideal Formula (theoretical composition)
Pyrite	FeS_2
Galena	PbS
Chalcopyrite	CuFeS_2
Bornite	Cu_5FeS_4
Covellite	CuS
Chalcocite	Cu_2S
Digenite	Cu_9S_5
Sphalerite	ZnS
Copper sulfosalt minerals*	Tennantite $(\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13})$ Tetrahedite($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) series

* mineral phase bearing critical targeted metals

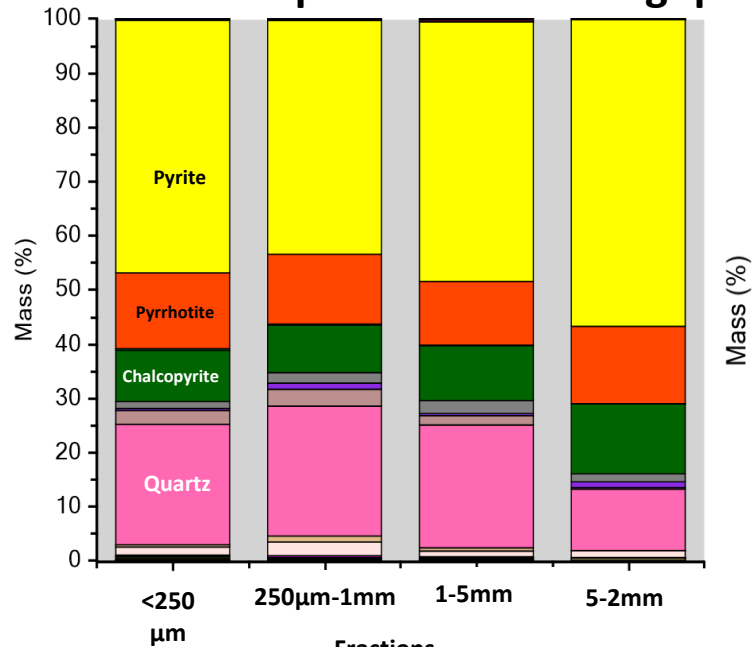
- Tennantite pôle As avec faibles concentrations en Sb (moy. 1.14 wt%) et Bi (0.34 and 1.89 wt%) correspondant aux zonations de contrastes BSE, et Se erratique (0 to 0.11wt%) + Tetrahedrite tardive associée à de fines veinules.



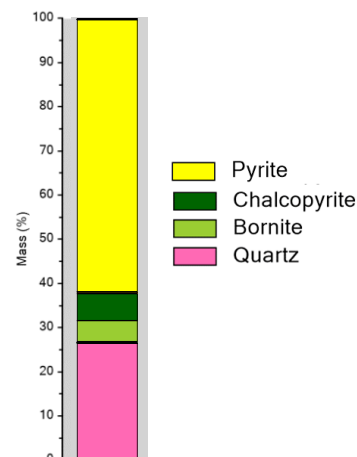
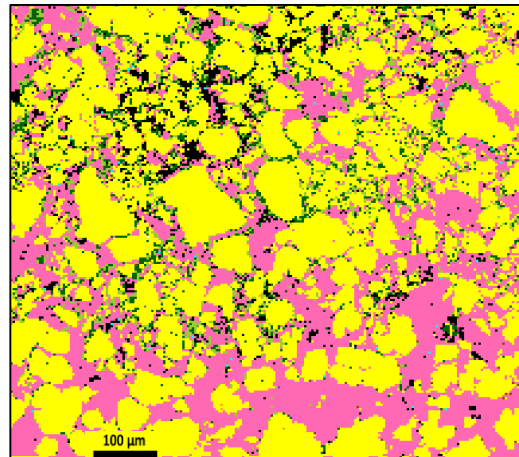
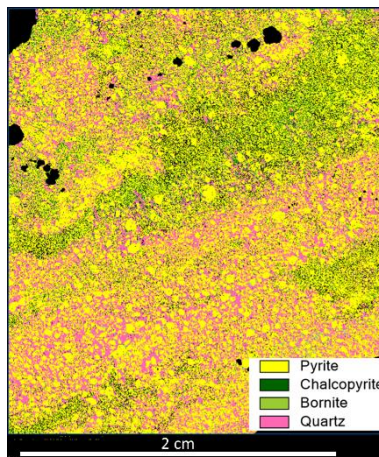
Cobre Las Cruces (CLC) Espagne

Composition minéralogique au Qemscan (BRGM & Eramet Ideas Lab, France)

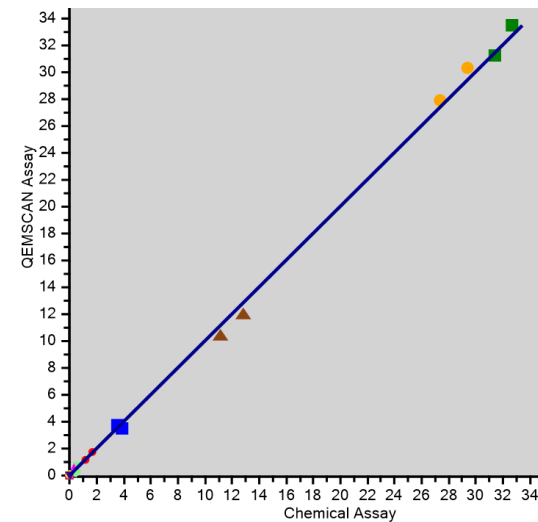
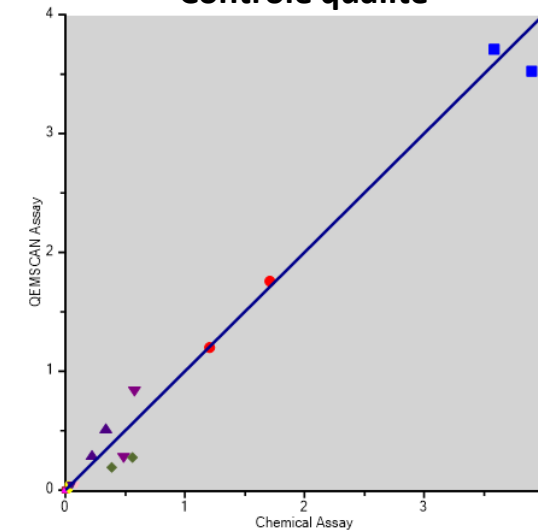
Mineral composite (Bulk)



Bloc



Contrôle qualité

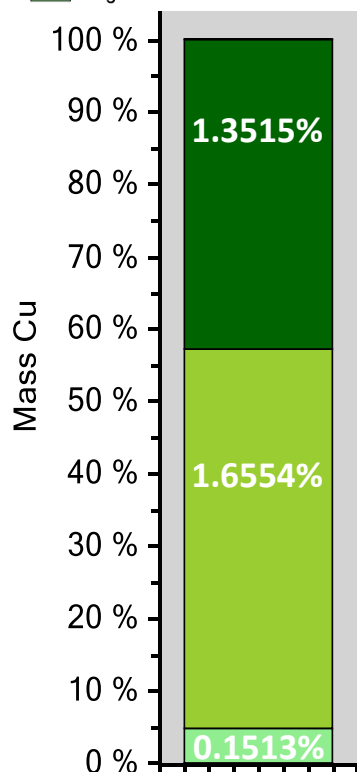


Cobre Las Cruces (CLC) Espagne

- Corrélation des concentrations en **Antimoine (Sb)** avec bornite, covellite et galène (phases 2nd) et baisse relative dans les fractions riches en Quartz et Pyrite
- Microanalyses des phases porteuses de Sb : sulfosels (cuivres gris) type tétrahédrides (freibergite)

