POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Caractérisation de la pyrite dans les conditions de désulfuration environnementale à l'aide du xanthate et de collecteurs alternatifs
Title:

Auteur: Guillaume Noirant
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Noirant, G. (2019). Caractérisation de la pyrite dans les conditions de désulfuration environnementale à l'aide du xanthate et de collecteurs alternatifs [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/3803/
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: https://publications.polymtl.ca/3803/
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Mostafa Benzaazoua, Mukendi Kongolo, & Bruno Bussière
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DE LA PYRITE DANS LES CONDITIONS DE DÉSULFURATION ENVIRONNEMENTALE À L'AIDE DU XANTHATE ET DE COLLECTEURS ALTERNATIFS

GUILLAUME NOIRANT

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÉS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MINÉRAL)

Février 2019

© Guillaume Noirant, 2019.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DE LA PYRITE DANS LES CONDITIONS DE DÉSULFURATION ENVIRONNEMENTALE À L'AIDE DU XANTHATE ET DE COLLECTEURS ALTERNATIFS

présenté par : NOIRANT Guillaume

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise és sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. ZAGURY Gérald, Ph. D., président

M. BENZAAZOUA Mostafa, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. KONGOLO Mukendi, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BUSSIÈRE Bruno, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BOUCHARD Jocelyn, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

J’aimerais remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce projet de recherche. En particulier, Mostafa Benzaazoua, mon directeur de recherche, pour son encadrement ainsi que Mukendi Kongolo, codirecteur de recherche, pour sa disponibilité et son soutien. Je remercie également Bruno Bussière pour son implication et sa contribution au projet via la Chaire industrielle CRSNG-UQAT sur la restauration des sites miniers. Je remercie toute l’équipe de l’URSTM pour leur aide technique au laboratoire et leurs analyses.

Je souhaite remercier Raphaël Mermillod-Blondin pour ses précieux conseils ainsi que toute l’équipe métallurgie du Centre de Support et Développement d’Agnico Eagle et en particulier Karine Frenette pour son encadrement et son aide lors de mon stage MITACS.

RÉSUMÉ

L'industrie minière génère d'importantes quantités de rejets miniers, qui peuvent impacter l'environnement quand ils contiennent des sulfures de métaux capables de s'oxyder. Parmi ces rejets, les résidus de concentrateur sont composés de phases minérales sans valeur économique avérée, soit les sulfures et la gangue silicatée, finement broyées pour faciliter la libération des minéraux de valeurs. Les sulfures, dont la pyrite est le minéral prédominant, peuvent entraîner un drainage minier acide ou neutre sous l'action de l'oxygène en milieux aqueux. Une technique de gestion intégrée de ces résidus, appelée désulfuration environnementale, consiste à séparer les sulfures par flottation, produisant un rejet décontaminé et un concentré de sulfures plus apte à être géré de par son faible volume. La concentration des sulfures est possible grâce aux collecteurs de flottation, qui sont des composés organiques s'adsorbant sélectivement aux surfaces minérales pour les rendre hydrophobes. Le xanthate est le collecteur le plus utilisé pour la flottation des sulfures. Cependant, son utilisation devient restreinte pour des raisons toxicologique, écologique et de santé et sécurité. Des alternatives au xanthate, dont les composés de dithiophosphate, dithiocarbamate et benzothiazole, sont notamment étudiés comme collecteurs non sélectifs des sulfures lors de la désulfuration environnementale.

Durant la phase fondamentale du travail, l'interaction entre la pyrite, deux collecteurs alternatifs de sulfures fournis par le groupe SOLVAY-CYTEC et le xanthate comme référence, a été caractérisée. Ces deux collecteurs, l'AERO 404 de la famille des dithiophosphates (DTP) et l'AERO 3739 de la famille des dithiocarbamates (DTC), sont des mélanges contenant du mercaptobenzothiazole (MBT). L'affinité des collecteurs pour le minéral a dans un premier temps été étudiée par UV-Visible, après conditionnement de la pyrite à pH naturel (pH 4-4,5) et pH alcalin (pH 10,5) avec ajout de NaOH ou de CaO, pour déterminer la quantité de collecteur adsorbée sur la surface minérale en fonction de la concentration initiale en collecteur. La quantité maximum de collecteur pouvant être adsorbée sur la surface de la pyrite est au moins deux fois supérieures à pH naturel qu'à pH alcalin. De plus, le xanthate montre une meilleure affinité avec la surface de la pyrite comparativement aux deux collecteurs à base de DTP-MBT et de DTC-MBT.

La surface de la pyrite ainsi conditionnée a ensuite été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse (DRIFT). Cette caractérisation de surface avait pour but de comprendre les mécanismes d'adsorption de ces collecteurs sur la pyrite, en mettant en

évidence les espèces superficielles présentes sur la surface du minéral. La nature et la quantité de ces espèces superficielles dépendent grandement du pH de conditionnement et sont responsables de l'hydrophobicité nécessaire à la flottation. Cette caractérisation de surface a montré que le conditionnement de la pyrite entraine une solubilisation et une modification des espèces d'oxydation présentes sur la surface de la pyrite après le broyage. Leur nature dépend du pH de conditionnement ainsi que du type de modificateur de pH utilisé. Pour le xanthate, des complexes de xanthate ferreux et ferriques se forment en premier suivis par le dixanthogène. Ces espèces sont observées à des concentrations plus basses à pH naturel (4-4,5) qu'à pH alcalin.

Les collecteurs à base de DTP-MBT et de DTC-MBT ont montré qu'à pH naturel, les groupements C—N—H et N—C=S appartenant au mercaptobenzothiazole sont principalement retrouvés sur la surface de la pyrite. Cette adsorption se ferait par des complexes Fe - MBT. À pH alcalin, les espèces caractérisant l'adsorption de ces collecteurs sont difficilement observables, montrant également que l'affinité de ces collecteurs sur la surface de la pyrite est moindre à pH 10,5. La seule signature qui apparait sur la surface de la pyrite est le groupe C—N—H de la molécule MBT, montrant également la probable présence d'un complexe Fe - MBT.

Enfin, la phase appliquée de l'étude a consisté à flotter de manière non-sélective les sulfures du minerai de la mine Goldex, Val-d'Or, Québec. Ces tests ont été effectués avec les différents collecteurs utilisés lors de l'étude fondamentale, à pH 6 (avec acide sulfurique) et à pH 9,5 (avec NaOH ou CaO), afin de comparer les récupérations en soufre et en sulfures dans les résidus finaux. Les rendements de désulfuration du DTP-MBT à pH 9,5 étaient de 74,0% et 73,1% en utilisant NaOH et CaO, respectivement. Cette récupération était similaire à celle du xanthate (~ 75%), mais les collecteurs à base de DTP-MBT et DTC-MBT montraient une cinétique de flottation plus lente. En revanche, la performance du DTC-MBT était inférieure à celle du xanthate; soit 69,9% de rendement avec NaOH et 66,6% avec CaO. Pour les trois collecteurs, la flottation des sulfures à pH 6 était moins efficace qu'à pH 9,5 (le rendement n'excédait pas 67%, quel que soit le collecteur). Selon les potentiels de génération et de neutralisation de l'acide calculés, aucun rejet désulfuré ne serait générateur d'acidité.

ABSTRACT

The mining industry generates significant amounts of mining wastes, which can impact the environment when they contain metal sulphides that can oxidize. Among these wastes, tailings are composed of non-economic mineral phases (sulphides and silicate gangue) finely crushed to facilitate the liberation of valuable minerals. Sulphides, predominated by pyrite, can lead to acidic or neutral mine drainage under the action of oxygen in aqueous media. An integrated management technique for these tailings, known as environmental desulphurization, consists in separating sulphides by flotation, producing a decontaminated reject and a sulphide concentrate, easily managed because of its low volume. The concentration of sulphides is possible thanks to the flotation collectors, organic compounds which can selectively adsorb on the mineral surfaces to make them hydrophobic. Xanthate is the most used molecule for sulphide flotation. However, its utilization becomes restricted for toxicological, ecological and health and safety reasons. Alternatives to xanthate, including the dithiophosphate, dithiocarbamate and benzothiazole molecules, are studied as non-selective sulphide collectors during environmental desulphurization.

During the fundamental phase of the work, the interaction between pyrite, two alternative sulphide collectors provided by the SOLVAY-CYTEC group and xanthate as a reference, was characterized. These two collectors, AERO 404 from the dithiophosphate family and AERO 3739 from the dithiocarbamate family, are mixtures containing mercaptobenzothiazole. The kinetics of adsorption, characterizing the affinity of the collectors for the mineral, was first studied by UV-Visible, after conditioning the pyrite at natural pH (pH 4-4.5) and alkaline pH (pH 10.5) with addition of NaOH or CaO, for determine the amount of adsorbed collector on the mineral surface. The maximum amount of collector that can be adsorbed on the pyrite surface is at least two times higher at natural pH (4-4.5) than at alkaline pH. In addition, xanthate shows a better affinity with the pyrite surface than the two DTP-MBT and DTC-MBT based collectors.

The surface of the pyrite thus conditioned was then analyzed by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (DRIFT). This surface characterization was intended to understand the adsorption mechanisms of these collectors on pyrite, by highlighting the superficial species present on the mineral surface. The nature and the quantity of these superficial species are highly dependent of the pH of the conditioning and are responsible for the hydrophobicity required for flotation. This surface characterization has shown that the pyrite conditioning causes a

solubilization and a modification of the oxidation species present on the pyrite surface after crushing. Their nature depends on the pH of conditioning as well as the type of pH modifier used. For xanthate, ferrous and ferric xanthate complexes are formed first followed by dixanthogen. These species are observed at lower concentrations at natural pH (4-4.5) than at alkaline pH. At natural pH values, the alternative collectors vibrations were mainly observed in the C—N—H or N—C=S groups belonging to the 2-mercaptobenzothiazole compounds adsorbed on the pyrite surface, which could correspond to an iron mercaptobenzothiazole complex. At alkaline pH values, the main species characterizing the adsorption of these collectors on pyrite were difficult to identify because of their lower affinity for the pyrite surface. The only adsorption signature appearing on the pyrite surfaces at high concentrations was a C—N—H group of the MBT component; this also most likely indicated the presence of an Fe - MBT complex on the pyrite surface.

This study attempted to apply the above findings in the desulphurization of an ore from Goldex mine (Val-d'Or, Quebec). These tests were carried out with the three collectors at pH 6 (using sulphuric acid) and at pH 9.5 (using NaOH or CaO) in order to compare sulphur recoveries and sulphide cleaning in the final tailings. The desulphurization efficiencies of DTP-MBT at pH 9.5 were about 74.0% and 73.1% using NaOH and CaO, respectively. This was similar to the efficiency of xanthate (~ 75%), but the alternative collectors showed slower flotation kinetics. In contrast, the performance of DTC-MBT was lower than for xanthate; i.e., 69.9% with NaOH and 66.6% with CaO. For the three collectors, sulphide flotation at pH 6 was less efficient than at pH 9.5 (efficiency did not exceed 67% regardless of collector). According to the calculated acid-generation and neutralization potentials, none of the final desulphurized tailings should be considered as acid-generating.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS III

RÉSUMÉ IV

ABSTRACT VI

TABLE DES MATIÈRES VIII

LISTE DES TABLEAUX XII

LISTE DES FIGURES XIII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XVI

LISTE DES ANNEXES XVIII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte de l'étude 1

1.2 Problématique environnementale 2

1.2.1 La formation du drainage minier acide (DMA) 2

1.2.2 La formation du drainage neutre contaminé (DNC) 4

1.2.3 Les méthodes de prévention du DMA et du DNC 4

1.2.4 La désulfuration environnementale 6

1.3 Objectifs de l'étude 9

1.4 Structure du mémoire 9

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE SUR LA FLOTTATION DES SULFURES: PRINCIPE ET MÉTHODES 12

2.1 La flottation: un procédé de séparation minéralurgique 12

2.1.1 Aspects hydrodynamiques 13

2.1.2 Aspects physico-chimiques 15

2.1.3 Les différents réactifs de flottation 22

2.2 Les propriétés des collecteurs de sulfures 31

2.2.1 Chimie et utilisation 31

2.2.2 Caractérisation de la pyrite et mécanismes d'adsorption des collecteurs 37

2.2.3 Contrainte environnementale et sanitaire: toxicité et écotoxicité des collecteurs de sulfures 41

2.3 Conclusion et besoin en recherche 45

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODE 46

3.1 Matériaux utilisés 46

3.1.1 Pyrite pure: Origine, préparation, conditionnement et caractérisations 46

3.1.2 Minerai d'une mine en activité (Goldex, Val d'Or, Québec): Origine, flottation et caractérisations 47

3.1.3 Collecteurs de flottation 47

3.2 Méthodes utilisées 49

3.2.1 Caractérisation physique 49

3.2.2 Caractérisation chimique 49

3.2.3 Caractérisations minéralogiques 50

3.2.4 Purification du Potassium Amyl Xanthate (PAX) 55

3.2.5 Quantification des collecteurs résiduels par UV-Visible 56

3.2.6 Analyse des surfaces de la pyrite par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Diffuse (DRIFTS) 60

3.2.7 Modèle de cinétique de flottation 61

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: ALTERNATIVES TO XANTHATE COLLECTORS FOR THE DESULPHURIZATION OF ORES AND TAILINGS: PYRITE SURFACE CHEMISTRY AND INDUSTRIAL APPLICATION 62

4.1 Abstract 62

4.2 Introduction 63

4.3 Materials and methods 66

4.3.1 Sample preparation 66

4.3.2 Flotation collectors 67

4.3.3 Material characterization 68

4.3.4 Quantification of residual collector using UV-visible spectroscopy 69

4.3.5 Surface characterization: diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) 71

4.3.6 Flotation tests 73

4.4 Results and discussion 73

4.4.1 Material characterizations 73

4.4.2 Pyrite surface characterization 76

4.4.3 Collectors adsorption on the pyrite surface 79

4.4.4 DRIFTS spectroscopy characterization of the collectors adsorption on the pyrite surface 80

4.4.5 DRIFT spectroscopy characterization of the adsorption of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors on the pyrite surface 86

4.4.6 Desulphurization of the Goldex ore 93

4.5 Conclusions 95

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE 98

5.1 Résultats de flottation du minerai Goldex 98

5.1.1 Récupération massique 98

5.1.2 Rendement et cinétique de désulfuration 99

5.1.3 Récupération aurifère 104

5.2 Potentiel de génération d'acidité des rejets désulfurés 105

5.3 Analyse des sulfures résiduels dans les rejets de flottation par QemScan 106

5.4 Comparaison des coûts associés à l'utilisation des collecteurs PAX, DTC-MBT et DTP-MBT 110

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 113

6.1 Conclusion.....113

6.2 Recommandations 116

BIBLIOGRAPHIE 118

ANNEXES 132

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: Concentration micellaire critique de quelques collecteurs oxhydryles et des amines. 25

Tableau 2-2: Principaux collecteurs thiols (Bulatovic, 2007). 32

Tableau 2-3: Informations écotoxicologiques de différents collecteurs de sulfures. 44

Tableau 3-1: Composition des collecteurs AERO 3739 et AERO 404.....48

Table 4-1: Compositions of AERO 3739 and AERO 404 collectors. 68

Table 4-2: Results of chemical analyses (ICP-AES – induction furnace) and physical analyses of the pyrite sample. 74

Table 4-3: Physical, chemical and mineralogical composition of the Goldex ore sample. 75

Table 4-4: Principal M_0 and M_1 DRIFTS groups and peaks with their species assignment found on pyrite surfaces. 77

Table 4-5: Principal pure MBT peaks position with their band assignment. 86

Tableau 5-1: Constante du taux de flottation (k) et récupération finale en soufre sulfure (Rf) des modèles de cinétique de désulfuration. 103

Tableau 5-2: Teneurs en soufre total, soufre sulfure, carbone total, PA, PN et PNN des rejets de flottation des essais réalisés sur le minerai Goldex. 106

Tableau 5-3: Composition minéralogique de l'alimentation (réconciliation minéralogique) et du rejet (QemScan) de flottation. 108

Tableau 5-4: Récupérations minérales associées à l'essai de flottation. 109

Tableau 5-5: Classification des pyrites et leurs degrés de libération. 109

Tableau 5-6: Prix de liste, en $USD par kilogramme, des collecteurs PAX, DTC-MBT et DTP-MBT. 111

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Schéma du principe de désulfuration environnementale (Bois et al., 2005; Mermillod-Blondin, 2005). 7

Figure 2-1: Schéma simplifié d'une cellule de flottation par agitation mécanique (d'après Wills and Napier-Munn (2015) et Derycke (2009)). 14

Figure 2-2: Schéma simplifié d'une colonne de flottation. 15

Figure 2-3: Illustration de la double couche électronique par le modèle Gouy-Chapman (d'après Bouchard (2001), Fuerstenau and Raghavan (2007) et Cao et al. (2016)). 17

Figure 2-4: Angle de contact dans le système triple (d'après Bouchard (2001) et Blazy and Jdid (2000a)). 21

Figure 2-5: Classification et exemples de collecteurs (d'après Bulatovic (2007)). 24

Figure 2-6: Schéma d'adsorption des moussants à l'interface liquide – gaz (Wills and Napier-Munn, 2015). 30

Figure 2-7: Impact de la concentration en moussants sur la distribution de la taille moyenne de Sauter (D_{32}) des bulles d'air (Finch et al., 2008). 30

Figure 2-8: Structure des xanthates (d'après Somasundaran and Wang (2006)). 33

Figure 2-9: Formule chimique du dixanthogène. 34

Figure 2-10: Structure générale des dithiocarbamates (d'après Lotter and Bradshaw (2010)). 34

Figure 2-11: Structure générale des dithiophosphates (d'après Bulatovic (2007)). 35

Figure 2-12: Structure générale d'un 2-mercaptobenzothiazole (d'après Buckley et al. (2016) et Feng et al. (2006)). 36

Figure 2-13: Schéma de la structure du pilier d'oxydation de la pyrite après broyage à sec (Mermillod-Blondin, 2005). 38

Figure 3-1: Données de réconciliation minéralogique du minerai de la mine Goldex. 54

Figure 3-2: Spectres UV-Visible entre 190 et 400 nm de différentes solutions de PAX purifié. 57

Figure 3-3: Détermination du coefficient d'extinction molaire du PAX, absorbance des solutions de collecteur en fonction de concentrations molaires croissantes. 58

Figure 3-4: Spectre UV-Visible entre 200 et 400 nm de solutions de MBT, de DTC-MBT et de DTP-MBT. 59

Figure 4-1: Absorption spectra from 200 to 400 nm for 2-mercaptobenzothiazole, DTC-MBT, and DTP-MBT. 71

Figure 4-2: DRIFTS restrained spectra from 900 to 1700 cm^{-1} of pyrite fraction; a) conditioned at natural pH with 6.47 g/kg of PAX, b) conditioned at pH 10.5 (NaOH) with 6.47 g/kg of PAX, and c) conditioned at pH 10.5 (CaO) with 6.47 g/kg of PAX. 72

Figure 4-3: Restrained DRIFTS spectra from 900 to 1650 cm^{-1} for the crushed and conditioned pyrite samples. 78

Figure 4-4: Adsorption isotherms for the PAX, DTC-MBT and DTP-MBT based collectors for different pH regulator types and values. 80

Figure 4-5: DRIFTS spectra of pyrite conditioned at natural pH (4-4.5) with different PAX concentrations: a) spectra from 980 cm^{-1} to 1300 cm^{-1}; b) spectra from 2800 cm^{-1} to 3100 cm^{-1} 82

Figure 4-6: DRIFTS spectra for pyrite conditioned at natural pH values: a) spectra from 1300 to 980 cm^{-1} with various PAX concentrations after 1 day of aging; b) spectra from 3100 to 2800 cm^{-1} with various PAX concentrations after 1 days of aging; c) spectra from 1300 to 980 cm^{-1} for an initial concentration of 6.47 g/kg after 0, 1, 2 and 5 days of aging; spectra from 3100 to 2800 cm^{-1} for an initial concentration of 6.47 g/kg after 0, 1, 2 and 5 days of aging. 84

Figure 4-7: DRIFTS spectra for pyrite conditioned at pH 10.5 with various initial PAX concentrations: a) spectra from 1300 to 980 cm^{-1} for pyrite conditioned with NaOH; b) spectra from 3100 to 2800 cm^{-1} for pyrite conditioned with NaOH; c) spectra from 1300 to 980 cm^{-1} for pyrite conditioned with CaO; d) spectra from 3100 to 2800 cm^{-1} for pyrite conditioned with CaO. 85

Figure 4-8: DRIFTS spectra between 4000 cm^{-1} and 700 cm^{-1} for 96% pure 2-Mercaptobenzothiazole and the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors. 87

Figure 4-9: DRIFTS spectra from 1500 cm^{-1} to 900 cm^{-1} for pyrite conditioned at natural pH (4-4.5) with: a) various initial concentrations of DTC-MBT; b) various initial concentrations of DTP-MBT; c) 2.23 g/kg of 2-Mercaptobenzothiazole, 11.43 g/kg of DTC-MBT, and 10.88 g/kg of DTP-MBT. 90

Figure 4-10: DRIFTS spectra for pyrite conditioned at pH 10.5 with various initial concentration of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors: a) spectra from 1500 cm^{-1} to 900 cm^{-1} with NaOH as the pH regulator and various initial concentrations of DTC-MBT; b) spectra from 1500 cm^{-1} to 900 cm^{-1} with NaOH as the pH regulator and various initial concentrations of DTP-MBT; c) spectra from 1700 cm^{-1} to 900 cm^{-1} with CaO as the pH regulator and various initial concentrations of DTC-MBT; d) spectra from 1700 cm^{-1} to 900 cm^{-1} with CaO as the pH regulator and various initial concentrations of DTP-MBT. 92

Figure 4-11: Recovery (%) for sulphur as sulphide corresponding to the flotation time in the flotation tests on Goldex ore. 94

Figure 5-1: Soutirage massique (%) en fonction du temps de flottation des essais réalisés sur le minerai Goldex. 99

Figure 5-2: Modèles de cinétique de désulfuration avec les collecteurs PAX, DTC-MBT et DTP-MBT à pH 9,5 avec le NaOH. 101

Figure 5-3: Modèles de cinétique de désulfuration avec les collecteurs PAX, DTC-MBT et DTP-MBT à pH 9,5 avec le CaO. 102

Figure 5-4: Récupération en soufre sulfure calculée en fonction de la récupération en soufre sulfure prédite. 103

Figure 5-5: Récupération de l'or (%) en fonction du temps de flottation des essais réalisés sur le minerai Goldex. 105

Figure 5-6: Degrés de libération de la pyrite dans le rejet de flottation. 110

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A : Absorbance

AES : Spectroscopie des électrons Auger

aq : Aqueux

C_e : Concentration résiduelle de collecteur ($mol.l^{-1}$)

CEBC : Couverture à Effet de Barrière Capillaire

d : Distance de la surface du solide

DMA : Draine Minier Acide

DNC : Draine Neutre Contaminé

DRX : Diffraction des Rayons X

DTC : Dithiophosphate

$(DTC)_2$: Dimère du dithiophosphate

DTP : Dithiocarbamate

$(DTP)_2$: Dimère du dithiocarbamate

DRIFTS : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Diffuse

EDS : microanalyse en spectroscopie de dispersion des énergies de photons X

FRX : Fluorescence des rayons X

ICP-AES : Plasma à Couplage Inductif - Spectrométrie d'émission atomique

ICP-MS : Plasma à Couplage Inductif - Spectroscopie de masse

l : Largueur de la cellule du spectrophotomètre (cm)

LC_{50} : Concentration Létale pour laquelle 50% d'une population a été tué en 96h

MBT : 2-mercaptobenzothiazole

M : Masse molaire (g/mol)

Me : Métal

MEB : Microscope Électronique à Balayage

MIBC : Méthyl isobutyl carbinol

PA : Potentiel d'Acidité

PAX : Potassium Amyl Xanthate

PCN : Point de Charge Nulle

pKa : Constante d'acidité

PN : Potentiel de Neutralisation

QemScan : évaluation quantitative de minéraux par microscope électronique à balayage

R : Groupe alkyle

s : Solide

S/C : Analyse soufre et carbone total

T : Transmittance

UV : Ultraviolet

V : Volt

X : Xanthate

X_2 : Dixanthogène

Є : Coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

θ : Angle de contact

ΔG : Variation d'enthalpie libre

Ψ : Tension (volt)

Ψ0 : Tension ou potentiel de surface (volt)

γSG : Tension superficielle à l'interface solide – gaz ($N.m^{-1}$)

γSL : Tension superficielle à l'interface solide – liquide ($N.m^{-1}$)

γLG : Tension superficielle à l'interface liquide – gaz ($N.m^{-1}$)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – RÉSULTATS DES TESTS DE RÉPÉTABILITÉ DES ESSAIS DE FLOTTATION RÉALISÉS SUR LE MATÉRIEL GOLDEX 132

Annexe B – CARACTÉRISATIONS DRIFTS DES COMPOSÉS DE RÉFÉRENCE: SULFATES FERRIQUES ET FERREUX ET PAX PUR 133

Annexe C – RÉSULTATS DE FLOTTATION DU MINERAI GOLDEX 135

Annexe D – DEPORTATION DES SULFURES DANS LES REJETS DES ESSAIS DE FLOTTATION RÉALISÉS SUR LE MATÉRIEL GOLDEX: RAPPORT D'ANALYSE DU QEMSCAN (SGS) 136

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

Les besoins en matières premières minérales (fer, aluminium, métaux non-ferreux, métaux précieux et minéraux industriels) sont en augmentation perpétuelle depuis plus d'un siècle (Kesler, 2007). Pour satisfaire cette demande croissante, et grâce à l'amélioration des technologies ainsi qu'à l'augmentation générale des cours des métaux depuis plusieurs décennies, il devient rentable d'exploiter certains gisements ayant des teneurs plus basses en éléments de valeur. Cette augmentation de la production minérale mondiale associée à la diminution de la teneur de coupure des minerais exploités entraîne une quantité de plus en plus importante de rejets miniers générés.

Parmi les rejets miniers solides, les résidus de concentrateur produits demandent une gestion adéquate lors de leur entreposage, réalisé partiellement ou totalement en surface. Le remblayage peut notamment permettre de retourner sous terre une partie des résidus formés pour assurer un soutènement adéquat lors de l'exploitation. Les résidus entreposés en surface peuvent induire des impacts négatifs sur l'environnement si leur gestion est mal assurée. En effet, ces résidus sont, dans la plupart des cas, composés de sulfures de métaux et de minéraux de gangue silicatée finement broyés, représentant les phases minérales non-économiques du minerai traité. Les sulfures, principalement représentés par la pyrite peuvent au contact de l'air s'oxyder en milieu aqueux et entrainer un drainage minier acide ou neutre si des minéraux neutralisants (carbonates) sont présents. Les techniques de prévention du drainage minier peuvent être variées mais sont généralement basées sur l'élimination d'une des trois composantes de la réaction d'oxydation des sulfures, à savoir soit les minéraux sulfureux, soit l'eau avec des barrières à l'eau ou soit l'oxygène avec la limitation de la diffusion de l'oxygène à l'aide de couverture barrières à l'oxygène (Bussière et al., 1995; Aubertin et al., 2002). La désulfuration environnementale est une technique de gestion intégrée des résidus de concentrateur qui consiste à séparer les sulfures du reste de la gangue. Cette méthode de gestion des résidus utilise principalement la flottation comme technique de séparation minéralurgique pour produire une rejet décontaminé et un concentré de sulfures qui peut être géré plus facilement (Benzaazoua et al., 2000). Le niveau de désulfuration requis dépend des potentiels d'acidité et de neutralisation intrinsèques au matériau en question.

La concentration des sulfures est notamment possible grâce à l'action des collecteurs de flottation qui sont des composés organiques s'adsorbant sélectivement sur les surfaces minérales pour les rendre hydrophobes et permettre leur récupération à l'aide d'un bullage. Le xanthate est l'un des réactifs chimiques les plus utilisés comme collecteur pour la flottation des sulfures. Cependant, son utilisation devient restreinte pour des raisons toxicologique, écologique et de santé et sécurité, notamment à cause de la génération de CS_2, un composé toxique produit lors de sa dégradation naturelle (Price et al., 1997; Donoghue, 1998). Des alternatives au xanthates, notamment les molécules de dithiophosphate (DTP), dithiocarbamate (DTC) et mercaptobenzothiazole (MBT), sont étudiées comme collecteurs non sélectifs pour les sulfures lors de la désulfuration environnementale de résidus miniers plus ou moins sulfureux.

1.2 Problématique environnementale

1.2.1 La formation du drainage minier acide (DMA)

Le drainage minier acide (DMA) est une problématique majeure associée à l'exploitation minière de minerais polymétalliques en roche dure, durant l'opération et après la fermeture d'une mine. De par leurs conditions de formation géologique, les gisements polymétalliques, très représentés dans le bouclier canadien, sont dans la plupart des cas associés aux minéraux sulfureux, notamment la pyrite (Plumlee, 1999). Parce qu'elle est souvent non-économique et déprimée durant les phases de concentration, la pyrite est le minéral sulfureux le plus représenté dans les rejets des mines polymétalliques. L'infiltration des eaux (en surface et souterraine) dans les rejets miniers solides, associée au contact de l'oxygène atmosphérique, peut induire l'oxydation de cette pyrite (FeS_2), ainsi que d'autres sulfures comme la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$). Pour la pyrite, la réaction mène à la libération d'ions H^+ (acidité) suivant l'équation 1 (Aubertin et al., 2002; Nordstrom et al., 2015):

$$\mathrm{FeS_2} + \frac{7}{2}\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}} + 2\mathrm{SO_4}^{2-} + 2\mathrm{H^+} \qquad (1)$$

Cette réaction est la première étape de l'oxydation des sulfures, à des pH proches de la neutralité. Il peut s'en suivre une oxydation du sulfure de fer (pyrite ou pyrrhotite) par le fer ferrique dissout dans la solution:

- Transformation du fer ferreux libéré lors de l'équation 1 en fer ferrique selon l'équation 2,

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \quad (2)$$

- Précipitation de ce fer ferrique en hydroxyde, libération d'ions H^+, jusqu'à l'atteinte d'un pH acide où les hydroxydes de fer ferrique ne précipitent plus selon l'équation 3,

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (3)$$

- Oxydation indirecte des sulfures par l'eau et le fer ferrique en solution selon l'équation 4.

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

Cette oxydation indirecte se fait à une cinétique bien plus rapide que l'oxydation des sulfures par l'eau et l'oxygène à pH neutre. En effet, à des pH proches de la neutralité, 4 protons H^+ sont libérés pour une mole de pyrite oxydée, alors qu'à pH acide, lors de l'oxydation indirecte de la pyrite, une mole de pyrite génère 16 protons H^+. La chimie du minéral sulfureux influe également sur sa réactivité et sur la quantité d'ions H^+ libérés. La pyrrhotite est plus réactive que la pyrite (Nicholson and Scharer, 1994; Benzaazoua et al., 2017) contrairement à l'arsénopyrite qui est moins réactive mais qui va générer une plus grosse quantité de protons H^+ (Aubertin et al., 2002).

Les protons H^+ libérés lors des équations 2 à 5 induisent une baisse du pH de la solution. Cette acidité peut tout d'abord induire une toxicité dans l'effluent minier mais également une lixiviation accrue des métaux et une mise en solutions d'éléments toxiques, dont les concentrations sont contrôlées au Québec par les normes de la directive 019 (ex: As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn). La baisse du pH (en dessous de 6) et la présence de métaux en solution dans un effluent minier sont caractéristiques de ce qui est qualifié de drainage minier acide. La présence de bactéries telles que les acidophiles (*Th.* ferroxidans) dans l'effluent a également une influence majeure dans la cinétique de formation de ce drainage. Elles permettraient de catalyser la réaction d'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} jusqu'à des facteurs 10^6 fois plus rapides (Gleisner et al., 2006).

L'acidité générée par l'oxydation des sulfures dans un drainage minier peut, en fonction de la minéralogie du rejet, être neutralisée par la dissolution d'une ou plusieurs autres espèces minérales. Les carbonates sont les espèces les plus efficaces pour neutraliser l'acidité, notamment la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) (Lawrence and Wang, 1997; Plumlee, 1999; Aubertin et al.,

2002). Par exemple, le processus de neutralisation de l'acide sulfurique par la calcite est donné par l'équation 5:

$$2CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2Ca^{2+} + 2HCO_3^- + SO_4^{2-} \quad (5)$$

Lors de cette réaction, l'acide sulfurique est neutralisé par le carbonate en formant des ions calcium, des ions bicarbonates et des sulfates (Aubertin et al., 2002; Muliwa et al., 2018). Certains silicates peuvent également neutraliser l'acidité présente dans un drainage minier. Ils sont cependant beaucoup moins réactifs que les carbonates (taux de dissolution de la calcite 10^6 fois plus important que la biotite à pH 7 pour une température de 25°C).

1.2.2 La formation du drainage neutre contaminé (DNC)

Certains métaux comme l'arsenic, le zinc, le nickel, le cadmium ou encore le plomb, précipitent dans des conditions optimales, sous forme d'hydroxydes, à des pH alcalins (Mayes et al., 2009). Ces métaux sont fréquemment retrouvés associés aux sulfures, que ce soit en traces (arsenic dans la pyrite ou nickel dans la pyrrhotite) ou directement dans la composition chimique d'un minéral (sphalérite, chalcopyrite, galène, etc.). Lors de l'oxydation des sulfures en milieu aqueux, ces métaux peuvent donc se retrouver en solution dans un effluent. S'il y a présence de minéraux acidivores, le pH de l'effluent peut être conservé proche de la neutralité, ce qui ne permettra pas la précipitation de ces métaux (Plante, 2010). Un drainage neutre contaminé se définit comme un effluent dont le pH est situé proche de la neutralité mais qui a été chimiquement influencé par son contact avec des rejets miniers.

1.2.3 Les méthodes de prévention du DMA et du DNC

Si les tests de prédiction du DMA et du DNC ont identifié un risque d'oxydation des sulfures et de contamination de l'effluent, il est important de trouver une méthode de prévention adaptée. Ces méthodes sont basées sur l'élimination d'un ou de plusieurs réactifs présents dans l'équation d'oxydation des sulfures (Équation (1)), soit les sulfures, l'oxygène ou l'eau (Kefeni et al., 2017). Ces approches sont principalement réfléchies et mises en places en amont d'une contamination mais d'autres démarches existent pour le traitement d'un effluent contaminé provenant d'un site en opération ou non: traitement chimique par augmentation du pH et précipitation des métaux ou

divers traitement passifs pour des concentrations en contaminants moindres (Aubertin et al., 2002; Demers, 2008; Kefeni et al., 2017).

$$FeS_2(\text{sulfures}) + \frac{7}{2}O_2(\text{oxygène}) + H_2O\ (\text{eau}) \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4{}^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

1.2.3.1 Limitation de la diffusion de l'oxygène

Le choix et le bon fonctionnement d'une méthode de prévention du DMA dépend en partie du type de climat où se trouve l'exploitation minière. Lors d'une exploitation en climat humide, comme au Québec, la limitation de la diffusion de l'oxygène jusqu'au résidus sulfureux est une des méthodes les plus efficaces (SRK, 1989; Tremblay and Hogan, 2001; Demers, 2008). Il existe principalement deux méthodes pour limiter la diffusion de l'oxygène vers les résidus miniers: les recouvrements en eau et en sol (et/ou en roche).

Les recouvrements en eau (ennoiement des résidus ou surélévation de la nappe phréatique) sont très efficaces pour limiter l'oxydation des résidus mais plusieurs paramètres spécifiques doivent être pris en compte. En effet, la topographie doit être adéquate pour maintenir un niveau d'eau suffisant dans le parc et la bonne stabilité des digues est un paramètre géotechnique crucial (Aubertin et al., 1997; Bussière et al., 2003).

Les recouvrements en sol peuvent être mono ou multicouches. Divers matériaux, dont les propriétés hydriques et géotechniques sont adéquates, peuvent être utilisés. Pour être optimal, le recouvrement doit rester saturé en eau pour empêcher l'oxygène d'atteindre les résidus sulfureux (Bussière et al., 2007; Demers, 2008; Pabst et al., 2018).

1.2.3.2 Barrière à l'eau

Les techniques de limitation de la diffusion de l'oxygène sont essentiellement utilisées pour des climats humides alors que les barrières à l'eau sont privilégiées pour des climats arides. Les recouvrements étanches sont généralement construits avec des matériaux présentant des faibles conductivités hydrauliques (argiles) ou des géomembranes synthétiques non perméables. Pour les climats arides, les recouvrements alternatifs avec bris capillaire fonctionnent comme une barrière à l'eau. Une couche à distribution granulométrique fine sert de couche « tampon » en stockant l'eau lors des épisodes pluvieux et en se déchargeant par évaporation lors des périodes plus sèches (Aubertin et al., 2002; Williams et al., 2006; Zhan et al., 2006; Bossé et al., 2013).

1.2.3.3 Élimination des sulfures

Les techniques de gestion des résidus miniers présentées précédemment sont efficaces durant l'exploitation de la mine et en principe quelques décennies après la fermeture. Mais leur bon fonctionnement à très long termes n'a pas encore été prouvé (Broadhurst and Harrison, 2015).

Des techniques relativement récentes de prévention du DMA consistent à réduire en amont la quantité de sulfures présents dans les rejets miniers, grâce à un procédé physique (méthodes gravimétriques) ou physicochimique (la flottation, dite désulfuration environnementale), dans l'optique de diminuer le potentiel d'acidité et ainsi rendre les résidus désulfurés non-générateur d'acidité (Bussière et al., 1995; Benzaazoua et al., 2000). La fraction concentrée en sulfure est plus facilement gérée grâce à son faible volume et peut par exemple être retournée sous terre en entrant dans la composition des remblais en pâte cimentés (Benzaazoua et al., 2008). Cette approche alternative de gestion des résidus miniers qui permettrait de réduire durablement le risque d'oxydation des sulfures (Broadhurst and Harrison, 2015) sera présentée plus en détail.

1.2.4 La désulfuration environnementale

La désulfuration environnementale est une technique de gestion intégrée des résidus miniers qui peut être directement appliquée au circuit de concentration du minerai. Cette technique consiste à extraire une fraction plus ou moins importante de minéraux sulfureux des rejets pour diminuer le potentiel d'acidité et rendre les résidus non générateurs d'acidité (Figure 1-1). Le potentiel d'acidité (PA) est une mesure de l'acidité totale potentiellement générée dans un rejet (Sobek, 1978) et à contrario le potentiel de neutralisation (PN) permet de mesurer l'acidité potentiellement consommée par le même rejet (Lawrence and Wang, 1997). Ce potentiel de neutralisation est calculé en fonction de la quantité et de la réactivité des minéraux neutralisants présents dans le rejet (principalement les carbonates, les silicates et les oxydes). De manière générale, la directive 019 considère qu'un rejet n'est pas générateur d'acidité si son pourcentage de soufre total est inférieur à 0.3%.

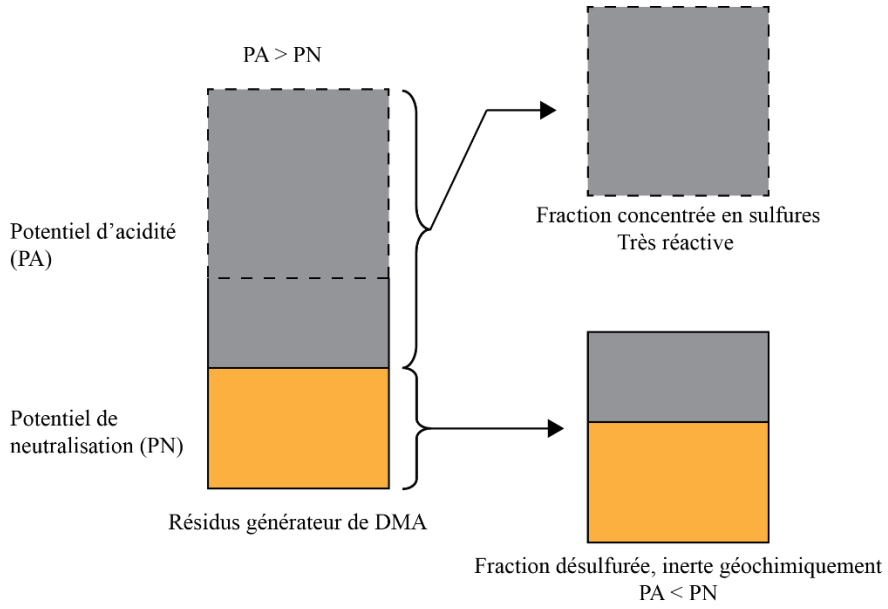


Figure 1-1: Schéma du principe de désulfuration environnementale (Bois et al., 2005; Mermillod-Blondin, 2005).

Depuis quelques décennies, plusieurs auteurs ont étudié cette approche de gestion intégrée des résidus miniers, dans l'optique de prévenir le drainage minier acide (McLaughlin and Stuparyk, 1994; Bussière et al., 1995; Humber, 1995; Stuparyk et al., 1995; Leppinen et al., 1997; Benzaazoua et al., 2000; Aubertin et al., 2002; Benzaazoua and Kongolo, 2003; Bois et al., 2005; Mermillod-Blondin, 2005; Benzaazoua et al., 2008; Demers et al., 2008; Derycke, 2012; Broadhurst and Harrison, 2015; Benzaazoua et al., 2017).

La flottation est la méthode la plus appropriée pour séparer, de façon non sélective, les sulfures des autres phases minérales, avant leur dépôt dans les parcs à résidus ou leur renvoi sous terre. Cette technique permet de séparer différentes phases minérales en utilisant leurs propriétés surfaciques. Pour ce faire, les minéraux plus ou moins broyés sont mis sous forme de pulpe. Cette dernière est agitée et conditionnée avec différents réactifs, dont les collecteurs de flottation, qui sont sélectionnés pour rendre hydrophobe la surface d'une ou plusieurs espèces minérales. L'ajout de bulles d'air dans les cellules de flottation permet d'accrocher les particules hydrophobes et de les faire remonter à la surface pour former une écume, ensuite récupérée par débordement (Blazy and Jdid, 2000b; Wills and Napier-Munn, 2015). Lors de la désulfuration environnementale, c'est la flottation non-sélective des sulfures et sulfosels qui est visée. Dans cette étude, deux collecteurs alternatifs aux xanthates, fournis par le groupe SOLVAY-CYTEC, ont été étudiés comme

collecteurs non-sélectifs des sulfures pour la désulfuration environnementale. Les composés actifs composant ces réactifs sont les dithiophosphate (DTP), dithiocarbamate (DTC) et mercaptobenzothiazole (MBT). Les mécanismes d'interactions de ces collecteurs avec les sulfures et sulfosels sont mal connus.

Selon la quantité et le type de sulfures ainsi que la nature des minéraux de gangues présents dans les rejets miniers, différentes techniques de gestion du concentré de désulfuration existent. De par son faible volume, il est possible de renvoyer cette fraction réactive, diluée ou non avec la gangue, vers les chantiers miniers sous terre, en l'incorporant dans la composition des remblais en pâte cimenté sans que cela n'affecte leurs propriétés mécaniques (Benzaazoua and Kongolo, 2003; Benzaazoua et al., 2008). Il est également possible de valoriser économiquement ce concentré, lorsqu'il présente de hautes teneurs en métaux à valeur ajoutée (Broadhurst and Harrison, 2015) ou pour la production d'acide sulfurique (Tugrul et al., 2003). Une solution plus temporaire consiste à garder en surface cette portion riche en sulfure à l'état saturée en eau pour éviter son oxydation, pour ensuite être réhabilitée avec des couvertures mono ou multicouches. Cette couverture peut incorporer les résidus préalablement désulfurés (Bussière et al., 1997; Bussière et al., 2004; Demers et al., 2008; Lessard et al., 2018).

La flottation des sulfures, lors de la désulfuration environnementale, fait intervenir divers facteurs, impliquant la minéralogie du rejet, les réactifs de flottation, l'eau et les bulles d'air, tout en étant très sensible au pH et à la chimie de la pulpe. Le pH de conditionnement de la pulpe va notamment influer sur la nature et la quantité des espèces d'oxydations superficielles présentes aux surfaces minérales. Ces espèces sont responsables de la bonne adsorption des collecteurs de flottation. La gestion du pH est d'autant plus importante car une flottation réalisée à pH acide pourra entrainer la dissolution des possibles carbonates présents dans le rejet. La présence de ces minéraux est recherchée pour leur capacité à neutraliser l'acidité générée lors de l'oxydation des sulfures, c'est pourquoi la désulfuration environnementale est principalement réalisée à des pH neutres ou basiques. Cependant, l'affinité des collecteurs de flottation avec la surface de la pyrite est moindre pour ces pHs, ce qui fait intervenir divers enjeux surfaciques (Mermillod-Blondin, 2005).

Le fonctionnement du xanthate et ses mécanismes d'adsorption avec la pyrite sont connus et très bien référencés dans la littérature, ce qui permet notamment de connaitre les paramètres optimaux de flottation lors de son utilisation. Contrairement au xanthate, les mécanismes d'interaction des

molécules de DTC, DTP et MBT avec la pyrite, selon différents pH, sont moins établis et feront l'objet de cette étude.

Il a été émis comme principale hypothèse de recherche que les collecteurs à base de DTC-MBT et DTP-MBT permettraient des rendements de désulfuration équivalents à ceux du xanthate. Également, il a été considéré que les méthodes utilisées pour analyser les surfaces de la pyrite après l'adsorption du xanthate seront efficaces pour caractériser l'adsorption des collecteurs alternatifs.

1.3 Objectifs de l'étude

L'objectif principal de la maîtrise est de comprendre et d'évaluer les performances des collecteurs alternatifs aux xanthates lors de la flottation de la pyrite. Pour ce faire, les divers objectifs spécifiques à atteindre sont les suivants:

- Quantifier l'adsorption du xanthate et des collecteurs à base de DTC-MBT et de DTP-MBT sur la pyrite à pH naturel (4-4,5) et à pH 10,5 en utilisant la soude caustique (NaOH) ou la chaux (CaO) comme régulateur de pH.
- Caractériser les espèces superficielles présentes à la surface de la pyrite après un conditionnement à pH naturel (4-4,5) ou à pH 10,5 avec utilisation de NaOH ou de CaO.
- Qualifier l'adsorption des collecteurs sur la pyrite à pH acide (4-4,5) et à pH 10,5 (NaOH et CaO) en identifiant les espèces superficielles responsables de cette adsorption ainsi que les composés induisant l'hydrophobie à la surface de la pyrite.
- Comparer les rendements de désulfuration en utilisant le xanthate et les collecteurs à base de DTP-MBT et de DTC-MBT lors de la flottation non-sélective des sulfures d'un minerai en exploitation.

1.4 Structure du mémoire

Ce mémoire est divisé en 5 chapitres. Ce chapitre 1 d'introduction permet de présenter la problématique environnementale du drainage minier acide et les solutions pouvant être mises en œuvre pour sa prévention et son contrôle. Par la suite, le chapitre 2 porte sur la revue de littérature pertinente au projet de recherche. La technique de séparation minéralogique par flottation est vue en détail, sous ses aspects hydrodynamiques et surtout physico-chimiques. Les différents réactifs

de flottation, les collecteurs, les moussants, les modificateurs de pH, les activants et les déprimants de surfaces y sont décrits, de manière générale pour les minéraux non-sulfureux et plus précisément pour les sulfures. Les mécanismes d'adsorption de ces collecteurs sur la pyrite, sulfure le plus prépondérant dans les résidus miniers, sont expliqués grâce à plusieurs études réalisées sur les surfaces du minéral. Par ailleurs, les problématiques environnementales et sanitaires en lien avec l'utilisation des xanthates et des collecteurs à base de DTP, DTC et MBT seront discutées.