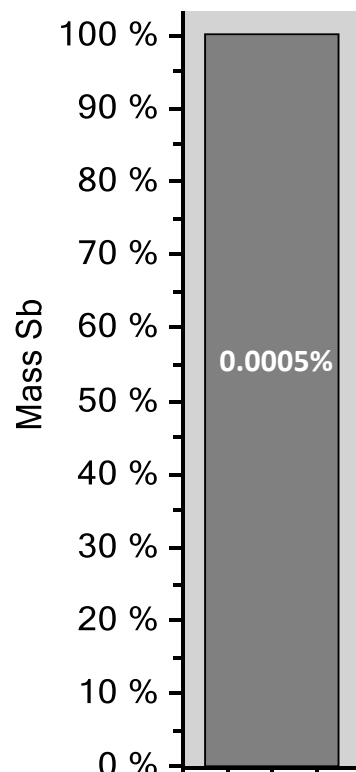
Distribution du Cuivre

■ Tetrahedrite ((Cu,Fe)₁₂(Sb)₄S₁₃)
■ Chalcopyrite
■ Bornite
■ Digenite



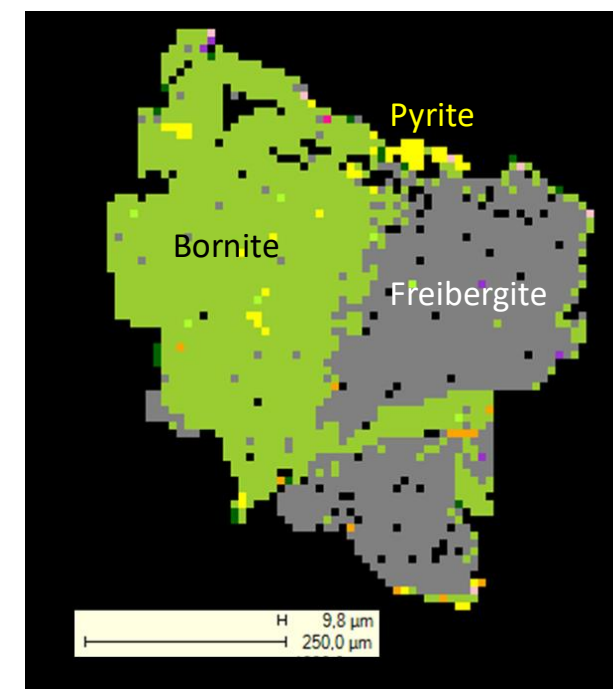
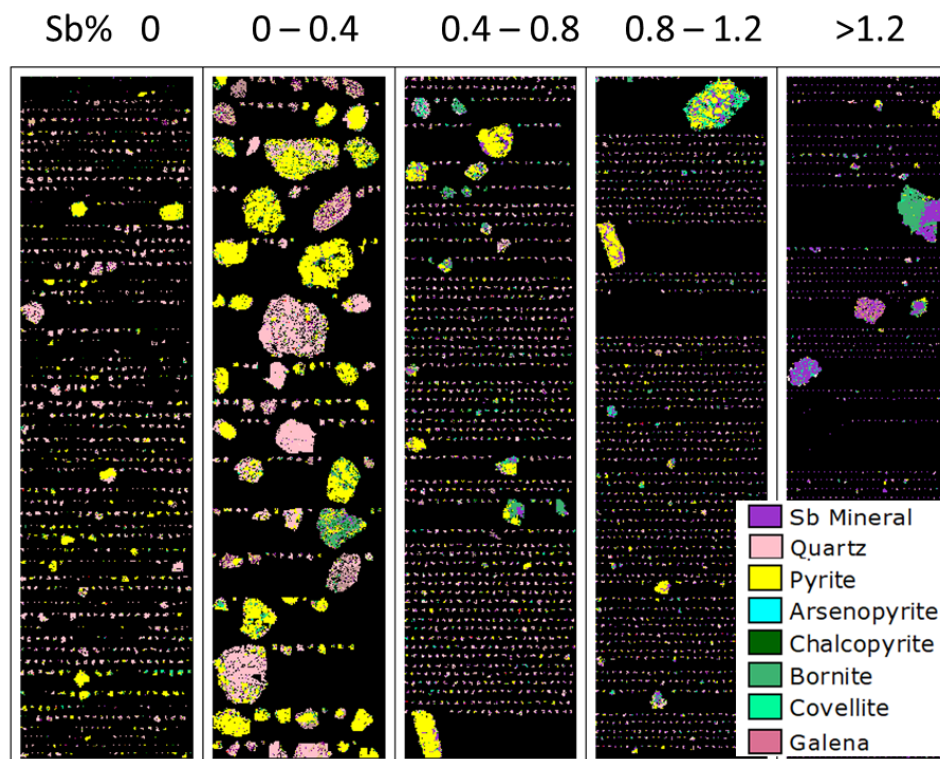
Distribution de l'Antimoine

■ Tetrahedrite ((Cu,Fe)₁₂(Sb)₄S₁₃)