Le chapitre 3 présente tout d'abord le matériel utilisé, durant les phases fondamentales et appliquées de l'étude. Ensuite, les différentes méthodes et procédures utilisées durant les travaux de recherche sont expliquées. Les techniques de caractérisation minéralogique, la méthode de quantification par UV-Visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse sont également décrites dans ce chapitre.

Le chapitre 4 est une synthèse, sous la forme d'un article scientifique en processus de révision, des travaux réalisés sur l'utilisation des deux collecteurs de sulfures à base de DTC-MBT et de DTP-MBT pour la désulfuration environnementale, avec le xanthate testé aussi comme référence. La phase fondamentale de l'étude a dans un premier temps permis de quantifier l'adsorption des divers collecteurs sur la surface de la pyrite, après conditionnement à pH naturel (4-4.5) et alcalin (10.5) avec ajout de NaOH ou de CaO. Cette quantification de l'adsorption des collecteurs a été effectuée par UV-Visible, grâce à la méthode des restes et l'application de la loi de Beer-Lambert. Ensuite, l'adsorption des collecteurs sur la surface de la pyrite a été caractérisée d'un point de vue qualitatif par une analyse surfacique du minéral conditionné. Cette analyse de surface a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse (DRIFTS). L'analyse DRIFTS a permis de mettre en évidences les espèces superficielles présentes à la surface du minéral analysé dont la nature et la quantité jouent un rôle primordial dans l'adsorption des collecteurs de flottation. La phase appliquée de l'étude a quant à elle permis de comparer les performances de la désulfuration des différents collecteurs étudiés par le biais de tests de flottation non-sélectifs des sulfures dans un minerai (mine Goldex, Val-d'Or, Québec). Ce dernier est désulfuré pour atteindre des objectifs de concentration d'or et environnementaux (les résidus désulfurés servent comme couverture monocouche des rejets acidogènes du site abandonné Manitou près de Val-d'Or).

La discussion présentée dans le chapitre 5 permet de présenter des résultats complémentaires qui n'ont pas été intégrés à l'article de synthèse. Les informations des récupérations massique et

aurifère relatives aux essais de flottation du minerai de la mine Goldex sont apportées. La cinétique de récupération du soufre pour chaque collecteur est discutée et les résultats de l'analyse QemScan, de la distribution texturale des sulfures résiduels dans les rejets de flottation, sont présentés. Enfin, les coûts d'utilisation des collecteurs suivant différents paramètres (prix, cinétique de flottation, récupération…) sont brièvement discutés.

Le mémoire est clos avec le chapitre 6, qui donne les principales conclusions de l'étude ainsi que les perspectives et recommandations de ce travail.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE SUR LA FLOTTATION DES SULFURES: PRINCIPE ET MÉTHODES

Cette revue de littérature décrit la technique de flottation permettant la séparation des différentes espèces minéralogiques. Les deux aspects fondamentaux, hydrodynamique et physico-chimique, de la technique sont dans un premier temps présentés. Les réactifs de flottation et leurs interactions avec les espèces minérales visées sont par la suite exposés, de manière générale pour les minéraux non-sulfureux et précisément pour les sulfures. Enfin, les problématiques environnementales et sécuritaires en lien avec les collecteurs sont discutées.

2.1 La flottation: un procédé de séparation minéralurgique

La flottation est un processus de concentration des minéraux qui, grâce à sa grande capacité de tonnage et à son large champs d'application (métaux dans les minerais sulfureux, silicates, carbonates, phosphates, etc.), a révolutionné le monde minier au début du XXème siècle, en permettant l'exploitation de gisements de basses teneurs (Blazy and Jdid, 2000b; Wills and Napier-Munn, 2015). Cette technique de séparation des solides se base sur les différences des propriétés physico-chimiques des surfaces minérales. Pour séparer les espèces minérales à valeur économique du reste de la gangue, le minerai, préalablement broyé, est mélangé avec de l'eau pour former une pulpe (allant 15 à 40% solide), qui est conditionnée avec divers réactifs chimiques, dont les agents modificateurs, les moussants et les collecteurs de flottation. Le conditionnement commence en général lors du broyage et se poursuit le long du circuit en amont de chaque étape de flottation. Le rôle des collecteurs, le plus souvent des molécules organiques, est de s'adsorber sur les espèces minérales visées et de former un film hydrophobe autour de leur surface. Cette « sélection » se fait tout d'abord grâce à la nature du collecteur mais également par des agents modificateurs de pH, des activants ou des déprimants de surface (Blazy and Jdid, 2000b) capable de préparer les surfaces minérales de valeur. Cette pulpe conditionnée est ensuite aérée par ajout de bulles d'air (la taille et la durée de vie des bulles sont contrôlés par les différents équipements ainsi que les moussants), permettant aux particules rendues hydrophobes de se fixer aux bulles et de remonter par la poussée d'Archimède à la surface pour former une couche de mousse (écume) concentrée en espèces minérales, pouvant être facilement récupérée (Wills and Napier-Munn, 2015). Le fonctionnement d'une flottation est régi par de nombreux paramètres, cependant, l'hydrodynamique et la physico-

chimie de la pulpe et des surfaces minérales sont les deux disciplines permettant un bon contrôle de cette technique. L'hydrodynamique est indispensable à la compréhension des écoulements, des temps de résidence et des transferts de masse se déroulant dans la cellule de flottation alors que la physico-chimie de la pulpe et des surfaces minérales renseigne sur l'hydrophobicité des minéraux ainsi que sur le potentiel de sélectivité (Derycke, 2009).

2.1.1 Aspects hydrodynamiques

La flottation est une technique complexe mettant en jeu les interactions entre trois phases dont les mouvements sont critiques durant toutes les étapes du processus: les particules solides, l'eau et les bulles d'air. L'hydrodynamisme est en premier lieu caractéristique pour chaque type d'appareil de flottation utilisé. Les deux principaux étant les cellules mécaniques et les colonnes de flottation illustrés respectivement par la Figure 2-1 et la Figure 2-2. Le choix du ou des types de cellules installées dans une usine de concentration dépend de plusieurs paramètres comme la minéralogie, les caractéristiques du minerai, le tonnage, la distribution granulométrique cible ou encore la consommation énergétique visée.

La phase de conditionnement, durant laquelle la pulpe est mélangée avec les différents réactifs de flottation, rend possible la diffusion des réactifs de façon homogène dans la cellule, tout en conservant les particules en suspension. Un temps optimal de conditionnement permet aux réactifs de flottation de s'adsorber aux surfaces minérales et de séparer d'éventuels agrégats de particules. Le type et l'intensité du mélange durant le conditionnement sont les deux éléments qui définissent les paramètres hydrodynamiques. Dans l'industrie, la phase de conditionnement ne se fait pas dans les cellules de flottation mais préalablement dans des cuves où la pulpe est agitée mécaniquement (Blazy and Jdid, 2000a).

La zone de collision (et de récupération) entre les bulles et les minéraux hydrophobes doit permettre de maintenir les particules en suspension et disperser les bulles d'air dans la cellule pour favoriser les probabilités de rencontre. La zone de séparation entre la pulpe et les agrégats de minéraux permet d'assurer la solidité des groupements sans que les particules ne se détachent des bulles d'air. Enfin, la couche de mousse contenant les éléments de valeur doit rester stable et éviter que des particules de la gangue s'immiscent dans le concentré (Derycke, 2009). La distribution granulométrique des espèces minérales est déterminante pour obtenir une récupération optimale par flottation (soit pour des particules ni trop fines, ni trop grossières, entre 20 et 150 µm) (Jameson,

2010). Les particules trop grossières ont une force d'inertie et un poids trop important pour s'attacher aux bulles d'air et être récupérées (Derycke, 2012). Les particules trop fines se fixent difficilement aux bulles d'air à cause d'une trop faible surface d'adhésion et de la rupture du film liquide entre la particule et la bulle (De Gontijo et al., 2007).

Les cellules à agitation mécanique assurent la phase de collision par un système de rotor-stator qui mélange la pulpe de façon intense (Figure 2-1). Ce système d'agitation permet de garder en suspension la majorité des particules minérales dans la cellule sans créer de sédimentation. L'air rentre dans la cellule et se mélange à la pulpe au niveau du rotor/stator, dont le but est de disperser les bulles de façon homogène dans la cellule. La mousse minéralisée se forme dans une zone calme, pour éviter le détachement des particules et leur retour dans la pulpe (Blazy and Jdid, 2000a; Wills and Napier-Munn, 2015).

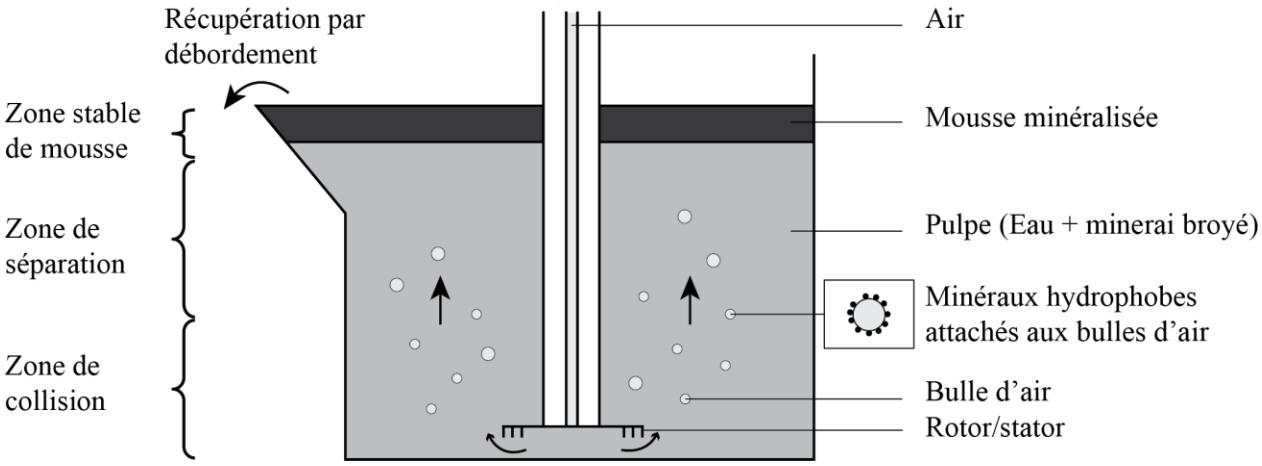


Figure 2-1: Schéma simplifié d'une cellule de flottation par agitation mécanique (d'après Wills and Napier-Munn (2015) et Derycke (2009)).

À l'inverse des cellules à agitation mécanique, dont la phase de collision est caractérisée par des conditions turbulentes, la flottation par colonne se fait dans des régimes calmes. La pulpe conditionnée contenant le minerai broyé est injectée dans la partie supérieure d'un cylindre (au deux tiers) alors que les bulles d'air sont diffusées dans la partie inférieure de la colonne. Par écoulement gravitaire, les particules tombent dans le bas de la colonne alors que les bulles d'air remontent vers la surface. Cela crée un contre-courant qui va induire leur collision et la récupération des minéraux hydrophobes sur les bulles d'air (Newcombe, 2016). Dans le cas des colonnes de flottation, la couche de mousse est arrosée d'eau de lavage (Figure 2-2). Ce lavage

permet d'augmenter la teneur du concentré en renvoyant dans la pulpe les particules de la gangue entrainées mécaniquement et de garder une stabilité de la mousse en alimentant en eau les films des bulles (Derycke, 2009).

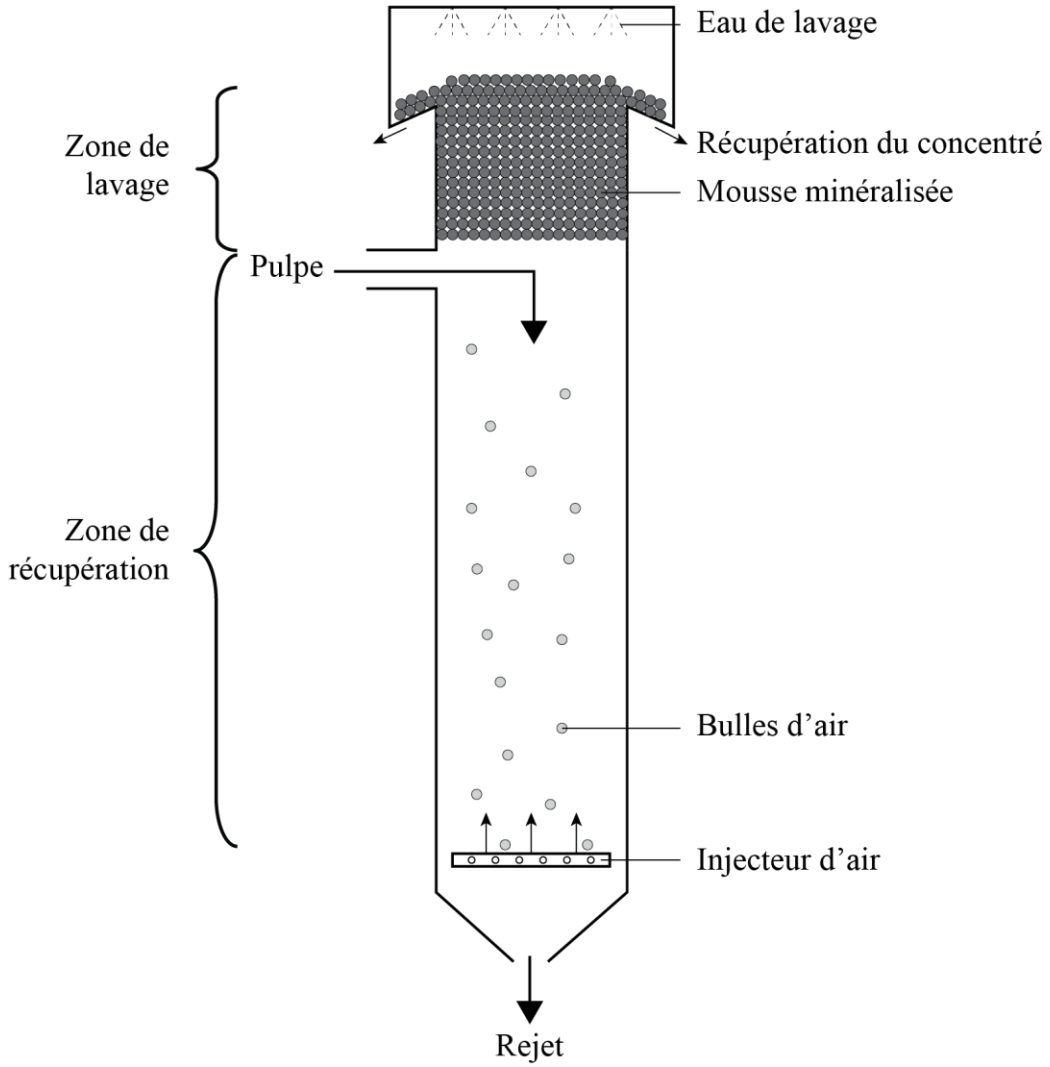


Figure 2-2: Schéma simplifié d'une colonne de flottation.

2.1.2 Aspects physico-chimiques

L'étude des conditions hydrodynamiques permet de mettre en évidence le comportement des différentes phases impliquées (solide, liquide, gazeuse) durant le processus de flottation, selon les deux principaux types d'appareil utilisés. Les paramètres physico-chimiques apportent des connaissances sur les interactions entre les surfaces des différentes phases, suivant les diverses interfaces (solide-liquide, solide-gaz et système triple), sous contrôle des réactifs de flottation.

2.1.2.1 Interface solide - liquide

L'interface entre les particules solides (minéraux broyés) et le liquide (eau) est primordiale lors de la flottation. Les collecteurs, les activants et les déprimants vont notamment grandement l'affecter. Un phénomène comme la double couche électronique a un contrôle sur les paramètres d'adsorption à cette interface (Fuerstenau and Raghavan, 2007).

2.1.2.1.1 La double couche électronique à l'interface solide - liquide

Lors de la préparation du minerai, les différents minéraux sont broyés pour libérer les éléments de valeur. Ce broyage entraine une fracturation du réseau cristallin des solides et une perte de la charge neutre de leur surface lorsqu'ils sont mis en solution. Cette charge nette positive ou négative de surface peut s'acquérir de différentes façons:

-Par dissolution préférentielle: lorsque le réseau cristallin est fracturé, des ions, attirés par la solution aqueuse, apparaitraient à la surface minérale. Le passage de ces ions dans la solution ferait pencher la charge électrique d'un côté, ce qui impliquerait l'obtention d'une charge nette. Les ions pouvant se retrouver dans la phase aqueuse sont appelés IDP, les Ions Déterminant le Potentiel. Les sulfures et les sels peuvent obtenir une charge nette de cette manière (Blazy and Jdid, 2000b; Bouchard, 2001),

-Par substitution: un élément présent dans la solution ayant une valence supérieure ou inférieure à un élément du système cristallin pourrait le remplacer, impliquant un déséquilibre de la charge total. Les argiles ou les micas, avec la substitution du Si^{4+} par Al^{3+} ou d'Al^{3+} par Mg^{2+} peuvent ainsi obtenir une charge négative,

-Par chimisorption: C'est le cas de certains oxydes, silicates et sels qui pourraient voir des acides se former sur leurs surfaces lors de la mise en solution du minéral. L'acide formé se dissocierait ensuite selon le pH de la solution, faisant obtenir une charge nette à la surface du minéral (Bouchard, 2001).

Lorsqu'une surface minérale développe une charge électrique, une tension ou un potentiel électrique se forme de la surface du solide par rapport à la solution aqueuse. Ce potentiel électrique est maximal au niveau de la surface du solide et diminue en allant vers la solution (Figure 2-3). Cette tension est neutralisée lors de la traversée de la double couche électronique, dont le modèle

a été présenté par Gouy-Chapman et ensuite modifié par Stern-Graham. L'équation 6 représente cette loi qui est illustrée par la Figure 2-3 (Fuerstenau and Raghavan, 2007):

$$\Psi = \Psi_0 e^{(-Kd)} \tag{6}$$

avec Ψ, la tension (volt), Ψ_0 la tension ou potentiel de surface (volt), K une constante et d la distance de la surface du solide.

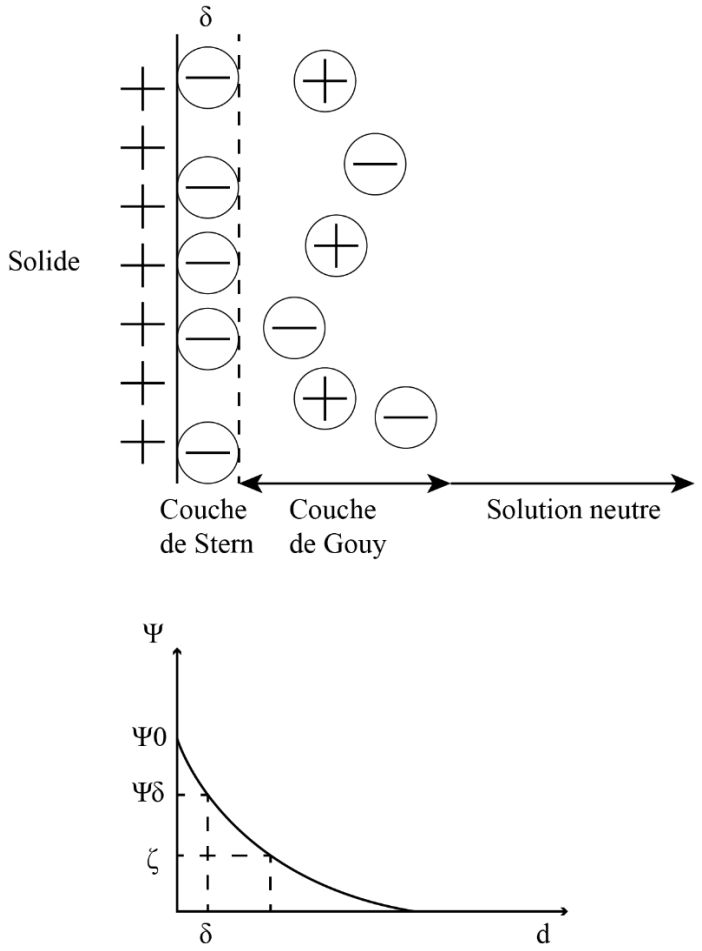


Figure 2-3: Illustration de la double couche électronique par le modèle Gouy-Chapman (d'après Bouchard (2001), Fuerstenau and Raghavan (2007) et Cao et al. (2016)).

Sur la courbe de la Figure 2-3, Ψ_δ correspond au potentiel de la couche de Stern, caractérisé par la distance δ (environ la moitié du diamètre des contre-ions ancrés, et donc de la couche de Stern) et ζ représente le potentiel Zéta.

2.1.2.1.2 Le potentiel Zéta aux surfaces minérales

Cette tension Zéta (ζ) correspond au plan de cisaillement entre la couche d'eau restant collée à la surface du solide lorsqu'il est mis en mouvement dans une solution et la phase aqueuse neutre. La distance correspondante à cette tension n'est pas quantifiable mais le potentiel associé l'est. Selon le pH de la solution, la valeur du potentiel Zéta peut être positive ou négative. Il y a un juste milieu, pour un pH donné, où cette tension est égale à 0. Le pH correspondant à ce potentiel nul s'appelle le Point de Charge Nulle (PCN). Ce sont les ions H^+ et OH^- qui modifient la double couche électronique et qui permettent de telles variations de la tension Zéta. Le PCN indique pour quels pH la charge de surface des solides sera positive ou négative, ce qui revêt une importance certaine en flottation sachant que l'adsorption des ions sur les surfaces minérales peut dépendre de cette charge (Fuerstenau and Raghavan, 2007).

La valeur du potentiel Zéta ne dépend cependant pas que du pH. La formule chimique du minéral est également un facteur déterminant du PCN, ainsi que des éléments de substitution dans le réseau cristallin, d'autres ions (exemple de l'oxygène avec le PCN de la galène) et la température (Bouchard, 2001; Fuerstenau and Raghavan, 2007).

La surface de la pyrite présenterait un PCN pour un pH neutre d'environ ~6 (Jiang et al., 1998; Yang et al., 2018), ce qui correspond à un zone de pH où le minéral flotte difficilement. La récupération de la pyrite par flottation (avec un collecteur à base de xanthate) est directement liée à ce potentiel. La dépression de la pyrite apparait notamment pour des pH inférieurs à 2, compris entre 5 et 7 et supérieur à 11. Plusieurs explications sont avancées pour comprendre ces zones de dépressions de la pyrite, notamment des phénomènes de surface variant selon le pH de conditionnement (formation d'hydroxyde ferriques à pH 7) ou encore l'instabilité ou la décomposition du collecteur pour des pH extrêmes (Cases et al., 1993; De Donato et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005; Fuerstenau et al., 2007).

2.1.2.1.3 Adsorption à l'interface solide - liquide

L'adsorption de divers éléments sur les surfaces minérales est déterminant lors de la flottation. Les composés pouvant être adsorbés sont de plusieurs natures: des ions (H^+, OH^-, métalliques ou des ions complexes), des molécules (d'eau et organiques) ou encore des particules solides. L'adsorption, d'origine électrostatique, des collecteurs (molécules organiques ionisées) sur les surfaces minérales fait partie des paramètres clefs de ce processus. Cette attraction se fait grâce aux charges de signes contraires et est facilement réversible et non-spécifique (Bouchard, 2001; Somasundaran et al., 2007).

Il est possible de caractériser l'adsorption d'un collecteur sur une surface minérale, en déterminant la quantité de collecteur adsorbée et en analysant les espèces présentent sur les surfaces après cette adsorption. La partie 2.2.2 traite plus en détail les mécanismes d'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales.

2.1.2.2 Interface liquide - gaz

L'analyse des processus physico-chimiques se déroulant à l'interface liquide – gaz permet de comprendre les interactions entre les bulles d'air et la solution aqueuse, dont les contacts sont façonnés par la présence de moussant. Les moussants sont des composés tensioactifs qui peuvent faire diminuer la tension superficielle à l'interface liquide – gaz.

2.1.2.2.1 Tension superficielle à l'interface liquide - gaz

La tension superficielle peut être définie comme la tension qui est présente à l'interface de séparation de deux milieux. Dans le cas de la flottation, c'est la tension entre la solution aqueuse et les bulles d'air. Lorsque des bulles d'air sont injectées dans une solution aqueuse, un film de solution, soumis à diverses forces, se créé autour de la bulle de gaz. Lorsque le volume de la bulle de gaz augmente, l'aire de ce film s'agrandit également et des vides se forment. Si la solution aqueuse n'est composée que d'eau pure, qui a une tension superficielle élevée, les contraintes dans le film s'accentuent très rapidement et l'augmentation de son aire induit une rupture du film. En diminuant la tension superficielle lors de l'ajout de moussant, c'est l'énergie potentielle des bulles d'air dans l'eau qui est baissée. En effet, les agents moussant sont des composés organiques hétéropolaires qui s'adsorbent à l'interface liquide – gaz, la zone polaire du composé vers la solution et la zone non polaire dans la phase gazeuse. Cette adsorption va entrainer un lien

micellaire (liaison hydrogène de Van der Walls) entre les chaînes hydrocarbonées des composés, ce qui va permettre la formation d'une couche de moussant autour de la bulle d'air. Lors de l'augmentation de l'aire du film autour de la bulle, les vides créés sont remplacés par les molécules de l'agent tensioactif présent à l'interface liquide – gaz, amenant une certaine stabilité qui permet d'agrandir l'aire interfaciale sans rupture (Bouchard, 2001; Finch et al., 2008).

D'après l'équation de Gibbs, la densité d'adsorption des moussant croît avec l'augmentation de leur concentration et diminue lorsque la température s'accentue. L'adsorption augmente également avec l'évolution du rapport de la variation de la tension superficielle liquide – gaz sur la variation de la concentration en solution de l'agent moussant.

2.1.2.3 Interface triple

Le système triple permet de comprendre les interactions entre les diverses interfaces et phénomènes vus précédemment. Ce système est principalement défini par les tensions superficielles aux interfaces solides - liquide, solide - gaz et liquide - gaz et par l'angle de contact θ entre le solide et la bulle d'air, représenté par la Figure 2-4.

Cet angle de contact peut être défini comme l'angle entre l'interface solide - liquide et l'interface liquide - gaz. Lorsqu'il est faible, la bulle d'air a une faible surface d'adhérence au minéral, le solide est dit plutôt hydrophile alors qu'un angle de contact élevé induira une surface de contact plus importante et un minéral dit hydrophobe. Des minéraux comme la molybdénite (75°), le graphite (86°) et le talc (88°) ont des angles de contact naturellement haut et sont naturellement hydrophobes. La plupart des minéraux ont cependant des angles de contact proches de 0 (Bouchard, 2001; Chau et al., 2009).

2.1.2.3.1 Thermodynamique du mouillage

Le contact entre les bulles d'air et les particules solides dans le système triple est schématisé par la Figure 2-4 (Fuerstenau and Raghavan, 2007). La tension superficielle γ_{SG} (N.m^{-1}) s'exprime par l'équation de Young à l'interface solide – gaz, donnée par l'équation 7:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \qquad (7)$$

avec γ_{SL} la tension superficielle à l'interface solide – liquide (N.m^{-1}), γ_{LG} la tension superficielle à l'interface liquide – gaz (N.m^{-1}) et θ, l'angle de contact (°).

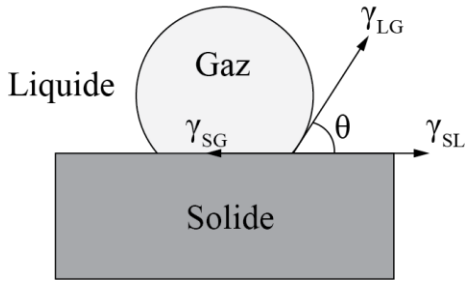


Figure 2-4: Angle de contact dans le système triple (d'après Bouchard (2001) et Blazy and Jdid (2000a)).

L'équation de Young permet de constater que l'angle de contact (action des collecteurs) est directement lié à la tension superficielle à l'interface liquide – gaz (action des moussants).

L`équation de Dupré:

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (8)$$

donne quant à elle la variation d'enthalpie libre causée par le remplacement d'une aire unitaire d'interface solide – liquide par une aire unitaire d'interface solide – gaz.

Il est possible de combiner les équations de Young et de Dupré pour obtenir:

$$\gamma_{LG}\,(\cos\theta - 1) = \Delta G \quad (9)$$

Cette équation peut être interprétée de la manière suivante: lorsqu'une particule minérale s'attache à une bulle d'air et pour toute valeur de l'angle de contact, il se déroule une perte d'énergie (Fuerstenau and Raghavan, 2007). Une perte d'énergie est caractéristique d'un phénomène spontané et le contact entre la bulle d'air et le minéral l'est donc également. La diminution de γ_{LG} (ajout d'une trop grande quantité de moussant) et de θ (diminution de la quantité de collecteur, minéral hydrophile) sont les limites de cette spontanéité et sont également deux facteurs pouvant faire diminuer l'adhésion entre la bulle d'air et la particule minérale (Bouchard, 2001). Il est important de stipuler que l'équation de Young n'est juste que dans un système à l'équilibre où il n'y a ni effet gravitaire ni effet d'hystérésis et l'équation de Dupré lorsqu'il n'y a aucune déformation de la bulle d'air (Blazy and Jdid, 2000b).

Le potentiel contact entre les bulles d'air et les solides dans un liquide se produit lorsque:

$$\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} < 0 \quad (10)$$

D'après l'équation (10), il ne peut y avoir de film d'eau entre la particule solide et la bulle d'air après que le contact ait été établi. Pour une surface hydratée, l'enthalpie libre augmente de façon continue lors de l'amincissement du film liquide et quand la particule solide et la bulle de gaz se rapprochent, l'adhésion devient donc non spontanée. Un contact spontané entre le minéral et la bulle d'air demanderait alors que la surface du solide soit la moins hydratée possible (Fuerstenau and Raghavan, 2007). Cela expliquerait la mauvaise flottation des minéraux de gangue, dont les surfaces sont facilement mouillées (Blazy and Jdid, 2000b).

Pour que l'adhésion entre le minéral et la bulle d'air soit stable, une co-adsorption doit également se faire entre les collecteurs et les moussants à l'interface solide - gaz. Cette co-adsorption ne peut se faire qu'en passant plusieurs barrières énergétiques imposées par la répulsion entre la chaîne hydrocarbonée du collecteur et la zone polaire du moussant et par l'agrandissement de l'interface solide - gaz. C'est notamment en favorisant le contact entre les particules minérales et les bulles d'air, lors du design des appareils de flottation, que ces barrières énergétiques peuvent être abattues et que l'adhésion peut se faire (Bouchard, 2001).

2.1.3 Les différents réactifs de flottation

La flottation est une technique de concentration minéralogique en perpétuelle développement dont les innovations et les améliorations ont marqué tout le XXème siècle (Nagaraj and Ravishankar, 2007). Toutes ces innovations ont permis d'appliquer cette technique à une variété importante de gisements, apportant un choix et une diversité de réactifs chimiques considérables en fonction de la minéralogie du minerai. Ces réactifs se divisent en 3 catégories, les agents modificateurs qui comportent les régulateurs de pH, les activants et les déprimants de surfaces, les moussants, et les collecteurs (Nagaraj and Ravishankar, 2007; Wills and Napier-Munn, 2015). Dans la littérature, les réactifs de flottation sont généralement séparés en deux groupes, les réactifs de flottation pour les sulfures de métaux de base et les métaux précieux, dont les réactions associées sont principalement électrochimiques, et les réactifs des minéraux non-sulfureux, dont la chimie est plus liée aux échanges ioniques et aux interactions électrostatiques (Nagaraj and Ravishankar, 2007).

Dans cette partie, les deux groupes de réactifs sont vus de façon générale alors que la section 2.2 est uniquement consacrée aux collecteurs de sulfures et aux mécanismes associés.

2.1.3.1 Les collecteurs de flottation

Les collecteurs de flottation sont des molécules organiques qui de la même façon que les composés tensioactifs, présentent une extrémité polaire et une autre extrémité non-polaire. La partie non-polaire est hydrocarbonée et hydrophobe alors que la partie polaire est hydrophile. Les particules minérales adsorbent sur leur surface la partie polaire du collecteur tandis que la zone hydrocarbonée non-polaire est orientée vers la phase liquide. C'est cette extrémité hydrocarbonée qui lorsque le minérale est recouvert de collecteur, permet la formation d'un film hydrophobe autour du solide. La longueur de la chaîne hydrocarbonée ainsi que sa structure sont intimement liées à la « puissance » d'hydrophobie du collecteur. La classification des collecteurs, représentée par la Figure 2-5, se base essentiellement sur le type d'ion associé au caractère hydrophobe lors de la dissociation de la molécule en phase aqueuse. Les propriétés des collecteurs oxhydryles et cationiques sont rapidement décrites ci-dessous alors que le cas précis des collecteurs de sulfures est vu en détail dans la partie 2.2 (Blazy and Jdid, 2000b; Bouchard, 2001; Bulatovic, 2007; Fuerstenau et al., 2007; Wills and Napier-Munn, 2015).

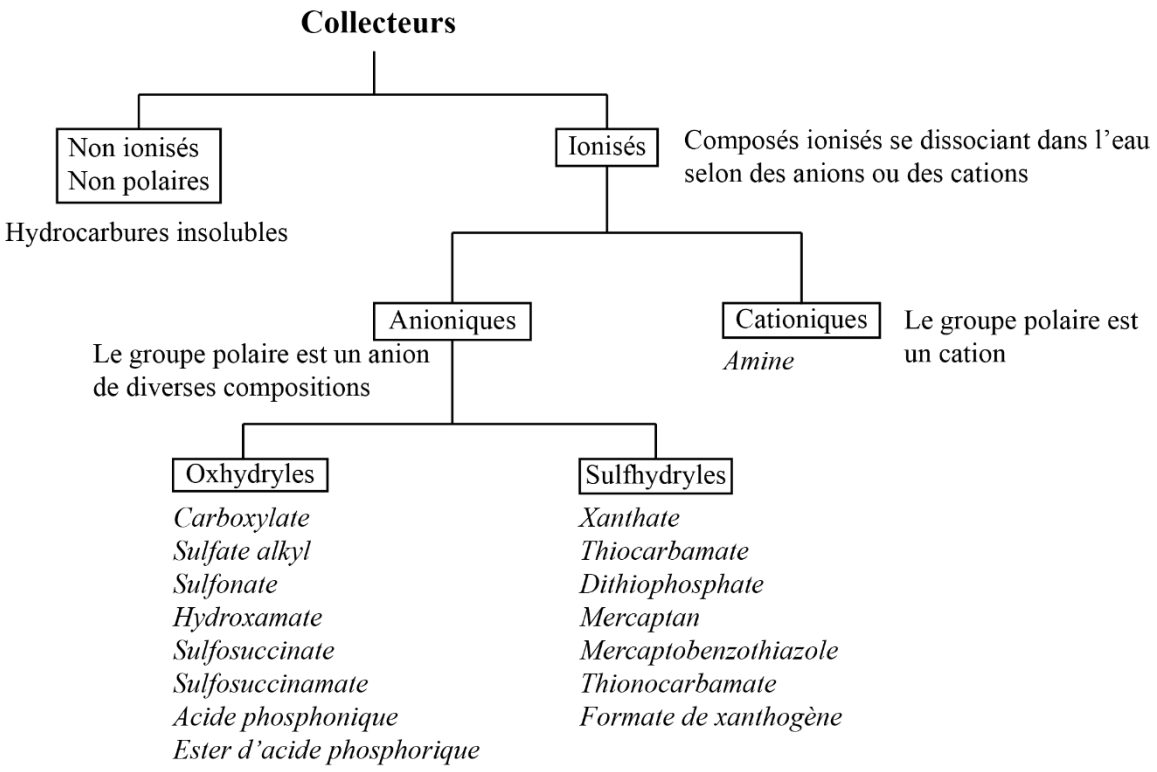


Figure 2-5: Classification et exemples de collecteurs (d'après Bulatovic (2007)).

2.1.3.1.1 Les propriétés des collecteurs non thiol

Le groupe des collecteurs oxhydryles (Figure 2-5) est le plus important des collecteurs anioniques mais de nombreuses molécules n'ont pas encore d'application dans l'industrie (Bulatovic, 2007). Comparativement aux collecteurs sulfhydryles, ce type de composé présente une faible sélectivité ainsi que des rendements très liés à la méthode de préparation de la pulpe ainsi qu'aux agents modificateurs. Les collecteurs cationiques et oxhydryles sont principalement utilisés pour la flottation de silicates, de carbonates, d'oxydes et des minéraux contenant le groupe sulfo (RSO_3H). La longueur de la chaîne hydrocarbonée de ces composés est plus importante (entre C_{10} et C_{18}) que les collecteurs thiol (sulfhydryles), ce qui les rend peu solubles dans l'eau.

Les carboxylates, sulfonates et sulfates alkyl forment des micelles en solution. La micellisation est une agrégation de molécules ou d'ions de collecteurs. L'agrégation se déroule par des liaisons de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées des composés, ce qui rend le phénomène très important en flottation. Les longues chaînes hydrocarbonées sont plus aptes à la micellisation. Le Tableau 2-1 présente les concentrations micellaires critiques des carboxylate, sulfonate et sulfate alkyl selon la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Au-dessus de ces concentrations, des micelles

peuvent se former, inhibant la capacité d'hydrophobie du collecteur (Blazy and Jdid, 2000b; Bouchard, 2001; Bulatovic, 2007).

Tableau 2-1: Concentration micellaire critique de quelques collecteurs oxhydryles et des amines.

Longueur de la chaîne	**Concentration micellaire critique (mol/L)**			
	Amine primaire	**Carboxylate**	**Sulfonate**	**Sulfate alkyl**
C_{12}	$1{,}3.10^{-2}$	$2{,}6.10^{-2}$	$9{,}8.10^{-3}$	$8{,}2.10^{-3}$
C_{14}	$4{,}1.10^{-3}$	$6{,}9.10^{-3}$	$2{,}5.10^{-3}$	$2{,}0.10^{-3}$
C_{16}	$8{,}3.10^{-4}$	$2{,}1.10^{-3}$	$7{,}0.10^{-4}$	$2{,}1.10^{-4}$
C_{18}	$4{,}0.10^{-4}$	$1{,}8.10^{-3}$	$7{,}5.10^{-4}$	$3{,}0.10^{-4}$

L'adsorption de ces collecteurs fait appel à trois mécanismes: la chimisorption, l'adsorption spécifique dans la couche interne sans transfert de charge (selon la valeur du potentiel zéta de la surface) et l'adsorption électrostatique sur des complexes de contre ions liés latéralement (Bulatovic, 2007).

2.1.3.2 Les agents modificateurs

En flottation, les agents modificateurs sont des réactifs particulièrement difficiles à classifier, les 3 principaux étant les activants et les déprimants de surface ainsi que les modificateurs de pH. Cependant, des dispersants, des modificateurs de mousse ou des modificateurs de viscosité pourraient rentrer dans cette catégorie. Il n'est également pas rare qu'un agent modificateur puisse avoir plusieurs fonctions dans le processus de flottation, ce qui complique encore la classification. De plus, les agents modificateurs ont un rôle primordial dans la flottation des minéraux non-sulfureux à cause des faibles différences entre les propriétés de surface de l'espèce recherchée et de la gangue.

2.1.3.2.1 Agents modificateurs de sulfures

- Activants de surfaces

Les activants sont principalement utilisés pour permettre à une surface minérale d'adsorber un collecteur de flottation, rendant ensuite ce minéral hydrophobe. Un des cas classique d'activation de la surface d'un sulfure est celui de la sphalérite (ZnS), qui est difficile à flotter avec des

collecteurs classiques de sulfures à chaînes courtes. Pour rendre la surface réactive aux collecteurs de flottation, il faut la transformer en un autre sulfure capable d'adsorber ces composés. Dans l'industrie, le sulfate de cuivre est le plus souvent utilisé pour rendre la surface de la sphalérite réactive, car les ions Cu^{2+} peuvent être naturellement présents dans le minerai, mais divers autres ions peuvent également être employés (Hg^{2+}, Pb^{2+} et Ag^{+}). En ajoutant des ions Cu^{2+} dans la pulpe, il va se dérouler une substitution des atomes de zinc situés sur la surface de la sphalérite par les ions Cu^{2+} présents en solution, sur les 3 premières couches d'atomes, selon l'équation suivante (Blazy and Jdid, 2000b; Bulatovic, 2007; Wills and Napier-Munn, 2015):

$$\mathrm{ZnS_{(s)}} + \mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} \rightarrow \mathrm{CuS_{(s)}} + \mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}} \qquad (11)$$

$$\mathrm{K} = \frac{\mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}}}{\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}}} = 9 \times 10^{10}$$

Cette substitution peut se faire car le sulfure de cuivre formé à la surface, la covellite, est plus stable que la sphalérite, qui va donc plus facilement perdre des électrons. Le minéral est ensuite facilement flottable avec les collecteurs classiques de sulfures.

Le cas particulier de la désulfuration environnementale fait appel à une réactivation des surfaces de la pyrite, préalablement déprimée lors de la phase de concentration minéralogique. Pour ce fait, la réactivation d'une surface sulfureuse va principalement dépendre de la méthode de dépression utilisée. Dans cette optique, Mermillod-Blondin (2005) a montré que la dépression de la pyrite lors d'un conditionnement à pH alcalin (autour de 10 – 11) était totalement réversible par diminution du pH (autour de 5 – 6) à l'aide d'acide sulfurique. Cette réactivation permettrait de lessiver et de remettre en solution les espèces présentes sur la surface de la pyrite, formées auparavant lors de la dépression, et favoriserait la présence des sulfates ferreux, espèces stimulant l'adsorption des collecteurs. Cette réactivation peut également se faire par aération avec ajout d'oxygène. L'oxygène solubilisé oxyderait les espèces superficielles de fer ferreux et avantagerait la formation d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer, où le collecteur de flottation pourrait s'adsorber (Mermillod-Blondin, 2005).

- Déprimants de surface

Il existe de nombreuses méthodes de dépressions des sulfures, avec des mécanismes variés, utilisées pour éviter qu'une ou plusieurs espèces minérales se retrouvent dans le concentré de

flottation. Pour cela, la surface du minéral peut être rendue hydrophile ou l'adsorption des collecteurs sur cette surface peut être inhibée. Dans plusieurs cas, cette dépression s'effectue par la formation d'espèces superficielles d'oxydation, comme des hydroxydes, sur la surface du solide, lors de l'augmentation du pH, empêchant ensuite l'adsorption des collecteurs. Ceci est le cas de la galène, par la formation d'une couche de $Pb(OH)^-_3$ stable autour de sa surface à partir du pH 11, de la chalcosine, par la formation d'une couche de $Cu(OH)_2$ à des pH supérieurs à 14, et de la pyrite (Bouchard, 2001; Bulatovic, 2007). La dépression de la pyrite est un phénomène important lors de la désulfuration environnementale car, généralement non économique, ce minéral est déprimé durant le processus de concentration minéralogique, ce qui implique ensuite une réactivation des surfaces pour le flotter.

Il a été montré par Mermillod-Blondin (2005) qu'une augmentation du pH modifie chimiquement la surface de la pyrite et notamment la nature des espèces superficielles présentes sur la surface minérale. En effet pour un pH acide, ce sont les sulfates ferreux qui dominent sur la surface de la pyrite alors qu'en milieu alcalin ce sont les sulfates ferriques, avec une quasi disparition des sulfates ferreux à pH 11 et une adsorption presque nulle du collecteur de flottation, synonyme de dépression de la surface minérale. À des pH situés autour de 7, la pyrite obtiendrait une charge de surface nulle à cause de la précipitation d'hydroxyde ferrique sur sa surface, empêchant alors l'adsorption du collecteur (Jiang et al., 1998). Cette dépression disparaitrait en augmentant la concentration du collecteur, ce qui induirait la réduction des hydroxydes ferriques en espèces ferreuses grâce à l'oxydation du xanthate en dixanthogène (López Valdivieso et al., 2005).

La nature des agents modificateurs de pH a également un rôle à jouer dans la dépression de la pyrite. La chaux (CaO), modificateur de pH à base de calcium, permettrait, à pH alcalin de stabiliser les sulfates ferriques hydroxylés par les ions calcium présents dans le réactif, ce qui augmenterait le phénomène de dépression (Mermillod-Blondin, 2005).

L'ion cyanure CN^- présent en solution est également un déprimant à des pH basiques pour de nombreux sulfures comme la sphalérite, la pyrite et divers sulfures de cuivre. Lorsque des minéraux de cuivre sont présents dans un minerai, il peut se dérouler une dissolution de certaines espèces et une mise en solution d'ions de cuivre impliquant une activation non volontaire des surfaces de la sphalérite (par le même processus que l'activation de la sphalérite au sulfate de cuivre). L'ajout de cyanure va entrainer une dissolution des espèces de cuivre formées sur la surface minérale et une

complexation des ions de cuivre en solution, rendant la sphalérite non réceptive à la flottation (Wills and Napier-Munn, 2015).

Pour la pyrite, la dépression avec les cyanures en solution s'obtiendrait à des pH compris entre 6,5 et 10. L'origine de cette dépression est la formation de ferrocyanure ferrique sur la surface de la pyrite par réaction du CN^- et du Fe^{2+} présents en solution. Les potentiels sites d'adsorption du xanthate sur la pyrite seraient alors inhibés par ces ferrocyanures ferriques, empêchant le contact avec les molécules de collecteur (Bouchard, 2001).

2.1.3.2.2 Agents modificateurs des minéraux non-sulfureux

Les minéraux non-sulfureux qui peuvent être concentrés par la technique de flottation sont essentiellement les silicates, les oxydes, les sels solubles et les sels non-solubles. Parce que la plupart des collecteurs associés à ces minéraux sont non-sélectifs et que les propriétés des surfaces minérales se ressemblent, le rôle des agents modificateurs est déterminant lors de la flottation de ces espèces (Nagaraj and Ravishankar, 2007).

- Activation des minéraux non-sulfureux

Plusieurs oxydes et silicates peuvent voir leurs surfaces activées par des cations multivalents. Le fonctionnement de cette activation peut être illustré par l'exemple du quartz, dont le point de charge nulle est de 1.8, ce qui permet la flottation de cet oxyde par les collecteurs anioniques à des pH très acides uniquement. L'ajout ou la présence naturelle de cations tel que, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, permet la formation de complexes pouvant ensuite s'adsorber sur la surface du quartz. La présence de complexes sur la surface du minéral entraîne une variation du potentiel Zéta, devenant positif entre le pH 6 et le pH 10, et une possible adsorption des collecteurs de type anionique dans cette tranche de pH (Bouchard, 2001; Bulatovic, 2007).

Les sels peu solubles comme la cérusite, l'anglésite, la smithsonite, l'azurite ou encore la malachite peuvent être activés par l'ion sulfure (S^{2-}). Comme pour le cas de la sphalérite, l'ajout de sulfure de sodium (Na_2S) ou d'hydrogénosulfure (NaHS) permet la formation d'un minéral sulfureux autour de l'espèce visée, qui peut ensuite être flottée avec des collecteurs de sulfures classiques. Pour le cas de la cérusite ($PbCO_3$), l'équation 12 permet d'illustrer cette réaction et la formation de galène (sulfure de plomb PbS) autour du carbonate:

$$PbCO_3 + S^{2-} \rightarrow PbS + CO_3^{2-} \quad (12)$$

La proportion des ions sulfures est primordiale car un sous-dosage ne permet pas un recouvrement suffisant en sulfure alors qu'une surconcentration peut induire une compétition entre plusieurs ions ou une dépression du sulfure formé à la surface du minéral (Bouchard, 2001).

- Dépression des minéraux non-sulfureux

Outre les modificateurs de pH, qui permettent très souvent d'obtenir une flottation sélective des minéraux non-sulfureux, plusieurs autres molécules sont utilisées pour déprimer ces espèces. C'est le cas du silicate de sodium et des colloïdes organiques (tannins, amidon, dextrine ou encore carboxyméthyl-cellulose). Selon le minéral et le type d'adsorption de la molécule, le colloïde organique peut modifier le potentiel de surface du minéral ou former des composés stables en surface et ainsi empêcher l'action du collecteur (Bulatovic, 2007).