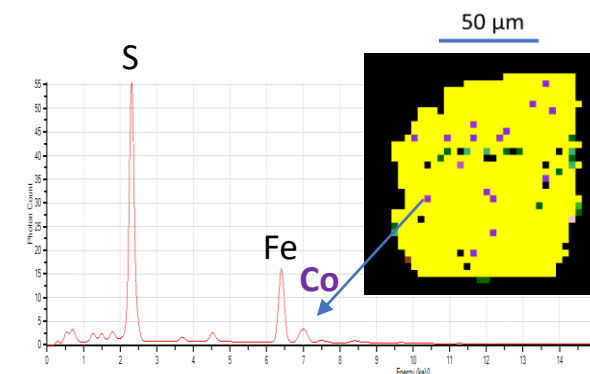
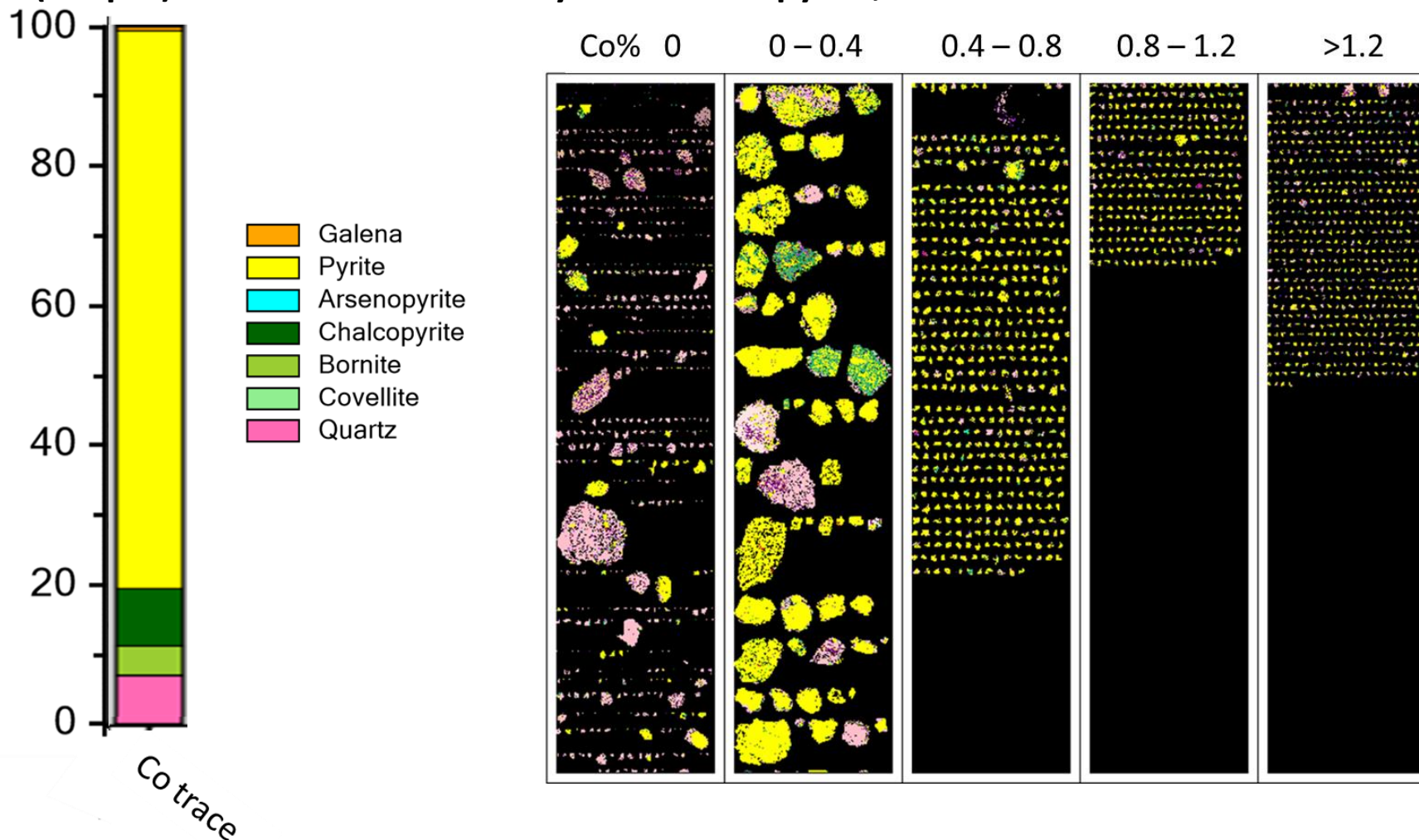
Freibergite compo idéale (Cu,Zn,Fe)₁₂(As,Sb)₄S₁₃

Formule recalculée (Cu_{9.8}ZnFe_{1.2})(Sb₂As)₂S₁₃



Cobre Las Cruces (CLC) Espagne

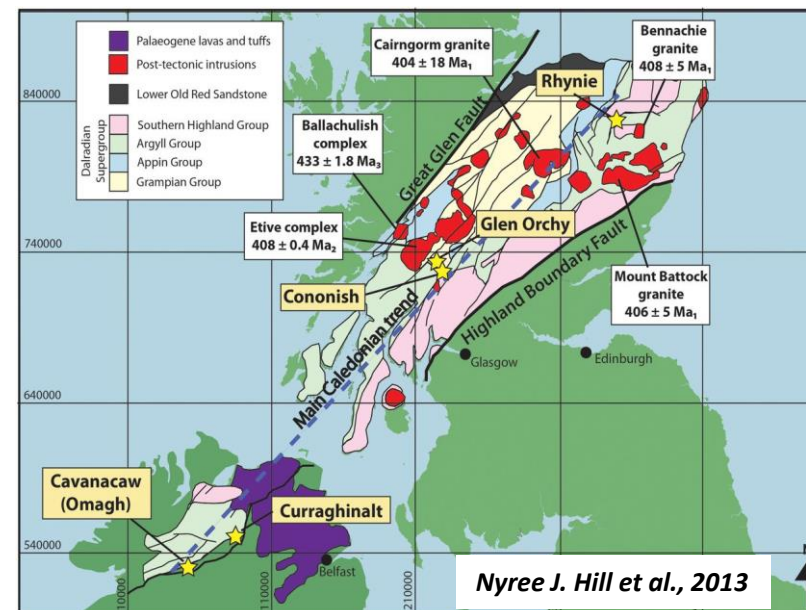
Associations minérales pour le **Cobalt** (0,03wt%) : 80% associé à des enrichissements ponctuels très disséminés (<10µm) dans la matrice de la Pyrite > Chalcopirite, Bornite et micro-inclusions de sulfures disséminés dans le Quartz



Cononish (Scotgold Inc.) Ecosse

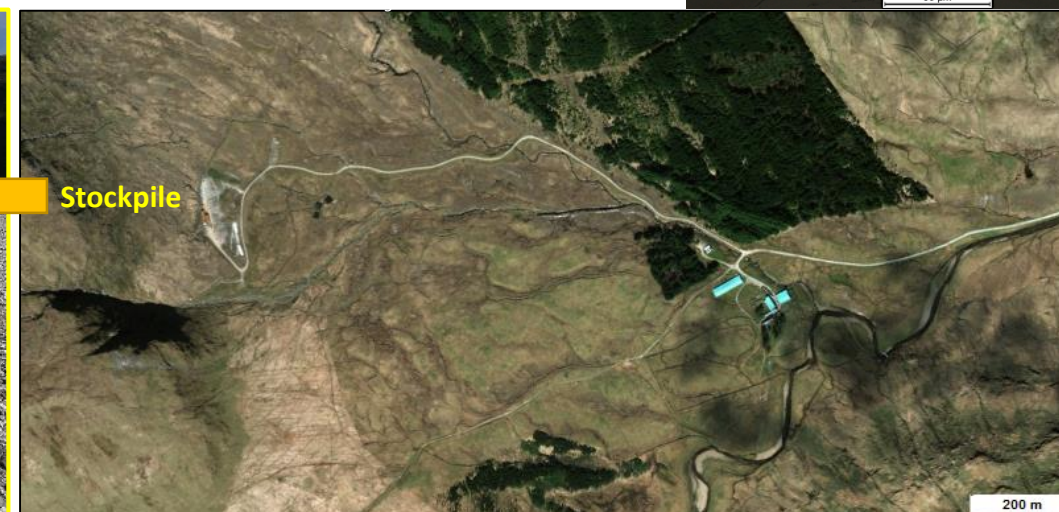
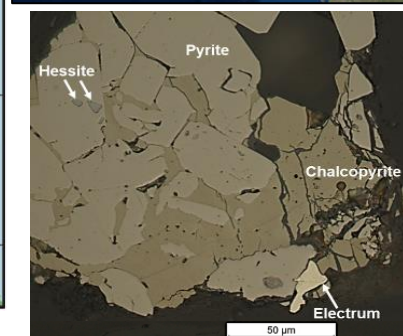


- **Opérateur** : acquisition par Scotgold Inc. en 2007
- **Localisation** : Highlands écossaises
- **Gitologie** : Or orogénique dans veines de quartz formées par des fluides magmatiques circulant dans les roches métamorphiques du Dalradian intrudées par des granites entre 435 et 395 Ma (Spence-Jones *et al.* 2018 Ore Geology Review Vol. 102)
- **Elements** : Au (11.1g/t), Ag (47.7g/t), Cu, Zn, Pb and Te (Te/Au $\approx$ 2.4) Scotgold Resources Ltd. 2021
- **5,3 tonnes** échantillonnées en Août 2019 sur un stockpile de minerai extrait entre 1989 et 1991