2.1.3.3 Les agents tensioactifs ou moussants

Les moussants sont communément utilisés lors du processus de concentration minéralogique par flottation. L'ajout de ces composés hétéropolaires permet de contrôler et de réduire la taille des bulles d'air, de former une couche de mousse minéralisée et peut également avoir un impact sur la fixation des particules solides (grâce à la co-adsorption des collecteurs et des moussants à l'interface solide - gaz, section 2.1.2.3).

Ces réactifs sont des molécules organiques hétéropolaires, semblables aux collecteurs de flottation, composés d'une extrémité non polaire, hydrocarbonée, hydrophobe et d'une partie polaire, munie d'un groupe OH, COOH, C=O, OSO_2 ou SO_2OH, hydrophile. La Figure 2-6 représente l'adsorption des moussants à l'interface liquide – gaz, la chaîne hydrocarbonée hydrophobe vers la bulle d'air et la partie polaire hydrophile dans la solution, ce qui permet de diminuer la tension de surface des bulles (partie 2.1.2.2) (Bulatovic, 2007).

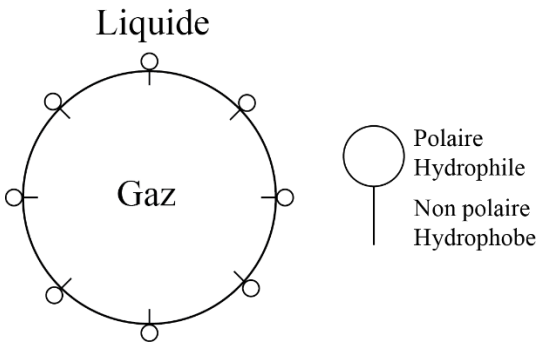


Figure 2-6: Schéma d'adsorption des moussants à l'interface liquide – gaz (Wills and Napier-Munn, 2015).

L'adsorption de moussant à l'interface liquide - gaz liée à la diminution de la tension de surface est donnée par l'équation de Gibbs (13):

$$\Gamma = -\frac{a}{RT}\frac{d\rho}{d\alpha} \tag{13}$$

avec Γ, l'excès de concentration en moussant à la surface (ppm), ρ la tension de surface ($N.m^{-1}$), α la concentration en moussant (ppm), et R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) (Blazy and Jdid, 2000b; Bulatovic, 2007).

Un de impacts majeurs de l'ajout de moussant est la diminution de la taille des bulles d'air représentée par la Figure 2-7, passant d'une distribution bimodale avec de l'eau pure à une distribution unimodale avec les réactifs (Finch et al., 2008).

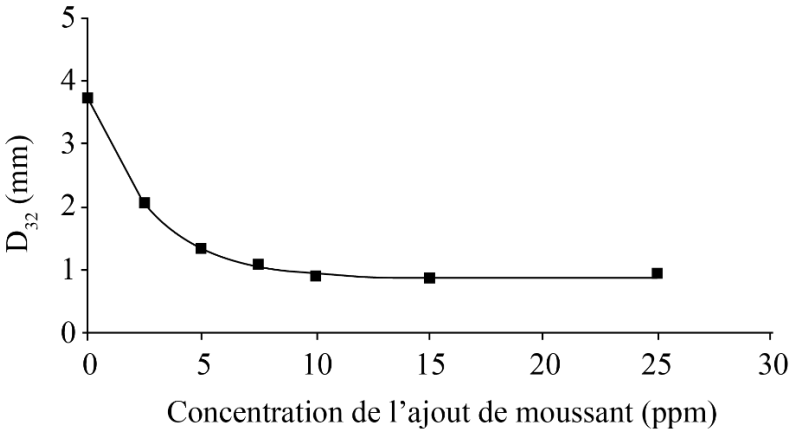


Figure 2-7: Impact de la concentration en moussants sur la distribution de la taille moyenne de Sauter (D_{32}) des bulles d'air (Finch et al., 2008).

La diminution de la taille moyenne des bulles d'air permet d'obtenir une plus grande quantité d'interfaces liquides - gaz et un temps de remonté à la surface moins rapide, ce qui est bénéfique pour qu'un contact entre les solides et les bulles d'air se fasse.

Les moussants permettent également aux bulles d'air de résister aux déformations et d'avoir une forme sphérique, ce qui augmente encore leur temps de séjour dans la pulpe, par rapport à des bulles ayant une forme allongée présentant des conditions aérodynamiques accrues. Le potentiel de coalescence entre les bulles d'air est un phénomène qui fait décroitre l'aire d'interfaces liquide - gaz et diminue le temps de séjour des bulles en les agglomérant. Ce phénomène est réduit grâce à l'ajout de moussant, la partie hydrophile du composé qui se situe vers la phase liquide ne présente pas d'affinités avec les autres phases gazeuses (Finch et al., 2008).

Les conditions décrites précédemment permettent le bon contact entre les particules minérales et les bulles d'air. Après que la particule ait été collectée, l'action des moussants permet de stabiliser la mousse minéralisée formée (stabilise le film autour des bulles d'air). La stabilité de la mousse est obtenue grâce aux extrémités polaires des moussants qui, placées directement dans la phase liquide, permettent de garder une hydratation suffisante des surfaces des bulles d'air, ce qui assure leur résistance. Les particules collectées ont également un rôle à jouer non négligeable dans la stabilité de la mousse. En effet, la stabilité de la mousse et les liens entre les bulles augmente avec la présence de particules solides. Cependant, la présence de certaines argiles ou de particules hydrophiles non drainées par les écoulements d'eau descendants peut déstabiliser la zone de mousse (Bulatovic, 2007).

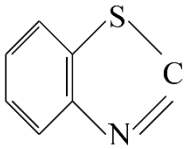
2.2 Les propriétés des collecteurs de sulfures

2.2.1 Chimie et utilisation

Les collecteurs de sulfures sont appelés collecteurs thiols car ils possèdent un groupement sulfhydryle –SH en combinaison avec un radical organique. Ce groupe sulfhydryle est connecté à la chaîne hydrocarbonée par un atome de carbone qui ne fait pas partie de la chaîne. Les mercaptans ont la particularité d'avoir cet atome de carbone présent dans leur chaîne hydrocarbonée alors que pour les acides thiocarboniques, ce carbone est rattaché à la chaîne par un atome d'oxygène et pour les acides thiocarbamiques il l'est par un atome d'azote. Le Tableau 2-2 présente les principaux collecteurs thiols. Le xanthate, qui est un produit de l'acide carbonique, est le collecteur de sulfures

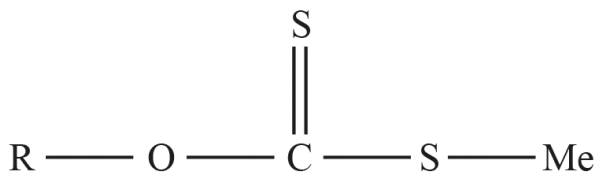
le plus utilisé au monde. Sa composition et son mode d'adsorption ainsi que ses impacts environnementaux vont être décrits ci-dessous. Dans le cas de la désulfuration environnementale, la question de l'utilisation des dithiocarbamates, produits de l'acide thiocarbamate, ainsi que des dithiophosphates, produits de l'acide phosphorique, et des mercaptobenzothiazoles à la place des xanthates se pose. Leurs compositions et modes de fonctionnement seront donc également analysés (Somasundaran and Wang, 2006; Bulatovic, 2007).

Tableau 2-2: Principaux collecteurs thiols (Bulatovic, 2007).

Nom du composé	**Formule chimique générale**		
	Parent	Monothio	Dithio
Mercaptans	R-OH	R-SH	
Acide thiocarboxylique	R-C(=O)-OH	R-C(=O)-SH	R-C(=S)-SH
Acide thiocarbonique	R-O-C(=O)-OH	R-O-C(=O)-SH	R-O-C(=S)-SH
Acide thiocarbamique	H-N(H)-C(=O)-OH	H-N(R)-C(=O)-SH	H-N(R)-C(=S)-SH
		R_1-N(R)-C(=O)-SH	R_1-N(R)-C(=S)-SH
Thiourée	H_2N-C(=O)-H_2N	H_2N-C(=S)-H_2N	
Acide phosphorique	HO-P(HO)(=O)-OH		R_2O-P(R_1O)(=S)-SH
Mercaptobenzothiazole			

2.2.1.1 Chimie des xanthates

Les xanthates sont les principaux collecteurs des minerais sulfurés de métaux de bases depuis les années 1924. Ce composé organique est un produit de l'acide carbonique dont les deux atomes d'oxygènes sont remplacés par des atomes de soufre et dont l'atome d'hydrogène est remplacé par un groupe alkyle. Il est formé par association d'un alcool, du disulfure de carbone et d'hydroxyde de potassium ou de sodium. Les xanthates sont composés d'un groupement alkyl, correspondant à la chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'un groupe polaire soufré, S-C-S, qui se fixe à la surface du minéral. La formule des xanthate est donnée par la Figure 2-8 (Bulatovic, 2007; Wills and Napier-Munn, 2015).



Chaîne alkyle non polaire Hydrophobe	Groupe polaire soufré hydrophile		
	Atome de connexion	Atome de liaison	Cation, avec Me = K^+, Na^+ ou H^+

Figure 2-8: Structure des xanthates (d'après Somasundaran and Wang (2006)).

Les xanthates s'hydrolysent en solution, ce qui entraîne leur dissociation en acide xanthique qui se décompose ensuite en disulfure de carbone et en alcool correspondant. La dissociation des xanthates est accélérée par l'augmentation de la température, la diminution du pH et la diminution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. À pH alcalin, les xanthates sont beaucoup plus stables et se dissocie en d'autres composés. Les divers composés présents en solution ou en surface des minéraux (oxygène, ions ferriques ou hydroxydes de fer) peuvent également oxyder les xanthates. Le dixanthogène est le principal produit d'oxydation du xanthate (Rao, 1971) formé par l'équation suivante (Bulatovic, 2007; Fuerstenau et al., 2007):

$$2X^- = X_2 + 2e^- \tag{14}$$

X^- représentant la molécule de xanthate et X_2 la molécule de dixanthogène, représentée par la Figure 2-9.

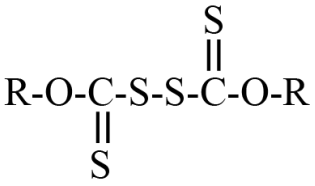


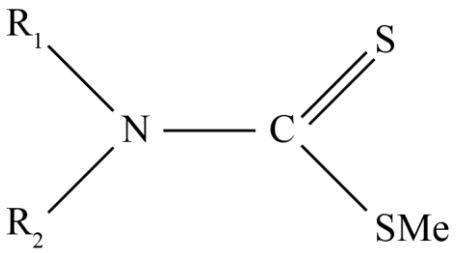
Figure 2-9: Formule chimique du dixanthogène.

L'oxydation du xanthate en dixanthogène et l'adsorption de ce dernier sur les surfaces de la pyrite serait le mécanisme principal responsable de l'hydrophobie induite aux surfaces de ce minéral (Mermillod-Blondin, 2005).

2.2.1.2 Chimie des dithiocarbamates, des dithiophosphates et des 2-mercaptobenzothiazoles

2.2.1.2.1 Les dithiocarbamates

Les dithiocrabamates sont des produits de l'acide thiocarbamique formés par association de CS_2 en excès avec une amine aliphatique primaire ou secondaire. Ces composés ont été utilisés essentiellement comme fongicide jusqu'à ce que leur potentiel de flottation des minéraux sulfureux soit découvert dans les années 1945. L'atome liant la chaîne alkyl hydrophobe au reste de la molécule est un azote. Leur formule générale est donnée par la Figure 2-10.



Chaîne alkyle non polaire Hydrophobe	Groupe polaire soufré hydrophile	
	Atome de connexion	Atome de liaison Avec Me un métal alcalin

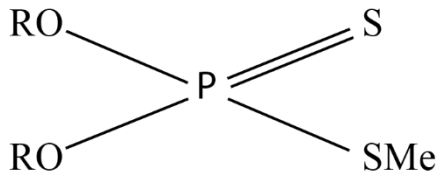
Figure 2-10: Structure générale des dithiocarbamates (d'après Lotter and Bradshaw (2010)).

La chaîne hydrocarbonée, droite ou ramifiée, de la molécule de dithiocarbamate est représentée par le radical R_1, contenant un nombre x d'atomes de carbone. Le radical R_1 peut être un groupe alkyle inférieur, allyle ou méthallyle et le radical R_2 un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur. La longueur de la chaîne hydrocarbonée de ce composé a une influence majeure sur l'action du

collecteur. L'atome d'azote connectant la chaîne alkyle au groupe polaire induit une liaison plus covalente que pour la molécule de xanthate où l'atome de connexion est un oxygène. L'azote est moins électronégatif que l'oxygène mais a une plus grosse tendance à donner des électrons, ce qui fait des dithiocarbamates des collecteurs plus puissants mais moins sélectifs que les xanthates (Lotter and Bradshaw, 2010). À cause de leurs coûts plus élevés que les xanthates, les dithiocarbamates sont peu utilisés seul pour la flottation des sulfures et rentrent généralement dans la composition de collecteurs formés de mélanges de plusieurs composés (Ngobeni and Hangone, 2013).

2.2.1.2.2 Les dithiophosphates

Les dithiophosphates sont des produits de l'acide dithiophosphorique. Ces composés sont formés par l'association d'un ou de deux alcool avec du disulfure de phosphore. L'atome liant la chaîne alkyl hydrophobe au reste de la molécule est un phosphate. La formules générale des dithiophosphates est montrée dans la Figure 2-11 (Bulatovic, 2007).



Chaîne alkyle non polaire Hydrophobe	Groupe polaire soufré hydrophile	
	Atome de connexion	Atome de liaison Avec Me un métal alcalin ou H^+

Figure 2-11: Structure générale des dithiophosphates (d'après Bulatovic (2007)).

La chaîne alkyle de la molécule est liée à l'atome de connexion de phosphate par un atome d'oxygène, ce qui diffère du xanthate et du dithiocarbamate. L'électronégativité du phosphate est inférieure par rapport à l'oxygène et à l'azote mais son électropositivité est supérieure à celle du carbone ce qui fait de ce composé un acide fort mais un collecteur moins puissant, mais plus sélectif, que le xanthate et le dithiocarbamate.

Les dithiophosphates se dissocient en solution aqueuse par l'équation (15) suivante:

$$DTP + 4H_2O \rightarrow 2ROH + 2H_2S + H_3PO_4 \qquad (15)$$

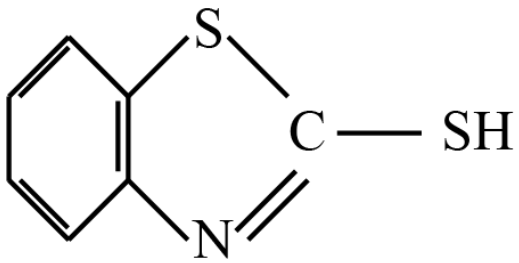
avec DTP la molécule de dithiophosphate (Figure 2-11). Les produits de leur dissociation sont un alcool, du sulfure d'hydrogène et de l'acide phosphorique. Les dithiophosphate peuvent également réagir avec l'acide sulfurique pour donner de l'eau, de l'acide sulfureux et du dithiophosphate de disulfure selon l'équation (16) (Bulatovic, 2007):

$$2DTP + H_2SO_4 \rightarrow (RO)_2PS_2S_2P(RO)_2 + H_2O + H_2SO_3 \qquad (16)$$

Les dithiophosphates sont exclusivement des collecteurs de sulfures et ils peuvent être utilisés seuls ou en association avec les xanthates ainsi que les dithiocarbamates pour augmenter les performances de flottation (Lotter and Bradshaw, 2010).

2.2.1.2.3 Les 2-mercaptobenzothiazole

Les 2-mercaptobenzothiazoles (MBT), dont la formule générale est donnée par la Figure 2-12, sont des composés hétérocycliques thioamides formés par la réaction de 2-Aminothiophenol et de CS_2. Les MBT contiennent un atome d'azote et de soufre comme donneur d'électron pouvant former des complexes hydrophobes, via leur groupe thiolate, sur différents métaux comme le fer, le cuivre le cobalt et le nickel (Feng et al., 2006).



Molécule hétérocyclique hydrophobe	Groupe polaire thiolate hydrophile	
	Atomes de connexion	Atome de liaison

Figure 2-12: Structure générale d'un 2-mercaptobenzothiazole (d'après Buckley et al. (2016) et Feng et al. (2006)).

Ces molécules sont utilisées principalement comme inhibiteur de corrosion et comme collecteur de flottation. Les MBT sont notamment considérés comme des alternatives viables aux xanthates lors de la flottation de divers minerais sulfurés mais montrent des sélectivités accrues pour les sulfures de cuivre et de zinc (Jiao et al., 2015).

2.2.2 Caractérisation de la pyrite et mécanismes d'adsorption des collecteurs

Lors de la désulfuration environnementale, la pyrite est le minéral sulfuré ciblé principalement par les collecteurs de flottation. L'un des défis de cette technique de gestion des rejets miniers est de réactiver les surfaces de ce minéral après sa possible dépression lors de la phase de concentration minéralogique. L'activation et la dépression de la pyrite ainsi que la capacité des collecteurs de flottation à s'adsorber aux surfaces de ce minéral dépendent grandement des espèces d'oxydation superficielles présentes sur sa surface.

2.2.2.1 Caractérisation de la surface de la pyrite

La nature et la diversité des espèces superficielles présentes à la surface des minéraux sulfureux proviennent essentiellement de la technique de préparation du minerai utilisée. Le type et les conditions de broyage ainsi que le mode de conditionnement sont à l'origine de la formation et de la chimie de ces espèces superficielles (Kongolo, 1991; De Donato et al., 1993; De Donato et al., 1999). La pyrite, après broyage, présente une oxydation inégale (Murphy and Strongin, 2009) avec des zones peu oxydées situées proches de zones plus intensément oxydées verticalement. Ces oxydations verticales peuvent être illustrées par la formation de « piliers » d'oxydation. La diversité des espèces superficielles est plus importante lors d'un broyage à sec du minéral (De Donato et al., 1999; Mermillod-Blondin, 2005). La Figure 2-13 présente un schéma de la structure de ce pilier après broyage à sec. Le pilier est bâti sur une base de soufre élémentaire et de polysulfures et possède une charnière d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer. Les zones externes du pilier sont des sulfates de fer, avec une prédominance pour les sulfates ferriques pouvant être hydratés au sommet du pilier et une majorité de sulfates ferreux à la base (De Donato et al., 1993; De Donato et al., 1999; Smart et al., 2000; Mermillod-Blondin, 2005).

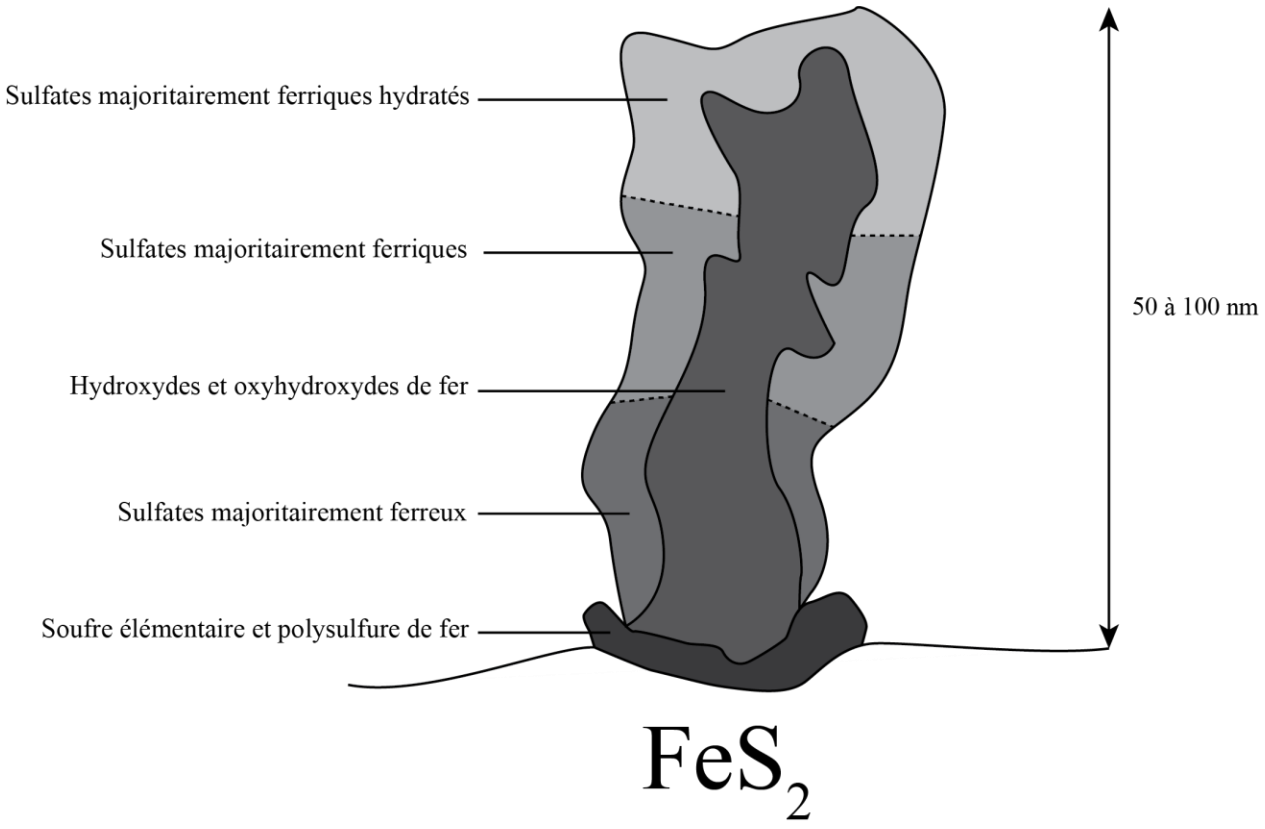


Figure 2-13: Schéma de la structure du pilier d'oxydation de la pyrite après broyage à sec (Mermillod-Blondin, 2005).

Lors du conditionnement de la pyrite en phase aqueuse, la taille des piliers d'oxydation est réduite suite à la dissolution partielle de certaines espèces superficielles et une modification de leur nature s'ensuit, selon le pH de la pulpe et le type de régulateur utilisé (Derycke et al., 2013). En effet, à pH acide – neutre, les sulfates ferriques et ferreux sont situés sur le pilier dans des proportions globalement similaires alors que les conditions alcalines (pH > 10) induisent une hydratation et une hydroxylation des sulfates ferriques situés sur le pilier ainsi qu'une stabilisation de ces espèces par des ions calcium lors de l'utilisation de la chaux comme régulateur de pH (Mermillod-Blondin, 2005; Derycke et al., 2013). Ces sulfates ferriques hydroxylés sont responsables de la dépression de la pyrite car l'adsorption du xanthate sur ces espèces est faible (Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005).

2.2.2.2 Adsorption du xanthate à la surface de la pyrite

D'après plusieurs études, le xanthate s'adsorbe plus ou moins bien sur la surface de la pyrite selon le type et la quantité d'espèces superficielles présentes. La formation de ces espèces se fait en fonction des paramètres physico-chimiques de la pulpe (De Donato et al., 1993; De Donato et al., 1999; Mermillod-Blondin, 2005; Derycke et al., 2013).

Le dixanthogène, qui est un produit d'oxydation du xanthate, est le composé xanthé principalement retrouvé aux surfaces de la pyrite dans des zones de pH acide – neutre (Cases et al., 1989; Leppinen, 1990), et serait donc le responsable majeur de l'hydrophobie induite à ce minéral. Les complexes fer – xanthate sont également des phases adsorbées retrouvés à la surface du sulfure de fer (Leppinen, 1990; Mermillod-Blondin, 2005). Mermillod-Blondin (2005) a montré qu'à pH acide – neutre, le xanthate se fixerait aux sulfates ferreux à la base des piliers pour former des complexes Fe^{2+} - xanthate, instables, rapidement transformés en dixanthogène. Cette oxydation du xanthate en dixanthogène est accompagnée de l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+}. Les oxydants proposés pour l'oxydation du xanthate sont l'oxygène dissout (Cases et al., 1989) à la surface du minéral ou un oxydant fort provenant de la surface de la pyrite comme le persulfate ($S_2O_8^{2-}$). Cases et al. (1989) ont également montré qu'à pH acide, outre le dixanthogène, le dimer d'amyl monothiocarbonate a été observé pour de hautes concentrations. Pour ces hautes concentrations, la surface de la pyrite peut être recouverte jusqu'à 26 monocouches de xanthate. L'observation du dixanthogène au DRIFTS a pu être observée à partir d'une seule monocouche.

Pour des conditions alcalines, Mermillod-Blondin (2005) a proposé une autre interprétation pour l'adsorption du xanthate sur les surfaces de la pyrite. Il a été vu qu'à des pH alcalins (>10), le xanthate se fixe difficilement à la surface de la pyrite à cause de la présence de sulfates ferriques potentiellement hydroxylés. Sans oxygène, il faut ainsi de grandes quantités de collecteur pour obtenir une hydrophobie de la pyrite. Cependant, avec une aération de la pulpe lors de la flottation, une petite quantité de xanthate adsorbé est suffisante pour un bon rendement de flottation des sulfures. L'oxygène permettrait la formation d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer, identiques au squelette du pilier, permettant une chimisorption du xanthate sur la surface du sulfure par l'intermédiaire de complexes Fe^{3+} - xanthate. Une oxydation de xanthate en dixanthogène se déroulerait ensuite, toujours grâce à l'oxygène, correspondant à une diminution du potentiel Zéta sur la surface de la pyrite (Cases et al., 1993; López Valdivieso et al., 2005).

2.2.2.3 Adsorption du dithiophosphate, du dithiocarbamate et du mercaptobenzothiazole sur la surfaces de la pyrite

2.2.2.3.1 Adsorption du dithiophosphate

Les dithiophosphates s'adsorberaient à la surface de la pyrite par des processus similaires aux xanthates (Valli et al., 1994; Bulatovic, 2007; Fuerstenau et al., 2007). Le dimère du DTP, le dithiophosphatogène (DTP_2), équivalent du dixanthogène pour le xanthate, se formerait par oxydation à la surface de la pyrite à des pH acide/neutre. Valli et al. (1994) ont proposé les ions $S_2O^{2-}{}_8$ et $S_2O^{2-}{}_7$ situés à la surface du sulfure comme oxydant majeur. Les équations 17 et 18 montrent que ce dimère est plus difficile à obtenir que le dixanthogène ce qui expliquerait les moins bonnes récupérations de pyrite avec des collecteurs à base de DTP à des pH supérieurs à 6 (Fuerstenau et al., 2007):

$$X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^- \qquad (17)$$

Avec E^0 = -0.06 V

$$(DTP)_2 + 2e^- \rightarrow 2DTP^- \qquad (18)$$

Avec E^0 = 0.025 V

À des pH alcalins, Grano et al. (1997) ont montré que l'adsorption des DTP sur la surface de la chalcopyrite est également diminuée par la présence d'espèces superficielles d'oxydation (oxy-hydroxide de fer). Nagaraj and Brinen (2001) ont mis en évidence des complexes (Fe(DTP)(OH)) sur la surface de la pyrite après conditionnement avec du DTP à pH 9.2. Leurs études n'ont pas permis d'observer le $(DTP)_2$ sur la surface du sulfure pour ce pH, ce qui laisserait penser que, pour des pHs alcalins, l'adsorption du DTP se ferait uniquement par des complexes Fe - DTP. Cette adsorption s'effectuerait entre l'atome de soufre du DTP et celui de fer de la pyrite (Chen et al., 2013).

2.2.2.3.2 Adsorption du dithiocarbamate

Les études de Nagaraj and Brinen (2001) ont également mis en évidence la présence de $(DTC)_2$, le dimère du dithiocarbamate, ainsi que des complexes fer – DTC sur les surfaces de la pyrite après conditionnement à pH 9.2. Leur étude n'a cependant pas permis de déterminer si le dimère du collecteur se forme de manière distincte au complexe fer – DTC ou s'il est produit par ce complexe. Le fait d'avoir observé les deux espèces simultanément leur permet de suggérer que le $(DTC)_2$ ainsi que le complexe fer – DTC sont plus stables que les espèces correspondantes aux xanthates et aux DTP et que l'adsorption des DTC est plus complexe car elle implique plus d'espèces. Les essais de Bradshaw et al. (1992) ont permis d'identifier les paramètres de flottation de la pyrite optimaux lors de l'utilisation de DTC soit, une chaîne alkyl de type di-n-propyl et un pH de flottation acide. Comme pour le DTP, Chen et al. (2013) ont montré que l'adsorption du DTC sur la surface de la pyrite se ferait entre l'atome de soufre du DTC et l'atome de fer de la pyrite.

2.2.2.3.3 Adsorption du mercaptobenzothiazole

L'adsorption des MBT sur la surface de la pyrite proviendrait quant à elle d'une liaison chimique entre les atomes exocycliques de soufre ou d'azote, présentant une charge négative, situés sur le groupe polaire de la molécule de MBT et les sites métalliques, les atomes de fer, à la surface de la pyrite (Numata et al., 1998; Feng et al., 2006; Liu et al., 2012). Cette adsorption serait optimale pour des pH compris entre 3 et 8 et la flottation des particules de pyrite à des pH supérieurs à 8 se ferait plus difficilement. D'après Buckley et al. (2016), le produit d'oxydation du MBT (MBT_2) est le principal composé adsorbé sur les surfaces de pyrite grâce à des conditions plus favorables sur le plan énergétique (Numata et al., 1998). Pour les pH alcalins, une adsorption électrostatique se produirait entre les ions MBT et les atomes de Fe de la pyrite (Wang et al., 2004).

2.2.3 Contrainte environnementale et sanitaire: toxicité et écotoxicité des collecteurs de sulfures

Les xanthates, lorsqu'ils se décomposent en solution ou à l'air libre, produisent du disulfure de carbone, CS_2 (Shen et al., 2016). Le CS_2 est un gaz inflammable et toxique dont l'exposition est règlementée à 20 ppm en moyenne sur une période de 8 heures (Kunene, 2015). Les études de Donoghue (1998) ont montré que, dans les usines de concentration, des émanations de CS_2 de plus de 60 ppm peuvent survenir lors de l'ajout de l'eau dans les cuves de xanthate. Le code de santé,

de sécurité et de remise en état des mines en Colombie-Britannique a, en juin 2017, diminué les concentrations de CS_2 permises dans les usines où le xanthate est utilisé à 1 ppm. Les effets du CS_2 qui ont notamment été identifiés sur la santé humaine après inhalation sont, pour des expositions entre 300 et 400 ppm durant quelques heures, des irritations des yeux et de la peau, des tremblements, des maux de tête et des malaises. Des expositions à plus long termes peuvent impacter le système nerveux, entrainer des risques de maladies cardiaques, induire des lésions oculaires et des pertes auditives. Une exposition à plus de 4800 ppm durant plusieurs minutes peut entrainer un coma et la mort (Price et al., 1997; Sulsky et al., 2002; Kunene, 2015). Le CS_2 est également utilisé dans la formation des molécules de dithiocarbamate, dithiophosphate et de mercaptobenzothiazole. Cependant, les collecteurs utilisant ces composés génèrent peu de CS_2 lors de leur décomposition grâce à la stabilité hydraulique conférée par la forme liquide des collecteurs.

Des concentrations résiduelles en réactif de flottation sont également retrouvées dans les effluents miniers. Ces concentrations résiduelles peuvent avoisiner la moitié des concentration initiales d'après Rezaei et al. (2018) ou jusqu'à 4 mg/L d'après Vigneault et al. (2009). Ces molécules et leurs produits de dégradation peuvent avoir des conséquences néfastes sur le biote et les eaux souterraines si la gestion des effluents miniers est mal réalisée. Le xanthate et ses produits de dégradation peuvent s'absorber sur les lamelles branchiales des truites arc-en-ciel et réagir avec l'hémoglobine ou s'adsorber sur la surface de leurs branchies entrainant des interférences avec la captation de l'oxygène ainsi qu'avec l'élimination des déchets. Le xanthate pourrait également faciliter l'accumulation du cadmium dans les cellules respiratoires épithéliales de cette espèce ainsi que la formation de complexes hydrophobes dans leurs membranes. Les effets sur les sols ne sont également pas à négliger car le CS_2 auraient des incidences inhibitrices de nitrification (Pearse, 2005).

Pour définir la toxicité d'un produit, la concentration létale est principalement utilisée. La LC_{50} est la concentration d'une substance pour laquelle 50% de la population d'un organisme spécifique a été tuée pour une durée de 96 heures (Blazy and Jdid, 2000a; Aubertin et al., 2002).

Le Tableau 2-3 présente les informations écotoxicologiques pour les principaux collecteurs de sulfures provenant de divers fournisseurs. Le Potassium Amyl Xanthate de FLOTTEC, qui est la molécule de référence de l'étude, montre un LC_{50} sur la truite-arc-en-ciel compris entre 10 et 100 ml/L. Plusieurs molécules de DTP (FLOTTEC 2200, LC_{50} de 4.4 mg/L sur la truite), de DTC

(FLOTTEC X60-02, LC_{50} de 6.9 mg/L sur le Guppy) et de MBT (FLOTTEC 534, LC_{50} de 1.8 mg/L sur la truite-arc-en-ciel) montrent des toxicités importantes. L'un des collecteurs de l'étude, l'AERO 3739, indique, pour le benzothiazole, un LC_{50} compris entre 0.3 et 1.1 mg/L pour la truite arc-en-ciel et de 3.8 mg/L pour le crapet arlequin. Les composés de benzothiazole, présentent en particulier des toxicités élevées avec des LC_{50} inférieures à 4 mg/L sur les espèces de truite arc-en-ciel et de Crapet arlequin. Il apparait également que les espèces n'ont pas toutes des sensibilités identiques à un même composé. Le collecteur FLOTTEC 2801 a pour une même molécule, le sodium diisobutyl monothiophosphate, des LC_{50} de 30 mg/L sur la truite arc-en-ciel et supérieur à 791 mg/L sur le poisson zèbre.

Tableau 2-3: Informations écotoxicologiques de différents collecteurs de sulfures.

Origine	**Composé**	**Test de toxicité**	**Espèce**	**Résultats de toxicité (mg/L)**
Fiche technique FLOMIN C 3330 (2005)	Sodium isopropyl xanthate	LC_{50}	Truite arc-en-ciel	595
Fiche technique FLOTTEC SIPX (2015)	Sodium isopropyl xanthate	LC_{50}	Truite arc-en-ciel	10
		LC_{50} (sulfure de sodium)	Pontius gonionotus	0.0027
Fiche technique FLOTTEC PAX (2009)	Potassium Amyl Xanthate	LC_{50}	Truite arc-en-ciel	10-100
Fiche technique FLOTTEC 2200 (2015)	Aryl dithiophosphate	LC_{50}	Truite	4.4
Fiche technique FLOTTEC 534 (2015)	Mélange de mercaptobenzothiazole et dithiophosphate	LC_{50} (sodium 2-mercaptobenzothiazole)	Truite arc-en-ciel	1.8
Fiche technique FLOTTEC 2801 (2016)	(Association de) Dithiophosphate	LC_{50} (sodium diisobutyl monothiophosphate)	Truite arc-en-ciel	30
			Poisson zèbre	>791
Fiche technique AERO 5110 (2015)	Thionocarbamate modifié	LC_{50}	Truite arc-en-ciel	2.8
Fiche technique FLOTTEC X60-02 (2015)	Dithiocarbamate (Sodium diethyldithiocarbamate trihydrate)	LC_{50}	Guppy	6.9
Fiche technique AERO 3739 (2014)	Mélande de benzothiazole et de dithiocarbamate	LC_{50} (composé de benzothiazole)	Truite arc-en-ciel	0.3-1.1
			Crapet arlequin	3.8

Il ressort également la présence d'hétérogénéités de toxicités entre les fournisseurs pour des mêmes molécules. Le sodium isopropyl xanthate de FLOMIN montre un LC_{50} de 595 mg/L sur la truite arc-en-ciel alors qu'une molécule identique de la compagnie FLOTTEC montre un LC_{50} sur la

même truite arc-en-ciel de seulement 10 mg/L. Il ressort cependant que plusieurs résultats de toxicité se rapprochent, voire dépassent, les concentrations résiduelles de collecteur pouvant être retrouvées après la flottation (jusqu'à 4 mg/L).

L'impact de ces composés sur le biote est donc à prendre en grande considération. Bien que la directive 019 ne règlemente pas ces concentrations résiduelles en collecteur, le test de toxicité présent dans la directive le fait indirectement.

2.3 Conclusion et besoin en recherche

La désulfuration environnementale est une technique de gestion intégrée des résidus miniers, basée sur une méthode assez complexe de séparation minéralogique: la flottation. Plusieurs interactions entrent en jeu lors du processus de flottation avec divers états de la matière: solides, gazeux et aqueux. Les collecteurs de flottation occupent une place centrale conditionnant les performances de cette technique minéralurgique ainsi que dans le processus de désulfuration. Les premières décennies de recherche concernant la désulfuration environnementale se sont basées sur un collecteur de sulfures en particulier: le xanthate. Il a été découvert depuis plusieurs années que ce composé peut s'avérer toxique aussi bien pour les travailleurs l'utilisant que pour le biote. Les compagnies minières se tournent donc vers des molécules alternatives aux xanthates pour flotter les sulfures, les DTC, les DTP et les MBT. Les interactions entre ces molécules et les surfaces minérales ainsi que leurs impacts sanitaires et environnementaux sont cependant beaucoup moins documentées que pour la molécule de xanthate, ce qui entraine des difficultés de dosage.

Pour envisager le remplacement des xanthates dans les processus de flottation des sulfures à grande échelle, une meilleure connaissance de ces molécules est indispensable. Surtout, les fournisseurs partagent peu d'informations sur la composition et la pureté de leurs produits manufacturés. La compréhension des mécanismes d'adsorption de ces collecteurs à la surface de la pyrite permettra de comprendre et de doser leur utilisation dans divers contextes miniers. Les informations sur la toxicité de ces composés, notamment les quantités CS_2 générées, ainsi que sur leurs impacts environnementaux sont rares et la comparaison avec le xanthate est difficile. Avant d'envisager le remplacement de la molécule de xanthate dans le processus de flottation des sulfures, des analyses toxicologiques et écologiques poussées sur ces composés sont nécessaires, mais non abordés dans ce mémoire.

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODE

Le chapitre 3 présente le matériel qui a été utilisé lors de l'étude ainsi que les méthodes de préparations associées. La phase fondamentale du projet a été effectuée pour la compréhension des mécanismes d'interaction de différents collecteurs vis-à-vis de la pyrite pure. La phase appliquée du travail comprend des essais de flottation réalisés sur le minerai d'une mine en exploitation. Les méthodes de caractérisations physique, chimique et minéralogique de ces échantillons sont vues en détails. Ensuite, les méthodes de quantification (UV-Visible) et de caractérisation (DRIFTS) de l'adsorption des collecteurs de flottation sur la surface de la pyrite seront présentées.

3.1 Matériaux utilisés

3.1.1 Pyrite pure: Origine, préparation, conditionnement et caractérisations

Une pyrite pure provenant du Pérou a été utilisée lors de la phase fondamentale de l'étude. Cette pyrite a été pulvérisée au marteau avant d'être broyée à sec à l'aide d'un broyeur à billes (broyeur planétaire FRITSCH PULVERISETTE 5). La fraction 32-63 µm a été isolée suite à un tamisage à sec et conservée dans un contenant hermétique sous vide durant un maximum de 5 jours pour éviter son oxydation. Cette fraction a été choisie pour sa capacité à fournir des spectres DRIFTS de haute qualité (Derycke, 2012) ce qui permet de bien caractériser l'évolution de la surface de la pyrite. Les tests de conditionnement ont été réalisés durant 1 heure en homogénéisant 3 g de pyrite et 40 ml d'eau ultra-pure dans un bécher grâce à un agitateur magnétique et une plaque agitatrice. Le pH de la solution a été soit fixé à 10,5, avec ajout de NaOH ou de CaO, ou soit laissé dériver naturellement jusqu'un pH final compris entre 4 et 4,5 après l'heure de conditionnement. Les collecteurs de flottation ont ensuite été ajoutés et homogénéisés avec la pulpe durant 10 min. Les phases solides et liquides ont alors été séparées grâce à une pompe à vide et un papier filtre. Le liquide a été analysé par UV-Visible pour quantifier la quantité de collecteur non adsorbée sur la surface de la pyrite et le solide a été caractérisé par spectrométrie infrarouge (DRIFTS) pour mettre en évidence les espèces superficielles présentes sur ces surfaces ainsi conditionnées.

3.1.2 Minerai d'une mine en activité (Goldex, Val d'Or, Québec): Origine, flottation et caractérisations

Le minerai qui a été utilisé pour les essais de désulfuration de la phase appliquée de l'étude a été échantillonné de façon représentative à la sortie du concasseur de la mine d'or Goldex en opération, située à Val-d'Or, au Québec (Canada). Les échantillons ont été conditionnés en sacs de 2 kg dont la granulométrie était de 99% de la masse passant sous 2 millimètres. Pour réaliser les tests de flottation, le minerai a subi un broyage humide à 60% solide pour obtenir une distribution granulométrique de 80% massique passant 125 µm. Cette distribution granulométrique a été vérifiée par tamisage humide (tamis de 38, 45, 53, 75, 106, 125, 150, 212, et 300 µm). La pulpe a alors été transférée dans la cellule de flottation (5,4L Denver D-12) où l'agitation a été fixée à 1200 RPM et le niveau ajusté à 37% solide. Le conditionnement de la pulpe a été réalisé pendant 3 minutes durant lesquels le pH a été fixé à 9,5 (avec ajout de NaOH ou de CaO) ou à 6 (avec ajout de H_2SO_4) et où la première dose de collecteur a été ajoutée (35 g/t) avec du moussant (MIBC 2 g/t). Le premier concentré de flottation a ensuite été collecté durant 1 min à un débit d'air de 10 L/min et un intervalle de raclage de 10 s. Le deuxième ajout de collecteur a ensuite été effectué (7,5 g/t) avec du moussant (MIBC, 1 g/t) et la pulpe a été conditionnée durant 30 s avant de récupérer le second concentré de flottation durant 2 min avec un intervalle de raclage de 10 s. Cette dernière étape d'ajout de collecteur et de moussant a ensuite été renouvelée et le troisième et dernier concentré de flottation a été récupéré durant 3 min avec un intervalle de raclage de 15 s. Cette méthodologie a été calquée sur celle approuvée et utilisée en routine à la mine durant leurs tests d'optimisation du circuit de flottation. Les concentrés et les rejets de flottation ont ensuite été filtrés, séchés (four à 60 ºC) et homogénéisés avant d'être caractérisés. Pour calibrer la méthode de flottation et s'assurer d'obtenir une bonne représentativité dans les résultats, 3 essais de flottation identiques ont été réalisés sur le matériel Goldex en utilisant les paramètres de l'études et un collecteur à base de xanthate. Ces essais, présentés en ANNEXE A, ont montré des différences maximums de 2% dans les récupérations en soufre total finales ainsi que des cinétiques de flottation très proches, ce qui a permis de confirmer la méthode de flottation utilisée.

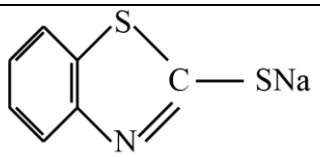
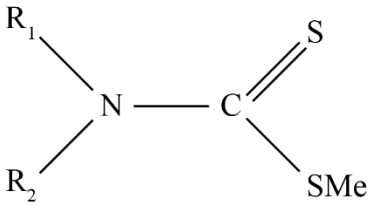
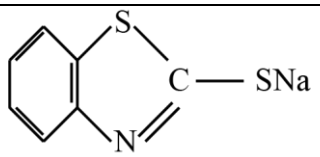
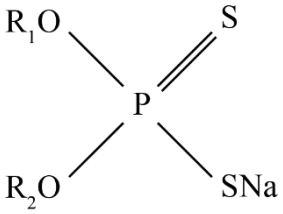
3.1.3 Collecteurs de flottation

Du Potassium Amyl Xanthate (PAX, QUADRA CHEMICALS) a été utilisé comme collecteur de référence pour les phases fondamentales et appliquées de l'étude. Pour la quantification et la

qualification de l'adsorption des collecteurs sur la pyrite, le PAX a préalablement été purifié à 96.8% (méthode décrite dans la partie 3.2.4) pour éliminer les impuretés susceptibles d'interférer dans les analyses UV-Visible et DRIFTS.

Comme alternative au xanthate pour la flottation des sulfures, deux collecteurs liquides, connus pour leur efficacité vis-à-vis de la flottation des sulfures ont été fournis par le groupe SOLVAY-CYTEC, l'AERO 3739, un mélange de dithiocarbamate et de benzothiazole et l'AERO 404, un mélange de dithiophosphate et de mercaptobenzothiazole. Leur composition, fournie par les fiches signalétiques des produits, est donnée dans le Tableau 3-1. Pour caractériser l'adsorption des collecteurs AERO par UV-Visible (collecteur résiduel) et par DRIFTS (en surface de la pyrite), du 2-mercaptobenzothiazole de sodium pur à 96% a également été utilisé.

Tableau 3-1: Composition des collecteurs AERO 3739 et AERO 404.

Collecteur	**Composition**		**%**
AERO 3739	Composé de benzothiazole		25-35
	Dialkyl dithiocarbamate		7-13
	Sulfures inorganiques		1-5
	Hydroxyde de sodium		0,5-1,5
AERO 404	Mercaptobenzothiazole de sodium		20-25
	Di-sec-butyl dithiophosphate de sodium		10-15

3.2 Méthodes utilisées

3.2.1 Caractérisation physique

3.2.1.1 Densité relative de la pyrite pure

La densité de la pyrite est donnée par le rapport entre sa masse volumique et celle de l'eau (1 g/cm^3). Cette information permet d'apporter des précisions sur la pureté du minéral en comparant la densité calculée avec la densité théorique de la pyrite (5,01 g/cm^3). La densité de la pyrite utilisée lors de l'étude a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Micromeretics Accupyc 1330, exactitude de ± 0,01 %) suivant la norme ASTM D854 (ASTM, 2014).

3.2.2 Caractérisation chimique

3.2.2.1 Spectrométrie de Fluorescence X (FRX)

Une analyse en roche totale (réalisée au laboratoire SGS) par fusion en disque et analyse FRX a permis de déterminer la composition en éléments majeurs et mineurs (Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, Ti, Mn, P, Cr, V) du minerai de la mine Goldex (Table 4-3). La fusion de l'échantillon permet son homogénéisation pour une analyse plus précise ainsi qu'une minimisation de l'effet perturbateur lié à la matrice. Le matériau analysé est réduit en poudre et mélangé avec une matrice de métaborate de lithium ($LiBO_2$) pour subir une fusion à haute température (entre 800 et 1100 °C). Lors de cette fusion, le métaborate de lithium, qui a une incidence très faible sur la génération du signal de fluorescence X, prend le rôle de solvant pour les oxydes. Après refroidissement, un disque de verre homogène est formé et une analyse XRF précise peut être réalisée (Spangenberg et al., 1994; Claisse, 1995).

3.2.2.2 Four à induction

L'analyse du soufre et du carbone total de la pyrite ainsi que du minerai de la mine Goldex (alimentations, concentrés et rejets de flottation) a été réalisée grâce à un four à induction. Les échantillons sont pulvérisés et mélangés avec du fer, permettant la fusion complète du matériau, et du tungstène, aidant à limiter les éclaboussures durant l'analyse. Ce mélange subit alors une combustion en présence d'oxygène dans un four à induction à haute fréquence (Eltra CS-2000).