Mine
Cononish
Ecosse

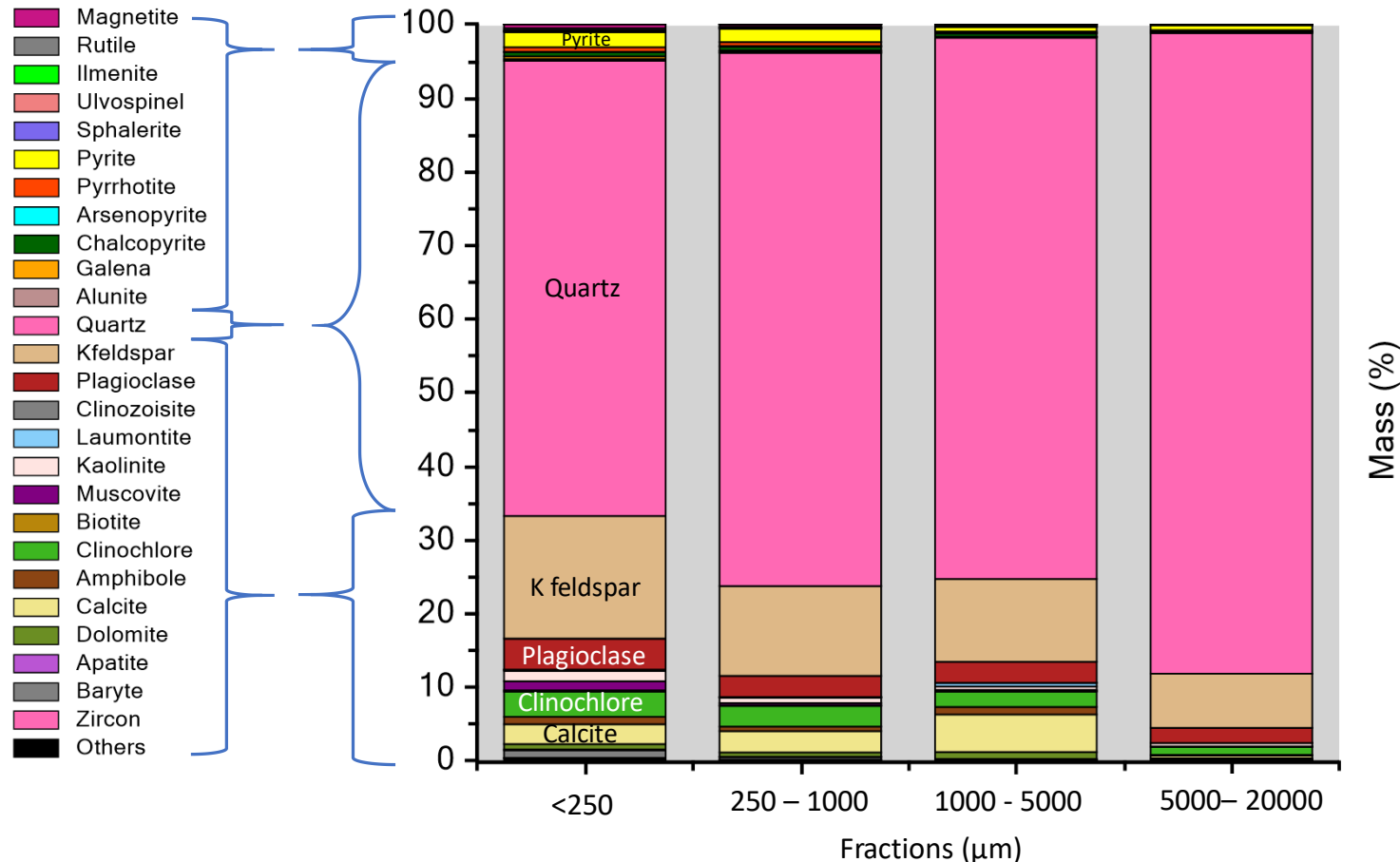
Google Earth



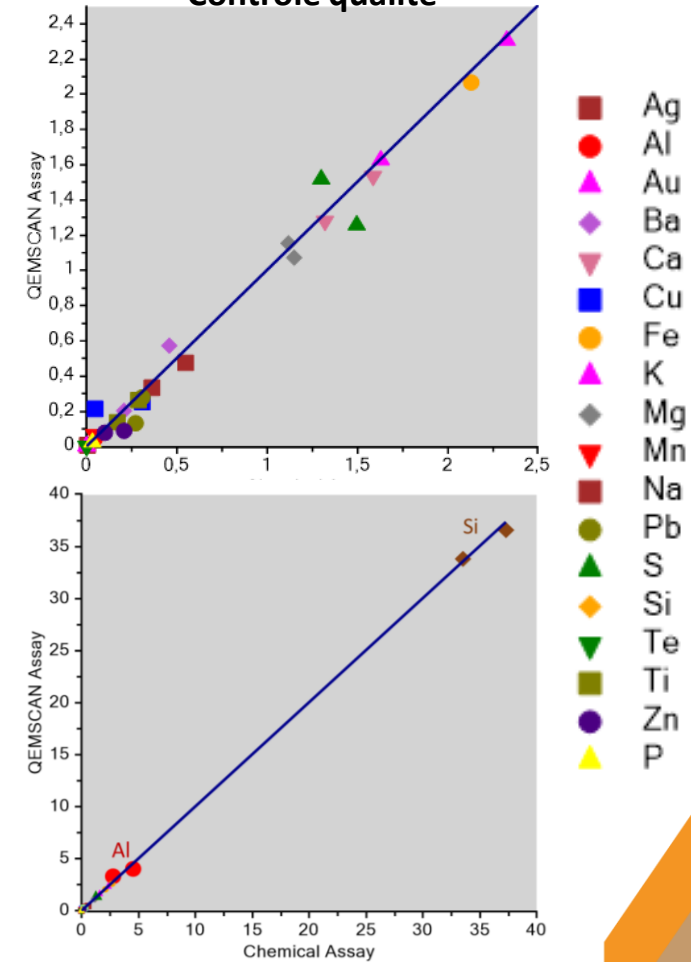
Cononish (Scotgold Inc.) Ecosse



Composition minéralogique du minerai de Cononish mesurée au Qemscan
(BRGM & Eramet Ideas Lab)

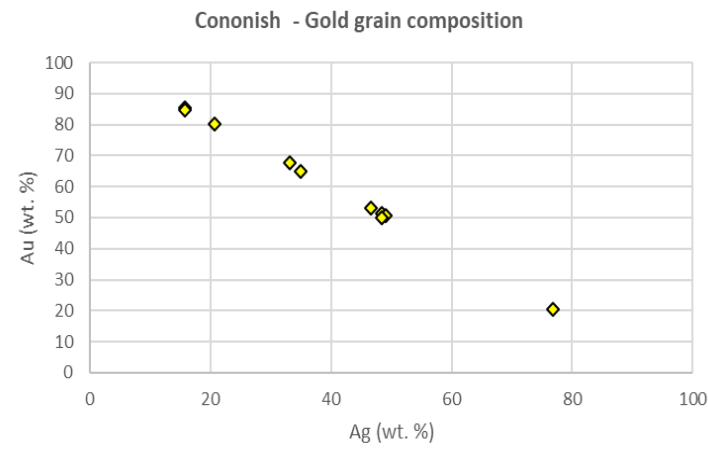
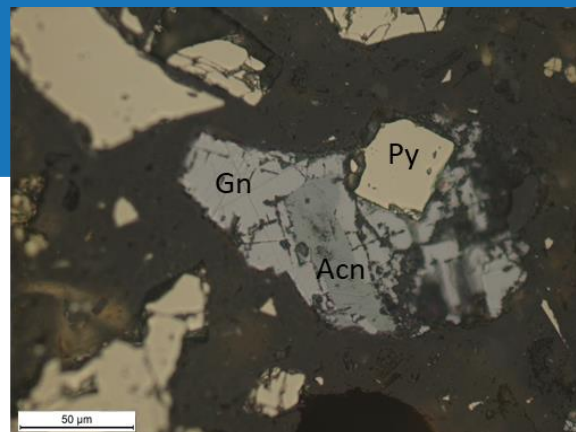


Contrôle qualité



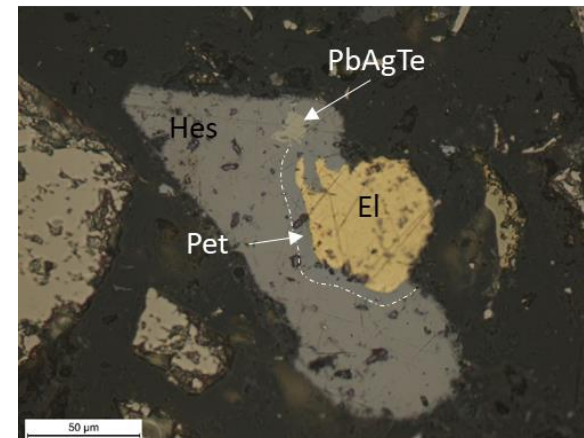
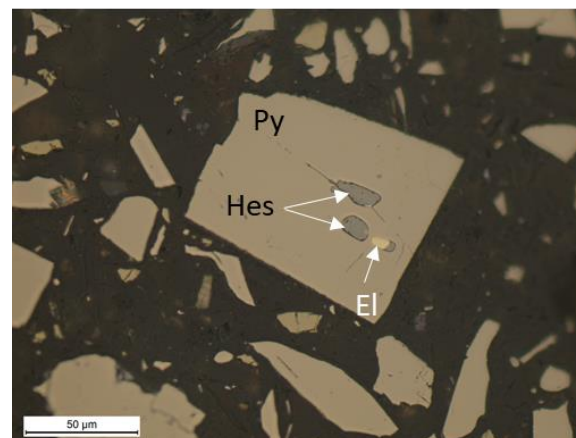
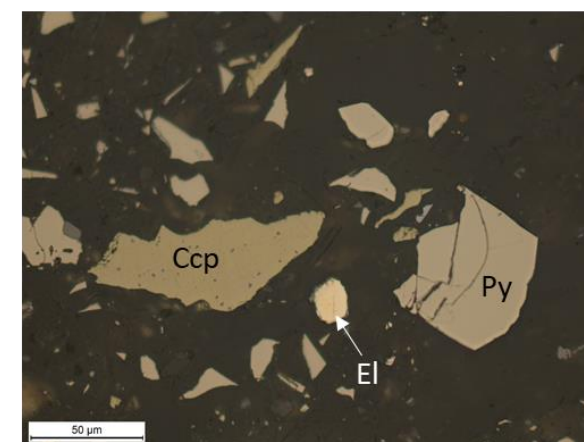
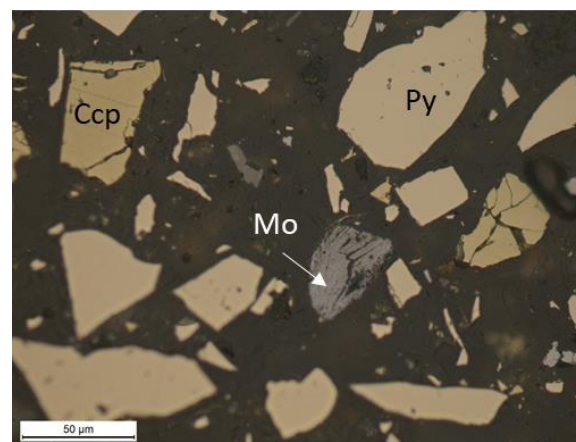
Minéralisation trop disséminée (<3%) ⇒ nécessité de travailler sur un concentré

Cononish



Cononish Ore Minerals	Ideal Formula(theoretical composition)	Relative abundances
Pyrite	FeS ₂	dominant
Galena*(Bi-Ag)	PbS	dominant
Chalcopyrite	CuFeS ₂	dominant
Sphalerite	ZnS	subordinated frequently associated with chalcopyrite
Marcasite	FeS ₂	rare, probably associated with pyrrhotite replacement
Gold/Electrum	Au(Ag)	rare, free or inclusion within pyrite (associated with tellurides), quartz or more rarely in sphalerite
Au-Ag-tellurides*(petzite)	Ag ₃ AuTe ₂	rare, rim/coating around gold grains in hessite (Ag-tellurides) and pyrite
Ag-tellurides*(hessite)	Ag ₂ Te	rare, veinlets in pyrite
Ag-sulfides (acanthite)	Ag ₂ S	rare, inclusions in pyrite and galena
Pb-tellurides*(altaite)	PbTe	rare, free or inclusions in pyrite and more rarely in galena
Molybdenite*	MoS ₂	traces
Covellite	CuS	traces