Les gaz de combustion (SO_2 et CO_2 principalement) sont filtrés puis analysés par quatre cellules d'absorption infrarouge permettant la quantification du soufre et du carbone total de l'échantillon.

3.2.2.3 Spectrométrie d'Émission Atomique à Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES)

La pyrite pure utilisée durant la phase fondamentale de l'étude ainsi que l'un des rejets de flottation de la phase appliquée (pour analyse du soufre sulfate après digestion HCl) ont été analysés par Spectrométrie d'Émission Atomique à Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 3000DV) (Skoog et al., 2017). La technique d'ICP-AES permet d'analyser une grande partie des éléments d'un échantillon, qu'ils soient majeurs, mineurs ou en traces. L'échantillon subit dans un premier temps une digestion totale à l'acide par HNO_3/Br2/HF/HCL et la solution obtenue est analysée par ICP-AES pour les éléments Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te, Ti et Zn. Les éléments de la solution sont excités par un plasma d'argon. Lorsque les électrons des atomes (à analyser) ainsi excités retrouvent leurs états d'origine, une libération d'une fluorescence sous la forme d'émission de photons X, propre à chaque élément, est émise. L'intensité de cette dernière est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution. Ces émissions et leurs intensités sont captées et enregistrées dans un logiciel qui permet de déterminer la fraction massique de chaque élément suivant la concentration analysée, la masse initiale de l'échantillon et le volume finale de la solution. Les analyses ICP-AES ont notamment permis de vérifier la composition chimique de la pyrite pure et de mettre en évidence les potentielles impuretés.

3.2.3 Caractérisations minéralogiques

3.2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier et de quantifier plus ou moins précisément les principales phases minérales constituants un échantillon. La pureté de la pyrite utilisée lors de la phase fondamentale a ainsi été vérifiée et la composition minérale du minerai de la mine Goldex a été déterminée à l'aide de cette technique. L'échantillon subit une micronisation à l'isopropanol pour éviter les dissolutions et les précipitations et assurer le séchage de l'échantillon. L'objectif de cette micronisation est d'obtenir des particules ayant un diamètre inférieur à 10 µm et ainsi diminuer le risque d'orientations préférentielles des cristaux tout en maximisant la quantité de cristallites.

Les analyses DRX des échantillons ainsi préparés ont été réalisées sur un appareil Bruker A.X.S Advance D8. La poudre minérale est bombardée de rayons X qui vont être diffractés selon la nature cristallographique des minéraux constitutifs des poudres analysées. En effet, chaque minéral possède un arrangement de ses atomes propres (géométrie et distances de plans inter-réticulaires) formant le réseau cristallin. Lorsqu'un faisceau de rayons X entre en contact avec un cristal, il est diffracté dans une direction particulière suivant la loi de Bragg (Bragg, 1912). Un détecteur permet de capter ces rayons X diffractés selon l'angle 2Θ de déviation du faisceau et un diffractogramme peut être généré grâce à l'intensité du faisceau diffracté dans le spectre des angles de déviation.

Grâce à deux logiciels (EVA® et TOPAS® de Bruker), il est possible d'interpréter les pics du diffractogramme, d'identifier (EVA®) et de semi-quantifier les phases minérales majeures et mineures de l'échantillon. La semi-quantification des espèces ainsi identifiées est possible selon une modélisation mathématique (méthode Rietveld (Rietveld, 1969) sur laquelle repose TOPAS®) mais la limite de détection est d'un minimum de 1%. C'est pourquoi une réconciliation minéralogique est indispensable pour obtenir une quantification minérale précise.

3.2.3.2 Microscopie Optique (MO) en lumière réfléchie

La pyrite pure ainsi que le minerai de la mine Goldex ont été analysés en microscopie optique en lumière réfléchie (Zeiss AxioImager M2m) pour l'observation et l'identification des minéraux opaques (sulfures essentiellement) grâce à des agrandissements pouvant aller jusque 1000 fois. Outre l'identification des sulfures, la microscopie optique en lumière réfléchie permet d'apporter des informations sur la forme, la texture, les assemblages, l'altération et la paragénèse des minéraux opaques. Pour être observés en MO en lumière réfléchie, les échantillons sont mélangés avec une résine et du carbone (qui empêche la ségrégation des particules pour une meilleure représentativité de la surface observée) dans un porte échantillon. La section est ensuite polie sur un disque rotatif et un abrasif au diamant à distribution granulométrique décroissante pour permettre l'obtention de surfaces bien polies autorisant l'observation au microscope optique.

L'observation des minéraux opaques est possible grâce à un faisceau de lumière naturelle vibrant dans plusieurs directions et qui est polarisée pour vibrer dans une seule direction. Ce faisceau est dirigé vers la section polie qui va le réfléchir pour permettre son observation grâce à plusieurs miroirs. Cette lumière polarisée peut être analysée ou non, et permet l'exploitation des propriétés optiques favorisant les observations. La couleur, la dureté, la forme, le pouvoir réflecteur, le

pléochroïsme, l'anisotropie, ou encore les réflexion internes sont des caractéristiques qui permettent d'identifier les minéraux en microscopie optique en lumière réfléchie.

3.2.3.3 Microscope Électronique à Balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

L'observation des sections polies en MO en lumière réfléchie permet d'identifier les minéraux opaques grâce à des critères visuels. Pour confirmer ces identifications et déterminer la stœchiométrie, l'examen des sections polies au microscope électronique à balayage et microanalyse (MEB-EDS) est indispensable. Le MEB permet des grossissements allant jusqu`à 100 000 fois avec une résolution de quelques microns en conditions standards. Son utilisation rend possible la vérification des stœchiométries et des morphologies des minéraux opaques et de la gangue grâce à la fluorescence des rayons X. Le MEB utilisé pour l'analyse des sections polies est un Hitachi S-3500N équipé avec un détecteur EDS-Bruker Nano GmbH-XFlash Detector 630M.

La section polie est bombardée par un faisceau d'électrons dont les interactions vont générer des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons d'Auger et des rayons X qui vont être captés par plusieurs détecteurs. Ces émissions sont converties en signaux électriques pour être interprétées. Les électrons secondaires proviennent des couches superficielles et apportent des informations sur la topographie de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau primaire et le noyau des atomes des éléments de l'échantillon génère des électrons rétrodiffusés. Les émissions d'électrons rétrodiffusés sont plus ou moins importantes selon le numéro atomique des atomes et leur détection permet en mode image d'apporter des informations qualitatives sur la phase minérale. Les rayons X, qui sont émis lors du bombardement d'électrons (en mode ponctuel ciblant une phase ou en mode plage totale pour cibler une surface), sont captés par le detecteurEDS ce qui permet l'analyse des éléments chimiques composant l'échantillon par fluorescence X. La concentration et la nature des éléments sont déterminés grâce à leur longueur d'onde et à l'intensité de l'émission. L'analyse de ces rayons X permet d'obtenir la composition élémentaire des phases minérales (mode ponctuelle) et même une cartographie élémentaire dans une plage donnée.

Pour obtenir des informations sur les sulfures résiduels dans les rejets de flottation, une analyse SEM-EDS avec le système QemSCAN® (évaluation quantitative automatisée de minéraux par microscope électronique à balayage) d'un des rejets (essai optimal) a été réalisée au laboratoire SGS. Le QemSCAN® est un logiciel d'acquisition de données minéralogiques automatisé utilisant

le MEB couplé avec la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS). Cette technique, reconnue et utilisée dans l'industrie minière, permet notamment d'étudier rapidement la quantification minéralogique, la texture des grains (notamment le degré de libération, ou la surface exposée d'une phase donnée) et la distribution élémentaire parmi les phases en présence. L'analyse est réalisée sur plusieurs sections polies à des granulométries calibrées permettant de corriger les différents effets sérologiques et donnant des informations statistiquement fiables (sur plusieurs dizaines de milliers de grains).

3.2.3.4 Réconciliation minéralogique

Pour obtenir une composition minéralogique précise du minerai de la mine Goldex, une réconciliation minéralogique basée sur la complémentarité des analyses DRX, S/C, FRX, MEB-EDS et MO en lumière réfléchie a été réalisée (Bouzahzah et al., 2008). D'après la MO, l'unique sulfure présent dans le minerai utilisé pour les essais de flottation est la pyrite. Il a été possible de calculer la proportion de cette dernière grâce aux analyse S/C par combustion et $S_{sulfate}$ (digestion HCl et analyse ICP-AES) selon:

$$\%\,pyrite = 100 \times \frac{\%S_{sulfure}}{\%S_{pyrite}} \tag{19}$$

avec $\%S_{sulfure}$ le pourcentage massique de soufre associé aux sulfures dans l'échantillon ($S_{sulfure} = S_{total} - S_{sulfate}$) et $\%S_{pyrite}$ la proportion théorique de soufre dans la pyrite (53,45%) confirmée par MEB-EDS.

Ensuite, la fraction massique des éléments calculé grâce à la proportion massique et à la stœchiométrie des minéraux identifiés par DRX, MO et MEB-EDS doit correspondre à la fraction massique des éléments calculés par les analyses chimiques. La Figure 3-1 présente les données de réconciliation pour le minerai de la mine Goldex dont le R^2 associé est de 0.99.

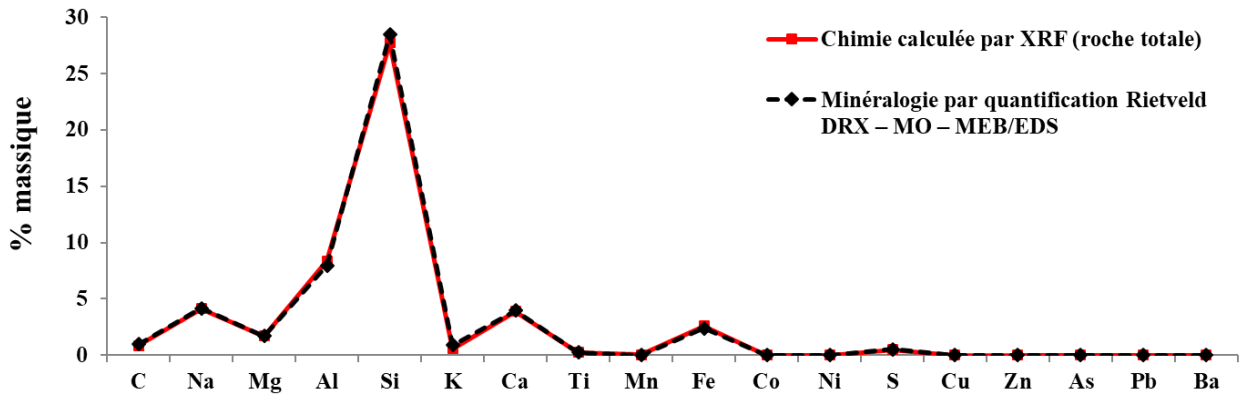


Figure 3-1: Données de réconciliation minéralogique du minerai de la mine Goldex.

3.2.3.5 Potentiels de génération d'acidité et de neutralisation

Le potentiel de génération d'acidité (PA) permet de quantifier la génération hypothétique d'acidité d'un échantillon lors de l'oxydation des sulfures le composant. Le potentiel de neutralisation (PN) est utilisé pour évaluer la quantité d'acide pouvant être neutralisée par ce même échantillon grâce aux minéraux neutralisant (essentiellement les carbonates). Le PA et le PN sont exprimés en kg $CaCO_3$/t. L'interprétation du PA et du PN se fait par le bilan acide base, en calculant le Potentiel Net de Neutralisation (PNN) qui compare les potentiels par soustraction selon l'équation 20 (Miller et al., 1991).

$$PNN = PN - PA \tag{20}$$

Ainsi, il sera considéré pour un PNN > 20 kg $CaCO_3$/t que l'échantillon n'est pas générateur d'acidité alors que pour un PNN < -20 kg $CaCO_3$/t, une acidité pourrait potentiellement être générée par ce matériel. Entre 20 et -20 kg $CaCO_3$/t la génération d'acidité ou non de l'échantillon est incertaine (Miller et al., 1991).

Le potentiel de génération d'acidité est calculé par l'équation 21 (Sobek, 1978) :

$$PA = 31{,}25 \times \%S_{sulfure} \tag{21}$$

Avec PA le potentiel d'acidité en kg $CaCO_3$/t, $\%S_{sulfure}$ ($S_{sulfure} = S_{total} - S_{sulfate}$), la fraction massique de soufre associé aux sulfures dans l'échantillon. Le coefficient 31,25 est origine des équations d'oxydation de la pyrite et de neutralisation de la calcite suivant la formule 22:

$$31{,}25 = \frac{M_{CaCO3}}{M_s} \times \frac{1000\ kg/t}{100\%} = 10 \times \frac{100}{32} \quad (22)$$

Avec M_{CaCO3} la masse molaire de la calcite (g/mol) et M_s, la masse molaire du soufre (g/mol).

Les principaux minéraux pouvant neutraliser l'acidité générée par les sulfures sont les carbonates, les silicates et certains hydroxydes. Cependant, toutes les espèces minérales ne permettent pas de neutraliser la même quantité d'acidité et leurs cinétiques de réactions sont différentes. La principale source de neutralisation provient des carbonates et notamment de la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) qui sont les espèces les plus réactives face à la génération d'acidité. De nombreuses méthodes chimiques ou minéralogiques existent pour calculer ce potentiel (Sobek, 1978; Miller et al., 1991; Kwong, 1993; Lawrence and Wang, 1997; Paktunc, 1999). Connaissant la minéralogie du minerai de la mine Goldex et sachant que le carbone est uniquement associé aux carbonates (calcite et dolomite), la méthode de calcul du PN carbonates a été utilisée pour ce cas d'étude (formule 23) (Lawrence and Wang, 1997).

$$PN = 83{,}3 \times \%C \quad (23)$$

Avec PN le potentiel de neutralisation en kg $CaCO_3$/t, %C le pourcentage massique de carbone dans l'échantillon. Le coefficient de 83,3 est calculé grâce à l'équation de neutralisation de la calcite suivant l'équation 24:

$$83{,}3 = \frac{M_{CaCO3}}{M_C} \times \frac{1000\ kg/t}{100\%} = 10 \times \frac{100}{12} \quad (24)$$

avec M_{CaCO3} la masse molaire de la calcite (g/mol) et M_C, la masse molaire du carbone (g/mol).

3.2.4 Purification du Potassium Amyl Xanthate (PAX)

Le PAX utilisé lors de l'étude fondamentale a été purifié pour éliminer les impuretés, majoritairement des polysulfures, pouvant amener des interférences lors des analyses UV-Visible (quantification de l'adsorption du collecteur) et DRIFTS (qualification de l'adsorption des collecteurs). Le xanthate a tout d'abord été broyé et dilué dans l'acétone, préalablement chauffé, jusqu'à sa totale solubilisation. Cette solution a été filtrée et placée dans une ampoule à décanter. Le mélange est alors séparé en deux phases, une phase jaune dans la partie inférieure de l'ampoule,

le xanthate pur, et une phase rouge dans la partie supérieure, les polysulfures. La solution de xanthate est ensuite récupérée, refroidie et précipitée grâce à du diéthyl éther (Rao, 1971; Kongolo, 1991). Le xanthate ainsi purifié a été séché et conservé dans un contenant fermé hermétiquement. La purification des collecteurs à base de DTC-MBT et DTP-MBT n'est pas possible car ces collecteurs sont des mélanges de plusieurs composés aux chimies variées.

3.2.5 Quantification des collecteurs résiduels par UV-Visible

Durant la partie fondamentale de ce travail, après le conditionnement de la pyrite avec les différents collecteurs de l'étude, à pH naturel et alcalin, le liquide et le solide ont été séparés et le liquide a été analysé par UV-Visible (spectrophotomètre Ultrospec 2100 pro) pour déterminer la quantité de collecteur résiduelle dans la solution. En connaissant la quantité initiale de collecteur ajoutée dans la pulpe et la quantité résiduelle dans la solution, il est possible de connaitre la quantité de collecteur adsorbée en principe sur la surface minérale. La loi de Beer-Lambert est utilisée pour le calcul des concentrations résiduelles en collecteur dans la solution (équation 25).

$$A = C_e \times \varepsilon \times \mathrm{l} \qquad (25)$$

avec A, l'absorbance, C_e, la concentration résiduelle de collecteur dans la solution ($mol.l^{-1}$), ε, le coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) et l, la largueur de la cellule (1 cm).

Lors de l'analyse par UV-Visible, c'est l'absorbance de la solution qui est obtenue, sous la forme d'un spectre entre les longueurs d'onde 190 et 400 nm. Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière passant dans l'échantillon analysé en la comparant avec l'intensité de la lumière passant dans une solution de référence (de l'eau ultra pure lors de l'étude). La transmittance est le rapport de ces deux intensités et l'absorbance est calculée suivant l'équation 26:

$$A = -log(T) \qquad (26)$$

avec A, l'absorbance et T la transmittance.

3.2.5.1 Détermination des coefficients d'extinction molaire des collecteurs

Dans l'équation de Beer-Lambert, le coefficient d'extinction molaire correspond à la pente de la droite obtenue à différentes concentrations. Ce coefficient est déterminé en mesurant l'absorbance de différentes solutions de collecteur pur, dont les concentrations molaires sont connues. La Figure

3-2 montre, pour différentes concentrations molaires, le pic d'absorbance principal du xanthate dans l'ultraviolet à une longueur d'onde de 301 nm.

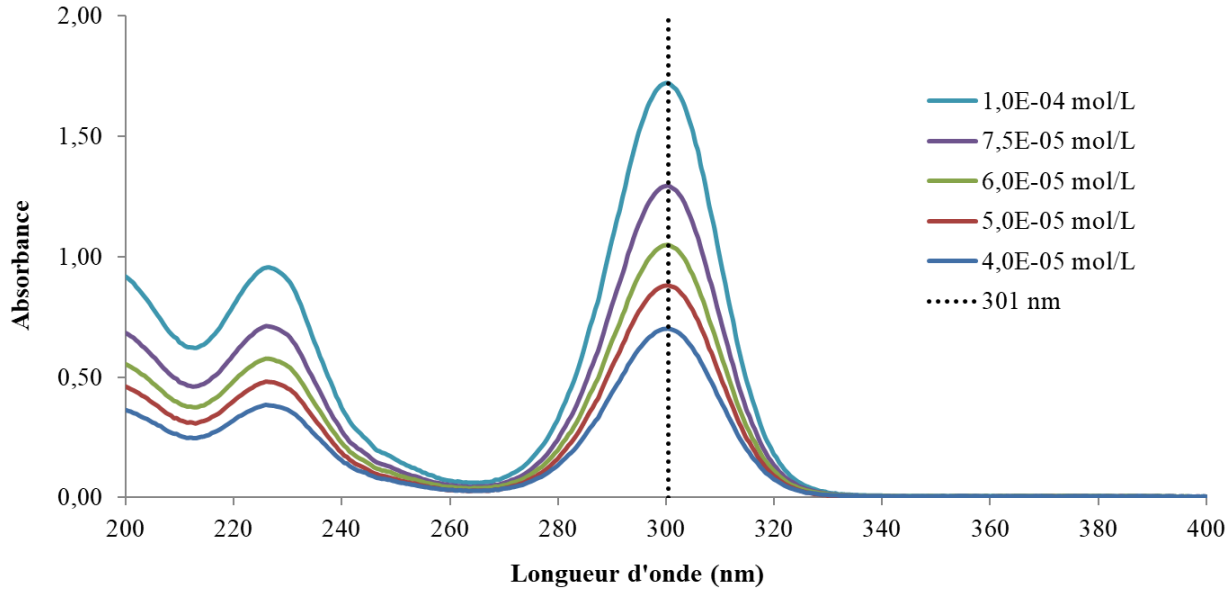


Figure 3-2: Spectres UV-Visible entre 190 et 400 nm de différentes solutions de PAX purifié.

La Figure 3-3 montre l'absorbance à 301 nm des solutions pures de xanthate analysées (Figure 3-2) en fonction des concentrations molaires. Le coefficient d'extinction molaire du xanthate est donné par la pente de la droite de l'absorbance en fonction de ces concentrations molaires. Le coefficient d'extinction molaire calculé (17176 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour l'étude) est comparé au coefficient d'extinction molaire pur du xanthate (17750 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), ce qui permet d'estimer la pureté du collecteur utilisé (soit 96.8% pour le xanthate purifié dans l'étude).

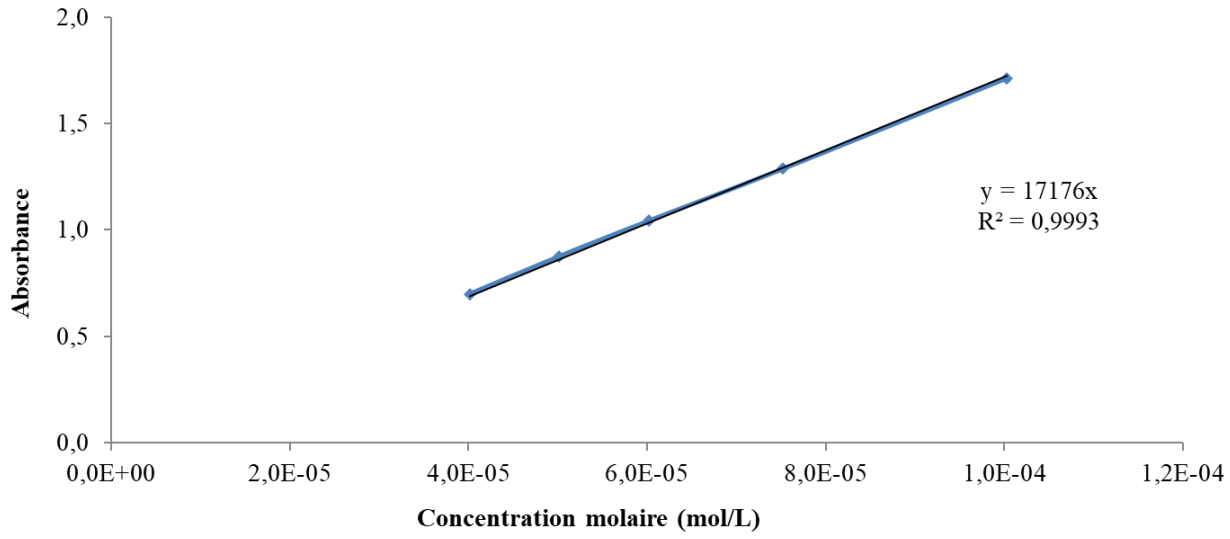


Figure 3-3: Détermination du coefficient d'extinction molaire du PAX, absorbance des solutions de collecteur en fonction de concentrations molaires croissantes.

La détermination du coefficient d'extinction molaire pour les collecteurs à base de DTC-MBT et DTP-MBT n'est pas possible par cette méthode car ce sont des mélanges de plusieurs composés moléculaires dont les molarités sont différentes. La Figure 3-4 montre les profils d'absorbance UV-Visible du 2-mercaptobenzothiazole et des collecteurs à base de DTC-MBT et DTP-MBT. Il peut être observé que le profil d'absorbance en UV-Visible de ces collecteurs étaient très proches de celui du MBT pur, avec un pic d'absorbance maximum à 310 nm. Le pic d'absorbance à 230 nm n'a pas pu être utilisé à cause d'interférences (acide sulfurique notamment) apparaissant lors du conditionnement de la pyrite. Connaissant la molarité du MBT, son coefficient d'extinction molaire a pu être calculé (16600 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) par la même méthode que le PAX. Les collecteurs à base de DTC-MBT et DTP-MBT sont des mélanges de molécules, ce qui rend l'utilisation de cette technique difficile pour prédire exactement les composés qui se fixent sur la surface de la pyrite, sachant que cette sorption ne concerne peut-être pas l'ensembles des composés.

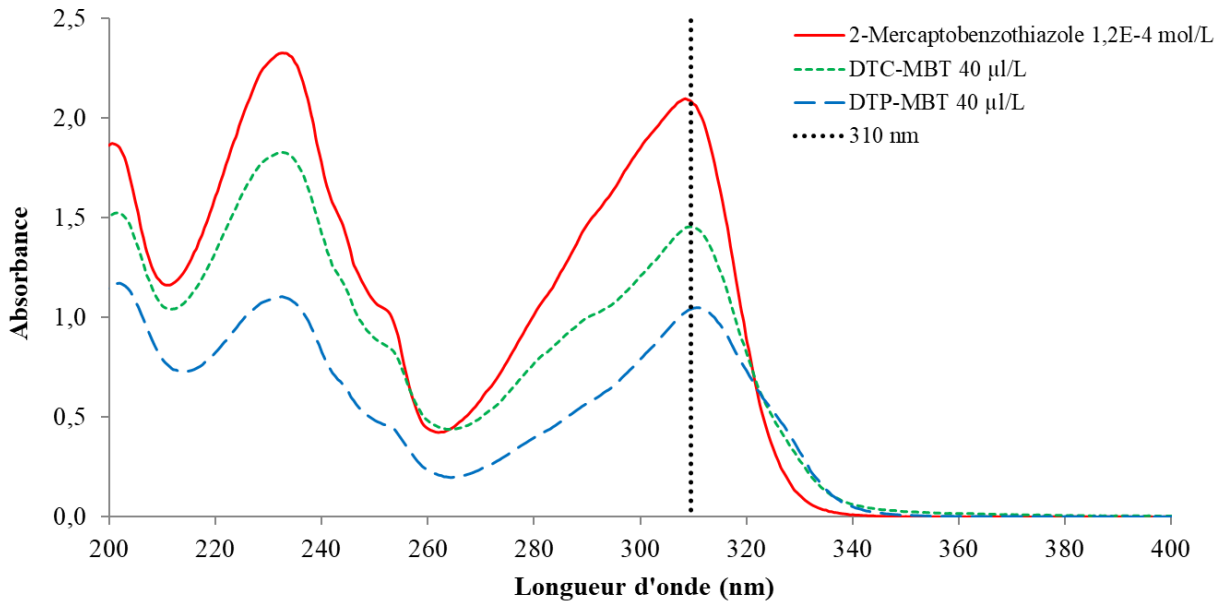


Figure 3-4: Spectre UV-Visible entre 200 et 400 nm de solutions de MBT, de DTC-MBT et de DTP-MBT.

3.2.5.2 Réalisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption, exprimés dans le plan C_e – Q_{ads}, permettent de montrer l'affinité des collecteurs (du moins certains composés actifs de ces collecteurs) avec la surface de la pyrite, aux différents pH de conditionnement. Ils ont été réalisés en utilisant la méthode des restes (équation 27) (Kongolo et al., 2004):

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \qquad (27)$$

avec Q_{ads}, la quantité de collecteur adsorbée sur la surface de la pyrite (exprimée en mol/g) C_i la concentration initiale de collecteur (mol/L) C_e, la concentration résiduelle de collecteur dans la solution (mol/L) V, le volume de la solution (0.040 L) et m la masse de solide (3 g).

Pour les collecteurs alternatifs aux xanthates, c'est le coefficient d'extinction molaire du 2-mercaptobenzothiazole, qui est considéré comme le principal composé actif et qui est utilisé pour construire les isothermes d'adsorption. La quantité de 2-mercaptobenzothiazole adsorbée sur la surface de la pyrite a été calculée en fonction du pourcentage de 2-mercaptobenzothiazole dans les

composés, soit 30% pour le DTC-MBT et 22.5% pour le DTP-MBT. Cette méthode de formation des isothermes considère que le 2-mercaptobenzothiazole réagit comme la totalité du collecteur.

3.2.6 Analyse des surfaces de la pyrite par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Diffuse (DRIFTS)

L'identification des espèces d'oxydation superficielles, paramètre dont dépend l'adsorption des collecteurs et des composés induisant l'hydrophobicité présents à la surface de la pyrite, a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse (DRIFTS). Après chaque conditionnement aqueux en présence de la pyrite, avec ou sans collecteur, le liquide et le solide ont été séparés par filtration grâce à une pompe à vide. Le solide a été analysé par DRIFTS immédiatement après la filtration pour éviter l'oxydation de ces espèces superficielles et toute autre évolution de surface.

Préalablement à l'analyse, pour éviter une absorption trop importante, l'échantillon est mélangé avec 85% de Bromure de Potassium (KBr) qui agit comme matrice inerte qui n'absorbe pas dans l'infrarouge moyen. Pour l'analyse DRIFTS, le matériel doit être sous la forme d'une poudre de fines particules. La fraction granulométrique 32-63 µm de pyrite pure utilisée lors de l'étude fondamentale permet d'obtenir des spectres infrarouges de haute qualité. Le principe repose sur un faisceau infrarouge primaire dirigé vers l'échantillon qui interagit avec les particules le composant pour générer deux types de faisceaux secondaires réfléchis. La réflectance spéculaire est obtenue par le contact du faisceau IR avec la surface supérieure de l'échantillon alors que la réflectance diffuse provient de l'interaction entre le faisceau ayant pénétré dans l'échantillon et la surface des particules. La réflectance diffuse est détectée et collectée grâce à des miroirs pour être ensuite présentée sous la forme d'un spectre contenant les informations de l'absorption IR des diverses molécules présentes à la surface des particules (Cases and De Donato, 1991; Beasley et al., 2014). Chaque pic peut ensuite être assigné à une espèce particulière, organique ou non, en se basant sur les spectres de composés standards qui sont trouvés dans les bases de données connues ou qui peuvent être complétés à l'aide de l'analyse de standards, comme c'est le cas du MBT.

Le spectromètre infrarouge utilisé est un Shimadzu IRTracer-100 équipé d'un accessoire de réflectance PIKE EasiDiff. Les spectres sont obtenus dans l'intervalle 500-4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} et 200 points de balayage. Ils sont présentés en unités d'absorbance, données

par le logarithme du ratio de l'intensité du faisceau diffusé du KBr sur celui de l'échantillon, en fonction de la longueur d'onde (De Donato et al., 1993; Derycke et al., 2013).

Pour valider les résultats du DRIFTS, des analyses de répétabilité et de reproductibilité ont été réalisées avec les différents paramètres de l'étude.

3.2.7 Modèle de cinétique de flottation

La flottation se caractérise par deux paramètres importants qu'il convient de déterminer à partir des tests expérimentaux. La cinétique de flottation (qui va influencer directement le temps de séjour et par conséquent le dimensionnement des cellules dans les concentrateurs) et la récupération finale qu'il est possible d'atteindre dans les conditions testées, avec les caractéristiques du minerai (notamment sa distribution granulométrique et le degré de libération minérale des phases à flotter). Un modèle de cinétique de flottation a été utilisé pour interpréter et comparer les résultats de flottation du minerai de la mine Goldex. Le modèle de Lynch et al. (1981) a été appliqué, en particulier pour confronter les cinétiques de récupération du soufre en fonction des différents collecteurs de l'étude. Ce modèle, utilisé de façon fiable par Benzaazoua et al. (2000) pour prédire la récupération en soufre lors de la désulfuration environnementale de rejets miniers, se base sur l'équation 28:

$$R = R_f \left(1 - \frac{1}{kt}\left(1 - e^{(-kt)}\right)\right) \tag{28}$$

Avec R, la récupération en soufre sulfure (%), R_f, la récupération finale en soufre sulfure (%), t, le temps de flottation (min) et k la constante du taux de flottation, évalué pour chaque collecteur. Plus la puissance de collection du collecteur va être importante, plus cette constante k va être élevée, moins le temps sera important pour atteindre de hautes récupérations.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: ALTERNATIVES TO XANTHATE COLLECTORS FOR THE DESULPHURIZATION OF ORES AND TAILINGS: PYRITE SURFACE CHEMISTRY AND INDUSTRIAL APPLICATION

Ce chapitre présente un article soumis au journal Minerals Engineering par Noirant G., Benzaazoua M., Kongolo M., Bussière B., Frenette K., 2018. Cet article est une synthèse des travaux ayant permis la caractérisation, qualitative et quantitative, de l'adsorption de deux collecteurs de sulfures alternatifs aux xanthates sur la surface de la pyrite. L'article présente aussi une application industrielle de désulfuration d'un minerai appartenant à une mine d'or actuellement en exploitation. Les essais in situ ont été réalisés pendant un stage financé par le programme accélération de MITACS.

4.1 Abstract

Xanthate is the most commonly used sulphide collector in the mining industry, however, its toxicological, ecological, and health and safety risks make alternative options increasingly attractive. In this study, two collectors, one a mixture of dithiophosphate and mercaptobenzothiazole (DTP-MBT) and the other a mixture of dithiocarbamate and mercaptobenzothiazole (DTC-MBT), were tested for non-selective sulphide flotation. The adsorption of these collectors on pure pyrite surfaces was qualitatively and quantitatively characterized after conditioning at natural pH values (4-4.5) and alkaline pH values (10.5 using soda ash and lime). The adsorption of each collector was characterized through UV-visible spectrophotometry and direct surface observations using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS). The maximum amount of the three collectors adsorbed on pyrite surfaces was at least twice as great when conditioning was performed at natural pH values than at pH 10.5. Additionally, xanthate showed a greater affinity for pyrite surfaces than the DTP-MBT or DTC-MBT collectors. Surface characterizations showed that conditioning with collectors resulted in the solubilization and modification of the oxidized species on pyrite surfaces. The nature of these superficial species and the collection mechanisms varied according to collector type, conditioning pH, and type of pH modifier used. At natural pH values, the vibrations detected in the spectra from the alternative collectors were mainly the C—N—H or N—C=S groups belonging to

the 2-mercaptobenzothiazole compounds adsorbed on the pyrite surface, which could correspond to an iron mercaptobenzothiazole complex. At alkaline pH values, the main species characterizing the adsorption of these collectors on pyrite were difficult to identify because of their lower affinity for the pyrite surface. The only adsorption signature appearing on the pyrite surfaces at high concentrations was a C—N—H group of the MBT component; this also most likely indicated the presence of a Fe-MBT complex on the pyrite surface.

This study attempted to apply the above findings to the desulphurization of an ore from Goldex mine (Val-d'Or, Quebec). These tests were carried out with the three collectors at pH 6 (using sulphuric acid) and at pH 9.5 (using NaOH or CaO) in order to compare sulphur recoveries and sulphide cleaning in the final tailings. The desulphurization efficiencies of DTP-MBT at pH 9.5 were about 74.0% and 73.1% using NaOH and CaO, respectively. This was similar to the efficiency of xanthate (~75%), but the alternative collectors showed slower flotation kinetics. In contrast, the performance of DTC-MBT was lower than for xanthate i.e., 69.9% with NaOH and 66.6% with CaO. For the three collectors, sulphide flotation at pH 6 was less efficient than at pH 9.5 (efficiency did not exceed 67% regardless of collector). According to the calculated acid-generation and neutralization potentials, none of the final desulphurized tailings should be considered as acid-generating.

4.2 Introduction

The mining industry produces significant amounts of solid wastes such as tailings, which are generated after milling and beneficiation. Tailings are fine-grained and composed primarily of non-economic gangue minerals, such as silicates and carbonates, as well as sulphide minerals, most commonly, pyrite (FeS_2). Proper management of tailings is essential because sulphides can oxidize in the presence of oxygen and water and cause acid mine drainage (AMD). A variety of methods for tailings management can be used to prevent the oxidation of sulphides; these are based on the exclusion of one or more of the reactive components such as oxygen (Bussière et al., 2003; Bussière et al., 2007; Demers et al., 2008; Lessard et al., 2018; Pabst et al., 2018), water (Williams et al., 2006; Zhan et al., 2006) or sulphides (through environmental desulphurization). Environmental desulphurization was defined as an alternative, integrated tailings-management technique that uses flotation to produce a sulphide concentrate that can be easily managed due to its low volume (Benzaazoua et al., 2000; Benzaazoua and Kongolo, 2003; Kongolo et al., 2004; Mermillod-

Blondin, 2005; Benzaazoua et al., 2008; Derycke, 2012; Broadhurst and Harrison, 2015; Broadhurst et al., 2015). The obtained concentrate can be stored underground as cemented paste backfills (Benzaazoua and Kongolo, 2003; Benzaazoua et al., 2008) or be valorized for the production of sulphuric acid (Tugrul et al., 2003) or for metal recovery (Broadhurst and Harrison, 2015). The non acid generated tailings produced can be valorised as material for dam construction or cover to control the DMA (Bussière et al., 2004; Demers, 2008; Lessard et al., 2018).

The environmental desulphurization can be accomplished through froth flotation, which separates mineral phases by taking advantage of differences in their surface properties. During this process, crushed mineral species are mixed with water to obtain a slurry, which is then conditioned with various reagents, including flotation collectors. Collectors are often organic compounds that selectively adsorb on the minerals surfaces to render them hydrophobic (Wills and Napier-Munn, 2015). The addition of air bubbles in flotation cells transports these hydrophobic particles to the surface and forms a mineralized froth that can be recovered. The attachment of hydrophobic particles to air bubbles depends mainly on the ability of bubbles and particles to collide (Derjaguin and Dukhin, 1993) as well as the adhesion process which is governed by the action of frothers (Finch et al., 2008). Air flow rate and froth depth are key parameters for maximizing the performance of the process (in terms of sulphur recovery, flotation kinetics, and concentrate grade) (Alam and Shang, 2012).

A collector's adsorption capacity on to pyrite surfaces is highly dependent on the nature and quantity of the superficial oxidation species occurring on the sulphide surfaces (Cases et al., 1989; Leppinen, 1990; Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005). Grinding conditions and the physico-chemical properties during slurry conditioning are the main factors that control the formation and speciation of those superficial phases (Cases et al., 1989; Cases et al., 1993; De Donato et al., 1993; De Donato et al., 1999; Smart et al., 2000; Mermillod-Blondin, 2005). Depending on the slurry pH and the type of pH regulator used during conditioning, solubilization and precipitation phenomena may occur (superficial species) and affect collector fixation at pyrite surfaces. The proportion and nature of ferrous/ferric sulphates governs this adsorption (Mermillod-Blondin, 2005). At alkaline pH values, xanthates have more difficulty adsorbing on to pyrite surfaces because of the formation of hydroxylated ferric sulphates during slurry conditioning (Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005).

Dixanthogen is an oxidation product of xanthate and is the compound prevailing at the pyrite surfaces in acidic to neutral pH ranges (Cases et al., 1989; Leppinen, 1990). Thus, dixanthogen is primarily responsible for the hydrophobicity of pyrite. At acidic to neutral conditions, xanthate would attach to ferrous sulphates to form unstable Fe^{2+} - xanthate complexes that are rapidly converted to dixanthogen (Leppinen, 1990; Mermillod-Blondin, 2005). At alkaline pH values, xanthate does not adsorb well to pyrite surfaces because of the presence of potentially hydroxylated ferric sulphates that can be stabilized by calcium ions when using lime as a pH regulator. However, the formation of hydroxides and iron oxy-hydroxides could result from aeration and lead to the chemisorption of xanthate on pyrite surfaces through Fe^{3+} - xanthate complexes. An oxidation of xanthate to dixanthogen would then take place, thanks to oxygen (Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005).

Although xanthates are the most commonly used sulphide minerals collectors, they are associated with a number of toxicological, ecological, and health and safety issues (Pearse, 2005; Kunene, 2015). Alternatives to xanthates, including dithiophosphate (DTP), dithiocarbamate (DTC), and mercaptobenzothiazole (MBT) compounds, are known for their non-selective flotation capacity of sulphides (Bulatovic, 2007). The adsorption mechanisms of DTP, DTC and MBT based collectors on the surface of pyrite are less well documented than xanthates. The adsorption of DTP on a pyrite surface would be similar to xanthate (Bulatovic, 2007; Fuerstenau et al., 2007). The DTP dimer, dithiophosphatogen $(DTP)_2$, which is equivalent to xanthate's dixanthogen, is formed in the presence of pyrite at acidic and neutral pH values. The formation of $(DTP)_2$ would be by oxidation of DTP on the surface of pyrite, probably by the ions $S_2O^{2-}{}_8$ and $S_2O^{2-}{}_7$ (Valli et al., 1994). DTP is however more difficult to oxidize to $(DTP)_2$ in comparison to xanthate to dixanthogen (Fuerstenau et al., 2007). Nagaraj and Brinen (2001) used Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) to show that the adsorption of DTP to pyrite surfaces after alkaline conditioning (pH 9.2) is mainly carried out by Fe - collector complexes [Fe(DTP)(OH)]. For the DTC, both $(DTC)_2$, the dithiocarbamate dimer, and iron - DTC complexes have been documented by Nagaraj and Brinen (2001) on pyrite surfaces. Bradshaw et al. (1992) showed that the di-n propyl hydrocarbon chain type of DTC and acid flotation pH were the two parameters that allowed optimal pyrite flotation. For DTC and DTP, the adsorption would occur between the S atom of the collector and the Fe atom on the pyrite surface (Chen et al., 2013).

In acidic and neutral solutions, the adsorption of MBT on pyrite surfaces occurs via a chemical bond between Fe atoms of the pyrite and the exocyclic S or N atoms of the MBT (Numata et al., 1998; Feng et al., 2006; Liu et al., 2012). According to Buckley et al. (2016), the disulphide oxidation product of MBT (MBT_2) is the main compound adsorbed on pyrite surfaces due to more energetically favorable conditions (Numata et al., 1998). However, at alkaline pH values, adsorption occurs electrostatically between MBT ions and the Fe atoms of the sulphide (Wang et al., 2004).

The purpose of this study was to evaluate the potential for xanthate alternatives to be used as collectors for ores and environmental desulphurization of tailings. This was accomplished in two parts. First, the adsorption of two alternative sulphide collectors, DTP-MBT and DTC-MBT, was quantitatively and qualitatively characterized and compared to xanthate at natural and alkaline pH values. The amount of collector adsorbed on mineral surfaces has been measured using UV-visible spectrophotometry and the Beer-Lambert law (Kongolo et al., 2004). The characterization of pyrite surface oxidation species and species responsible for the hydrophobicity of the mineral has been performed by Fourier transform infrared spectrometry in diffuse reflectance mode (DRIFTS) (De Donato et al., 1993; Derycke, 2012). The 32 – 63 µm pyrite fraction was used because it allowed for a good visualization of the superficial species by DRIFTS (Mermillod-Blondin, 2005). At a conditioning pH of 10.5, two pH regulators were used: sodium hydroxide (NaOH) and lime (CaO). In the second part, an ore from Goldex mine (Agnico Eagle Mines Ltd., Val d'Or, Quebec) was desulphurized using the three collectors in order to compare their desulphurization performances. These flotation tests were performed at pH 9.5 using NaOH and CaO, and at pH 6 using sulphuric acid, and are interpreted based on the results from the first part.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Sample preparation

High grade pyrite samples from Peru were dry crushed by mortar and milled using a ball mill pulverisette (FRITSCH planetary ball mill pulverisette 5). The 32 – 63 µm fraction was isolated following dry sieving and stored in airtight bags for a maximum of 5 days to avoid any weathering. Pyrite conditioning was performed by homogenizing 3 g of mineral in 40 mL of deionized water with a magnetic ring and an agitator plate for a period of one hour; allowing the mineral surface to

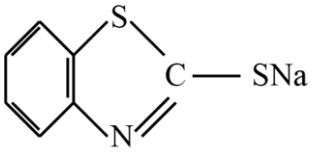
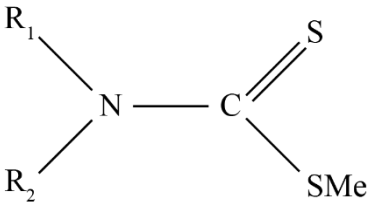
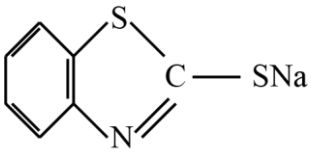
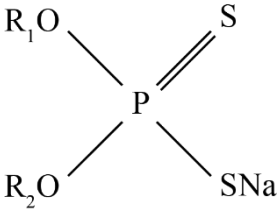
reach equilibrium (Fuerstenau et al., 1990; De Donato et al., 1993; De Donato et al., 1999; Caldeira et al., 2003; Bulut et al., 2004). The pH was either set at 10.5, using NaOH or CaO, or left to naturally decrease to 4-4.5 over an hour of water conditioning. The flotation collectors were added at various concentrations and conditioned with the slurry for another ten minutes. Afterwards, the solid and the liquid were separated through vacuum filtration. The final pH was measured and the liquid phase was analyzed with UV spectroscopy to quantify the residual collector. Pyrite surfaces were observed by DRIFTS immediately within 1 hour after filtration to avoid any oxidation.

Ore from Goldex mine was used to test the efficiencies of the collectors during desulphurization processes. Run-of-mine ore samples were received in 2 kg bags with 99% of the material passing at 2 mm. For the flotation tests, the ore was ground at a percent solid content of 60% by weight using a rod mill targeting 80 wt% of the particles with a diameter < 125 µm.

4.3.2 Flotation collectors

As a reference, potassium amyl xanthate (PAX) has been used in this study. For the characterization of the adsorption of the collectors on pyrite surfaces, the PAX was previously purified (Rao, 1971; Kongolo, 1991) to 96.8% to avoid interference from impurities. As alternatives to xanthate for sulphide flotation, and according to information from the manufacturer (Solvay-Cytec), two liquid collectors were tested: AERO 3739, which is composed of a mixture of dithiocarbamate and 2-mercaptobenzothiazole, (DTC-MBT), and AERO 404, which is a mixture of dithiophosphate and 2-mercaptobenzothiazole (DTP-MBT). Their full compositions are presented in Table 4-1.

Table 4-1: Compositions of AERO 3739 and AERO 404 collectors.

Collector	Component	Molecular structure	%
AERO 3739	**Sodium mercaptobenzothiazole (MBT)**		25-35
	Dialkyl dithiocarbamate (DTC)		7-13
	Inorganic sulphides		1-5
	Sodium hydroxide		0.5-1.5
AERO 404	**Sodium mercaptobenzothiazole (MBT)**		20-25
	Sodium di-sec-butyl dithiophosphate (DTP)		10-15

For the collector adsorption quantification and characterization by UV-visible and DRIFTS, 96% pure sodium mercaptobenzothiazole (Sigma-Aldrich) has been used, to compare its signature with the DTC-MBT and DTP-MBT mixture collectors, in order to identify the principal collector active compound.

4.3.3 Material characterization

4.3.3.1 Physical, chemical and mineralogical analyses

The pyrite and the Goldex ore were characterized for their physical, chemical, and mineralogical properties. The particle-size distribution of each material was determined by sieving (32 and 63 µm for the pyrite; 38, 45, 53, 75, 106, 125, 150, 212, and 300 µm for the Goldex ore). The specific

gravity (Gs, g/cm^3) was determined using a helium pycnometer (Micromeretics Accupyc 1330) (ASTM, 2014).

For the chemical analyses, the samples were homogenized and pulverized. Bulk chemical analysis was performed by ICP-AES (Perkin Elmer OPTIMA 3000DV) following acid digestion using $HNO_3/Br_2/HF/HCl$. The total sulphur content and total carbon content of the samples were determined by induction furnace (Eltra CS-2000). $S_{sulphate}$ from flotation tailings was measured by HCl digestion and ICP-AES analysis. Sulphur associated with sulphides (pyrite) was calculated by subtracting $S_{sulphate}$ from S_{total}. Gold grades in the Goldex ore, flotation concentrates, and flotation tailings were determined by fire assay.

Mineralogical characterizations were performed using X-ray diffraction (XRD; Bruker A.X.S. D8 advance), optical microscopy (Zeiss AxioIimager M2m), and scanning electron microscopy (SEM; Hitachi S-3500N) equipped with an EDS detector (EDS-Bruker Nano GmbH-XFlash Detector 630M). Major element concentrations in the Goldex ore were determined using whole-rock analyses (lithium borate fusion of the pulverized sample followed by X-ray fluorescence) by SGS. The mineralogy of the flotation tailings was characterized using QEMSCAN® (SGS). Two polished sections (size fractions < 53 µm and > 53 µm, according to the D50 of the material) were analyzed using an automated and quantitative SEM-EDS system. These data were used to quantify the modal mineralogy, mineral liberation, association and distribution.

The acid-generation potential (AP) and the neutralization potential (NP) of the Goldex ore and flotation tailings were calculated using the Sobek (1978) method ($AP = 31.25 \times S_{sulphide}$ kg $CaCO_3$/t) and Lawrence and Wang (1997) method ($NP = 83.3 \times C_{carbonate}$ kg $CaCO_3$/t). The net neutralization potential (NNP) was calculated by subtracting the AP from the NP (Miller et al., 1991); samples were considered non-acid-generating when the NNP was greater than 20 kg $CaCO_3$/t.

4.3.4 Quantification of residual collector using UV-visible spectroscopy

After conditioning, the solid and the liquid phases were separated by vacuum filtration. Residual collector concentrations were quantified using UV-visible spectroscopy (Ultrospec 2100 pro), and the Beer-Lambert law (Equation 29) (Kongolo et al., 2004; Mermillod-Blondin, 2005; Derycke, 2012):

$$C_e = \frac{A}{\varepsilon \times l} \tag{29}$$

where C_e is the equilibrium concentration of the residual collector (mol.L^{-1}); A is absorbance; ε is the molar extinction coefficient (L.mol^{-1}.cm^{-1}); and l is the cell's thickness (1 cm).

For the PAX collector, the absorbance peak was located at 301 nm. The molar extinction coefficient was calculated from the slope of the calibration curve generated by plotting absorbance intensity at 301 nm versus the PAX concentrations (mol.L^{-1}) of standard solutions. The pure xanthate molar extinction coefficient is 17660 L.mol^{-1}.cm^{-1} and the purity of the PAX collector was calculated as the ratio of the calculated coefficient and pure coefficient (Kongolo, 1991).

Since the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors are mixtures of multiple compounds with different molarities, it is difficult to calculate the equilibrium concentration of the collector in the same way as for the PAX collector. For these collectors, the absorbance profile in the UV-visible spectrum appeared to be similar to that of pure 2-mercaptobenzothiazole, with an absorbance peak at 310 nm (Figure 4-1). The molar extinction coefficient of the 96%-pure 2-mercaptobenzothiazole was calculated to be 16600 L.mol^{-1}.cm^{-1}. Knowing the molar extinction coefficient of the 2-mercaptobenzothiazole and the percentage of 2-mercaptobenzothiazole in the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors (30% for DTC-MBT and 22.5% for DTP-MBT according to product specifications), it was possible to calculate the equilibrium residual concentration of the compound. This method implies that 2-mercaptobenzothiazole can be used as a sorption marker of the overall behavior of the whole collector.

The adsorption isotherms has been formed using the rest method (Equation 30) (Kongolo et al., 2004; Derycke, 2012):

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \tag{30}$$

where Q_{ads} is the quantity of collector adsorbed on the pyrite surfaces (expressed in mol/g); C_i is the initial concentration of the collector (mol/L); C_e is the equilibrium concentration of the collector (mol/L); V is the volume of the solution (0.040 L); and m is the solid mass (3 g).

Adsorption isotherms for the three collectors are expressed in the same units in the C_e – Q_{ads} plan, showing the affinity of the collector on the pyrite surface.

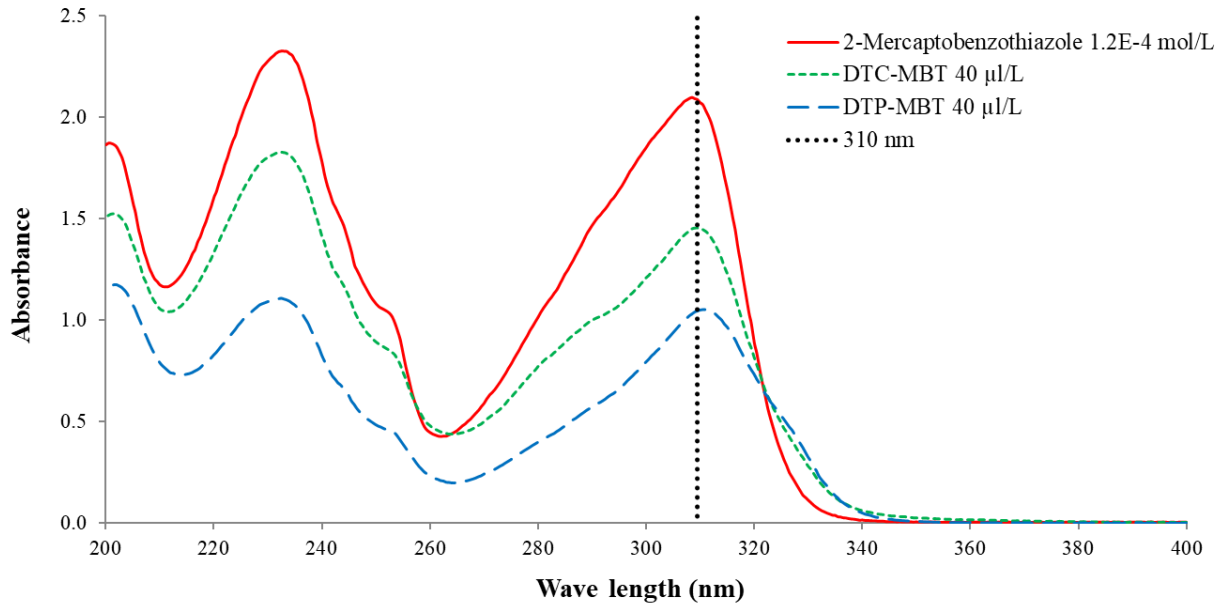


Figure 4-1: Absorption spectra from 200 to 400 nm for 2-mercaptobenzothiazole, DTC-MBT, and DTP-MBT.

4.3.5 Surface characterization: diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS)

Surface characterization of the pyrite was performed using a Fourier transform infrared spectrometer (Shimadzu IRTracer-100) equipped with a diffuse reflectance (PIKE EasiDiff). Infrared spectra were obtained in the range from 4000-500 cm^{-1}, after diluting 15% of the solid sample in KBr, a salt that not absorb in IR, to decrease the intensity of the peaks. The spectral resolution was 2 cm^{-1} with 200 point scans, in absorbance units, given by the log of the intensity ratio R_{KBr}/R_{sample} with R being the intensity of the diffused beam (De Donato et al., 1993; Derycke et al., 2013).

Reproducibility tests on the DRIFTS analyses were performed for the different parameters of the study (conditioning at natural or alkaline pH values, with or without collector) three times with the same pyrite sample.

Spectra of pyrite surface characterization after conditionning at natural pH (spectra a_1, a_2 and a_3) and pH 10.5 with NaOH (spectra b_1, b_2 and b_3) and CaO (spectra c_1, c_2 and c_3) with 6.47 g/kg of PAX are presented in the Figure 4-2. For each same parameter, spectra showed very similar characteristic peaks (i.e. located at the same wavenumbers) as those pointed-out in the literature, like dixanthogen at 1266 and 1025 cm^{-1} (Cases et al., 1989; Leppinen, 1990; Mermillod-Blondin, 2005; Derycke, 2012) and ferrous xanthate complex at 1220 cm^{-1} (Cases et al., 1989; Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005; Derycke, 2012). The amplitude of the peaks can slightly vary for one same parameter showing that some species have formed more abundantly during conditioning, but the effective reproducibility of the analyses is confirmed.

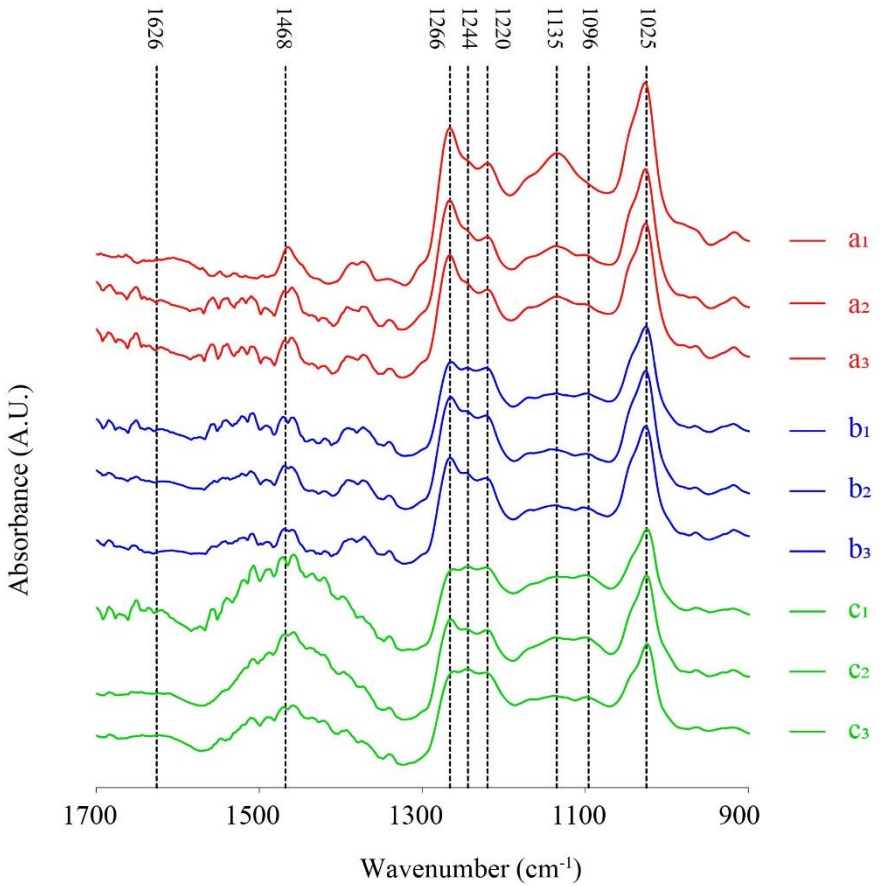


Figure 4-2: DRIFTS restrained spectra from 900 to 1700 cm^{-1} of pyrite fraction; a) conditioned at natural pH with 6.47 g/kg of PAX, b) conditioned at pH 10.5 (NaOH) with 6.47 g/kg of PAX, and c) conditioned at pH 10.5 (CaO) with 6.47 g/kg of PAX.

4.3.6 Flotation tests

After grinding, the pulp was transferred to a 5.4-L Denver D-12 flotation cell, where the solids content was adjusted to 37%, and agitated at 1200 rpm. Pulp conditioning was performed over a 3-minute period, using NaOH or CaO to set the pH to 9.5, or H_2SO_4 to set the pH to 6. During this step, the primary collector was added (35 g/t) as well as the frother (MIBC 2 g/t). The first flotation concentrate was collected over a 1-min period at an air-flow rate of ~ 10 L/min with a 10-s scraping interval. Subsequently, the secondary collector was added (7.5 g/t) with the frother (MIBC, 1 g/t) and conditioned over a 30-s period before collecting the second flotation concentrate over a 2-min period with a 10-s scraping interval. The previous step was repeated and the final flotation concentrate was recovered over a 3-min period with a 15-s scraping interval. This experimental protocol is the same as the optimized one used by the mine operation for their metallurgical tests. During the flotation tests at pH 6, the pH rose rapidly when adding the air bubbles, so it was kept at 6 (H_2SO_4 addition) after each concentrate. To calibrate the flotation method and ensure good representativeness in the results, 3 identical flotation tests were performed on the Goldex material using the study parameters and a xanthate collector. These tests, presented in APPENDIX A, showed maximum differences of 2% in final total sulphur recoveries.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Material characterizations

XRD analyses indicated that the pyrite was almost 100% pure as proven by atomic weights of the Fe and S, summing 97.14% (pure pyrite contains theoretically 53.45% of S and 46.55% of Fe). However analyses by optical microscopy observations and SEM-EDS investigation revealed traces of covellite, quartz, scheelite, apatite, and anhydrite, which can especially explain the Ca and Cu concentrations. Table 4-2 summarises the results of the chemical and physical characterization for the pyrite sample.

Table 4-2: Results of chemical analyses (ICP-AES – induction furnace) and physical analyses of the pyrite sample.

	Element	**Pyrite sample**
Gangue	Al (ppm)	206
	Na (ppm)	197
	K (ppm)	302
	Ca (ppm)	709
	Mn (ppm)	50
Pyrite	Fe (%)	43.95
	S (%) – induction furnace	53.19
Impurities	Sn (ppm)	24
	Cu (ppm)	555
	Zn (ppm)	76
	Pb (ppm)	41
	Co (ppm)	32
	As (ppm)	56
	Se (ppm)	28
Specific gravity	**Specific gravity (g/cm^3)**	4.99

Table 4-3 presents the physical, chemical and mineralogical composition of the Goldex mining ore based on the results of XRD, whole rock, total carbon, two forms of sulphur and total sulphur, gold fire assay and optical microscopy analyses. The ore contained low sulphur concentrations, with pyrite being the only sulphide mineral present (0.8 wt.%). Silicate gangue minerals, mainly albite (50%), quartz (18 wt.%), and muscovite (9 wt.%), comprised the majority of the sample. Minor silicates included chlorites, such as clinochlore (7 wt.%), and amphiboles, such as actinolite (4.2 wt.%) and ferrohornblende (1.5 wt.%). Carbonates appeared predominantly as calcite (6.5 wt.%) and dolomite (1.5 wt.%). However, not all sulphur was associated with pyrite because gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) also comprised up to 0.3% of the ore (i.e., 0.06% of $S_{sulphate}$). According to the NNP calculation, the Goldex ore is non acidic generating.

Table 4-3: Physical, chemical and mineralogical composition of the Goldex ore sample.

Properties	**Value**
D50 (µm)	53
D80 (µm)	121
S_{total} (%w/w)	0.50
$S_{sulphate}$ (%w/w)	0.06
$S_{sulphide}$ (%w/w)	0.44
C_{total} (%w/w)	0.84
SiO_2 (%w/w)	59.30
Al_2O_3 (%w/w)	15.80
Fe_2O_3 (%w/w)	3.69
MgO (%w/w)	2.79
CaO (%w/w)	5.41
Na_2O (%w/w)	5.56
K_2O (%w/w)	0.70
TiO_2 (%w/w)	0.37
P_2O_5 (%w/w)	0.13
MnO (%w/w)	0.06
Cr_2O_3 (%w/w)	0.02
V_2O_5 (%w/w)	0.02
Au (g/t)	2.01
AP (kg CaCO3/t)	13.7
NP (kg CaCO3/t)	70.0
NNP (kg CaCO3/t)	56.2
Mineralogy (%w/w)	
Albite	50.0
Quartz	18.0
Muscovite	9.0
Clinochlore	7.0
Actinolite	4.3
Ferrohornblende	1.5
Calcite	6.5
Dolomite	1.5
Pyrite	0.8
Magnetite	0.7
Rutile	0.4
Gypsum	0.3
Total	**100.0**

Sulphur concentrations in the flotation feed samples were recalculated using the solid masses and the sulphur contents of the concentrates and the tailings. The average recalculated sulphur content

of the flotation samples was 0.51 ± 0.06 wt.%, which corresponds closely to the total sulphur analysis of the whole ore obtained by induction furnace, 0.50%.

4.4.2 Pyrite surface characterization

DRIFTS analyses allows for the characterization of the oxidation products on pyrite surfaces and more precisely in the spectra range 2000-600 cm^{-1}. These oxidation products can be classified into several peak groups that are characteristic of one or more phases (De Donato et al., 1993; De Donato et al., 1999). The M_0 group, 1500-1300 cm^{-1}, is characteristic of superficial carbonate species (Evangelou and Huang, 1994). The M_1 group, 1300-900 cm^{-1}, is used to characterize surface sulphate species. The M_1 massif contains the main interpretations of this study, knowing that the nature and the quantity of the sulphates present on the surface of the pyrite governs the adsorption of the flotation collectors (Mermillod-Blondin, 2005; Derycke et al., 2013). The M_2 group, 900-560 cm^{-1}, is difficult to assign to a specific oxidation product because of the many peaks that are found in this range (e.g., iron sulphate, iron oxide, and ferrous sulphide); however, no peak interpretations were located in this massif (Derycke et al., 2013). The Table 4-4, simplified from Derycke et al. (2013), presents the main DRIFTS groups and the peaks that are relevant for this study and APPENDIX B (Figure A - 1) shows the DRIFTS spectra of pure ferrous and ferric sulphates.

Table 4-4: Principal M_0 and M_1 DRIFTS groups and peaks with their species assignment found on pyrite surfaces.

DRIFTS group	Peak position (cm-1)	Iron oxidation number	Band assignment	References
	1630		Adsorbed water	De Donato et al. (1999)
M_0	1490		Carbonate	Evangelou and Huang (1994)
	1430		Carbonate	Evangelou and Huang (1994)
M_1	1245	III	Hydroxyl ferric sulphate	Mermillod-Blondin (2005)
	1195	III	Ferric sulphate	De Donato et al. (1999); Mermillod-Blondin (2005)
	1180	III	Ferric sulphate	De Donato et al. (1999)
	1150	II	Ferrous sulphate	Mermillod-Blondin (2005)
	1136; 1140	III	Ferric sulphate	Dunn et al. (1992)
	1120, 1130	II/III	Ferrous and ferric sulphate	De Donato et al. (1999); Mermillod-Blondin (2005)
	1105	II	Ferric sulphate	Dunn et al. (1992)
	1095	II	Ferrous sulphate	Evangelou and Huang (1994)
	1045	III	Ferric sulphate	De Donato et al. (1999)
	1018	III	Hydrated ferric sulphate	De Donato et al. (1999)
	1005	III	Ferric sulphate	Evangelou and Huang (1994)
	998	II	Anhydrous ferrous sulphate	Dunn et al. (1992)
	980	II	Hydrated ferrous sulphate	Cases et al. (1989); Cases et al. (1990)

4.4.2.1 Characterization of the crushed and conditioned pyrite surface

The surface of the 32-63 µm pyrite fraction was characterized using DRIFTS after dry crushing and conditioning (Figure 4-3). After dry crushing, the pyrite surface showed a symmetric massif between 1300 and 900 cm^{-1}. The central peak at 1130 cm^{-1} and the shoulders at 1190 cm^{-1} and 1005 cm^{-1} are predominantly associated with ferric sulphates (Dunn et al., 1992; De Donato et al., 1999; Mermillod-Blondin, 2005). However, the massif profile and the shoulder at 1096 cm^{-1} indicates that those ferric sulphates are associated with ferrous sulphates (Evangelou and Huang, 1994). Conditioning the pyrite caused a decrease in the integrated sulphate massif area, indicating the dissolution of some of the superficial oxidized species (Mermillod-Blondin, 2005; Derycke et al., 2013). At natural pH (4-4.5), the central peak at 1130 cm^{-1} indicated the presence of ferric and

ferrous sulphates (De Donato et al., 1999). Mermillod-Blondin (2005) showed that conditioning at acidic conditions resulted in an Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio near 1; however, in this study, ferric sulphates appeared to be dominant. Furthermore, these ferric sulphates appeared to be hydrated (peak at 1021 cm^{-1}) (De Donato et al., 1999). Conditioning at a pH of 10.5 with NaOH or CaO resulted in relatively similar spectra, with a sulphate massif between 1300 and 900 cm^{-1}. The basic pH promoted the formation of hydroxylated (band 1244 cm^{-1}) and hydrated (peak at 1021 cm^{-1}) ferric sulphates as the major oxidation products (De Donato et al., 1999; Mermillod-Blondin, 2005). Ferrous sulphates were also present at basic pH, but in lower proportions. Conditioning with CaO resulted in the stabilization of calcium ions on pyrite surfaces and the formation of a carbonate massif (bands at 1430 and 1484 cm^{-1}) (Evangelou and Huang, 1994). The peak at 1630 cm^{-1} indicates the presence of adsorbed water molecules (De Donato et al., 1999), indicating increased hydration of the conditioned pyrite samples compared to the crushed pyrite.

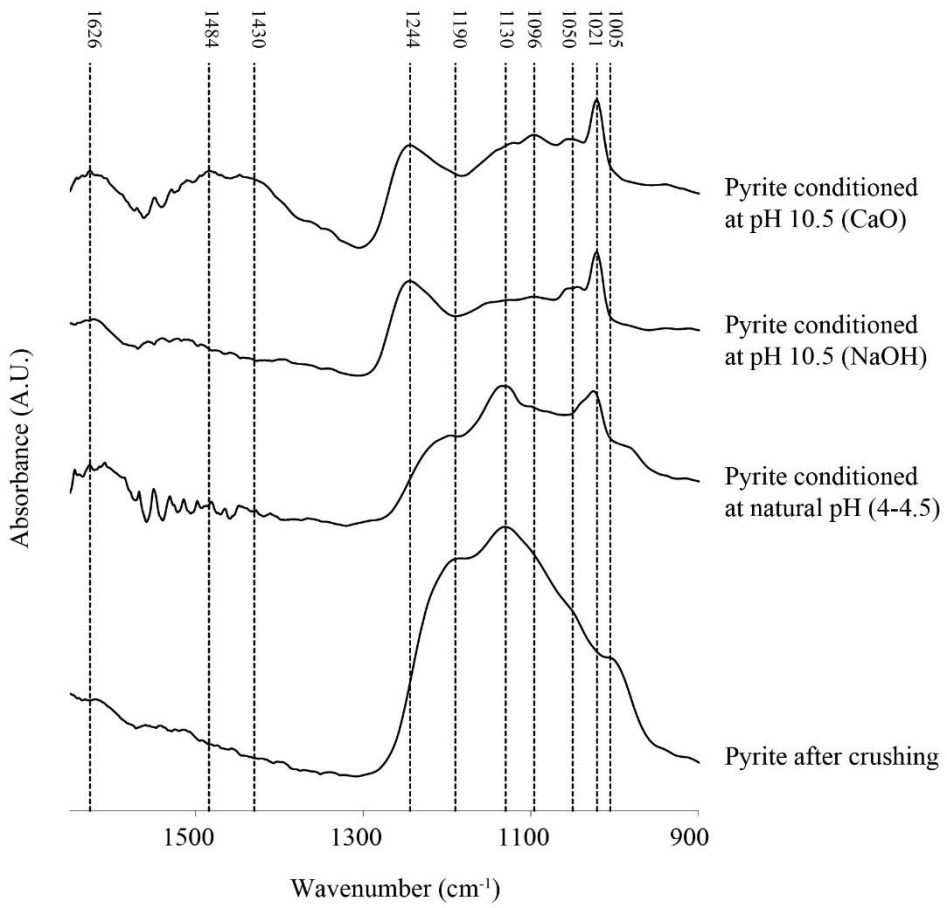


Figure 4-3: Restrained DRIFTS spectra from 900 to 1650 cm^{-1} for the crushed and conditioned pyrite samples.

4.4.3 Collectors adsorption on the pyrite surface

Adsorption isotherms, constructed to compare the adsorption of various initial concentrations of the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors with respect to xanthate under natural and pH 10.5 conditions, are presented in Figure 4-4. For the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors, residual concentrations were calculated for the 2-mercaptobenzothiazole and it was assumed that this would represent the overall behavior of the collectors. As illustrated in the Figure 4-4, by increasing the initial collector concentration, a saturation plateau was formed where the collector no longer adsorbed on to the pyrite surfaces. At natural pH, PAX has a strong affinity for the pyrite surface and the collector fully adsorbed until a saturation plateau was reached at a concentration between 7.10^{-5} and 8.10^{-5} mol/g. At alkaline pH, the affinity of PAX for pyrite surfaces is lower and saturation plateaus formed at approximately 3.10^{-5} and $3.5.10^{-5}$ mol/g for CaO and NaOH conditioning, respectively. At natural pH, the saturation plateau of the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors was approximately 2.10^{-5} mol/g, while at pH 10.5 it was below 1.10^{-5} mol/g. The affinity of 2-mercaptobenzothiazole for pyrite surfaces was less than that of PAX, showing a maximum quantity of adsorbed collector that was approximately three times lower. At pH 10.5, 2-mercaptobenzothiazole adsorption on to pyrite surfaces was almost negligible; the collector was found in solution even at low initial concentrations.

The maximum amount of collector that can be adsorbed on pyrite surfaces under alkaline conditions is less than half of that at pH 4-4.5. This phenomenon can be attributed to the modification of species located on the surface of the pyrite during conditioning and, notably, the presence of hydroxylated ferric sulphates at alkaline pH values, which lower the collector's affinity for the pyrite surface (Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005).

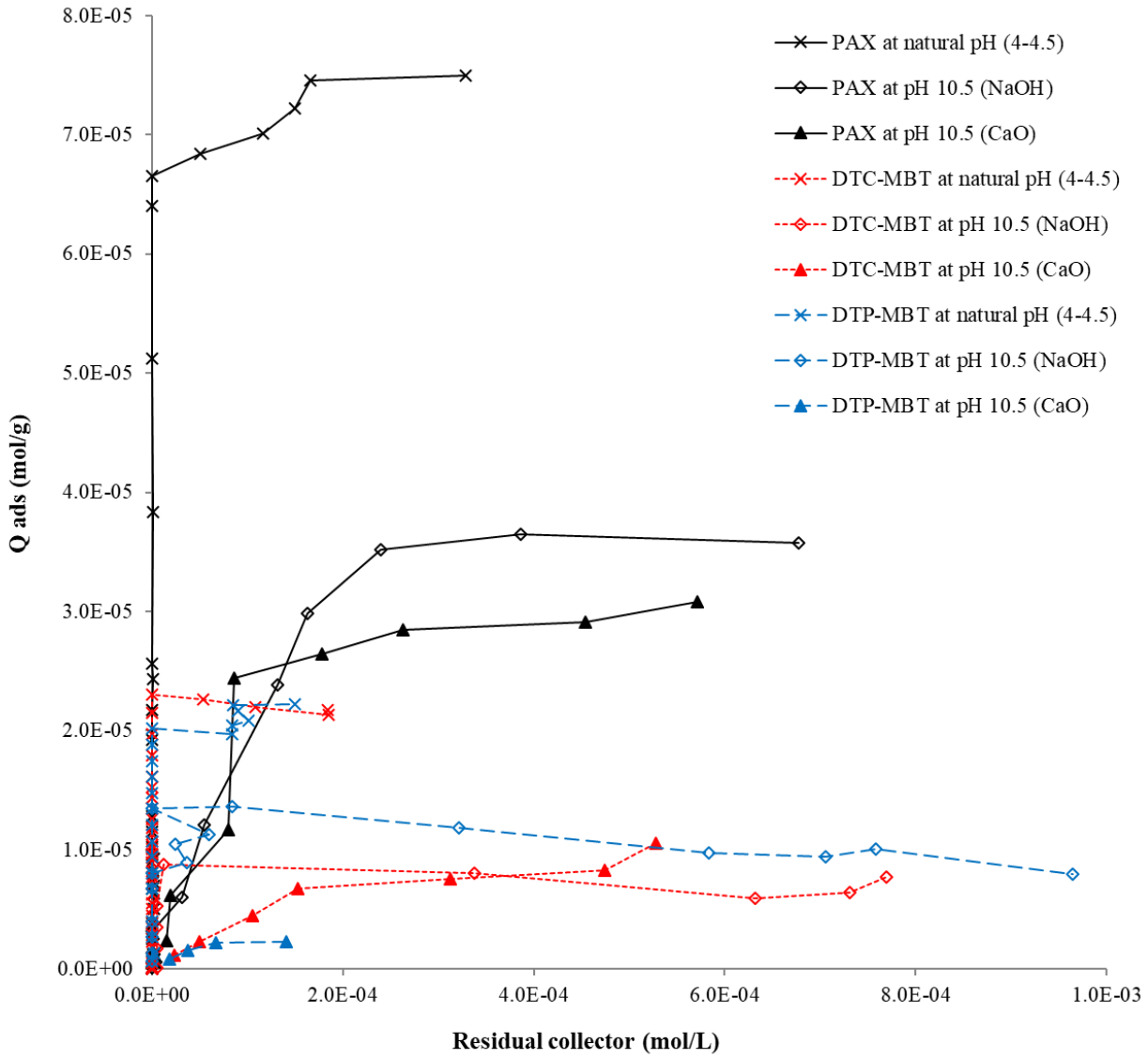


Figure 4-4: Adsorption isotherms for the PAX, DTC-MBT and DTP-MBT based collectors for different pH regulator types and values.

4.4.4 DRIFTS spectroscopy characterization of the collectors adsorption on the pyrite surface

DRIFTS analyses were used to characterize the three collectors tested in this study after their adsorption on the surface of the 32-63 µm pyrite fraction. Adsorption tests were performed using variable initial concentrations, between 0.1 and 18 g of collector per kg of pyrite, to reach saturation plateaus where no additional collector would adsorb. Collector dosages were exaggerated in order to better understand the adsorption mechanisms on the pyrite surfaces. Most of the exploitable

spectra were in the range of 1300 cm^{-1} to 980 cm^{-1}, and allowed for characterizations of the nature of the adsorbed xanthate phases (Cases et al., 1989; Cases et al., 1990; Leppinen, 1990; Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005; Derycke, 2012). However, for the DTP-MBT and DTC-MBT collectors, DRIFT spectra were interpreted in the range of 1700 cm^{-1} to 900 cm^{-1} (Contini et al., 1997; Larsson et al., 2001; Feng et al., 2006; Rai et al., 2006; Jiao et al., 2015). Alkyl signatures were observed between 3100 cm^{-1} and 2800 cm^{-1} (Mermillod-Blondin, 2005; Derycke, 2012). The concentrations of the collectors were normalized by gram of collector per kg of pyrite (g/kg) in order to be able to present the PAX and the DTC-MBT and DTP-MBT spectra results in the same units. DRIFTS spectra of pure PAX is presented in APPENDIX B (Figure A - 2).

1.1.1.1 PAX adsorption after conditioning at natural and alkaline pHs values

Figure 4-5 shows DRIFTS spectra for PAX adsorption on pyrite surfaces when conditioned at natural pH values (4-4.5) and using different initial concentrations. At an initial xanthate concentration of 0.65 g/kg, there is no characteristic peak except a shoulder at 1220 cm^{-1} that can be atributed to the C—O—C group of the ferrous xanthate complex (Cases et al., 1989; Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005; Derycke, 2012). At this concentration, the hydrocarbon chain could not yet be analytically resolved. At a concentration of 1.29 g/kg, there is a shoulder at 1266 cm^{-1} that is characteristic of the C—O—C stretching vibration in dixanthogen, and a growing peak at 1027 cm^{-1} that is associated with C=S double vibration in dixanthogen (Cases et al., 1989; Leppinen, 1990; Cases et al., 1993; Mermillod-Blondin, 2005; Derycke, 2012). The peak at 1220 cm^{-1}, characteristic of the ferrous xanthate complex, stops growing with the appearance of the dixanthogen, which could signify that the formation of dixanthogen occurs from the iron xanthate complex. The alkyl hydrophobic hydrocarbon chain appears on the surface of the mineral at an initial concentration of 1.29 g/kg, with peaks at 2960 cm^{-1} and 2874 cm^{-1}. Increasing the initial concentrations of xanthate enhanced the quantity of hydrocarbon chains and dixanthogen on the surface of the pyrite, as demonstrated by increases in the amplitudes of the peaks at 2960 cm^{-1}, 1266 cm^{-1}, and 1027 cm^{-1}.

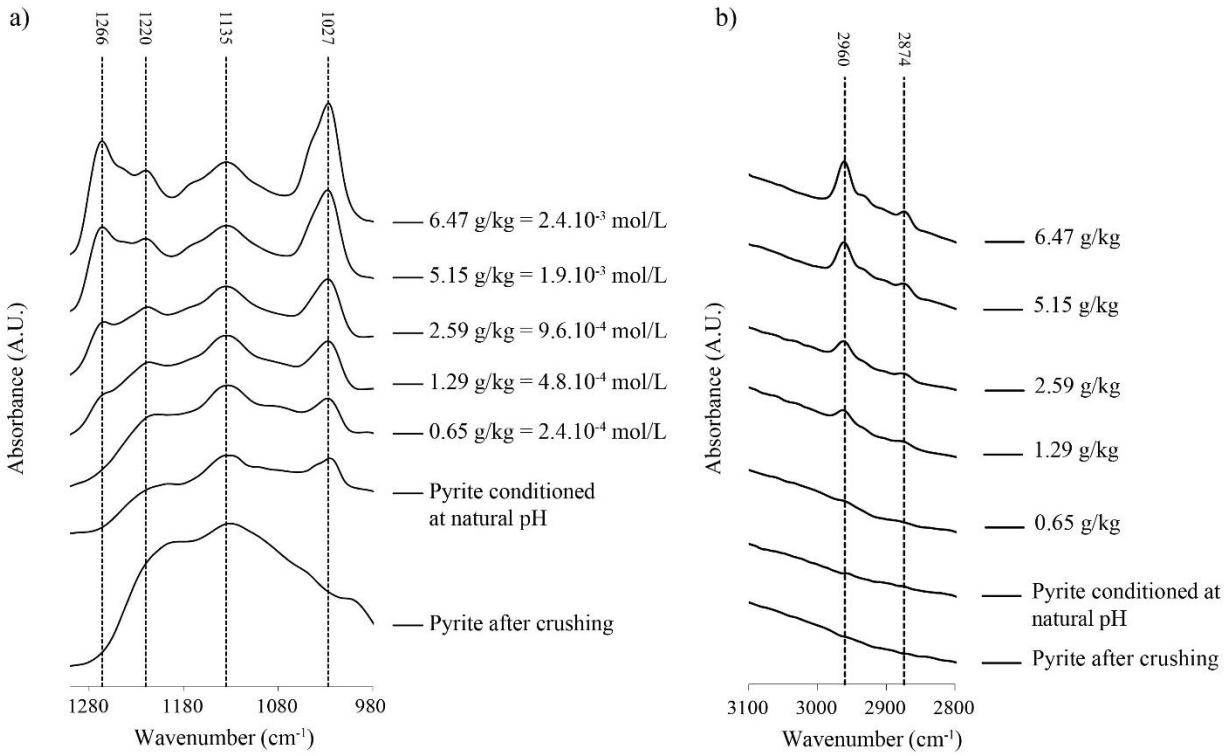


Figure 4-5: DRIFTS spectra of pyrite conditioned at natural pH (4-4.5) with different PAX concentrations: a) spectra from 980 cm^{-1} to 1300 cm^{-1}; b) spectra from 2800 cm^{-1} to 3100 cm^{-1}.

In order to analyse the stability and the biodegradability of the adsorbed xanthate phases, pyrite samples were aged for 1, 2 and 5 days in open air and then re-analysed with DRIFTS. Figure 4-6a) shows the stability of the adsorbed xanthate phases after one day of aging. Samples reacted differently according to the initial xanthate concentration. At initial concentrations of 1.29 g/kg and 2.59 g/kg PAX, the spectra of the 1-day-old samples (between 1300 and 980 cm^{-1}) almost returned to the profile of crushed pyrite. At an initial concentration of 2.59 g/kg, a shoulder located at 1027 cm^{-1} indicated remaining dixanthogen. At initial concentrations of 5.15 and 6.47 g/kg of PAX, peaks at 1266 cm^{-1}, 1220 cm^{-1}, and 1027 cm^{-1} indicated the presence of dixanthogen and iron-xanthate complexes, with higher quantities associated with the 6.47 g/kg initial concentration. Figure 4-6b) shows the stability of the hydrocarbon chain after one day of aging. The peaks at 2960 cm^{-1} indicate that the hydrophobic hydrocarbon chain is still present on the pyrite surface after one day, even for low initial concentrations. Figure 4-6c) and Figure 4-6d) show the stability of the xanthate-adsorbed phases on the pyrite surface after 1, 2, and 5 days of natural aging for an initial concentration of 6.47 g/kg, between 1300 and 980 cm^{-1} and 3100 and 2800 cm^{-1} respectively. As aging increased, the amount of adsorbed phases (dixanthogen at 1266 cm^{-1} and 1027 cm^{-1} and iron

xanthate at 1220 cm^{-1}) decreased and the spectra partially returned to the profile of crushed pyrite. After 5 days of aging, a peak at 1027 cm^{-1} indicated the presence of residual dixanthogen. The hydrocarbon chain slightly decreased but was still clearly present after 5 days of natural aging.

Figure 4-7 shows the DRIFTS spectra for PAX adsorption on pyrite surfaces conditioned at pH 10.5 with NaOH (Figure 4-7a) and b)) and CaO (Figure 4-7c) and d)). At an initial xanthate concentration of 1.29 g/kg, with NaOH as the pH regulator, a peak at 1220 cm^{-1} indicated the presence of the ferrous xanthate complexes on the pyrite surface. At 2.59 g/kg, a peak appeared at 1244 cm^{-1} which is associated with Fe(III)-xanthate complexes (Mermillod-Blondin, 2005). At initial concentrations of 5.15 g/kg and above, peaks at 1266 cm^{-1} and 1022 cm^{-1} indicated the presence of dixanthogen on the pyrite surface. At the highest tested concentrations, three adsorbed phases were present on the surface of the pyrite, ferrous xanthate complexes (1220 cm^{-1}), ferric xanthate complexes (1244 cm^{-1}), and dixanthogen (1266 cm^{-1} and 1022 cm^{-1}). However, only the amount of dixanthogen continued to increase. Similar results were obtained when the pyrite was conditioned at pH 10.5 with CaO, although a carbonate massif appeared at 1468 cm^{-1}, indicating the incorporation of the calcium ions. The hydrocarbon chain was observable from initial concentrations of 1.29 g/kg with the CaO conditioning, and from 2.59 g/kg with the NaOH conditioning, and the intensity of the associated peak grew with increasing concentrations.

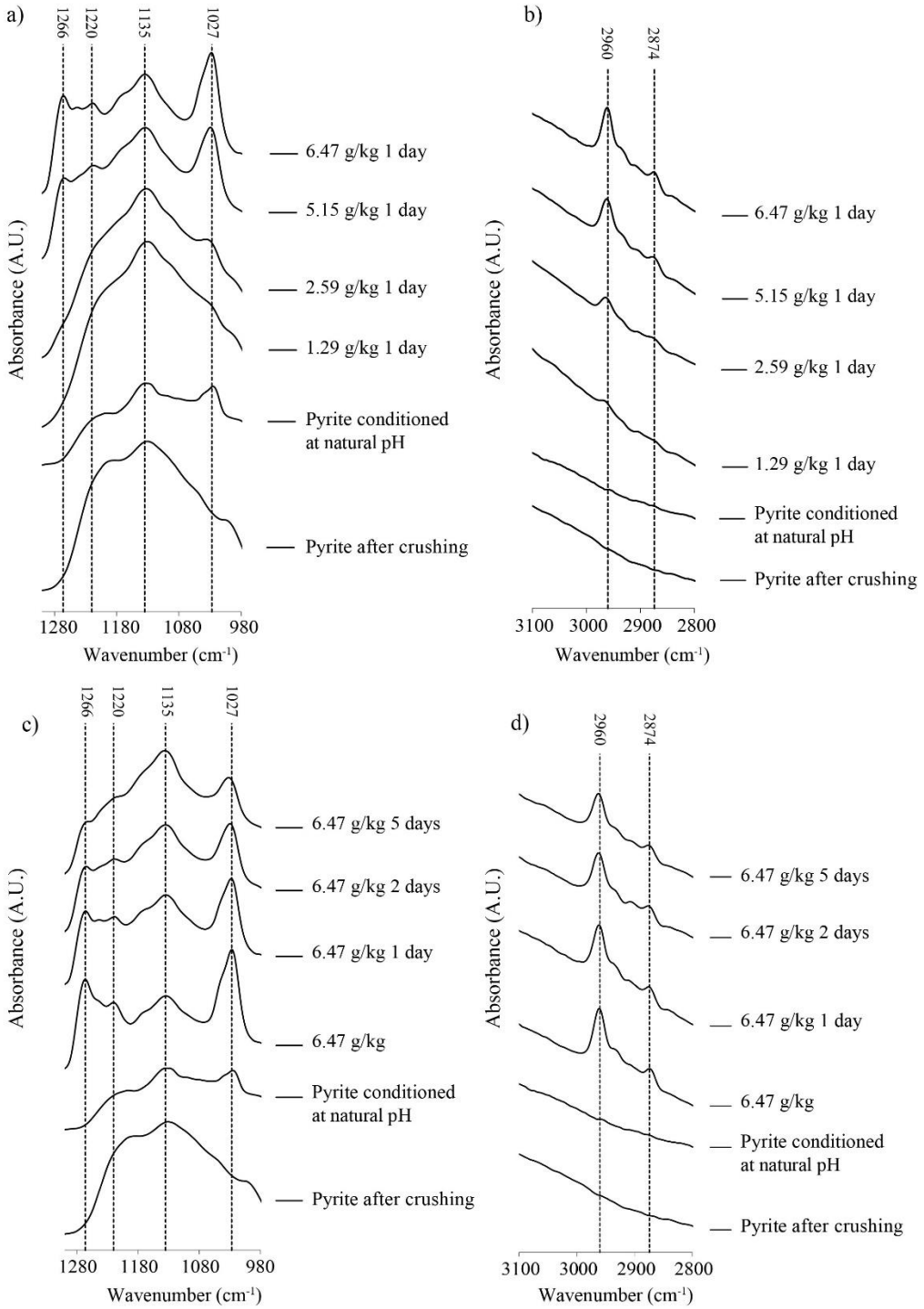


Figure 4-6: DRIFTS spectra for pyrite conditioned at natural pH values: a) spectra from 1300 to 980 cm^{-1} with various PAX concentrations after 1 day of aging; b) spectra from 3100 to 2800 cm^{-1} with various PAX concentrations after 1 days of aging; c) spectra from 1300 to 980 cm^{-1} for an initial concentration of 6.47 g/kg after 0, 1, 2 and 5 days of aging; spectra from 3100 to 2800 cm^{-1} for an initial concentration of 6.47 g/kg after 0, 1, 2 and 5 days of aging.

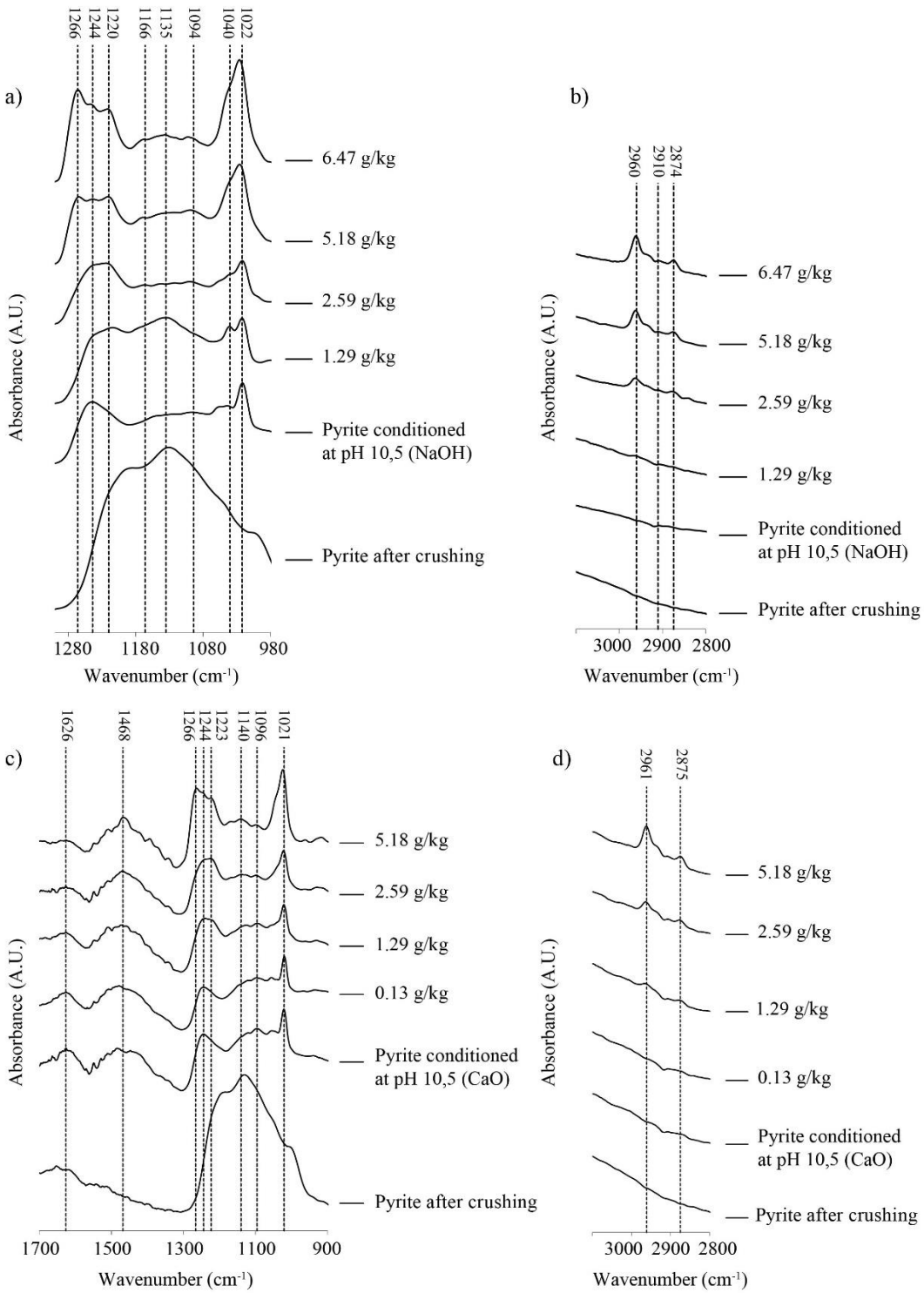


Figure 4-7: DRIFTS spectra for pyrite conditioned at pH 10.5 with various initial PAX concentrations: a) spectra from 1300 to 980 cm^{-1} for pyrite conditioned with NaOH; b) spectra from 3100 to 2800 cm^{-1} for pyrite conditioned with NaOH; c) spectra from 1300 to 980 cm^{-1} for pyrite conditioned with CaO; d) spectra from 3100 to 2800 cm^{-1} for pyrite conditioned with CaO.

4.4.5 DRIFT spectroscopy characterization of the adsorption of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors on the pyrite surface

4.4.5.1 Characterization of pure DTC-MBT, DTP-MBT and 2-Mercaptobenzothiazole

Figure 4-8 shows DRIFTS spectra of the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors and 96% pure 2-mercaptobenzothiazole which is a constituent in both collectors. The two spectra of the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors were similar overall, however differences exist in the alkyl groups and the peaks intensity. Those spectra are difficult to interpret because the collectors represent mixtures of several compounds. The spectrum of 2-mercaptobenzothiazole is more easily interpreted. Table 4-5 presents the main MBT peak positions and their assignments. The bands between 3110 cm^{-1} and 2800 cm^{-1} can be attributed to N—H stretching vibrations of the aromatic ring (Contini et al., 1997; Rai et al., 2006). The strong bands at 1244, 1280, 1318, 1424, 1457, and 1495 cm^{-1} are associated with C—N—H group vibration (C—C and C—N stretching vibrations as well as C—H bending vibrations) (Rai et al., 2006; Jiao et al., 2015). The strong peaks at 862, 1011, 1033, and 1078 cm^{-1} can be assigned to the N—C=S group vibration and to C—C—C and C—H bending vibrations (Contini et al., 1997; Rai et al., 2006; Jiao et al., 2015). The remaining bands in the region between 2000 and 900 cm^{-1} can be attributed to C—C stretching (1595 cm^{-1} for example), C—H group (750 cm^{-1}) vibration, or to various overtone and combination bands (Table 4-5) (Rai et al., 2006; Jiao et al., 2015).

Table 4-5: Principal pure MBT peaks position with their band assignment.