* targeted by-product bearing phases

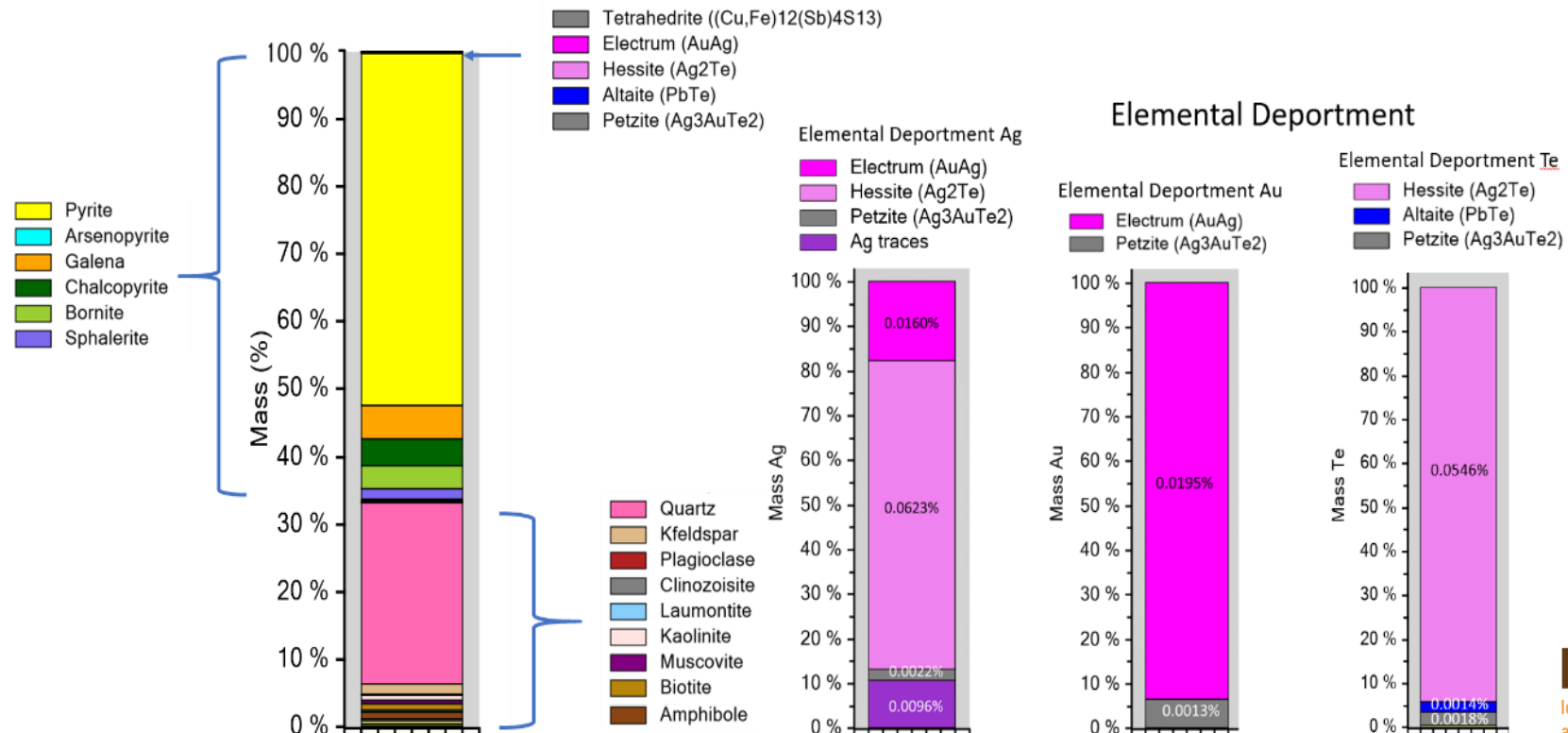
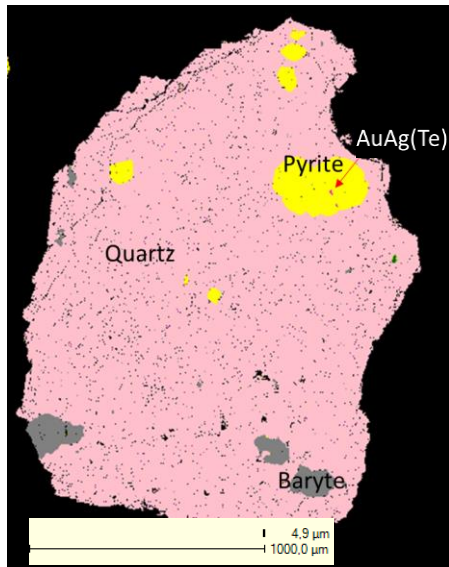


Cononish (Scotgold Inc.) Ecosse



➤ AgTe et Ag-Au principalement associés à la pyrite dans la gangue de silicates

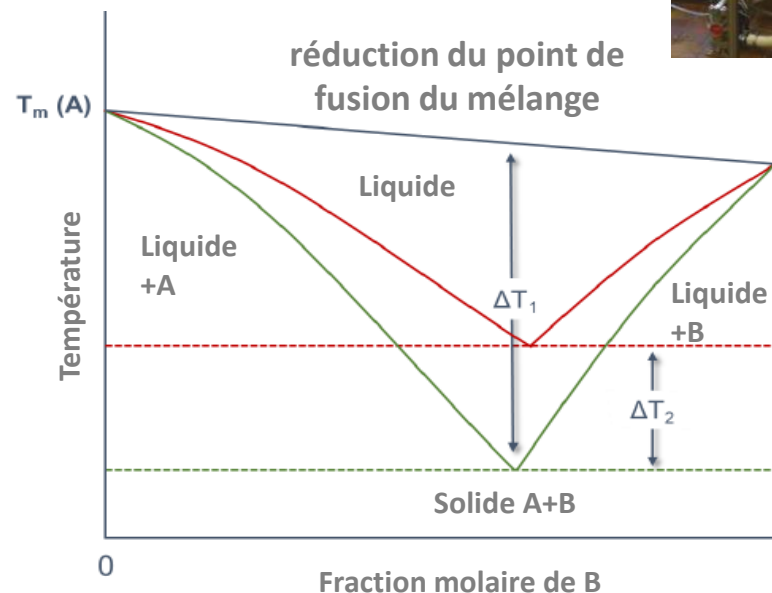
Composition minéralogique du concentré sulfuré de Cononish mesurée au Qemscan (BRGM & Eramet Ideas Lab) et distribution des porteurs



DES : technique d'extraction émergente

- Lixiviation par solvants eutectiques profonds (DES: *Deep Eutectic Solvents*)
- Mélange de 2 espèces capables de former des liaisons H intermoléculaires non-covalentes pour s'associer entre elles
- Avantages :
 - Formation de solution ionique chargée en éléments métalliques par complexation
 - Facteur d'enrichissement > solvants organiques
 - Stabilité thermique et chimique $\Rightarrow$ utilisable à température ambiante voire très basses et décomposition à température élevée
 - Viscosité, tension de surface et densité élevées
 - Biodégradables
 - Faible coût et disponibilité des réactifs
- Inconvénients :
 - Consommation importante de réactifs (mais recyclables en boucle fermée)
 - Faibles quantités de métaux traités à la fois

Diagramme de phase Solide-Liquide représentant un mélange de 2 solvants eutectiques hypothétiques A et B (figure modifiée de Martins et al. 2019)