Peaks position (cm-1)	Band assignment	References
2843, 2899, 2967, 3045, 3080, 3115	N—H stretching vibration	(Contini et al., 1997; Rai et al., 2006)
1965, 1870	Overtone bands of fundamental frequencies at 982, 939 and 752 cm^{-1}	(Rai et al., 2006)
1640 (606 + 1035), 1690 (752 + 939), 1780 (850 + 939), 1910 (939 + 982)	Combination bands	(Rai et al., 2006)
1587, 1597	C—C stretching mode	(Rai et al., 2006; Jiao et al., 2015)
1248, 1285, 1319, 1427, 1458, 1497	C—N—H group vibrations	(Rai et al., 2006; Jiao et al., 2015)
862, 1015, 1033, 1076	N—C=S group vibration and C—C—C and C—H bending vibrations	(Contini et al., 1997; Rai et al., 2006; Jiao et al., 2015)
752, 850, 939, 982	C—H group vibration	(Rai et al., 2006)

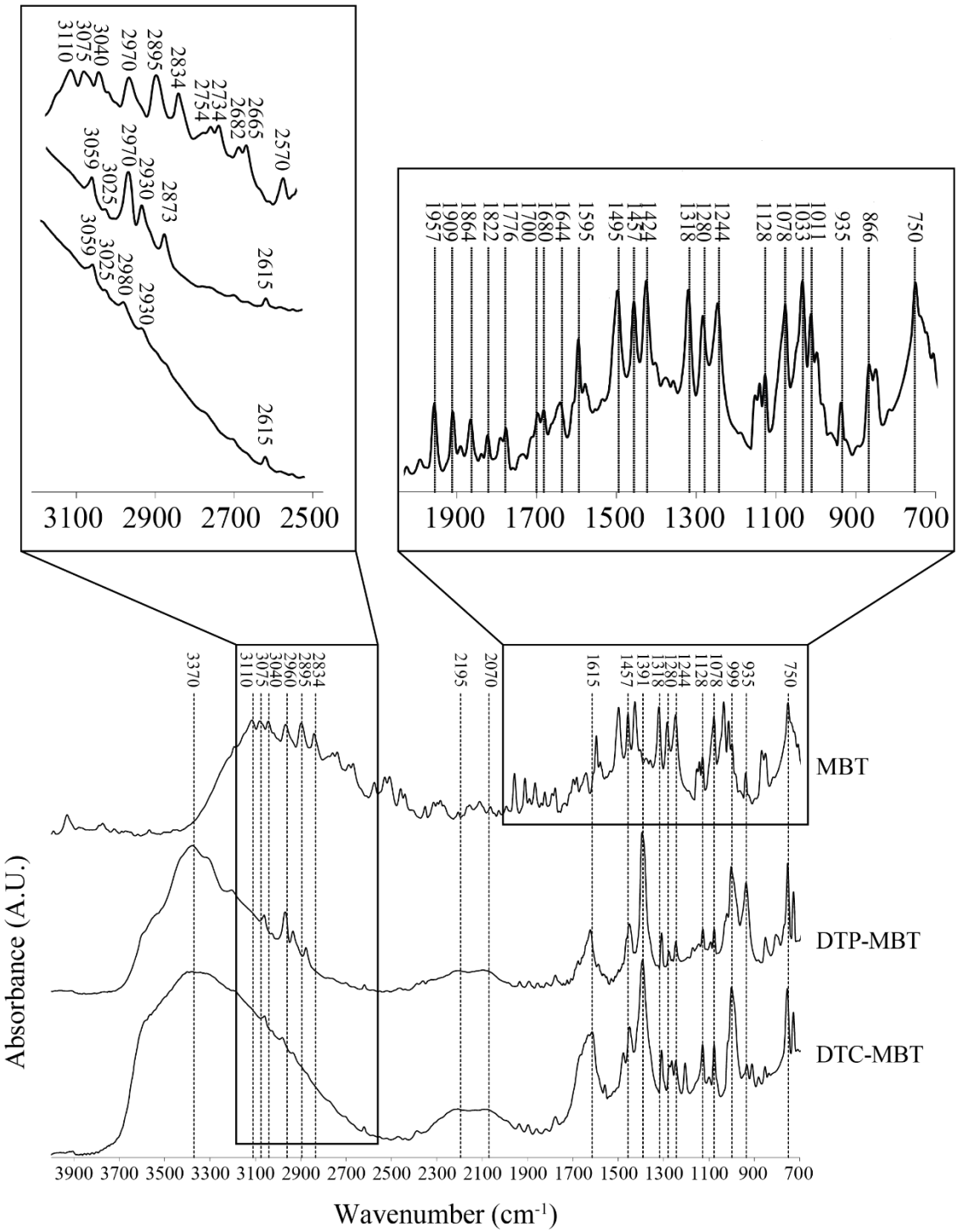


Figure 4-8: DRIFTS spectra between 4000 cm^{-1} and 700 cm^{-1} for 96% pure 2-Mercaptobenzothiazole and the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors.

4.4.5.2 Adsorption of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors after conditioning at a natural pH

DRIFTS spectra showing the adsorption of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors and pure 2-mercaptobenzothiazole on pyrite conditioned at natural pH values (4-4.5) are presented in the Figure 4-9a), 4-9b) and 4-9c) respectively. The Figure 4-9a) and 4-9b) indicate some characteristic peaks of the adsorption of the two collectors on the pyrite surfaces after conditioning at natural pH. However, the adsorbed species are difficult to identify because these collectors are mixtures of several compounds. The addition of pure 2-mercaptobenzothiazole after the conditioning of the pyrite was tested to identify the peaks that can be related to this compound. Figure 4-9c) shows a DRIFTS spectrum for the pyrite conditioned at natural pH with 2.23 g/kg of 2-mercaptobenzothiazole. This spectrum is compared with two spectra for pyrite conditioned at natural pH with initial concentrations of 11.43 and 10.88 g/kg of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors, respectively. These concentrations were selected because of the percentage of 2-mercaptobenzothiazole in the DTC-MBT and DTP-MBT collectors (between 20 and 35%). Comparing these three spectra revealed several common peaks. Peaks at 1455, 1425, 1310, 1080, and 1010 cm^{-1} were present after conditioning and can be assumed to be related to the C—N—H or N—C=S group vibrations (Table 4-5) of the 2-mercaptobenzothiazole compounds adsorbed on the surface of the pyrite. These conclusions are confirmed by the study of Feng et al. (2006) who performed adsorption tests of 2-mercaptobenzothiazole on iron surfaces. FTIR analyses of an iron sheet immersed in 2-mercaptobenzothiazole solution showed also Fe-MBT complex peaks at 1456, 1429, 1321, 1078, and 1013 cm^{-1}.

The other active compounds that comprise the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors are dithiocarbamate and dithiophosphate respectively. Peaks that cannot be explained by the adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on the pyrite surface could be attributed to DTC and DTP adsorption. At an initial DTC-MBT concentration of 4.90 g/kg, a shoulder appears at 1272 cm^{-1} (Figure 4-9a)) and increases with increasing collector concentration. For high concentrations (16.33 and 14.70 g/kg) a peak can be observed at 1495 cm^{-1}, characteristic of the N—C(=S)S vibration of the DTC (Sarwar et al., 2007; Liu et al., 2018). The peak at 1272 cm^{-1} can't be explained by the single molecule of DTC and could therefore belong to a reaction product.

For the DTP-MBT, at an initial concentration of 3.11 g/kg, a shoulder at 977 cm^{-1} and a peak at 1380 cm^{-1}, (Figure 4-9b)) also appear with increasing initial collector concentrations and are associated with the formation of a DTP compound on the pyrite surface. Additionally, the peak at 1010 cm^{-1} observed with the MBT and DTC-MBT seems to be slightly more intense and shifted towards 1005 cm^{-1}. Larsson et al. (2001) studied the adsorption of DTP, MBT, and DTP-MBT on ZnS surfaces between pH 8 and 9 by attenuated total reflection (ATR). According to their study, peaks at 977 and 1002 cm^{-1} are characteristic of the P—O—C group of DTP adsorbed on the sulphide surface and the peak at 1382 cm^{-1} shows the presence of the alkyl group (CH_3) of the DTP collector. For the MBT alone, their study also highlighted the peaks at 1425 and 1454 cm^{-1}, indicating the presence of aromatic MBT rings on the sphalerite surface.

There were no characteristic peaks between 3100 and 2800 cm^{-1} in the CH stretching vibration area, indicating the absence of a hydrocarbon chain on the pyrite surfaces.

For MBT, the same compounds were found on the surface of pyrite as in the pure collector (peaks at 1455, 1425, 1310, 1080, and 1010 cm^{-1}), whereas for PAX the peaks of dixanthogen and Fe-xanthate complexes were not found in the spectra for the pure collector. This indicates that there is no reaction product between pyrite and MBT.

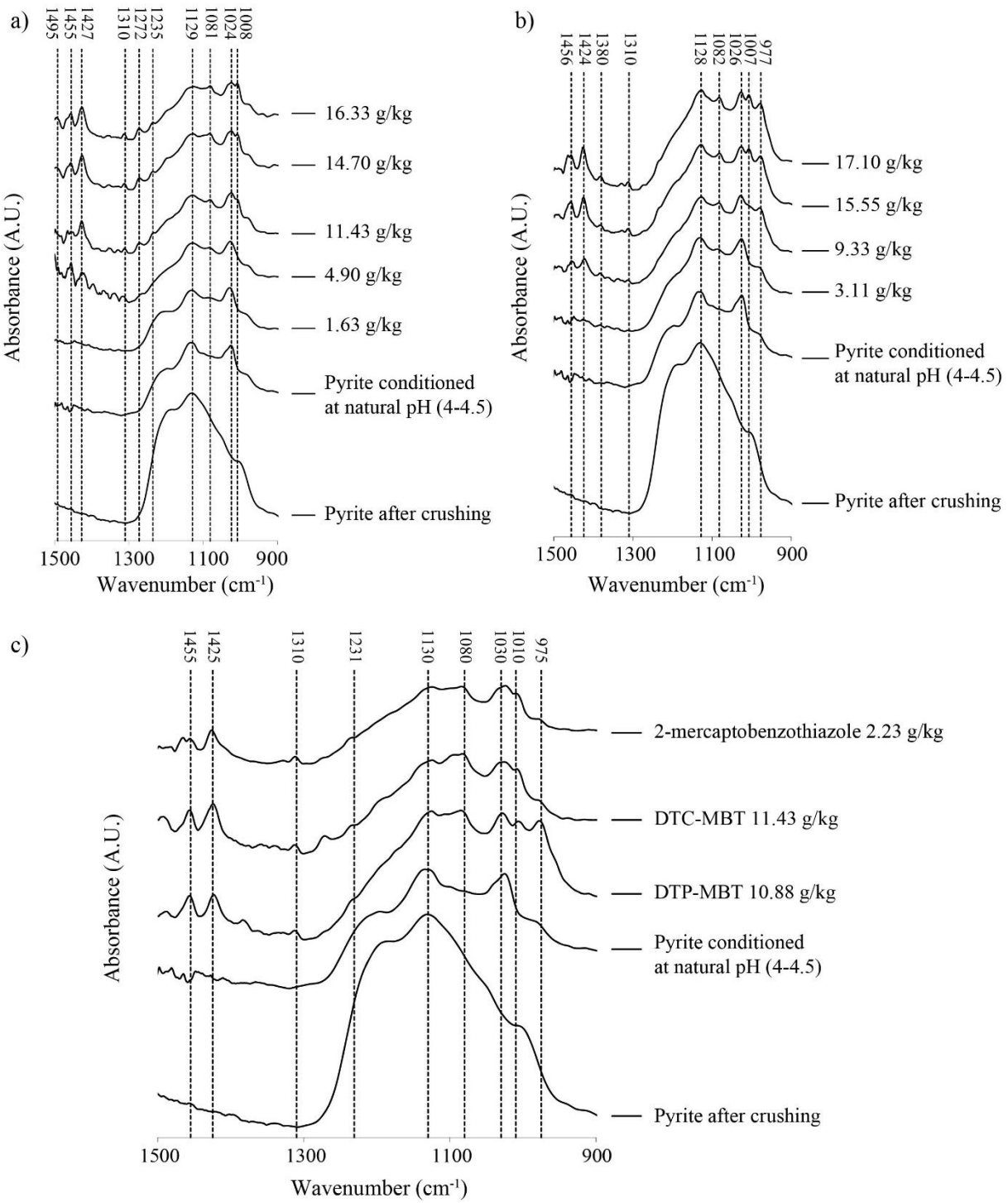


Figure 4-9: DRIFTS spectra from 1500 cm^{-1} to 900 cm^{-1} for pyrite conditioned at natural pH (4-4.5) with: a) various initial concentrations of DTC-MBT; b) various initial concentrations of DTP-MBT; c) 2.23 g/kg of 2-Mercaptobenzothiazole, 11.43 g/kg of DTC-MBT, and 10.88 g/kg of DTP-MBT.

4.4.5.3 Adsorption of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors after conditioning at pH of 10.5

Figure 4-10 shows DRIFTS spectra for pyrite conditioned at a pH of 10.5 with NaOH and various initial concentrations of DTC-MBT (Figure 4-10a)) and DTP-MBT (Figure 4-10b)), and with CaO and various initial concentrations of DTC-MBT (Figure 4-10c)) and DTP-MBT (Figure 4-10d)). These spectra show that by increasing the initial concentrations of the collectors, almost no characteristic peaks appear despite the high concentrations of collector. Figure 4-10a) shows only two peaks at 1455 and 1425 cm^{-1} for 13.07 g/kg of DTC-MBT, weakly visible due to background noise, characteristic of the C—N—H group vibrations of the MBT, indicating the possible presence of a Fe-MBT complex on the pyrite surface. The amount of the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors adsorbed on the pyrite is low at alkaline pH values and confirms the adsorption isotherms results (Figure 4-4) showing that by increasing the initial concentration of the collector, a large portion of it isn't adsorbed by the pyrite and is found in the solution. Numata et al. (1998) demonstrated that MBT adsorption was optimal at pH values between 3 and 7, which may explain the lack of peaks observed at pH 10.5. At alkaline pH, the hydrophobicity induced with pyrite would, therefore, be only due to a small amount of adsorbed MBT. This adsorption could be due to electrostatic forces between the MBT ions and the Fe atoms of the pyrite (Wang et al., 2004).

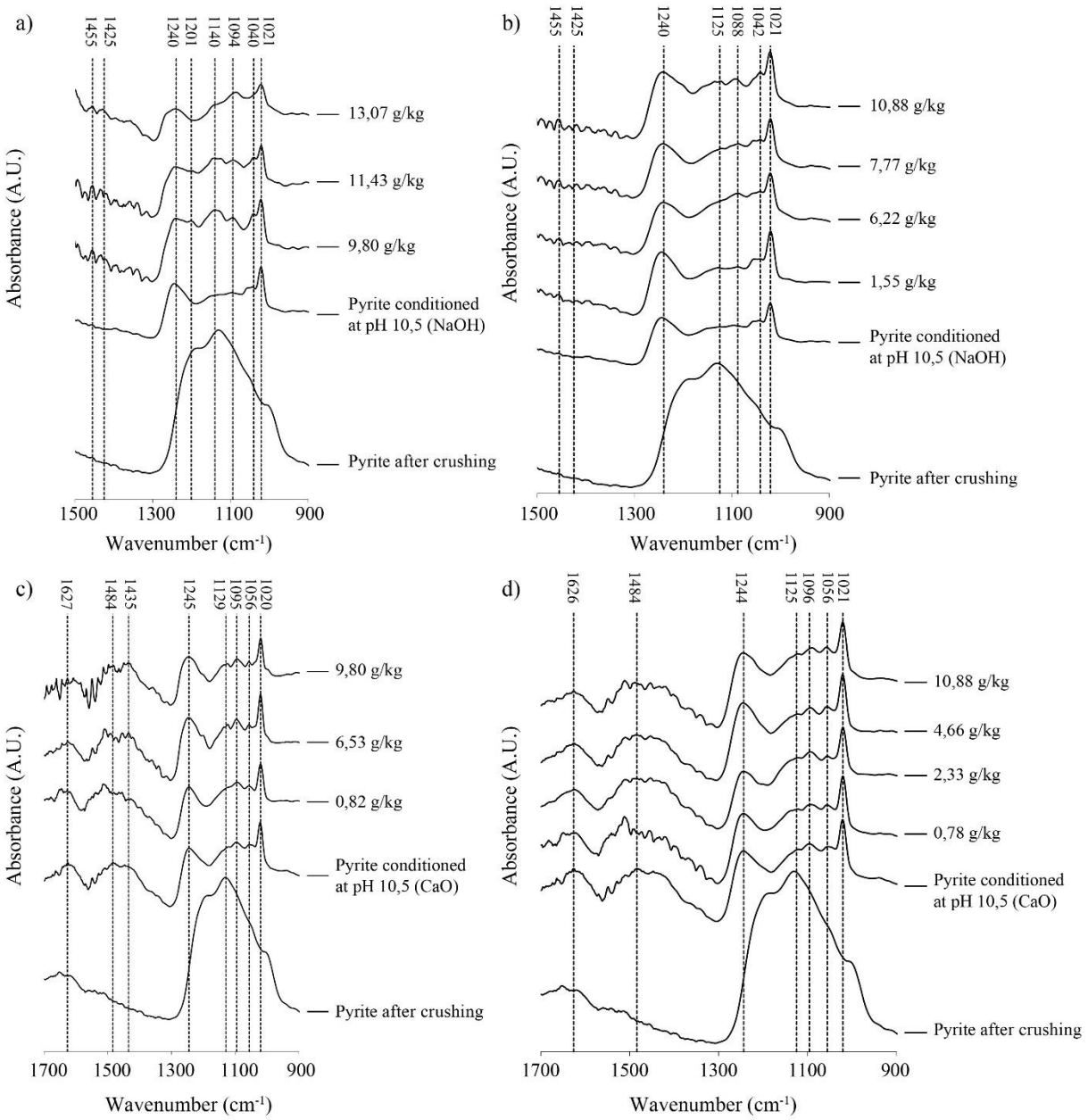


Figure 4-10: DRIFTS spectra for pyrite conditioned at pH 10.5 with various initial concentration of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors: a) spectra from 1500 cm^{-1} to 900 cm^{-1} with NaOH as the pH regulator and various initial concentrations of DTC-MBT; b) spectra from 1500 cm^{-1} to 900 cm^{-1} with NaOH as the pH regulator and various initial concentrations of DTP-MBT; c) spectra from 1700 cm^{-1} to 900 cm^{-1} with CaO as the pH regulator and various initial concentrations of DTC-MBT; d) spectra from 1700 cm^{-1} to 900 cm^{-1} with CaO as the pH regulator and various initial concentrations of DTP-MBT.

4.4.6 Desulphurization of the Goldex ore

As application of the findings obtained from the fundamental part of the study, non-selective sulphide flotation tests were performed on an ore from Goldex mine in order to compare the desulphurization efficiency of the three collectors used in the study. Unlike the fundamental phase, flotation tests were performed at pH 9.5 using NaOH or CaO as a buffer and at pH 6 using H_2SO_4 (the natural pH was around 8 as dictated by the carbonate-rich gangue). Collector dosages are based on the parameters used in the Goldex mill. Figure 4-11 presents the $S_{sulphide}$ recovery-flotation time relationships for the flotation tests on Goldex ore. Error bars were added to the graph, corresponding to the final sulphur recovery differences (2%) of the preliminary repeatability tests. Tests with the PAX collector at pH 9.5 yielded the highest $S_{sulphide}$ recoveries of 75.3% and 74.4% when NaOH and CaO were used during conditioning, respectively. The $S_{sulphide}$ recoveries observed with DTP-MBT were close to those of PAX at pH 9.5 i.e., 74.0% and 73.1% with NaOH and CaO, respectively. The DTC-MBT collector showed slightly lower $S_{sulphide}$ recoveries of 69.9% and 66.6% at pH 9.5 with NaOH and CaO, respectively. Also, at alkaline pH, the use of NaOH allows $S_{sulphide}$ recoveries higher than CaO.

The $S_{sulphide}$ recoveries at pH 6 were lower than at pH 9.5 for all three collectors i.e., 67.0% for PAX, 65.0% for DTP-MBT, and 62.5% for DTC-MBT. The kinetics of recovery are different at pH 9.5 between the PAX and the DTP-MBT and DTC-MBT collectors. PAX collector shows higher recoveries on the flotation concentrate 1 (56.9 and 55.8% with NaOH and CaO) compared to the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors (41.9% and 40.6% for the DTP-MBT and 44.0% and 38.0% for the DTC-MBT with NaOH and CaO respectively) that have higher recoveries for concentrates 2 and 3. This could indicate that the conditioning time for the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors was too low (3 min) after adding the primary collector.

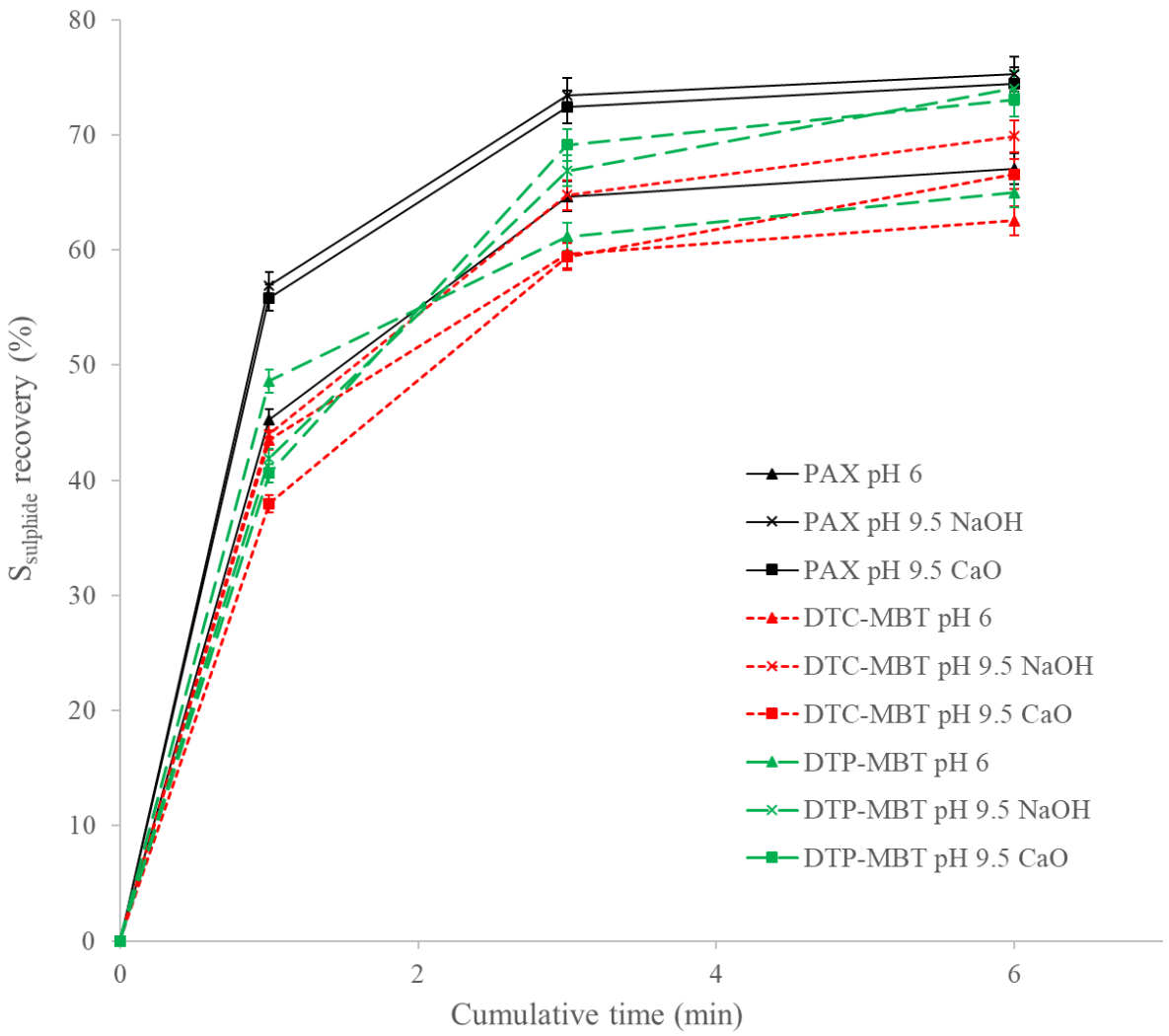


Figure 4-11: Recovery (%) for sulphur as sulphide corresponding to the flotation time in the flotation tests on Goldex ore.

All flotation tailings showed percentages of $S_{sulphide}$ less than 0.19%. NNP calculations yielded values between 63 and 70 kg $CaCO_3$/t, which represents an increase with respect to the initial ore (NNP = 56.2 kg $CaCO_3$/t). The best desulphurization performances were achieved using PAX and DTP-MBT at pH 9.5 and yielded tailings with ~ 0.11% $S_{sulphide}$. Overall, the non-selective sulphide flotation performance of DTP-MBT was similar to that of PAX and, thus it could potentially be a viable alternative in desulphurization. Despite lower flotation performance at pH 9.5 than DTP-MBT, the amount of sulphur in the DTC-MBT flotation tailings was low (0.14% and 0.15%). Furthermore, all flotation tests allowed for gold recoveries between 93 and 99%.

QEMSCAN analyzes showed that the very low amount of pyrite (0.1%) in the tailing was mostly liberated. An increase in collector concentration, conditioning time or flotation time (essentially for the DTC-MBT and DTP-MBT collectors) could improve this recovery.

The concentrations of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors added during the flotation tests were approximately 5 g/kg of pyrite for the primary collector and 1.1 g/kg of pyrite for the secondary and tertiary collectors. At alkaline pH values, for these concentrations, DRIFT analyses of pure pyrite did not allow observation of the presence of the superficial species involved in the hydrophobicity of the mineral; this is due to the sensitivity of the method at low collector concentrations (Nagaraj and Brinen, 2001). For the DRIFT analyses, the collector concentrations and the pH of conditioning were accentuated to facilitate characterizations of the adsorption mechanisms on the mineral surfaces.

4.5 Conclusions

The fundamental study has provided knowledge on the adsorption, both quantitative and qualitative, of three different flotation collectors on pyrites surfaces, at natural and alkaline pH values. Adsorption isotherms and pyrite surface characterization after collector conditioning allow to draw the following conclusions:

- Oxidized pyrite surfaces (after dry crushing) were composed of ferrous and ferric sulphates, with a predominance of ferric sulphate, as already demonstrated in the litterature.
- Conditioning resulted in the solubilization and a speciation of the oxidation species on the pyrite surfaces, depending of the conditioning pH and the nature of the pH modifier.
- The surface affinity of the collectors differed depending on the pH during conditioning and the type of collector used:
    - Conditioning at alkaline pH values lowered the maximum amount of collector that could adsorb;
    - The amount of DTC-MBT and DTP-MBT based collectors adsorbed on pyrite surfaces was around three times less than that of xanthate.
- The nature and quantity of adsorbed xanthate phases was dependent on the conditioning:

- When conditioned at natural pH values, ferrous xanthate complexes formed first and dixanthogen appeared with increasing concentrations, while for alkaline pH conditioning, formation of ferrous xanthate complexes is followed by ferric xanthate complexes and then by dixanthogen.
- Adsorbed xanthate phases had different stabilities depending on the initial collector concentration. However, the surface profile of pyrite returned to that after crushing with a few days of aging, showing the degradation of the adsorbed phases. Hydrocarbon chains were more stable than adsorbed sulphate species, but were slightly damaged after five days of aging.

- Surface characterization of pyrite conditioned with the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors has been more complicated to interpret because of the mixing of several compounds:
  - At natural pH, the majority of species on the pyrite surface came from the C—N—H or N—C=S group of the MBT contained in the collector mixture, probably under an Fe - MBT complex form.
  - Some adsorbed species of DTC (N—C(=S)S group) and DTP (P—O—C group) have been found on the surface of pyrite.
  - At alkaline pH values, the presence of adsorbed species from the DTC-MBT and DTP-MBT collectors on pyrite surfaces was extremely low. Only the presence of the C—N—H group of MBT was noted at high concentrations, indicating a possible Fe - MBT complex on the pyrite surface. For alkaline pH values, the active compound of the DTP-MBT and DTC-MBT collectors would, therefore, only be MBT.
  - No hydrocarbon chains were detected on the pyrite surface after conditioning the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors at natural and alkaline pH.

The applied part of the study showed that the use of DTP-MBT at pH 9.5 during the non-selective sulphide flotation of the Goldex ore resulted in $S_{sulphide}$ recoveries equivalent to those achieved with PAX. At the same pH, DTC-MBT achieved lower recoveries. The use of NaOH allowed, for the alkaline pH, an increase of the $S_{sulphide}$ recovery by 1 to 3% compared to the tests carried out with

CaO. Desulphurization was less efficient at pH 6 for all three collectors. The flotation recovery kinetics for the DTC-MBT and DTP-MBT based collectors were slower than those of the PAX collector, thus their recovery potentials could be optimized by increasing the conditioning time or the flotation time.

Acknowledgments

The authors thank URSTM personnel for their support with laboratory work and Gary Schudel for the English reviewing. This study funds were provided by the NSERC–UQAT Industrial Research Chair on Mine Site Reclamation and the Research Institute on Mines and the Environment (RIME UQAT–Polytechnique).

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Le chapitre 4 a permis de mettre en évidence les principaux résultats en termes d'adsorption de collecteurs sur la surface de la pyrite comme minéral référence avec le xanthate comme collecteur de référence ainsi que deux collecteurs de sulfures alternatifs. Il a aussi permis d'étudier leur capacité à flotter les sulfures dans un minerai sulfuré (mine Goldex). Dans ce chapitre de discussion, des résultats complémentaires sont présentés, permettant d'approfondir les interprétations et de confirmer certains livrables. En particulier, les informations sur les récupérations massiques des sulfures et de l'or relatives aux essais de flottation du minerai de la mine Goldex sont discutés. La cinétique de récupération du soufre sulfure pour chaque collecteur est étudiée et les potentiels d'acidité et de neutralisation des rejets de flottation sont présentés. Enfin, les résultats de l'analyse QemScan effectuée sur les sulfures résiduels des rejets de flottation et les coûts d'utilisation des différents collecteurs sont apportés.

5.1 Résultats de flottation du minerai Goldex

Les principaux résultats de la désulfuration par flottation du minerai de la mine Goldex à l'aide des collecteurs de l'étude ont été montrés dans le chapitre 4. Dans ce chapitre de discussion, le soutirage massique et la récupération aurifère associés à ces essais de flottation sont présentés et discutés ici. Le bilan métallurgique comprenant les récupérations massiques en soufre total, en or et en fer, ainsi que les teneurs d'alimentations recalculées pour chaque essai sont présentés en ANNEXE C.

5.1.1 Récupération massique

Le soutirage massique d'un essai de flottation est un paramètre important, c'est notamment un indicateur de la sélectivité du processus et du niveau d'entrainement. Par ailleurs, dans les usines de traitement, la masse du concentré de flottation à gérer par rapport au contenu métallique donné peut avoir des incidences économiques non négligeables. Plus ce volume est important, plus les coûts (matériel, énergétique, de personnel) liés à la gestion du concentré seront élevés. Dans le cas de la désulfuration environnementale par flottation, un soutirage massique faible et une récupération en soufre la plus haute possible sont recherchés. La conception des parcs à résidus et leur gestion sont aussi directement liés à ce paramètre.

La Figure 5-1 présente l'évolution du soutirage massique des essais de flottation réalisés sur le matériel de la mine Goldex, avec les différents collecteurs étudiés, à pH 6 et à pH 9,5 avec NaOH ou CaO comme régulateur de pH. Pour le conditionnement à pH 9,5, les collecteurs à base de DTC-MBT et de DTP-MBT ont montré des récupérations massiques basses, entre 1,49 et 1,60%, par rapport à celles du PAX, plus élevées, supérieures à 2,10%. À pH 6, les récupérations massiques ont été plus élevées qu'à pH 9,5, au-dessus de 2% pour les 3 collecteurs.

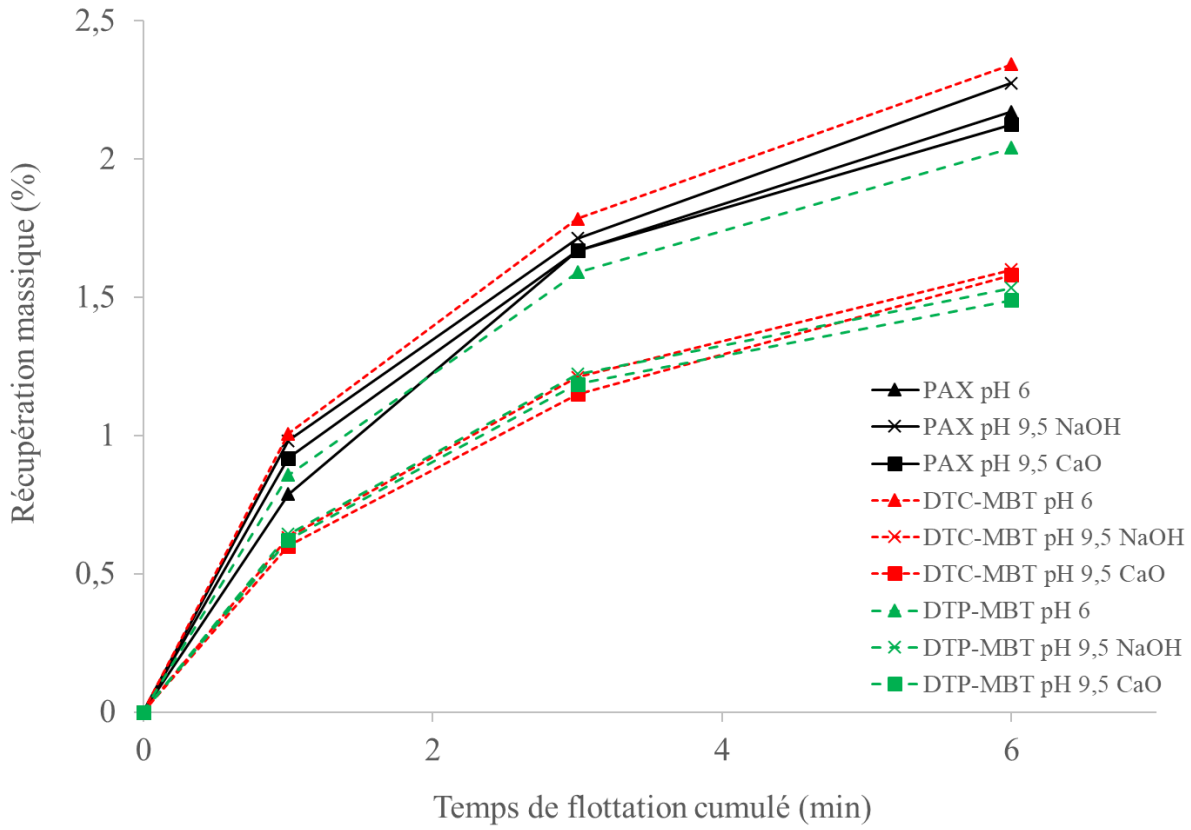


Figure 5-1: Soutirage massique (%) en fonction du temps de flottation des essais réalisés sur le minerai Goldex.

5.1.2 Rendement et cinétique de désulfuration

La Figure 5-2 montre la récupération en soufre sulfure des essais réalisés à pH 9.5 avec le NaOH et les différents collecteurs de l'étude sur le matériel Goldex. Les cinétiques de flottation ont été modélisées grâce au modèle de Lynch et al (Lynch et al., 1981; Benzaazoua et al., 2000), pour chaque collecteur après conditionnement à pH 9.5 NaOH. Cela permet une meilleure comparaison des performances de la désulfuration, en particulier la récupération en $S_{sulfure}$ en fonction du temps

de flottation. Le Tableau 5-1 présente la constante du taux de flottation (k) et la récupération finale en soufre sulfure (Rf) pour les modèles de cinétique de désulfuration.

Les phases adsorbées issues de l'interaction entre le PAX et la pyrite ont montré une capacité d'hydrophobisation et donc par conséquent une flottabilité plus importantes que les phases équivalentes consécutives aux interactions avec les collecteurs à base de DTC-MBT et de DTP-MBT. En effet, un temps de flottation de 1 min (concentré 1) est suffisant au PAX pour permettre une récupération de 56% du $S_{sulfure}$. À 6 min de flottation (concentré 3, 75% $S_{sulfure}$), la récupération en $S_{sulfure}$ maximum du PAX est quasiment atteinte (79% $S_{sulfure}$, Tableau 5-1). La cinétique de flottation des collecteurs alternatifs, objets de cette étude, c.à.d. collecteurs à base de DTC-MBT et DTP-MBT, est plus lente. Ces collecteurs permettent de récupérer seulement 40% du $S_{sulfure}$ lors du concentré 1, à 1 min de flottation. À 6 min de flottation, la récupération en $S_{sulfure}$ du DTP-MBT est de 74%, ce qui est encore loin de la récupération potentielle maximum de ce collecteur (82% Tableau 5-1). Ces observations sont en accord avec les résultats de la récupération de l'or (discutés plus bas) et stipule que dans le cas du collecteur à base de DTC-MBT, l'ensemble du processus de flottation montre une cinétique de récupération plus lente qui nécessiterait un ajustement de l'ajout en collecteur pour atteindre la récupération maximale en $S_{sulfure}$. En ce qui concerne le collecteur à base de DTP-MBT, un temps de conditionnement ou de flottation plus long, compris entre 8 et 10 minutes semble nécessaire et suffisant au regard de la courbe de cinétique de flottation pour atteindre, voire dépasser les performances du PAX. Cela aurait une influence au niveau du dimensionnement des cellules de flottation dans le cas industriel, avec plus de temps de résidence en flottation.

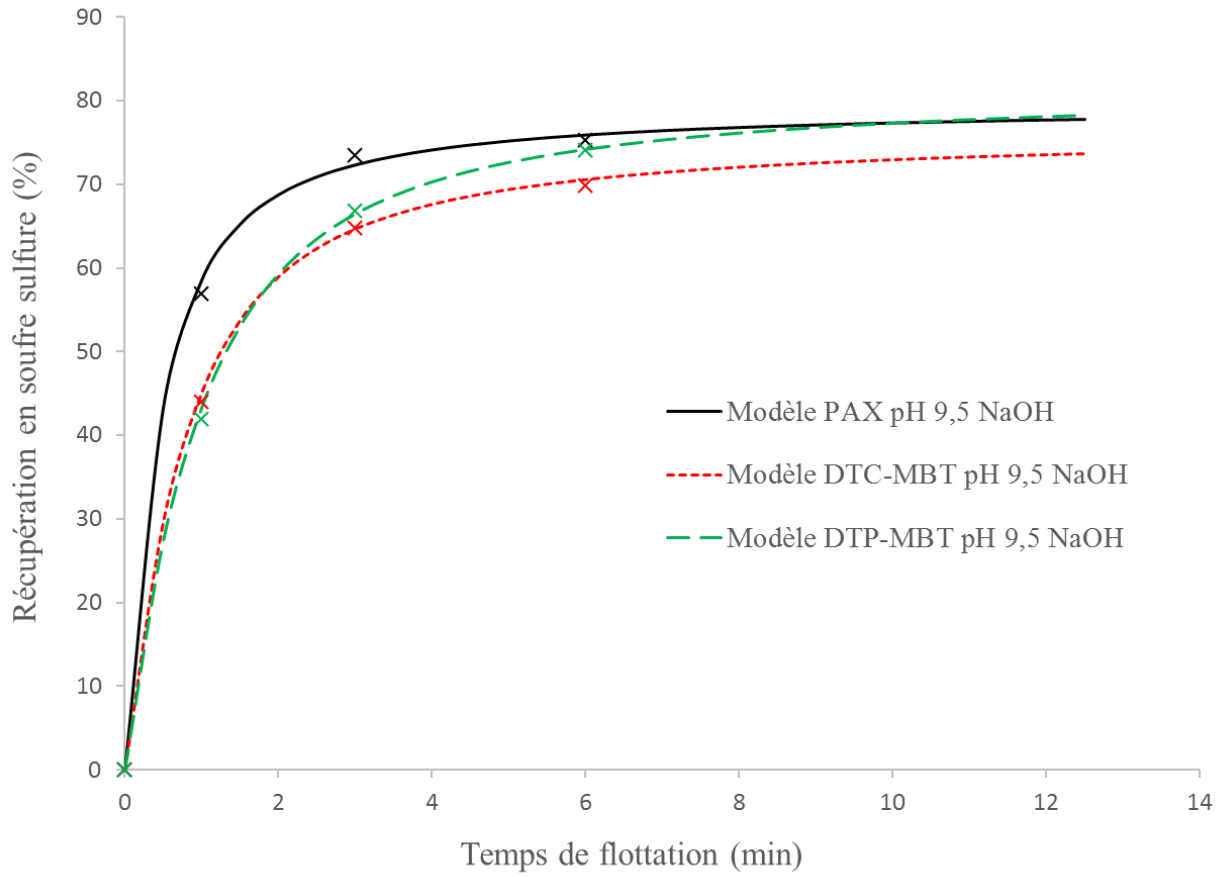


Figure 5-2: Modèles de cinétique de désulfuration avec les collecteurs PAX, DTC-MBT et DTP-MBT à pH 9,5 avec le NaOH.

Les essais réalisés avec CaO comme modificateur de pH et les cinétiques associées sont montrés dans la Figure 5-3. Ces essais confirment la similitude du profil général de l'évolution de la cinétique de récupération du soufre observée avec NaOH. À savoir et dans l'ordre décroissant de performances (récupération $S_{sulfure}$ maximale) des collecteurs: PAX > DTP-MBT > DTC-MBT. Également, pour un même collecteur, le rendement en soufre est plus élevé après conditionnement avec NaOH. Comme démontré et en accord avec la phase fondamentale de l'étude, le conditionnement avec CaO semble être un facteur qui limite légèrement la flottabilité des sulfures à cause de la nature des phases superficielles adsorbées. La Figure 5-4 présente les récupérations en soufre sulfure calculées en fonction des récupérations en soufre sulfure prédites. Mise à part un point (concentré 1 DTP-MBT pH 9,5 CaO), les récupérations prédites sont très proches des

récupérations calculées avec notamment un coefficient R^2 associé de 0,96, ce qui permet de confirmer la viabilité du modèle utilisé.

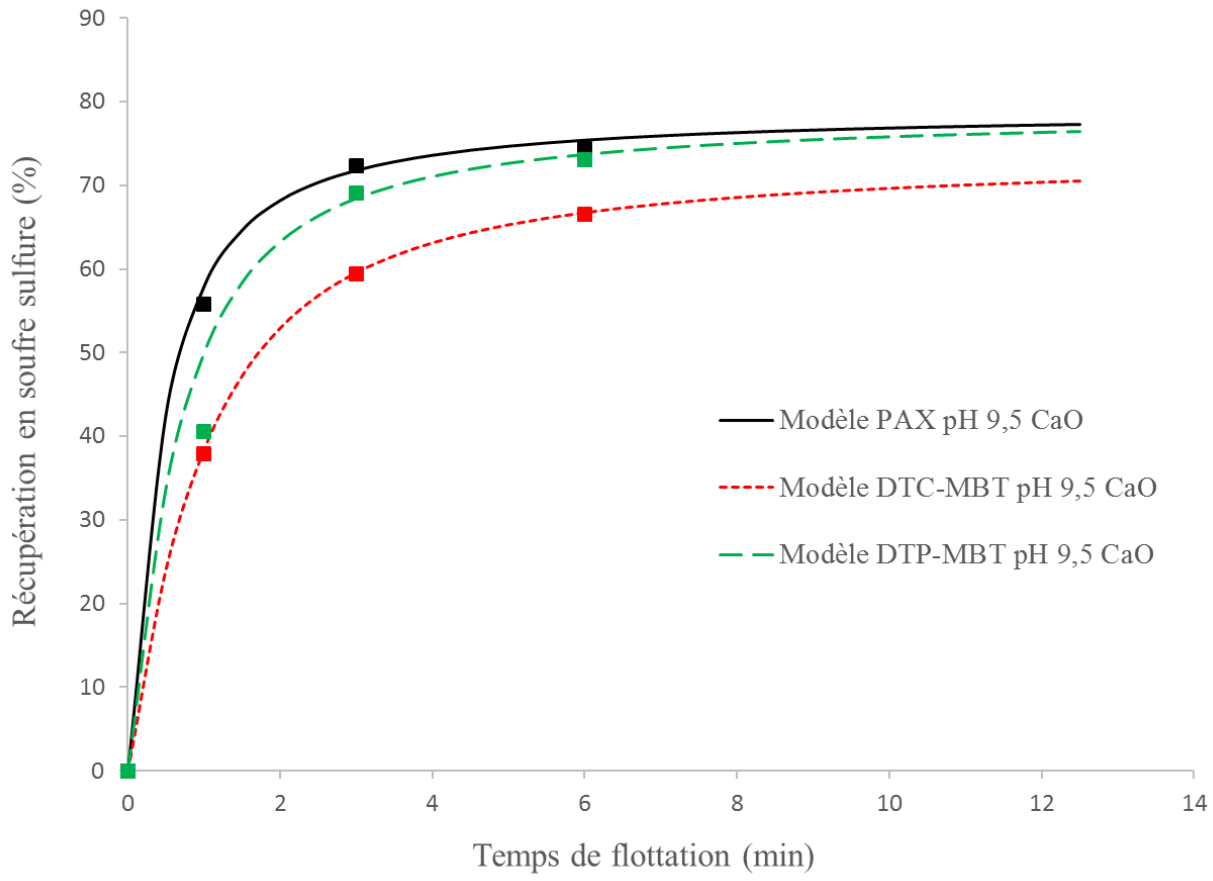


Figure 5-3: Modèles de cinétique de désulfuration avec les collecteurs PAX, DTC-MBT et DTP-MBT à pH 9,5 avec le CaO.

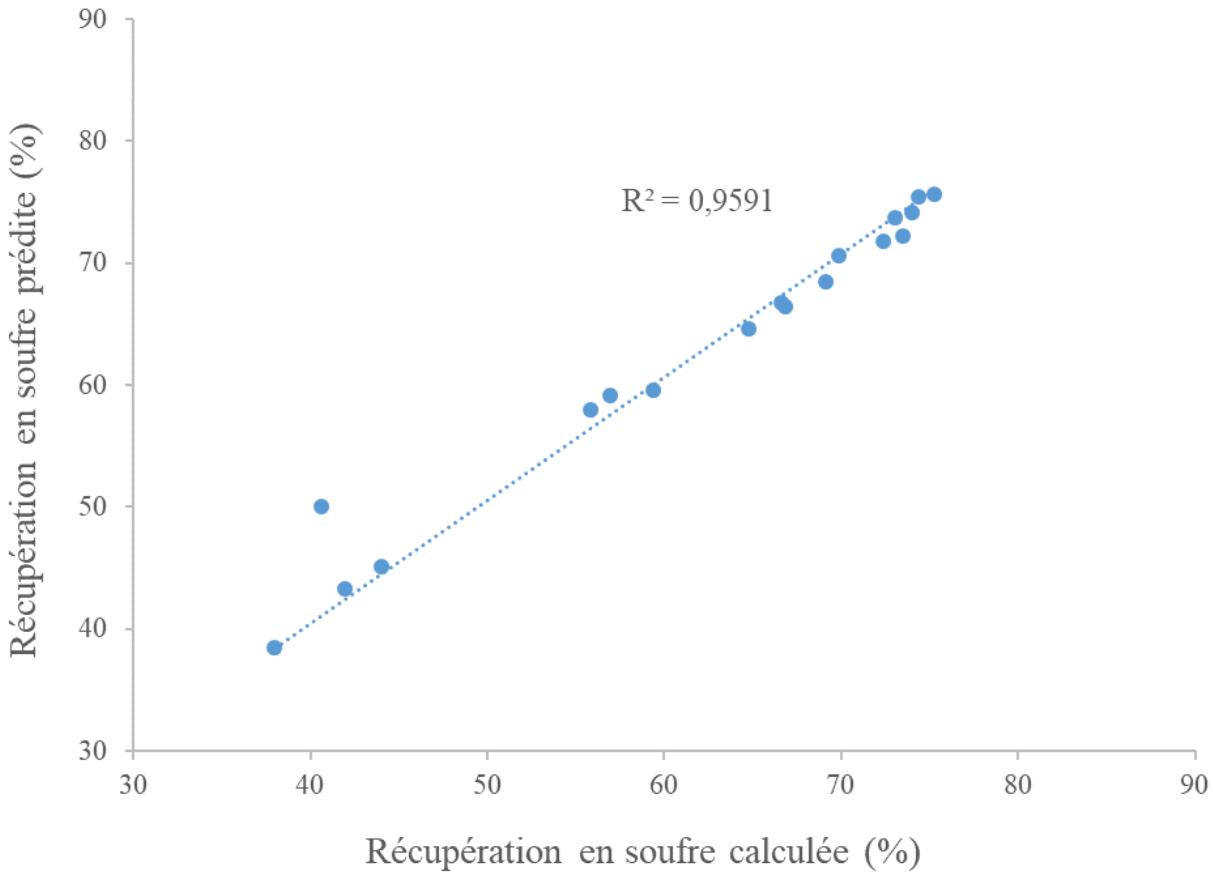


Figure 5-4: Récupération en soufre sulfure calculée en fonction de la récupération en soufre sulfure prédite.