Réacteur DES de TecNALIA

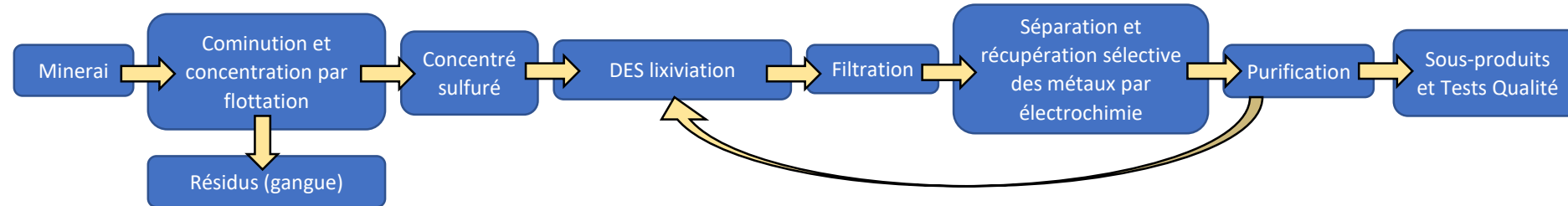


dépresseions de la température de fusion par rapport aux composés purs

T° Eutectique idéale

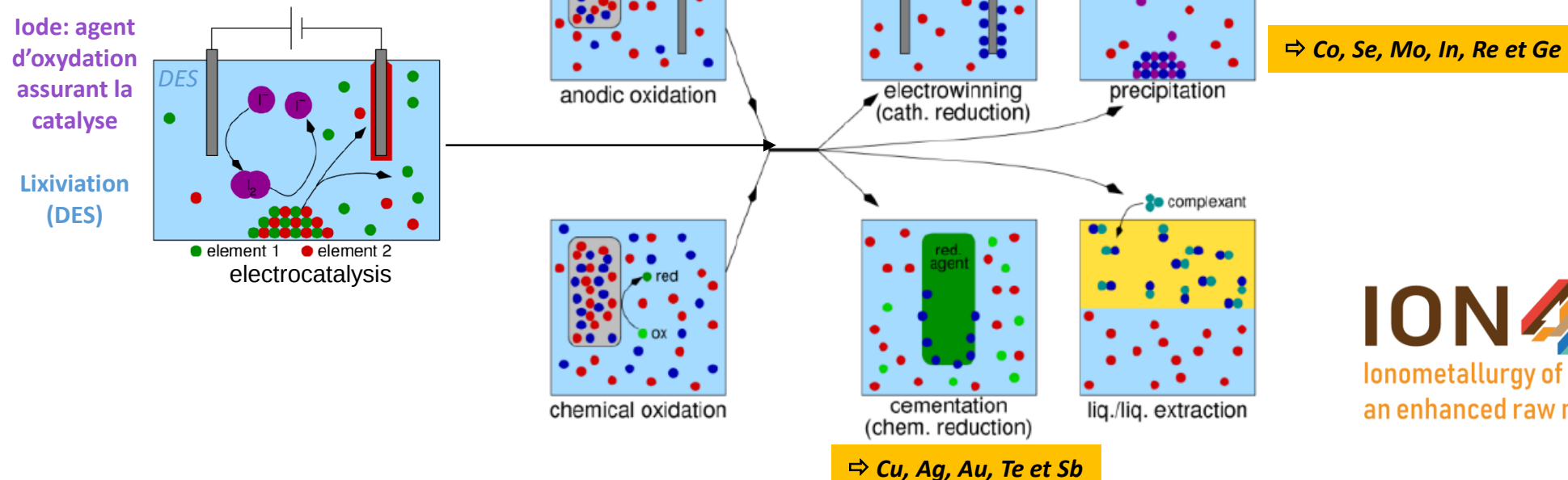
Température Eutectique

DES & Ionoméallurgie



Principe de la séparation de 2 éléments par électrochimie : Différentes voies possibles de récupération/séparation des métaux envisagés

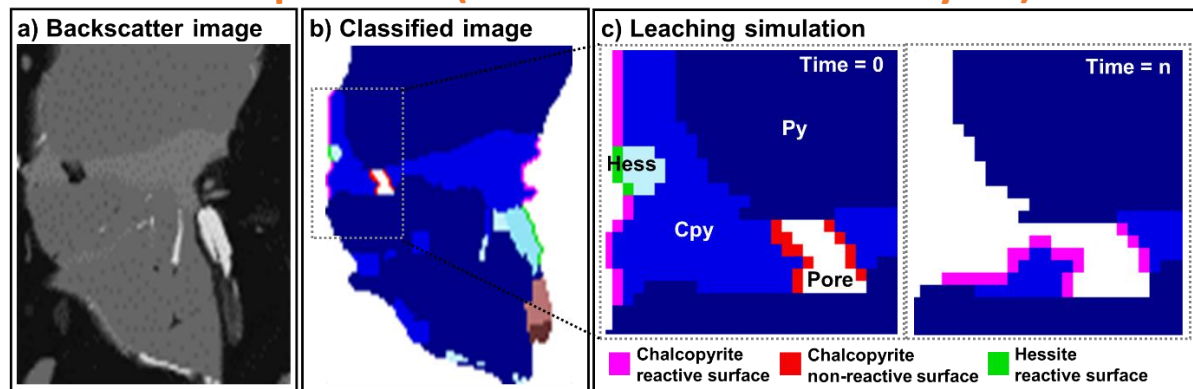
- Potentiel RedOx variable à ajuster en fonction des éléments que l'on cherche à récupérer



Simulation vs lixiviation par DES

Winardhi C.W. et al. 2022 soumis à Hydrometallurgy

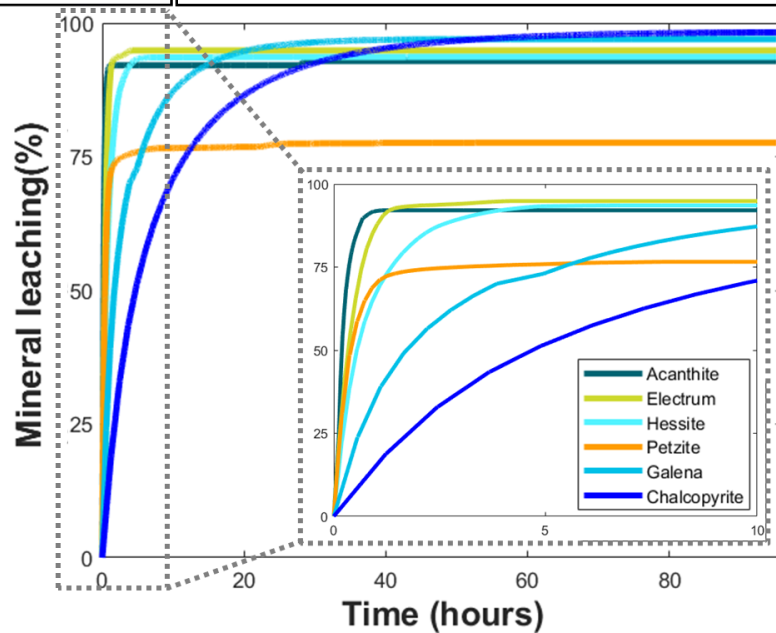
Simulation numérique du taux de dissolution assisté par MLA (Mineral Liberation Analyser)



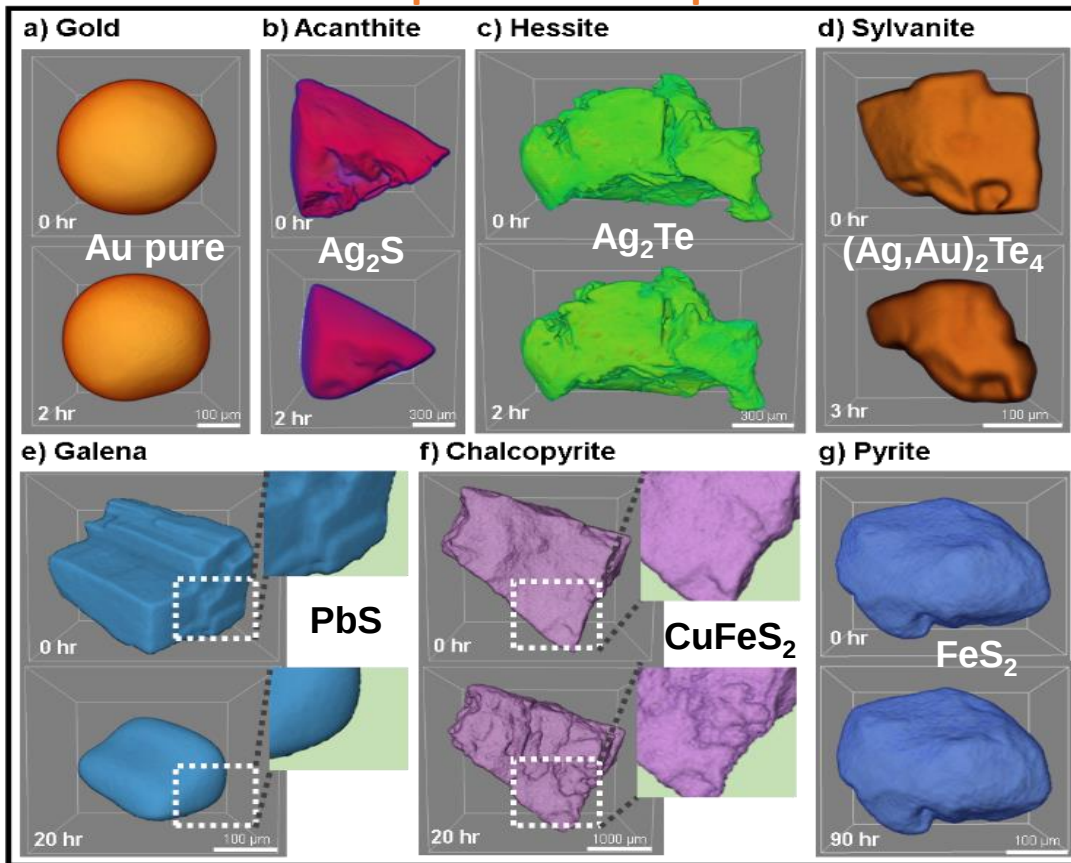
- Calcul du taux de dissolution spécifique grâce à l'équation (Godinho and Stack 2015) :