Tableau 5-1: Constante du taux de flottation (k) et récupération finale en soufre sulfure (Rf) des modèles de cinétique de désulfuration.

Paramètres	**k**	**Rf (% $S_{sulfure}$)**
PAX pH 9,5 NaOH	3,9	79,0
PAX pH 9,5 CaO	3,7	79,0
DTC-MBT pH 9,5 NaOH	2,2	76,5
DTC-MBT pH 9,5 CaO	1,7	74,0
DTP-MBT pH 9,5 NaOH	1,8	82,0
DTP-MBT pH 9,5 CaO	2,5	79,0

5.1.3 Récupération aurifère

L'objectif premier du concentrateur de la mine Goldex n'est pas la récupération des sulfures mais la récupération maximale de l'or. Ce dernier se retrouve lié avec les sulfures, ce qui permet de produire un rejet désulfuré permettant de couvrir le parc à résidus miniers Manitou (hautement générateur d'acidité). Les récupérations aurifères en fonction du temps de flottation pour les essais réalisés sur le minerai de la mine Goldex sont montrés dans la Figure 5-5. Tous les essais ont permis des récupérations totales hautes en or, comprises entre 93% et 99%. Seuls deux essais ont donné des récupérations finales relativement faibles de 95,1% pour le DTC-MBT à pH 9,5 avec le CaO et de 93,0% pour le DTP-MBT à pH 9,5 avec le NaOH. La cinétique de récupération de l'essai effectué avec le DTC-MBT à pH 9,5 et CaO présente un comportement linéaire, caractérisé par une faible cinétique de récupération en or notamment dans les concentrés 1 et 2 avec 26% et 51% respectivement. Concernant le DTP-MBT à pH 9,5 et NaOH, l'allure de la courbe relative à la cinétique de récupération est semblable à celle du PAX mais se caractérise par des récupérations plus faibles (93%). Il faut signaler que les teneurs en or dans l'alimentation du minerai de la mine Goldex varient entre 0,7 et 1,4 g/t (ANNEXE C) sachant qu'il est difficile d'obtenir des échantillons homogènes. De plus, des effets de « pépite » peuvent être observés dans ce minerai à cause d'occurrences de grains d'or plus grossiers, difficilement récupérables par une flottation traditionnelle. Un circuit de gravimétrie placé en amont du circuit de flottation permet de retirer cet état de l'or dans l'usine. Le PAX montre des cinétiques de flottation de l'or plus rapides que celles avec les collecteurs à base de DTC-MBT et de DTP-MBT, avec des teneurs du premier concentré (1 min) permettant des récupérations situées autour de 80%. Les récupérations de l'or sont plus élevées que celles des sulfures, ce qui témoigne une libération de l'or plus importante et une capacité d'hydrophobisation et de flottation avec les collecteurs utilisés.

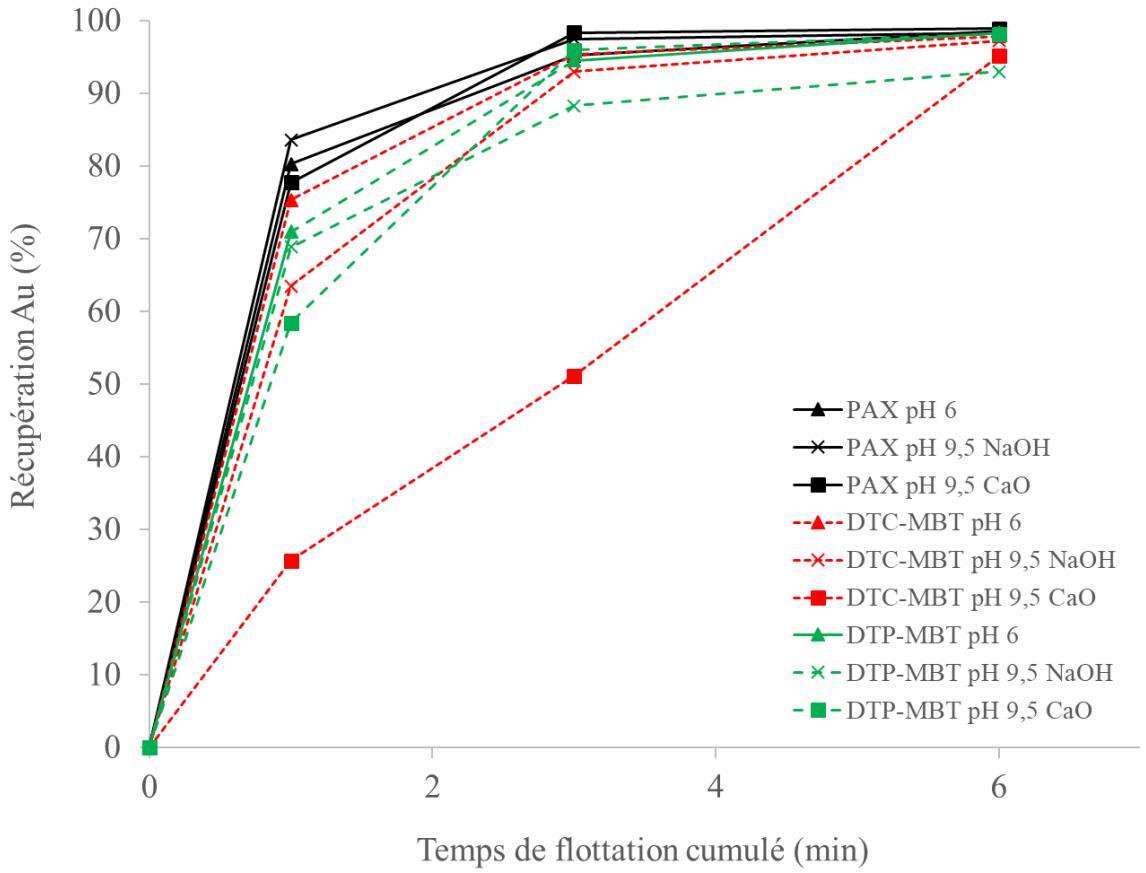


Figure 5-5: Récupération de l'or (%) en fonction du temps de flottation des essais réalisés sur le minerai Goldex.

5.2 Potentiel de génération d'acidité des rejets désulfurés

Le Tableau 5-2 présente les teneurs en soufre et en carbone total des rejets de flottation des essais réalisés sur le minerai Goldex ainsi que les PA, PN et PNN associés. Le soufre associé aux sulfures est calculé par soustraction du $S_{sulfate}$ (0,06% d'après la digestion HCl du rejet et l'analyse par ICP-AES) au S_{total}. Le potentiel d'acidité (PA) est calculé selon la méthode de Sobek (1978), en multipliant le pourcentage de soufre associé aux sulfures des rejets de flottation par 31,25. Le potentiel de neutralisation (PN) est lui calculé selon la méthode de Lawrence and Wang (1997) en multipliant le pourcentage de carbone total des rejets par 83,3. Le descriptif et la décomposition

des méthodes de calcul du potentiel d'acidité, du potentiel de neutralisation et du potentiel net de neutralisation sont donnés dans le chapitre Matériel et méthode section 3.2.3.5.

Tableau 5-2: Teneurs en soufre total, soufre sulfure, carbone total, PA, PN et PNN des rejets de flottation des essais réalisés sur le minerai Goldex.

	PAX pH 6	**PAX pH 9,5 NaOH**	**PAX pH 9,5 CaO**	**DTC-MBT pH 6**	**DTC-MBT pH 9,5 NaOH**	**DTC-MBT pH 9,5 CaO**	**DTP-MBT pH 6**	**DTP-MBT pH 9,5 NaOH**	**DTP-MBT pH 9,5 CaO**
Teneur en soufre total des rejets de flottation (%)	0,22	0,17	0,17	0,25	0,20	0,21	0,24	0,17	0,17
Teneur en soufre sulfure des rejets de flottation (%)	0,16	0,11	0,11	0,19	0,14	0,15	0,18	0,11	0,11
Teneur en carbone total des rejets de flottation (%)	0,83	0,86	0,82	0,83	0,93	0,82	0,86	0,89	0,89
PA (kg CaCO3/t)	5,00	3,44	3,44	5,94	4,38	4,69	5,63	3,44	3,44
PN (kg CaCO3/t)	69,06	71,97	68,64	69,14	77,72	68,14	71,72	73,80	74,14
PNN (kg CaCO3/t)	64,06	68,53	65,20	63,20	73,34	63,45	66,10	70,37	70,70

Le potentiel net de neutralisation (PNN), calculé par soustraction du potentiel d'acidité au potentiel de neutralisation, permet de statuer sur la génération d'acidité d'un matériel. D'après Miller et al. (1991), un échantillon montrant un PNN supérieur à 20 kg $CaCO_3$/t n'entrainera pas de génération d'acidité. Les calculs des PA, du PN et du PNN de tous les rejets de flottation des essais réalisés sur le minerai Goldex montrent des PNN largement supérieurs à 20 kg $CaCO_3$/t, indiquant qu'aucun rejet ne serait générateur d'acidité. La présence de calcite (6,5%) et de dolomite (1,5%) dans la composition minérale du minerai permettrait largement de neutraliser le peu d'acidité potentiellement générée par les sulfures résiduels dans les rejets de flottation. Également, les propriétés environnementales du matériel ont été améliorées grâce aux essais de flottation (PNN de l'alimentation de 56,2 kg $CaCO_3$/t).

5.3 Analyse des sulfures résiduels dans les rejets de flottation par QemScan

Le rejet de flottation obtenu lors de l'utilisation du collecteur à base de DTP-MBT à pH 9.5 (NaOH), qui a montré des récupérations en soufre équivalentes à celles du PAX, a été analysé par QemScan dans le laboratoire SGS. Cette analyse a permis d'obtenir des informations sur le rejet

désulfuré : composition minéralogique modale, degrés de libération, taux d'exposition minérale (pyrite et carbonates), associations minéralogiques, granulométries minérales, distributions élémentaires, etc. Les résultats complets de cette étude sont présentés en ANNEXE D. Pour les besoins de l'analyse QemScan, ce rejet de flottation a été séparé en deux fractions selon le D50 du matériel, une inférieure à 53 µm (48,7 g) et une supérieure à 53 µm (51,3 g). Cela permet de calibrer les fraction fines et grossières de la distribution granulométrique globale et ainsi minimiser les effets stéréologiques qui en découleraient lors de l'analyse des grains en sections polies (Elghali et al., 2018; Elghali et al., 2019).

Le Tableau 5-3 présente la composition minéralogique de l'alimentation (réconciliation minéralogique, partie 4.4.1) et du rejet de flottation (désulfuré). L'analyse modale du rejet par QemScan confirme la minéralogie de l'alimentation, montrant un matériau majoritairement composé de plagioclase (albite) et de quartz et minoritairement de chlorites, micas, amphiboles et carbonates. La pyrite est présente dans le rejet à 0,10%, dont 60% dans les fractions inférieures à 53 µm. En comparant les compositions minéralogiques de l'alimentation et du rejet de flottation, il est possible d'obtenir la récupération (Tableau 5-4) de chaque espèce minérale associée à l'essai de flottation suivant l'équation 31.

$$R = \frac{(\%_{alim} - \%_{\mathrm{rej}}) \times 100}{\%_{alim}} \tag{31}$$

Avec R, la récupération du minéral durant l'essai de flottation (%), $\%_{\mathrm{alim}}$, le pourcentage massique du minéral dans l'alimentation et $\%_{\mathrm{rej}}$, le pourcentage du minéral dans le rejet de flottation.

Tableau 5-3: Composition minéralogique de l'alimentation (réconciliation minéralogique) et du rejet (QemScan) de flottation.

Groupe	Minéral	Distribution massique (%)			
		Alimentation réconciliée	**Rejet total QemScan**	**Rejet > 53µm QemScan**	**Rejet < 53 µm QemScan**
Silicates	Plagioclase	50,00	50,41	30,45	19,96
	Quartz	18,00	19,40	9,60	9,82
	Clinochlore	7,00	16,60	5,73	10,80
	Micas	9,00	2,71	1,15	1,56
	Épidote	0,00	1,85	1,35	0,50
	Amphibole	5,70	0,78	0,33	0,45
	Titanite	0,00	0,37	0,18	0,20
	Autres silicates	0,00	0,11	0,06	0,05
Carbonates	Calcite	6,50	5,67	1,66	4,00
	Dolomite	1,50	0,71	0,32	0,39
Sulfures	Pyrite	0,80	0,10	0,04	0,06
Oxydes	Oxydes de fer	0,70	0,34	0,15	0,20
	Rutile	0,40	0,27	0,08	0,19
Sulfates	Gypse	0,30	0,30	0,09	0,21
Phosphates	Apatite	0,00	0,34	0,12	0,22
Autres		0.50	0,03	0,01	0,02
Total		**100.00**	**99,99**	**51,32**	**48,63**

Les récupérations, associées à l'essai de flottation, des principales espèces minérales sont présentées dans le Tableau 5-4. La récupération de la pyrite par flottation est supérieure à 87%, ce qui illustre bien l'action sélective des différents collecteurs de flottation par rapport aux sulfures de fer. Il apparait également que d'autres espèces minérales ont été récupérée par l'action du collecteur ou possèdent une hydrophobicité naturelle. C'est le cas des amphiboles et des micas, dont les récupérations sont de 70 et de 86% respectivement.

Tableau 5-4: Récupérations minérales associées à l'essai de flottation.

Groupe	Minéral	Sélectivité %
Silicates	Plagioclase	-0.82
	Quartz	-7.78
	Clinochlore	-137.14
	Micas	69.89
	Amphibole/Pyroxène	86.32
Carbonates	Calcite	12.77
	Dolomite	52.67
Sulfures	Pyrite	87.50
Oxydes	Oxydes de fer	51.43
	Rutile	32.50

Les données de libération de la pyrite, qui informent sur la surface du minéral accessible, pour l'échantillon total et dans chaque fraction granulométrique, sont données par la Figure 5-6. Le Tableau 5-5 montre les terminologies et les pourcentages de libération de la pyrite associés à ces données.

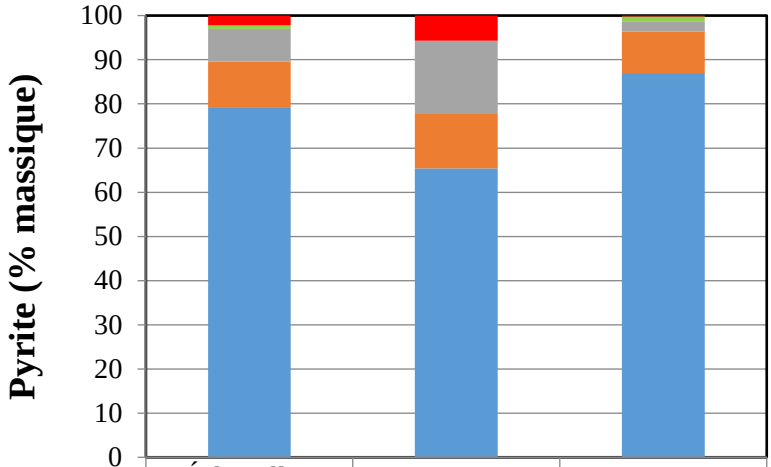
Tableau 5-5: Classification des pyrites et leurs degrés de libération.

Terminologie	% de libération
Pyrite libre	Supérieur à 95%
Pyrite libérée	Entre 80 et 95%
Pyrite partiellement libérée	Entre 50 et 80%
Pyrite peu libérée	Entre 20 et 50%
Pyrite non libérée	Inférieur à 20%

Les pyrites qui composent le rejet de flottation sont globalement libres (79%) ou libérées (10%). Des hétérogénéités en matière de libération apparaissent cependant entre les deux fractions. En effet, plus de 95% des particules de la fraction fine, inférieures à 53 µm, sont libres (87%) ou libérées (9%), alors que les pyrites dans la fraction grossière sont libres à 65% et libérées à 12%. Les pyrites non-libérées sont donc très majoritairement situées dans les fractions les plus grossières et en très grande partie associés aux silicates (ANNEXE D). La taille des particules de pyrite est légèrement inférieure à la moyenne du rejet (D50 et D10 de la pyrite d'environ 36 µm et 17 µm, ANNEXE D) mais cette granulométrie n'est cependant pas un facteur limitant la flottation des grains. Ce n'est donc ni la libération, ni la distribution granulométrique de la pyrite composant le rejet qui sont la cause principale du manque de flottation de ces particules. Une augmentation de

la concentration en collecteur et/ou du temps de conditionnement permettraient probablement de récupérer les pyrites résiduelles libres et d'augmenter la récupération en soufre.

Également, les carbonates (calcite et dolomite) constituant le rejet de flottation, sont exposés à 80% et libres à 76% (ANNEXE D). La bonne exposition des surfaces des carbonates permettrait leur dissolution et la neutralisation de l'acidité potentiel générée par l'oxydation des pyrites résiduelles majoritairement libres.



	Échantillon total	> 53 µm	< 53 µm
Pyrite incluse	2,20	5,70	0,17
Pyrite peu libérée	0,79	0,00	1,25
Pyrite partiellement libérée	7,43	16,55	2,15
Pyrite libérée	10,49	12,34	9,42
Pyrite libre	79,09	65,41	87,01

Figure 5-6: Degrés de libération de la pyrite dans le rejet de flottation.

5.4 Comparaison des coûts associés à l'utilisation des collecteurs PAX, DTC-MBT et DTP-MBT

Le Tableau 5-6 présente les prix de liste des collecteurs AERO 3739 (DTC-MBT) et AERO 404 (DTP-MBT) fournis par le groupe SOLVAY-CYTEC ainsi que ceux du PAX comme référence. Les mélanges de collecteurs à base de DTC-MBT et DTP-MBT ont un coût plus élevé que le PAX. Le DTC-MBT est vendu 4$US le kg et le DTP-MBT 3,3$US le kg alors que le PAX est quant à lui fourni à un coût compris entre 2,5 et 3$US le kg selon les fournisseurs. Il est important de prendre en considération que les collecteurs, suivant les fournisseurs et les composés, n'ont pas les mêmes

degrés de pureté, ce qui va influencer les concentrations à utiliser dans les usines pour obtenir les récupérations souhaitées. Également, le PAX est livré sous forme de poudre sèche alors que les collecteurs AERO sous fournis sous forme liquide.

Tableau 5-6: Prix de liste, en $USD par kilogramme, des collecteurs PAX, DTC-MBT et DTP-MBT.

Collecteurs	**Prix ($ USD)**	**Sources**
PAX	**2,5 – 3,0** $USD/kg	Confidentielle
AERO 3739 (DTC-MBT)	**4,0** $USD/kg	SOLVAY-CYTEC
AERO 404 (DTP-MBT)	**3,3** $USD/kg	

Il a été vu précédemment que les performances de désulfuration et de flottation de l'or du minerai de la mine Goldex était identiques lors de l'utilisation du PAX ou du collecteur à base de DTP-MBT. La cinétique de flottation du PAX est cependant plus rapide que les collecteurs à base de DTC-MBT et DTP-MBT ce qui a des impacts sur les coûts de désulfuration. En effet, une cinétique de flottation rapide permet un temps de séjour de la pulpe dans les cellules de conditionnement et de flottation réduit et une quantité de matériel traité supérieure pour un temps et un volume de cellules donné.

Cependant, dans le cas du minerai Goldex qui est peu sulfureux, l'utilisation du collecteur à base de DTP-MBT permet, pour un temps de conditionnement et de flottation similaire au PAX, des performances de désulfuration et de récupération d'or équivalentes. Bien que cette récupération puisse être améliorée, elle est suffisante pour obtenir un rejet désulfuré non générateur d'acidité. Le collecteur à base de DTP-MBT a également un faible pouvoir moussant, permettant de réduire les volumes des concentrés de flottation par rapport à ceux du PAX. Ce faible soutirage massique peut entraîner une réduction des coûts liés à la gestion du concentré de sulfures.

Pour cette étude de désulfuration, le PAX est le choix de collecteur de flottation qui semble être le plus intéressant pour sa rapidité de collection et son relatif faible coût. Cependant, les capacités de désulfuration du DTP-MBT sont équivalentes à celles du PAX et la récupération massique liée à son utilisation est faible, ce qui pourrait permettre de compenser une partie de ses coûts

d’approvisionnement légèrement supérieurs. De plus, en terme de santé et sécurité dans les usines de concentration, ce collecteur à base de DTP-MBT, mis sous forme liquide, permettrait de réduire la génération de disulfure de carbone (CS_2).

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusion

La désulfuration environnementale est une méthode de gestion intégrée des résidus miniers qui utilise principalement la flottation pour isoler la totalité ou une partie des minéraux sulfureux du reste de la gangue silicatée et ainsi diminuer le potentiel d'acidité du rejet. Dans ce cas, elle est employée en fin de circuit de traitement du minerai, mais elle peut aussi être placée en amont du procédé pour des objectifs métallurgiques (concentration de l'or). Actuellement, le xanthate est le collecteur de flottation le plus largement utilisé pour la flottation des sulfures et donc également pour la désulfuration environnementale. Ce collecteur, lors de sa dégradation, génère un gaz toxique, le disulfure de carbone (CS_2) qui a un impact nocif sur la santé et la sécurité des travailleurs dans les usines de traitement du minerai. De plus, ce collecteur a des effets néfastes sur le biote et des concentrations résiduelles peuvent être retrouvées dans les effluents miniers pendant une certaine durée avant sa dégradation. Pour remplacer le xanthate lors de la flottation non-sélective des sulfures, des collecteurs alternatifs à base de dithiophosphate (DTP), dithiocarbamate (DTC) et mercaptobenzothiazole (MBT) sont étudiés. Ces collecteurs, fournis sous forme liquide, génèreraient une quantité plus faible de disulfure de carbone que les xanthates lors de leur dégradation. Cette présente étude a porté sur l'interaction entre deux collecteurs alternatifs de sulfures, à base de DTC-MBT et de DTP-MBT, avec la pyrite pure; le xanthate ayant servi comme collecteur de référence. L'adsorption de ces collecteurs sur la surface de la pyrite a tout d'abord été quantifiée après un conditionnement du minéral à pH naturel (4-4,5) ou alcalin (10,5) avec différents régulateurs de pH (NaOH et CaO) en dosant les quantités résiduelles en solution par spectroscopie UV. Le conditionnement de la pyrite à pH naturel (4-4,5) favorise grandement l'adsorption des collecteurs. La quantité maximale de collecteur adsorbée sur les surfaces de la pyrite à pH 4-4,5 est estimée entre 2 et 3 fois plus importante qu'à pH 10,5. L'utilisation de CaO à pH alcalin induit une adsorption légèrement inférieure de PAX par rapport au NaOH. Les collecteurs à base de DTC-MBT et de DTP-MBT ont une affinité moindre avec les surfaces de la pyrite et montrent une quantité de collecteur maximale adsorbée environ 3 fois inférieures comparativement au PAX.

Pour mettre à jour les mécanismes de cette adsorption, les surfaces de la pyrite ainsi conditionnées ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse

(DRIFTS). Les espèces d'oxydation superficielles présentes à la surface de la pyrite après conditionnement jouent un rôle essentiel dans l'adsorption des collecteurs. Ces espèces et les composés de surface responsables de l'hydrophobie induite à la pyrite par l'action des collecteurs ont pu être identifiés. Les surfaces de la pyrite après un broyage à sec sont composées en majorité de sulfates ferriques associés à des sulfates ferreux. Le conditionnement de cette pyrite entraine une solubilisation plus ou moins importante et une modification des espèces d'oxydation superficielles, dont la nature va dépendre du pH de conditionnement et du type de modificateur de pH. Le conditionnement à pH naturel (4-4,5) engendre la présence conjointe de sulfates ferriques et ferreux sur la surface de la pyrite. Les sulfates ferriques sont légèrement dominants et peuvent être partiellement hydratés. À pH 10,5, le conditionnement de la pyrite entraine la formation de sulfates ferriques hydroxylés et hydratés associés à des sulfates ferreux. L'utilisation de CaO induit également une stabilisation d'ions calcium à la surface de la pyrite, expliquant les quantités de collecteurs légèrement inférieures pouvant être adsorbées à pH alcalin avec ce modificateur de pH.

La diversité des espèces d'oxydation superficielles sur les surfaces de la pyrite dépend donc grandement du pH de conditionnement, qui est le principal facteur régissant la quantité et la nature des phases xanthées adsorbées sur la surface du minéral. À pH naturel (4-4,5) des complexes de xanthate ferreux sont tout d'abord formés sur la surface de la pyrite, suivis par le dixanthogène lors de l'augmentation des concentrations initiales en collecteur. À pH alcalin, la formation des complexes de xanthate ferreux est suivie par celle de complexes de xanthates ferriques et enfin par le dixanthogène.

La stabilité de ces phases xanthées adsorbées dépend principalement de la concentration initiale en collecteur et de la nature du composé adsorbé. La surface de la pyrite conditionnée retourne à son état d'origine après à quelques jours de vieillissement par simple exposition à température ambiante. Le temps de retour à cet état initial est fonction de la quantité de collecteur ajoutée durant le conditionnement et par conséquent de la quantité de phases adsorbées sur la surface de la pyrite, plus cette quantité est importante, plus la durée de stabilité des espèces adsorbées est longue. La chaîne hydrocarbonée du collecteur est quant à elle toujours visible sur la surface de la pyrite après 5 jours de vieillissement, montrant une stabilité accrue par rapport aux phases xanthées adsorbées dont les bandes caractéristiques se situent dans la zone des sulfates (900 – 1300 cm^{-1}).

L’étude de l’adsorption des composés de DTC-MBT et de DTP-MBT sur la surface de la pyrite après conditionnement s’est avérée plus compliquée que celle du xanthate. L’utilisation de collecteurs formés de mélanges de plusieurs composés a rendu difficile l’identification de tous les pics d’absorbance. De plus, peu d’études existent sur l’interactions entre ces composés et la surface de la pyrite, ce qui ne facilite pas l’interprétation des résultats. Il apparait cependant qu’à pH naturel, la majorité des espèces adsorbées sur la surface de la pyrite proviennent des groupes C—N—H et N—C=S du mercaptobenzothiazole qui compose les deux collecteurs alternatifs. Quelques pics ont également pu être attribués à la présence de DTP (groupe P—O—C) et DTC (groupe N—C(=S) —S) sur la surface de la pyrite, probablement sous forme de complexes Fe-DTC et Fe-DTP. À pH alcalin, seule la présence du groupe C—N—H du MBT a pu être observé en faible quantité, indiquant également la probable présence d’un complexe Fe-MBT. Pour les pHs alcalins, le principal composé actif des collecteurs à base de DTP-MBT et DTC-MBT serait donc le MBT.

Une application industrielle de désulfuration environnementale a été réalisée sur le minerai d’une mine d’or en exploitation (Goldex – Agnico Eagle). Ce minerai est principalement composé de feldspaths (50%), de quartz (18%) et de muscovite (9%) comme gangue silicatée. La pyrite, présente à 0,8%, est le seul minéral sulfureux alors que la calcite (6,5%), et la dolomite (1,5%) composent les carbonates, ce qui confère à ce minerai un potentiel de neutralisation d’acidité important (non générateur d’acidité). Les essais de désulfuration environnementale ont été réalisés à pH 6 avec ajout d’acide sulfurique et à pH 9,5 avec ajout de NaOH ou de CaO. À pH 9,5, l’utilisation du collecteur à base de DTP-MBT a permis d’obtenir des récupérations en soufre sulfure équivalentes à celles du PAX alors que celles du collecteur à base de DTC-MBT ont été légèrement inférieures. De plus, l'utilisation de la soude a permis d'augmenter la récupération en soufre sulfure de 1 à 3% par rapport aux essais effectués avec la chaux (1,1% avec le PAX, 0,9% avec le DTP-MBT et 3,3% avec le DTC-MBT). Les essais de flottation effectués à pH acide - neutre ont induit des récupérations inférieures à celles obtenues aux pH 9,5 pour les 3 collecteurs. Les calculs des PA et PN réalisés sur l’alimentation et les rejets de flottation ont montré qu’aucun échantillon ne serait générateur d’acidité. Les carbonates (calcite et dolomite) présents dans le minerai et majoritairement libres, neutraliseraient largement le peu d’acidité généré par les sulfures résiduels. Les propriétés environnementales du matériel ont également été améliorées grâce aux essais de flottation.

Pour ces mêmes essais de flottation, les collecteurs à base de DTC-MBT et de DTP-MBT ont montré des récupérations en or hautes, supérieures à 93%, et des récupérations massiques faibles pour les pHs alcalins, montrant d'autres voies d'application pour ces composés. Les cinétiques de récupérations en or en et soufre des collecteurs à base de DTC-MBT et de DTP-MBT sont cependant plus lentes que le PAX et leurs coûts sont légèrement supérieurs, ce qui peut avoir des incidences économiques lors d'une utilisation industrielle. Pour ce cas d'étude, l'utilisation d'un collecteur à base de DTP-MBT peut être envisagée pour remplacer le PAX lors de la désulfuration environnementale à des pH alcalins. Également, l'optimisation du collecteur à base de DTC-MBT pourrait être considérée, en ajustant les paramètres de flottation, notamment le dosage du collecteur et le temps de flottation, mais le coût associé à son utilisation pourrait être le facteur limitant. Cependant, il faut signaler que ce minerai montre un pourcentage de sulfure très faible et un potentiel de neutralisation particulièrement haut à cause de la présence de carbonates. Le comportement des collecteurs à base de DTP-MBT et de DTC-MBT est inconnu pour la flottation de minerais montrant une autre minéralogie.

6.2 Recommandations

Cette étude a permis de caractériser l'adsorption de deux collecteurs de flottation de sulfures, à base de DTC-MBT et de DTP-MBT, sur la surface de la pyrite, avec le PAX comme référence. Une application industrielle de désulfuration environnementale a également été réalisée avec ces mêmes collecteurs, pour comparer leurs rendements de récupération en soufre et en or. Cependant, pour faciliter les interprétations des essais réalisés et pousser plus loin les conclusions de l'étude, certains paramètres peuvent être améliorés et des travaux complémentaires sont recommandés.

Le principal défi de cette étude a été de travailler avec des collecteurs de flottation formés de plusieurs composés. Les deux techniques utilisées pour caractériser l'adsorption des collecteurs sur la surface de la pyrite, l'UV-visible et le DRIFTS, sont optimales lors de l'utilisation de composés purs, dont la molarité et l'attribution des pics d'absorbances sont connus à l'avance. Pour permettre de caractériser l'adsorption de collecteurs alternatifs au xanthate et ainsi identifier toutes les espèces superficielles induisant l'hydrophobie à la surface de la pyrite, il est recommandé de travailler avec des composés (DTC et DTP) purs, en plus du MBT, étudié dans le cadre de cette étude.

L'utilisation des xanthates tend à être proscrite dans les usines de concentration du minerai au Canada pour des raisons de santé et sécurité. Les composés de dithiophosphate, de dithiocarbamate et de mercaptobenzothiazole sont des alternatives aux xanthates pour la flottation des sulfures. Cependant, les impacts environnementaux et de santé et sécurité de ces composés sont peu connus même si leur oxydation produirait moins de CS_2 grâce à leur stabilisation sous une forme liquide. Des études sur la génération de CS_2 lors de la dégradation de ces collecteurs ainsi que des essais d'écotoxicité exigés par la directive 019 (tests de toxicité aiguë sur la truite arc-en-ciel et la daphnie) sont fortement recommandés pour identifier les risques potentiels liés à leur utilisation en tant que collecteur de sulfures.

Lors de cette étude, l'application industrielle de désulfuration environnementale a été réalisée sur un minerai faiblement sulfuré avec un potentiel de neutralisation suffisant lié à la présence de calcite et de dolomite. Tous les essais de flottation réalisés ont donc permis d'obtenir des rejets non générateur d'acidité. Pour mieux comprendre le comportement des collecteurs à base de DTC-MBT et de DTP-MBT, des essais de flottation sur des minerais moyennement et fortement sulfurés sont préconisés. Il a également été vu que la désulfuration environnementale d'un minerai caractérisé par un fort potentiel de neutralisation était moins performante à pH 6, l'acidification étant confronté à l'effet tampon des carbonates. Il serait intéressant de réaliser des essais de désulfuration environnementale à pH acide et neutre sur un minerai présentant un potentiel de neutralisation plus faible.

La caractérisation de l'adsorption des collecteurs par UV-visible et DRIFTS a été réalisé à pH 4-4,5 et 10,5 (d'après les précédentes études portant sur la désulfuration) alors que les essais appliqués de désulfuration environnementale ont été effectués à pH 6 et 9,5, dictés par des contraintes industrielles. Il serait préférable d'opérer les essais des phases fondamentales et appliqués à des pH identiques pour une interprétation plus approfondie des résultats obtenus sur le minerai de Goldex.

BIBLIOGRAPHIE

Alam, R., et Shang, J. Q. (2012). Effect of operating parameters on desulphurization of mine tailings by froth flotation. *Journal of Environmental Management*, vol. 97, p. 122-130. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.11.013

ASTM. (2014). Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer (D854). ASTM International, West Conshohocken, PA.

Aubertin, M., Bernier, L., et Bussière, B. (2002). Environnement et gestion des rejets miniers [ressource électronique]: manuel sur cédérom. Mont-Royal, Québec: Presses internationales Polytechnique.

Aubertin, M., Dionne, J., et Marcoux, L. (1997). Design guidelines and stability criteria of engineering works for water covers. Paper presented at the Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver.

Beasley, M. M., Bartelink, E. J., Taylor, L., et Miller, R. M. (2014). Comparison of transmission FTIR, ATR, and DRIFT spectra: implications for assessment of bone bioapatite diagenesis. *Journal of Archaeological Science*, vol. 46, p. 16-22. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.03.008

Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Taha, Y., Kormos, L., Kabombo, D., Lessard, F., Bussière, B., Demers, I., et Kongolo, M. (2017). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 1 challenges of desulphurization process and reactivity prediction. *Journal of Cleaner Production*, vol. 162, p. 86-95. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.161

Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., et Blier, A. (2008). Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering*, vol. 21, p. 330-340. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.012

Benzaazoua, M., Bussière, B., Kongolo, M., McLaughlin, J., et Marion, P. (2000). Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 60, p. 57-74. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00006-5

Benzaazoua, M., et Kongolo, M. (2003). Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 69, p. 221-234. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00129-1

Blazy, P., et Jdid, E.-A. (2000a). Flottation: Aspects pratiques. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau,* vol. 2, p. 25.

Blazy, P., et Jdid, E.-A. (2000b). Flottation: Mécanismes et réactifs. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés,* vol. 3, p. 22.

Bois, D., Poirier, P., Benzaazoua, M., Bussière, B., et Kongolo, M. (2005). A feasibility study on the use of desulphurized tailings to control acid mine drainage. *Cim Bulletin,* vol. 98, p. 1.

Bossé, B., Bussière, B., Hakkou, R., Maqsoud, A., et Benzaazoua, M. (2013). Assessment of phosphate limestone wastes as a component of a store-and-release cover in a semiarid climate. *Mine water and the environment,* vol. 32, p. 152-167.

Bouchard, S. (2001). Traitement du minerai: flottation, méthodes physiques. Éditions Le Griffon d'argile.

Bouzahzah, H., Califice, A., Benzaazoua, M., Mermillod-Blondin, R., et Pirard, E. (2008). Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction. Paper presented at the Proceedings of International Congress for Applied Mineralogy ICAM08, Brisbane, Australia. AusIMM.

Bradshaw, D. J., Upton, A. E., et O'Connor, C. T. (1992). A study of the pyrite flotation efficiency of dithiocarbamates using factorial design techniques. *Minerals Engineering,* vol. 5, p. 317-329. doi:https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90214-T

Bragg, W. L. (1912). The Specular Reflection of X-rays. *Nature,* vol. 90, p. 410.

Broadhurst, J. L., et Harrison, S. T. (2015). A desulfurization flotation approach for the integrated management of sulfide wastes and acid rock drainage risks. Paper presented at the 10th International Conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference.

Broadhurst, J. L., Kunene, M. C., von Blottnitz, H., et Franzidis, J. P. (2015). Life cycle assessment of the desulfurisation flotation process to prevent acid rock drainage: A base metal case

study. *Minerals Engineering,* vol. 76, p. 126-134. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.013

Buckley, A. N., Hope, G. A., Parker, G. K., Petrovic, E. A., et Woods, R. (2016). Mercaptobenzothiazole collector adsorption on Cu sulfide ore minerals. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 153, p. 95-108. doi:https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.05.005

Bulatovic, S. M. (2007). Handbook of flotation reagents (Vol. 1). Elsevier Science.

Bulut, G., Arslan, F., et Atak, S. (2004). Flotation behaviors of pyrites with different chemical compositions. *Minerals and Metallurgical Processing,* vol. 21, p. 86-92. doi:http://dx.doi.org/10.1007/bf03403308

Bussière, B., Aubertin, M., et Chapuis, R. P. (2003). The behavior of inclined covers used as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal,* vol. 40, p. 512-535. doi:https://doi.org/10.1139/t03-001

Bussière, B., Aubertin, M., Mbonimpa, M., Molson, J. W., et Chapuis, R. P. (2007). Field experimental cells to evaluate the hydrogeological behaviour of oxygen barriers made of silty materials. *Canadian Geotechnical Journal,* vol. 44, p. 245-265. doi:https://doi.org/10.1139/t06-120

Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., et Mbonimpa, M. (2004). A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environmental Geology,* vol. 45, p. 609-622.

Bussière, B., Chapuis, R. P., et Aubertin, M. (1997). Ecoulement non saturé à travers les couvertures avec effects de barrière capillaire (CEBC): modélisation physique et numérique avec application au drainage minier acide. Ecole Polytechnique de Montréal.

Bussière, B., Lelièvre, J., Ouellet, J., et Bois, D. (1995). Utilisation de résidus miniers désulfurés comme recouvrement pour prévenir le DMA: analyse technico-économique sur deux cas réels. Paper presented at the Proceedings of Sudbury ‘95 (Canada), Conference on Mining and the Environment.

Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T., Dias, A., et Osseo-Asare, K. (2003). Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 72, p. 373-386. doi:https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00112-1

Cao, J., Hu, X.-Q., Luo, Y.-C., Qi, L., Xu, G.-Q., et Xu, P.-F. (2016). The role of some special ions in the flotation separation of pentlandite from lizardite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 490, p. 173-181. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.050

Cases, J. M., et De Donato, P. (1991). FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: galena. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 33, p. 49-65. doi:https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90042-H

Cases, J. M., De Donato, P., Kongolo, M., et Michot, L. (1989). An infrared investigation of amylxanthate adsorption by pyrite after wet grinding at natural and acid pH. *Colloids and Surfaces,* vol. 36, p. 323-338. doi:https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80247-1

Cases, J. M., Kongolo, M., de Donato, P., Michot, L., et Erre, R. (1990). Interaction between finely ground galena and pyrite with potassium amylxanthate in relation to flotation, 2. Influence of grinding media at natural pH. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 30, p. 35-67. doi:https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90066-8

Cases, J. M., Kongolo, M., de Donato, P., Michot, L. J., et Erre, R. (1993). Interaction between finely ground pyrite and potassium amylxanthate in flotation: 1. Influence of alkaline grinding. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 38, p. 267-299. doi:https://doi.org/10.1016/0301-7516(93)90079-P

Chau, T. T., Bruckard, W. J., Koh, P. T. L., et Nguyen, A. V. (2009). A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Advances in Colloid and Interface Science,* vol. 150, p. 106-115. doi:http://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.003

Chen, J., Lan, L., et Chen, Y. (2013). Computational simulation of adsorption and thermodynamic study of xanthate, dithiophosphate and dithiocarbamate on galena and pyrite surfaces. *Minerals Engineering,* vol. 46-47, p. 136-143. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.015

Claisse, F. (1995). Glass Disks and Solutions by Fusion in Borates for Users of Claisse Fluxers, Corporation Scientifique Claisse Inc. *Sainte-Foy, Quebec, Canada*.

Contini, G., Ciccioli, A., Cozza, C., Barbaro, M., et Marabini, A. M. (1997). Infrared study of 2-mercaptobenzothiazole and two of its derivatives adsorbed on PbS. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 51, p. 283-291. doi:https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00031-8

De Donato, P., Kongolo, M., Barres, O., Yvon, J., Enderlé, F., Bouquet, E., Alnot, M., et Cases, J. M. (1999). Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution. *Powder Technology,* vol. 105, p. 141-148. doi:https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00129-1

De Donato, P., Mustin, C., Benoit, R., et Erre, R. (1993). Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite. *Applied Surface Science,* vol. 68, p. 81-93. doi:https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90217-Y

De Gontijo, C. F., Fornasiero, D., et Ralston, J. (2007). The limits of fine and coarse particle flotation. *The Canadian journal of chemical engineering,* vol. 85, p. 739-747. doi:https://doi.org/10.1002/cjce.5450850519

Demers, I. (2008). Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide. Ph.D. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., et Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. *Minerals Engineering,* vol. 21, p. 317-329. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.006

Derjaguin, B., et Dukhin, S. (1993). Theory of flotation of small and medium-size particles. *Progress in Surface Science,* vol. 43, p. 241-266. doi:https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90034-S

Derycke, V. (2009). Impact of Hydrodynamic Conditions on the Froth Flotation Process and on Coarse Particles Flotation: Hydrodynamic Differences Between Columns and Mechanical Cells. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.

Derycke, V. (2012). Optimisation de la désulfuration de produits miniers en vue de la diminution de leur potentiel polluant: effet de la granulométrie, du type de sulfures et évaluation de la

qualité des eaux de drainage post-traitement. Ph.D. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

Derycke, V., Kongolo, M., Benzaazoua, M., Mallet, M., Barrès, O., De Donato, P., Bussière, B., et Mermillod-Blondin, R. (2013). Surface chemical characterization of different pyrite size fractions for flotation purposes. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 118, p. 1-14. doi:https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.10.004

Donoghue, A. (1998). Carbon disulphide absorption during xanthate reagent mixing in a gold mine concentrator. *Occupational medicine,* vol. 48, p. 469-470.

Dunn, J. G., Gong, W., et Shi, D. (1992). A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. *Thermochimica Acta,* vol. 208, p. 293-303. doi:https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80173-T

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Bussière, B., et Villarraga-Gómez, H. (2018). Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part I: Mineralogical approach. *Applied Geochemistry,* vol. 99, p. 31-41. doi:https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.021

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., et Bouzahzah, H. (2019). Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part II: Waste management involvement. *Applied Geochemistry,* vol. 100, p. 316-325. doi:https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.010

Evangelou, V. P., et Huang, X. (1994). Infrared spectroscopic evidence of an iron(II)—carbonate complex on the surface of pyrite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy,* vol. 50, p. 1333-1340. doi:https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)80100-2

Feng, Y., Chen, S., Zhang, H., Li, P., Wu, L., et Guo, W. (2006). Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers. *Applied Surface Science,* vol. 253, p. 2812-2819. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.061

Finch, J. A., Nesset, J. E., et Acuña, C. (2008). Role of frother on bubble production and behaviour in flotation. *Minerals Engineering,* vol. 21, p. 949-957. doi:http://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.04.006

Fuerstenau, D., et Raghavan, S. (2007). Some aspects of flotation thermodynamics. In *Froth Flotation - A Century of Innovation* (pp. 95-132). Society for Mining, Metallurgy and Exploration.

Fuerstenau, M. C., Chander, S., et Woods, R. (2007). Sulfide mineral flotation. In *Froth Flotation - A Century of Innovation* (pp. 425-464). Society for Mining, Metallurgy and Exploration.

Fuerstenau, M. C., Natalie, C. A., et Rowe, R. M. (1990). Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 1. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 29, p. 89-98. doi:https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90007-L

Gleisner, M., Herbert Jr, R. B., et Frogner Kockum, P. C. (2006). Pyrite oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical Geology,* vol. 225, p. 16-29. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.020

Grano, S. R., Cnossen, H., Skinner, W., Prestidge, C. A., et Ralston, J. (1997). Surface modifications in the chalcopyrite-sulphite ion system, II. Dithiophosphate collector adsorption study. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 50, p. 27-45. doi:https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00003-3

Humber, A. (1995). Separation of sulphide minerals from mill tailings. Paper presented at the Proceedings of Sudbury '95 (Canada), Conference on Mining and the Environment.

Jameson, G. J. (2010). Advances in fine and coarse particle flotation. *Canadian Metallurgical Quarterly,* vol. 49, p. 325-330. doi:https://doi.org/10.1179/cmq.2010.49.4.325

Jiang, C. L., Wang, X. H., Parekh, B. K., et Leonard, J. W. (1998). The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 136, p. 51-62. doi:https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00250-1

Jiao, F., Qin, W.-q., Liu, R.-z., et Wang, X.-j. (2015). Adsorption mechanism of 2-mercaptobenzothiazole on chalcopyrite and sphalerite surfaces: Ab initio and spectroscopy studies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* vol. 25, p. 2388-2397. doi:https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63854-7

Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M., et Mamba, B. B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, vol. 151, p. 475-493. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082

Kesler, S. E. (2007). Mineral Supply and Demand into the 21st Century. *Proceedings, Workshop on Deposit Modeling, Mineral Resource Assessment, and Sustainable Development*.

Kongolo, M. (1991). Interaction De l'amaylxanthate de potassium avec la galène et la pyrite finement broyées: Conséquences sur la flottation. Ph.D. thesis, Insitut National Polytechnique de Loraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France.

Kongolo, M., Benzaazoua, M., de Donato, P., Drouet, B. t., et Barrès, O. (2004). The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and its application to tailings desulphurization. *Minerals Engineering*, vol. 17, p. 505-515. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.003

Kunene, M. C. (2015). Life cycle assessment of the production of xanthate salts and of their application for ARD mitigation. Ph.D. thesis, University of Cape Town, Cape Town, South Africa.

Kwong, Y.-T. J. (1993). Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. MEND.

Larsson, M. L., Holmgren, A., et Forsling, W. (2001). Structure and Orientation of Collectors Adsorbed at the ZnS/Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 242, p. 25-30. doi:https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7592

Lawrence, R. W., et Wang, Y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. Paper presented at the Proceedings of the fourth international conference on acid rock drainage.

Leppinen, J. O. (1990). FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 30, p. 245-263. doi:https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90018-T

Leppinen, J. O., Salonsaari, P., et Palosaari, V. (1997). Flotation in acid mine drainage control: Beneficiation of concentrate. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 36, p. 225-230. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-4433(96)00038-9

Lessard, F., Bussière, B., Côté, J., Benzaazoua, M., Boulanger-Martel, V., et Marcoux, L. (2018). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 2 desulphurized tailings as cover material. *Journal of Cleaner Production,* vol. 186, p. 883-893. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.132

Liu, G., Zeng, H., Lu, Q., Zhong, H., Choi, P., et Xu, Z. (2012). Adsorption of mercaptobenzoheterocyclic compounds on sulfide mineral surfaces: A density functional theory study of structure–reactivity relations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 409, p. 1-9. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.036

Liu, S., Zhong, H., Liu, G., et Xu, Z. (2018). Cu(I)/Cu(II) mixed-valence surface complexes of S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N,N-dibutyldithiocarbamate: Hydrophobic mechanism to malachite flotation. *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 512, p. 701-712. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.063

López Valdivieso, A., Sánchez López, A. A., et Song, S. (2005). On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 77, p. 154-164. doi:https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.06.006

Lotter, N., et Bradshaw, D. (2010). The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. *Minerals Engineering,* vol. 23, p. 945-951. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.011

Lynch, A., Johnson, N., Manlapig, E., et Thorne, C. (1981). Mineral and coal flotation circuits: Their simulation and control (Vol. 3). Elsevier Science.