$$k_i = \left(\frac{V_{t_i} - V_{t_{i+1}}}{t_{i+1} - t_i} \right) \frac{1}{A_{t_i, t_{i+1}}}$$

Procédé sélectif



Essais de lixiviation par DES sur espèce minérale individuelle

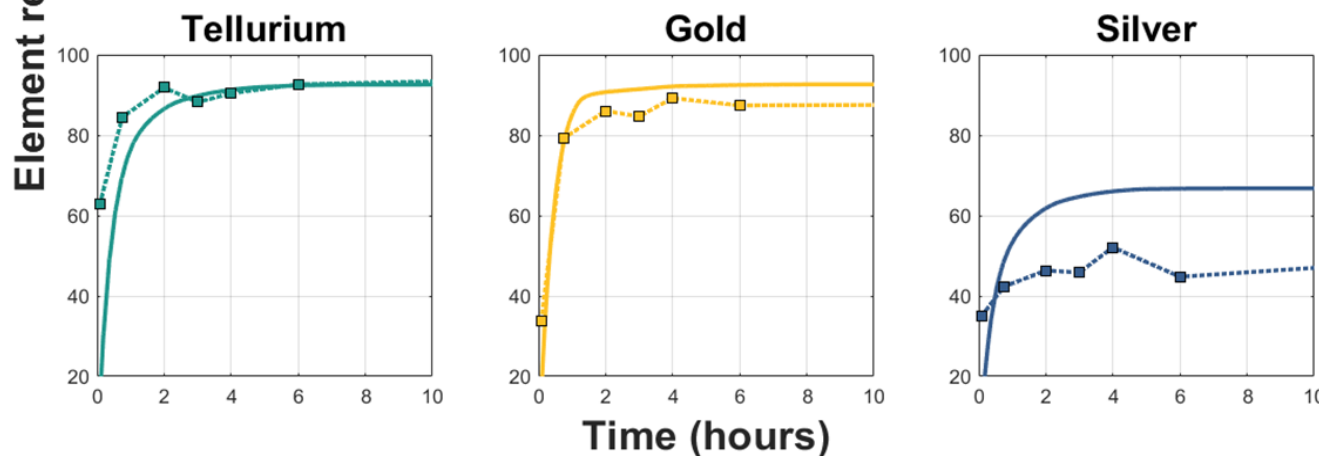
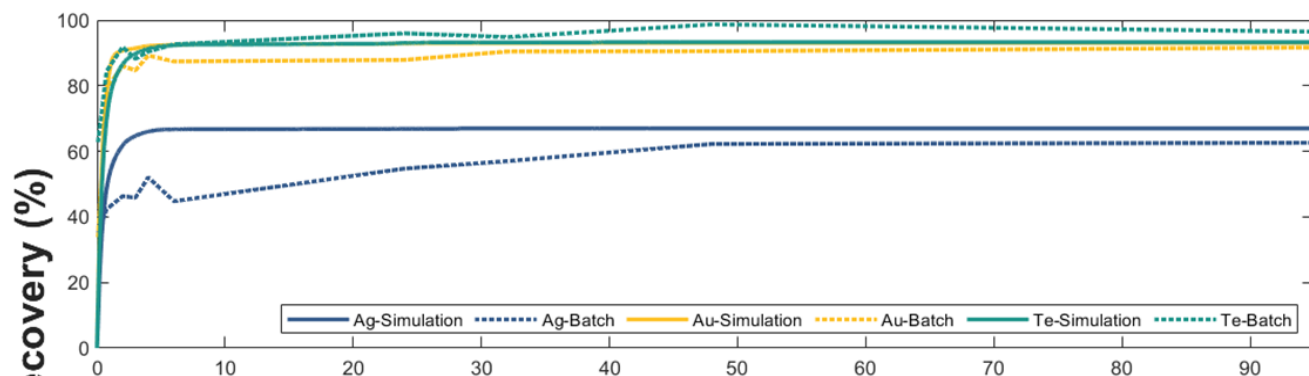


- Perte de volume estimée par reconstruction 3D des images des particules (X-ray computed tomography)

Simulation vs lixiviation par DES

Taux de récupération des éléments précieux et du tellure : comparaison entre simulations numériques et expériences DES

Taux de récupération élémentaire



Element recovery (%)		2 hours		4 hours		24 hours		96 hours	
		Rec	Δ	Rec	Δ	Rec	Δ	Rec	Δ
Gold	Simulation	90.7		92.1		92.9		93.1	
	Experiment	86	4.7	89.2	2.9	87.7	5.2	91.7	1.4
Silver	Simulation	61.8		66.0		66.8		67.0	
	Experiment	46.3	15.5	52.1	13.9	54.7	12.1	62.6	4.4
Tellurium	Simulation	86.5		91.3		93.0		93.3	
	Experiment	91.8	5.3	90.4	0.9	95.9	2.9	96.4	3.1

Winardhi C.W. et al. 2022 soumis à Hydrometallurgy

* Corresponding author: c.winardhi@hzdr.de

⇒ Importance de la nature des espèces minérales porteuses des éléments que l'on cherche à valoriser et des locus (libres, en inclusions dans des phases « réfractaires » ou sous forme de solution solides dans la structure cristalline ou en alliage et combinés)

Perspectives & Challenge : vérifier la sélectivité sur des batchs de concentré complexe et compréhension des interactions entre espèces et échanges ioniques + tests à plus grande échelle

Merci de votre attention



Suivre les résultats du projet H2020 ION4RAW



Coordinatrice : María Triplana, IDENER

Contact : contact@ion4raw.eu



Portail Web: www.ion4raw.eu



Nous suivre sur Twitter !

[@ION4RAW_EU](https://twitter.com/ION4RAW_EU)



Nous suivre sur LinkedIn !

[ION4RAW H2020](https://www.linkedin.com/company/ion4raw-h2020)