Mayes, W. M., Potter, H. A. B., et Jarvis, A. P. (2009). Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *Journal of Hazardous Materials,* vol. 162, p. 512-520. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.078

McLaughlin, J., et Stuparyk, R. (1994). Evaluation of low sulphur rock tailings production at INCO's Clarabelle mill. Paper presented at the Conf. on Innovation in Mineral Processing.

Mermillod-Blondin, R. (2005). Influence des propriétés superficielles de la pyrite sur la rétention de molécules organiques soufrées: application à la désulfuration des résidus miniers. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France, and Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada.

Miller, S., Jeffery, J., et Wong, J. (1991). Use and misuse of the acid base account for "AMD" prediction. Paper presented at the Proceedings of the 2nd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Que.

Muliwa, A. M., Leswifi, T. Y., et Onyango, M. S. (2018). Performance evaluation of eggshell waste material for remediation of acid mine drainage from coal dump leachate. *Minerals Engineering*, vol. 122, p. 241-250. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.009

Murphy, R., et Strongin, D. R. (2009). Surface reactivity of pyrite and related sulfides. *Surface Science Reports*, vol. 64, p. 1-45. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.09.002

Nagaraj, D., et Ravishankar, S. (2007). Flotation reagents - A critical overview from an industry perspective. In *Froth Flotation: A Century of Innovation.* (pp. 375-424). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

Nagaraj, D. R., et Brinen, J. S. (2001). SIMS study of adsorption of collectors on pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 63, p. 45-57. doi:https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00043-6

Newcombe, B. (2016). Comparison of flash and column flotation performance in an industrial sulphide rougher application. *Minerals Engineering*, vol. 96-97, p. 203-214. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.03.009

Ngobeni, W. A., et Hangone, G. (2013). The effect of using sodium di-methyl-dithiocarbamate as a co-collector with xanthates in the froth flotation of pentlandite containing ore from Nkomati mine in South Africa. *Minerals Engineering*, vol. 54, p. 94-99. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.027

Nicholson, R. V., et Scharer, J. M. (1994). Laboratory Study of Pyrrhotite Oxidation Kinetics. *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*, vol. 550, p. 14-30.

Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., et Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry,* vol. 57, p. 3-16. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008

Numata, Y., Takahashi, K., Liang, R., et Wakamatsu, T. (1998). Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole onto pyrite. *International Journal of Mineral Processing,* vol. 53, p. 75-86. doi:https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00058-6

Pabst, T., Bussière, B., Aubertin, M., et Molson, J. (2018). Comparative performance of cover systems to prevent acid mine drainage from pre-oxidized tailings: A numerical hydro-geochemical assessment. *Journal of Contaminant Hydrology,* vol. 214, p. 39-53. doi:https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.05.006

Paktunc, A. (1999). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology,* vol. 39, p. 103-112.

Pearse, M. J. (2005). An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering,* vol. 18, p. 139-149. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2004.09.015

Plante, B. (2010). Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. Ph.D. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

Plumlee, G. S. (1999). The Environmental Geology of Mineral Deposits. In *Reviews in Economic Geologists* (Vol. 6A, pp. 71-116). Society of Economic Geologists.

Price, B., Bergman, T. S., Rodríguez, M., Henrich, R. T., et Moran, E. J. (1997). A review of carbon disulfide exposure data and the association between carbon disulfide exposure and ischemic heart disease mortality. *Regulatory Toxicology and Pharmacology,* vol. 26, p. 119-128. doi:https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1107

Rai, A. K., Singh, R., Singh, K. N., et Singh, V. B. (2006). FTIR, Raman spectra and ab initio calculations of 2-mercaptobenzothiazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* vol. 63, p. 483-490. doi:https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.05.034

Rao, S. R. (1971). Xanthate and related Compounds. Marcel Dekker

Rezaei, R., Massinaei, M., et Zeraatkar Moghaddam, A. (2018). Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using modified bentonite. *Minerals Engineering*, vol. 119, p. 1-10. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.012

Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, vol. 2, p. 65-71. doi:https://doi.org/10.1107/S0021889869006558

Sarwar, M., Ahmad, S., Ahmad, S., Ali, S., et Awan, S. A. (2007). Copper(II) complexes of pyrrolidine dithiocarbamate. *Transition Metal Chemistry*, vol. 32, p. 199-203. doi:10.1007/s11243-006-0148-4

Shen, Y., Nagaraj, D. R., Farinato, R., et Somasundaran, P. (2016). Study of xanthate decomposition in aqueous solutions. *Minerals Engineering*, vol. 93, p. 10-15. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.04.004

Skoog, D. A., Holler, F. J., et Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis (7 ed.). Cengage learning.

Smart, R. S. C., Jasieniak, M., Prince, K., et Skinner, W. (2000). SIMS studies of oxidation mechanisms and polysulfide formation in reacted sulfide surfaces. *Minerals Engineering*, vol. 13, p. 857-870. doi:https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00074-1

Sobek, A. A. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

Somasundaran, P., et Wang, D. (2006). Solution chemistry: minerals and reagents (Vol. 17). Elsevier Science.

Somasundaran, P., Zhang, L., Healy, T., Ducker, W., Herrera-Urbina, R., et Fuerstenau, M. (2007). Adsorption of surfactants and its influence on the hydrodynamics of flotation. In *Froth Flotation: A Century of Innovation* (pp. 179-225). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

Spangenberg, J., Fontbote, L., et Pernicka, E. (1994). X-Ray fluorescence analysis of base metal sulphide and iron–manganese oxide ore samples in fused glass disc. *X-Ray Spectrometry,* vol. 23, p. 83-90.

SRK. (1989). Draft Acid Rock Drainage Technical Guide. BCAMD Task Force.

Stuparyk, R., Kipkie, W., Kerr, A., et Blowes, D. (1995). Production and evaluation of low sulphur tailings at INCO's Clarabelle Mill. Paper presented at the Proceedings of Sudbury '95 (Canada), Conference on Mining and the Environment.

Sulsky, S., Hooven, F., Burch, M., et Mundt, K. (2002). Critical review of the epidemiological literature on the potential cardiovascular effects of occupational carbon disulfide exposure. *International archives of occupational and environmental health,* vol. 75, p. 365-380. doi:https://doi.org/10.1007/s00420-001-0309-x

Tremblay, G. A., et Hogan, C. M. (2001). MEND Manual: Prevention and control (Vol. 4). Canmet.

Tugrul, N., Derun, E. M., Piskin, M., et Piskin, S. (2003). Evaluation of pyrite ash wastes obtained by the sulfuric acid production industry. Paper presented at the Proceedings of the 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Lemmos Island, Vol. A, Greece.

Valli, M., Malmensten, B., et Persson, I. (1994). A vibration spectroscopic study of the interaction between some sulphide minerals and O,O-diethyl dithiophosphate ions in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 83, p. 227-236. doi:https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02702-G

Vigneault, B., Desforges, M., et McGeer, J. (2009). *Les réactifs miniers et les sous-produits comme substances toxiques potentielles dans les effluents miniers*. Mines et métaux Retrieved from http://publications.gc.ca/site/archivee-archived.html?url=http://publications.gc.ca/collections/collection_2012/ec/En14-59-2012-fra.pdf.

Wang, G., Harrison, A., Li, X., Whittaker, G., Shi, J., Wang, X., Yang, H., Cao, P., et Zhang, Z. (2004). Study of the adsorption of benzimidazole and 2-mercaptobenzothiazole on an iron surface by confocal micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy,* vol. 35, p. 1016-1022. doi:https://doi.org/10.1002/jrs.1235

Williams, D. J., Stolberg, D. J., et Currey, N. A. (2006). Long-term monitoring of Kidston's "Store/Release" cover system over potentially acid forming waste rock piles. Paper presented at the Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock drainage (ICARD), St Louis, Mo.

Wills, B. A., et Napier-Munn, T. (2015). 12 - Froth flotation. In *Wills' Mineral Processing Technology* (8 ed., pp. 267-352). Butterworth-Heinemann.

Yang, S., Xie, B., Lu, Y., et Li, C. (2018). Role of magnesium-bearing silicates in the flotation of pyrite in the presence of serpentine slimes. *Powder Technology*, vol. 332, p. 1-7. doi:https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.049

Zhan, G., Schafer, W., Milczarek, M., Myers, K., Giraudo, J., et Espell, R. (2006). The evolution of evapotranspiration cover system at Barrick Goldstrike Mines. Paper presented at the Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage, ICARD.

ANNEXES

ANNEXE A – RÉSULTATS DES TESTS DE RÉPÉTABILITÉ DES ESSAIS DE FLOTTATION RÉALISÉS SUR LE MATÉRIEL GOLDEX

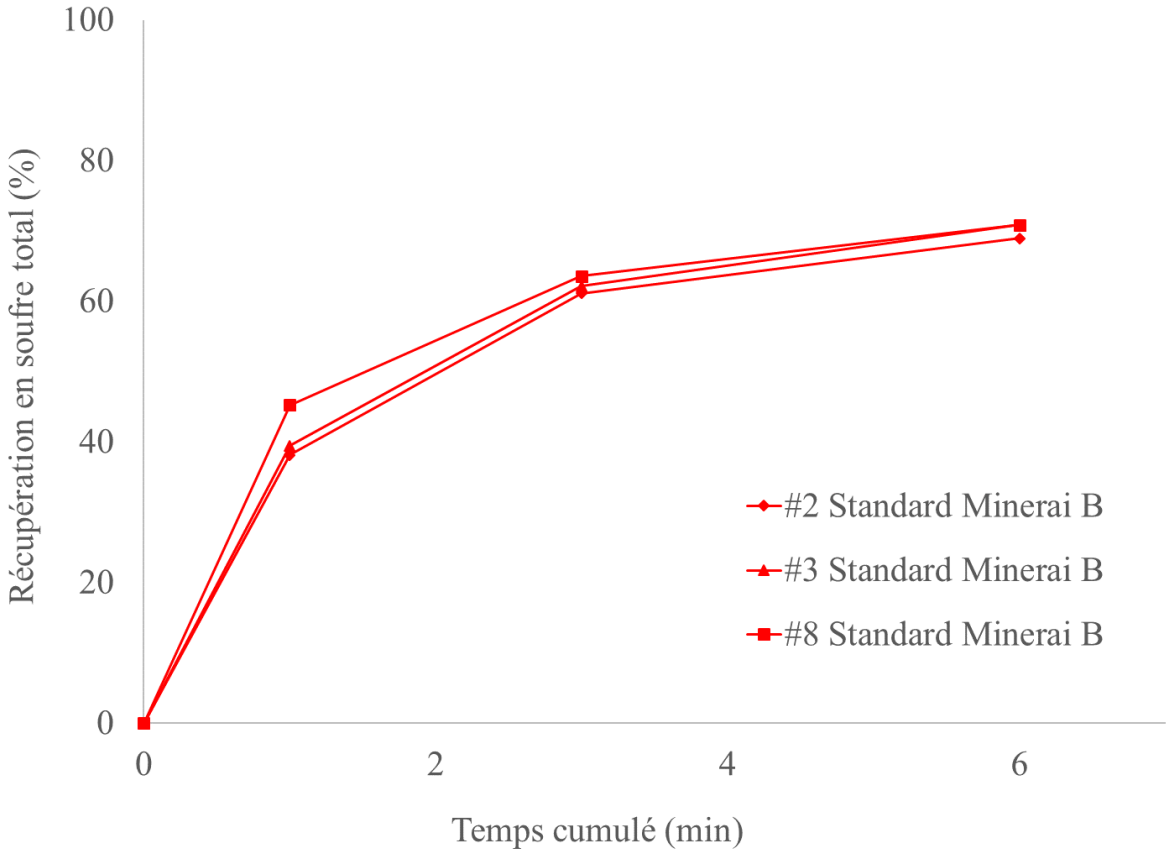


Figure A - 1: Récupération en soufre total de 3 essais flottation identiques réalisés sur le matériel Goldex.

ANNEXE B – CARACTÉRISATIONS DRIFTS DES COMPOSÉS DE RÉFÉRENCE: SULFATES FERRIQUES ET FERREUX ET PAX PUR

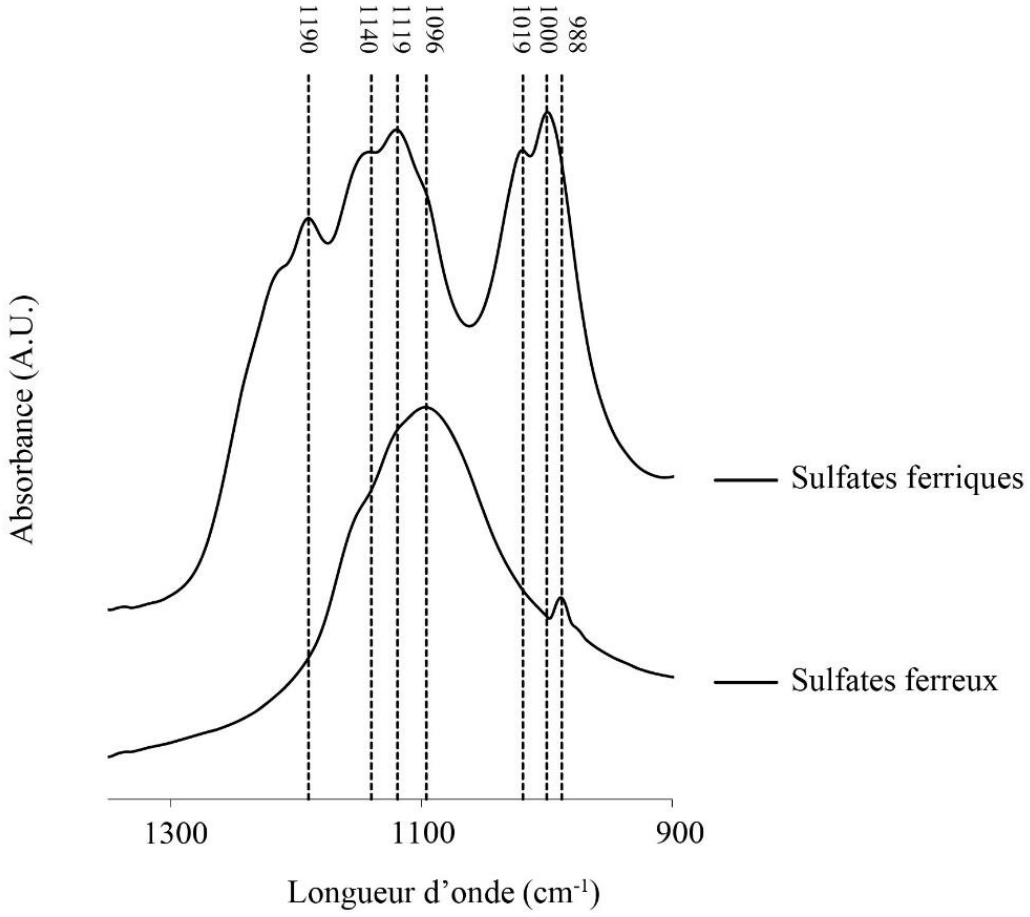


Figure B - 1: Spectre DRIFTS entre 900 et 1300 cm^{-1} des sulfates ferriques et ferreux purs

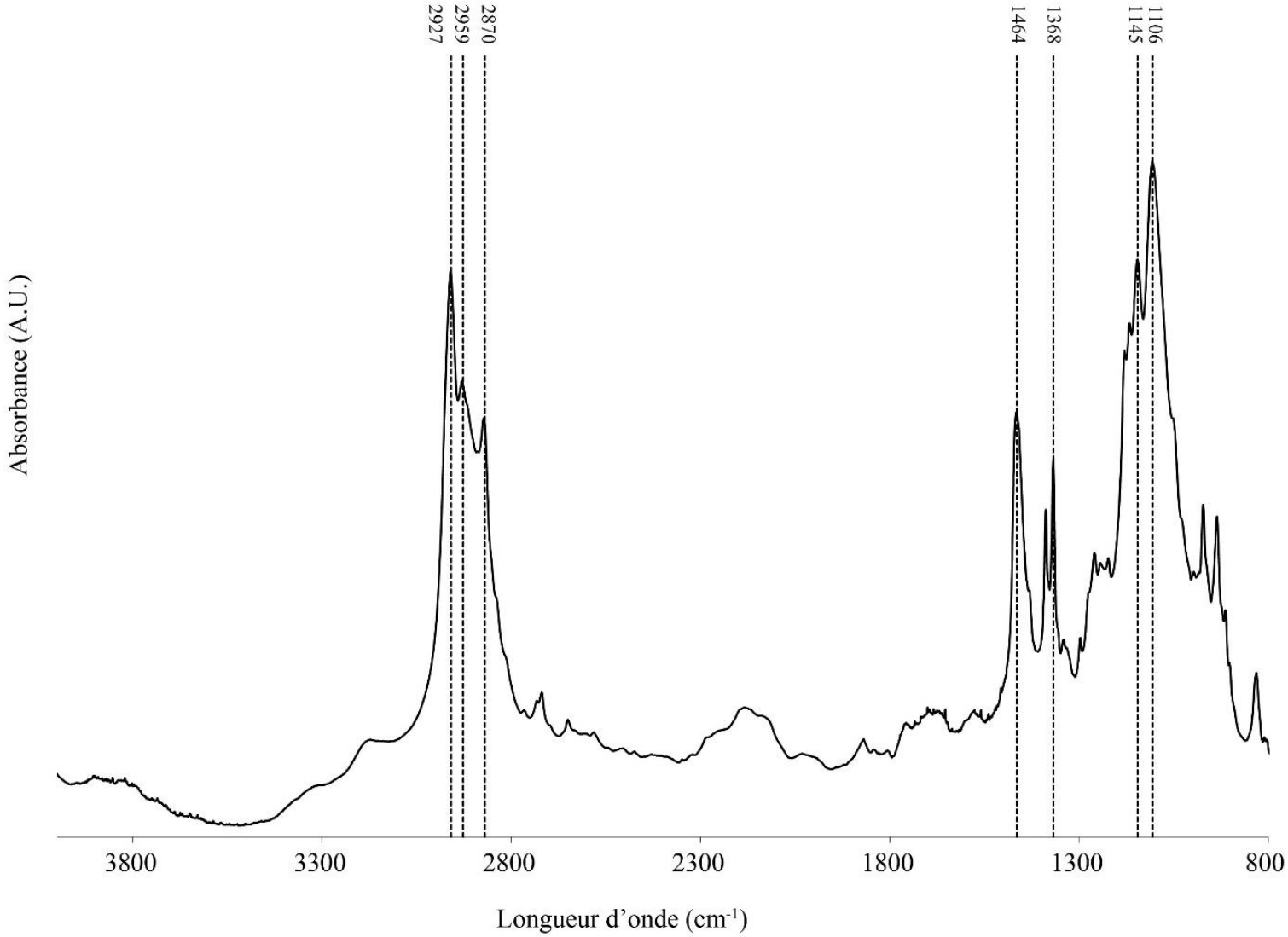


Figure B - 2: Spectre DRIFTS, entre 4000 cm^{-1} et 800 cm^{-1}, du PAX solide pur (96%).

ANNEXE C – RÉSULTATS DE FLOTTATION DU MINERAI GOLDEX

Tableau C - 1: Récupérations massiques, Ss_{ulfure}, Au et Fe des essais de flottation du minerai Goldex.

Paramètres	Récupération massique			Récupération $S_{sulfure}$			Récupération Au			Récupération Fe		
	Concentrate 1 (%)	Concentrate 1-2 (%)	Concentrate 1-3 (%)	Concentrate 1 (%)	Concentrate 1-2 (%)	Concentrate 1-3 (%)	Concentrate 1 (%)	Concentrate 1-2 (%)	Concentrate 1-3 (%)	Concentrate 1 (%)	Concentrate 1-2 (%)	Concentrate 1-3 (%)
PAX pH 6	0,8	1,7	2,2	45,3	64,7	67,0	80,3	95,2	98,6	7,4	11,8	12,8
PAX pH 9.5 NaOH	1,0	1,7	2,3	56,9	73,5	75,3	83,6	97,5	98,4	8,9	12,0	13,1
PAX pH 9.5 CaO	0,9	1,7	2,1	55,8	72,4	74,4	77,8	98,3	99,0	9,2	12,6	13,5
DTC-MBT pH 6	1,0	1,8	2,3	43,5	59,6	62,5	75,3	95,3	97,9	9,0	12,5	13,7
DTC-MBT pH 9.5 NaOH	0,6	1,2	1,6	44,0	64,8	69,9	63,5	93,0	97,2	6,9	11,0	12,2
DTC-MBT pH 9.5 CaO	0,6	1,2	1,6	38,0	59,4	66,6	25,7	51,2	95,1	6,0	9,7	11,1
DTP-MBT pH 6	0,9	1,6	2,0	48,6	61,2	65,0	71,0	94,5	98,4	7,6	11,1	12,2
DTP-MBT pH 9.5 NaOH	0,6	1,2	1,5	41,9	66,8	74,0	68,9	88,3	93,0	6,4	11,4	12,9
DTP-MBT pH 9.5 CaO	0,6	1,2	1,5	40,6	69,1	73,1	58,4	96,0	98,2	6,2	12,1	13,3

Tableau C - 2: Teneurs des éléments S, Au et Fe recalculées pour les différents essais de flottation du minerai Goldex.

Paramètres	Teneurs des éléments recalculées		
	S total (%)	Au (g/t)	Fe (%)
PAX pH 6	0,53	1,39	2,72
PAX pH 9.5 NaOH	0,49	0,89	2,76
PAX pH 9.5 CaO	0,48	1,40	2,82
DTC-MBT pH 6	0,55	0,91	2,71
DTC-MBT pH 9.5 NaOH	0,51	0,83	2,78
DTC-MBT pH 9.5 CaO	0,50	0,81	2,89
DTP-MBT pH 6	0,56	0,90	2,68
DTP-MBT pH 9.5 NaOH	0,47	0,70	2,60
DTP-MBT pH 9.5 CaO	0,45	0,80	2,57

ANNEXE D – DEPORTATION DES SULFURES DANS LES REJETS DES ESSAIS DE FLOTTATION RÉALISÉS SUR LE MATÉRIEL GOLDEX: RAPPORT D'ANALYSE DU QEMSCAN (SGS)

QEMSCAN DATA

prepared for:

UQAT

Project 16639-01
MI5029-OCT18
November 9, 2018

Prepared by:

Kareen Fleury-Frenette/Chris Gunning
Senior Mineralogist

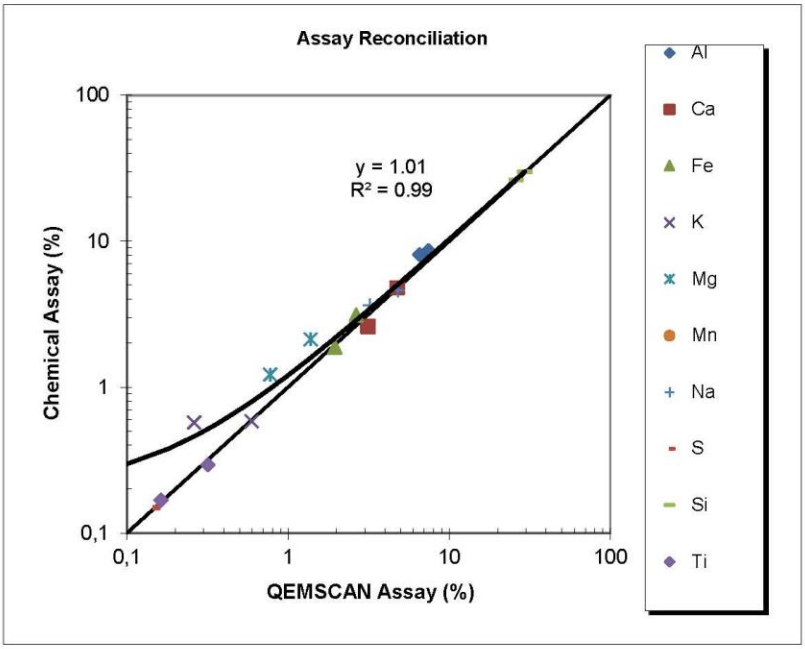
SGS Canada
P.O. Box 4300, 185 Concession Street, Lakefield, Ontario, Canada K0L 2H0
Tel. (705) 652-6365 www.sgs.com www.sgs.com/met
Member of the SGS Group (SGS SA)

Assay Reconciliation

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Assay Reconciliation



Sample	Tailing		
Element	**Combined**	**+53um**	**-53um**
Al (QEMSCAN)	7,02	7,45	6,57
Al (Chemical)	8,37	8,63	8,10
Ca (QEMSCAN)	3,93	3,14	4,76
Ca (Chemical)	3,66	2,59	4,79
Fe (QEMSCAN)	2,29	1,95	2,65
Fe (Chemical)	2,49	1,88	3,13
K (QEMSCAN)	0,42	0,26	0,59
K (Chemical)	0,58	0,57	0,58
Mg (QEMSCAN)	1,07	0,77	1,38
Mg (Chemical)	1,66	1,22	2,12
Mn (QEMSCAN)	0,01	0,01	0,02
Mn (Chemical)	0,05	0,03	0,07
Na (QEMSCAN)	4,04	4,82	3,22
Na (Chemical)	4,13	4,60	3,64
S (QEMSCAN)	0,11	0,08	0,15
S (Chemical)	0,11	0,07	0,15
Si (QEMSCAN)	27,8	29,5	26,0
Si (Chemical)	28,1	30,0	26,2
Ti (QEMSCAN)	0,24	0,16	0,32
Ti (Chemical)	0,23	0,17	0,29

Modals

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

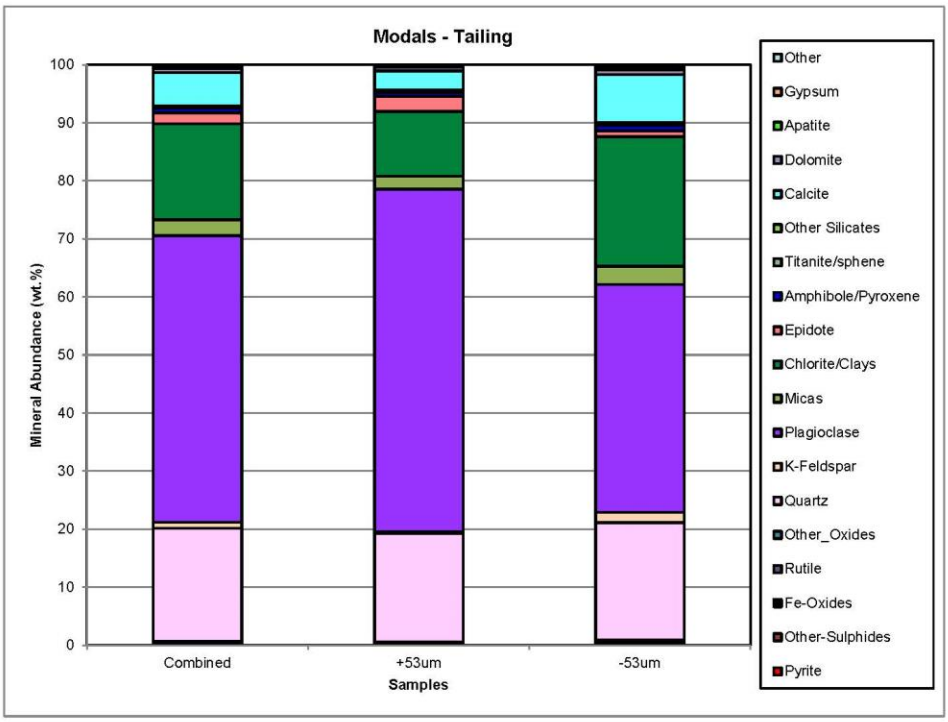
Modals 6,37

Survey		**16639-01 / MI5029-OCT18**				
Project		**UQAT**				
Sample		**Tailing**				
Fraction		**Combined**	**+53um**		**-53um**	
Mass Size Distribution (%)			51,3		48,7	
Calculated ESD Particle Size		28	73		17	
		Sample	**Sample**	**Fraction**	**Sample**	**Fraction**
Mineral Mass (%)	Pyrite	0,10	0,04	0,08	0,06	0,12
	Other-Sulphides	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fe-Oxides	0,34	0,15	0,29	0,20	0,41
	Rutile	0,27	0,08	0,16	0,19	0,39
	Other_Oxides	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03
	Quartz	19,4	9,60	18,7	9,82	20,2
	K-Feldspar	0,99	0,13	0,25	0,86	1,77
	Plagioclase	49,4	30,3	59,1	19,1	39,2
	Micas	2,71	1,15	2,24	1,56	3,20
	Chlorite/Clays	16,6	5,73	11,2	10,8	22,3
	Epidote	1,85	1,35	2,62	0,50	1,03
	Amphibole/Pyroxene	0,78	0,33	0,64	0,45	0,93
	Titanite/sphene	0,37	0,18	0,35	0,20	0,40
	Other Silicates	0,11	0,06	0,11	0,05	0,10
	Calcite	5,67	1,66	3,24	4,00	8,23
	Dolomite	0,71	0,32	0,62	0,39	0,80
	Apatite	0,34	0,12	0,24	0,22	0,45
	Gypsum	0,30	0,09	0,17	0,21	0,43
	Other	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03
	Total	100,0	51,3	100,0	48,7	100,0
Mean Grain Size by Frequency (µm)	Pyrite	14	29		10	
	Other-Sulphides	9	13		7	
	Fe-Oxides	13	24		10	
	Rutile	14	20		13	
	Other_Oxides	12	9		12	
	Quartz	23	54		15	
	K-Feldspar	10	18		10	
	Plagioclase	31	62		18	
	Micas	19	28		16	
	Chlorite/Clays	17	30		14	
	Epidote	23	26		18	
	Amphibole/Pyroxene	15	21		12	
	Titanite/sphene	12	14		10	
	Other Silicates	9	9		8	
	Calcite	18	37		15	
	Dolomite	24	41		18	
	Apatite	18	43		14	
	Gypsum	19	26		17	
	Other	9	11		7	

Modal Chart

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

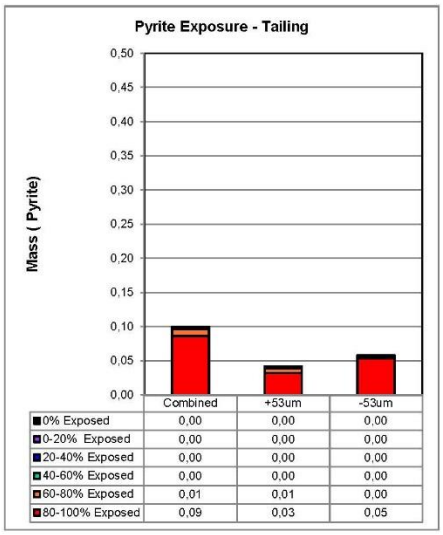


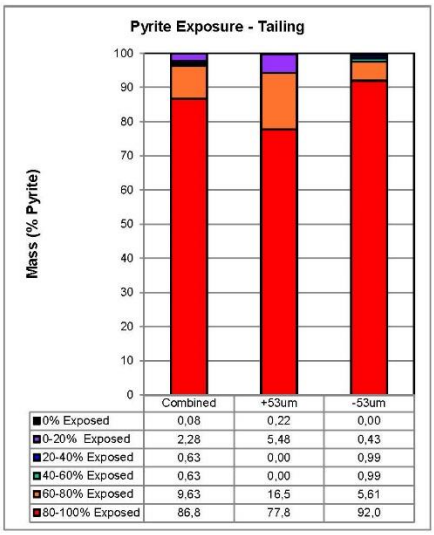
Pyrite Exposure_

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

PyriteExposure





Absolute Mass of Pyrite Across Fraction Tailing

Mineral Name	Combined	+53um	-53um
80-100% Exposed	0,09	0,03	0,05
60-80% Exposed	0,01	0,01	0,00
40-60% Exposed	0,00	0,00	0,00
20-40% Exposed	0,00	0,00	0,00
0-20% Exposed	0,00	0,00	0,00
0% Exposed	0,00	0,00	0,00
Total	0,10	0,04	0,06
Total (% in fraction)	100,0	36,7	63,3

Normalized Mass of Pyrite Across Fraction Tailing

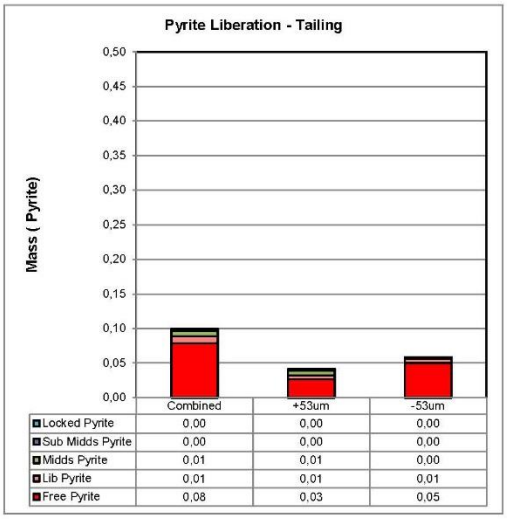
Mineral Name	Combined	+53um	-53um
80-100% Exposed	86,8	77,8	92,0
60-80% Exposed	9,63	16,5	5,61
40-60% Exposed	0,63	0,00	0,99
20-40% Exposed	0,63	0,00	0,99
0-20% Exposed	2,28	5,48	0,43
0% Exposed	0,08	0,22	0,00
Total	100,0	100,0	100,0

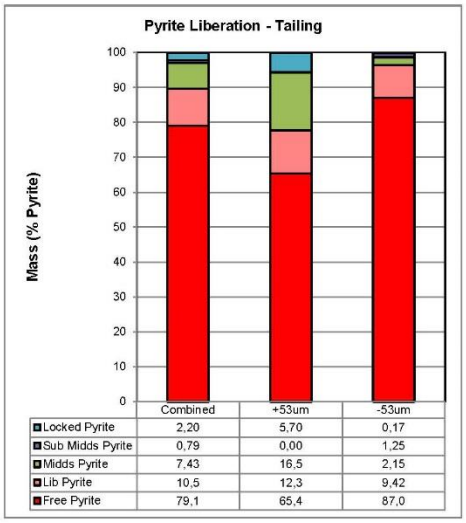
Pyrite Liberation_

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Pyrite Liberation





Absolute Mass of Pyrite Across Fraction Tailing

Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Pyrite	0,08	0,03	0,05
Lib Pyrite	0,01	0,01	0,01
Midds Pyrite	0,01	0,01	0,00
Sub Midds Pyrite	0,00	0,00	0,00
Locked Pyrite	0,00	0,00	0,00
Total	0,10	0,04	0,06
Total (% in fraction)	100,0	36,7	63,3

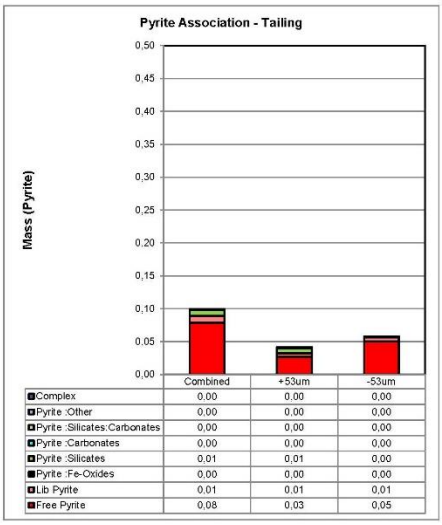
Normalized Mass of Pyrite Across Fraction Tailing

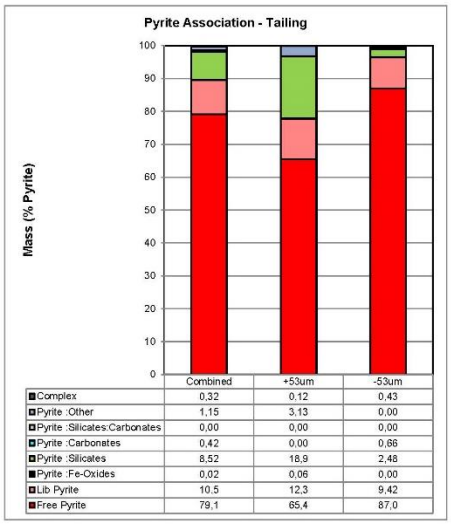
Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Pyrite	79,1	65,4	87,0
Lib Pyrite	10,5	12,3	9,42
Midds Pyrite	7,43	16,5	2,15
Sub Midds Pyrite	0,79	0,00	1,25
Locked Pyrite	2,20	5,70	0,17
Total	100,0	100,0	100,0

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Pyrite Association





Absolute Mass of Pyrite Across Fraction Tailing

Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Pyrite	0,08	0,03	0,05
Lib Pyrite	0,01	0,01	0,01
Pyrite :Fe-Oxides	0,00	0,00	0,00
Pyrite :Silicates	0,01	0,01	0,00
Pyrite :Carbonates	0,00	0,00	0,00
Pyrite :Silicates:Carbonates	0,00	0,00	0,00
Pyrite :Other	0,00	0,00	0,00
Complex	0,00	0,00	0,00
Total	0,10	0,04	0,06
Total (% in fraction)	100,0	36,7	63,3

Normalized Mass of Pyrite Across Fraction Tailing

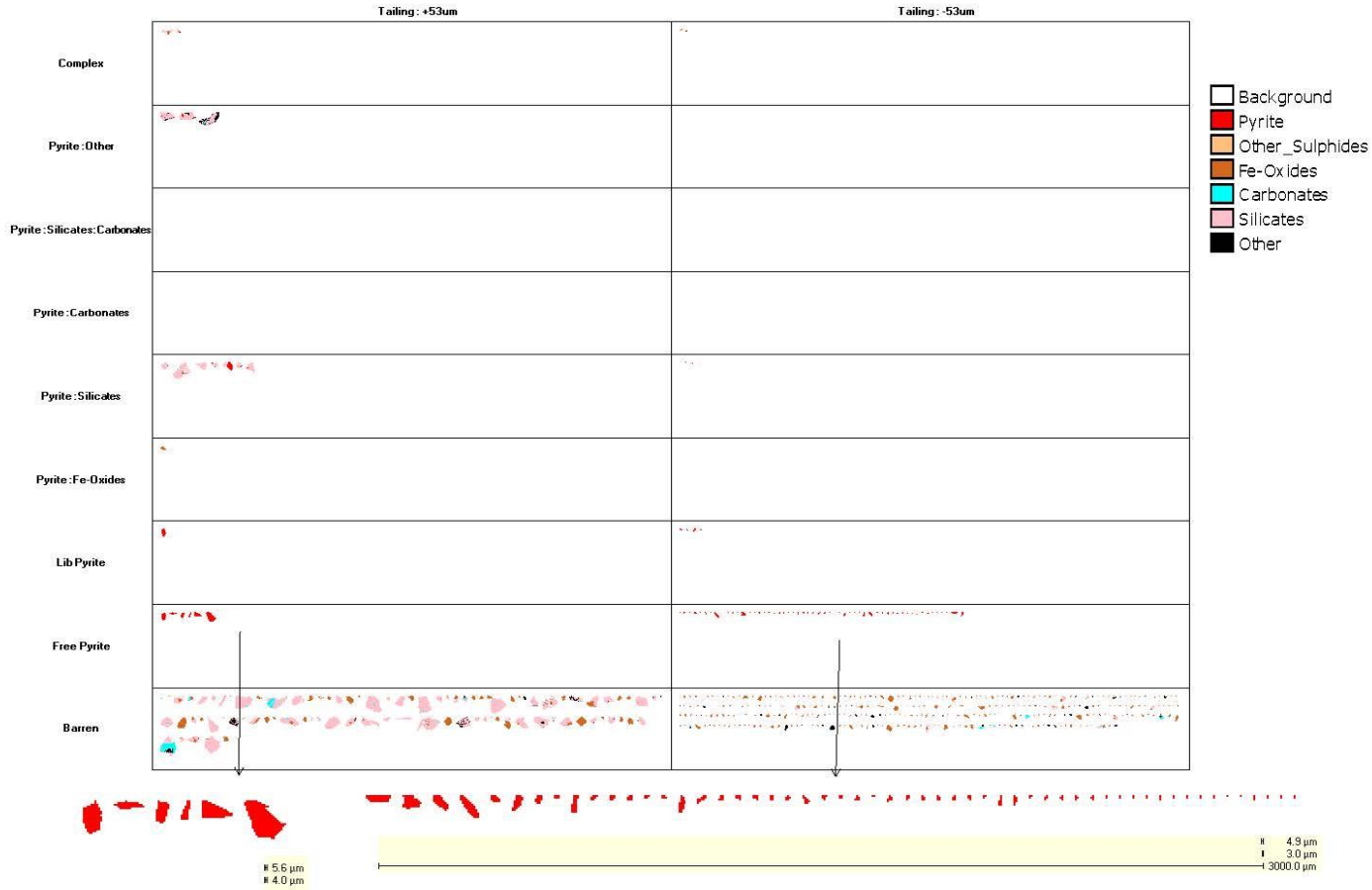
Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Pyrite	79,1	65,4	87,0
Lib Pyrite	10,5	12,3	9,42
Pyrite :Fe-Oxides	0,02	0,06	0,00
Pyrite :Silicates	8,52	18,9	2,48
Pyrite :Carbonates	0,42	0,00	0,66
Pyrite :Silicates:Carbonates	0,00	0,00	0,00
Pyrite :Other	1,15	3,13	0,00
Complex	0,32	0,12	0,43
Total	100,0	100,0	100,0

Image Grid Py Association

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Pyrite Association Image Grid

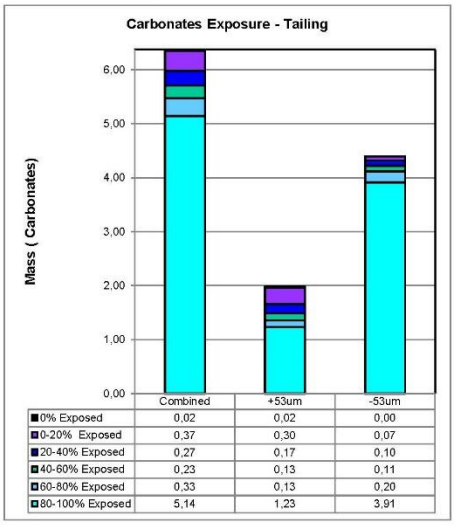


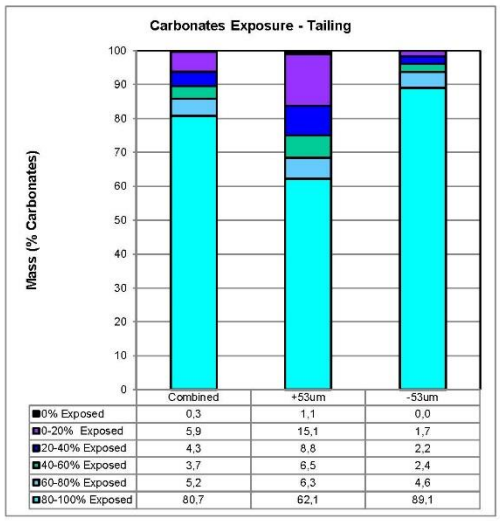
Carbonates Exposure_

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Carbonates Exposure





Absolute Mass of Carbonates Across Fraction Tailing

Mineral Name	Combined	+53um	-53um
80-100% Exposed	5,14	1,23	3,91
60-80% Exposed	0,33	0,13	0,20
40-60% Exposed	0,23	0,13	0,11
20-40% Exposed	0,27	0,17	0,10
0-20% Exposed	0,37	0,30	0,07
0% Exposed	0,02	0,02	0,00
Total	6,37	1,98	4,39
Total (% in fraction)	100,0	31,1	68,9

Normalized Mass of Carbonates Across Fraction Tailing

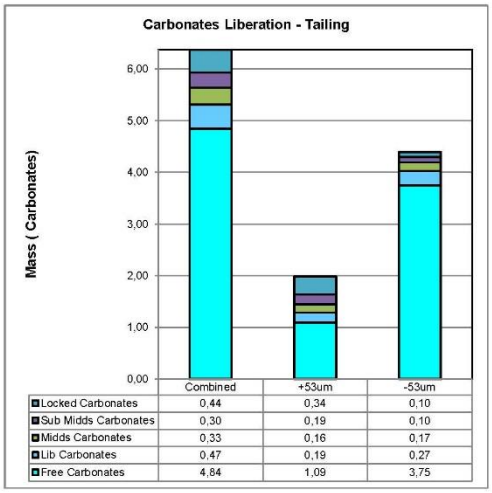
Mineral Name	Combined	+53um	-53um
80-100% Exposed	80,7	62,1	89,1
60-80% Exposed	5,2	6,3	4,6
40-60% Exposed	3,7	6,5	2,4
20-40% Exposed	4,3	8,8	2,2
0-20% Exposed	5,9	15,1	1,7
0% Exposed	0,3	1,1	0,0
Total	100,0	100,0	100,0

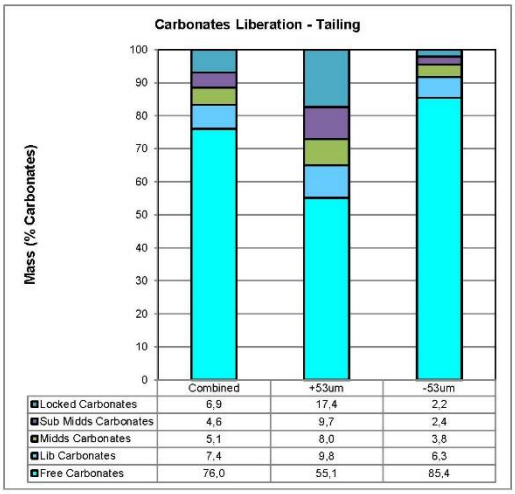
Carbonates Liberation_

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Carbonates Liberation





Absolute Mass of Carbonates Across Fraction Tailing

Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Carbonates	4,84	1,09	3,75
Lib Carbonates	0,47	0,19	0,27
Midds Carbonates	0,33	0,16	0,17
Sub Midds Carbonates	0,30	0,19	0,10
Locked Carbonates	0,44	0,34	0,10
Total	6,37	1,98	4,39
Total (% in fraction)	100,0	31,1	68,9

Normalized Mass of Carbonates Across Fraction Tailing

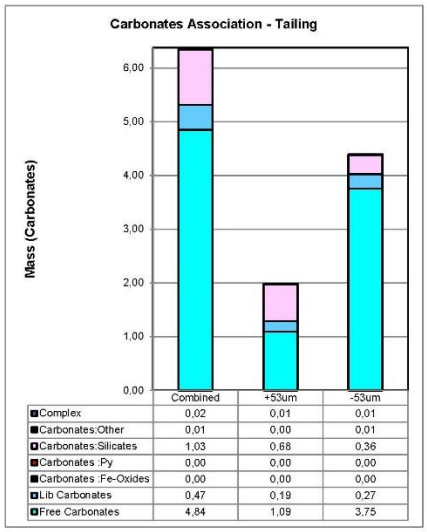
Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Carbonates	76,0	55,1	85,4
Lib Carbonates	7,4	9,8	6,3
Midds Carbonates	5,1	8,0	3,8
Sub Midds Carbonates	4,6	9,7	2,4
Locked Carbonates	6,9	17,4	2,2
Total	100,0	100,0	100,0

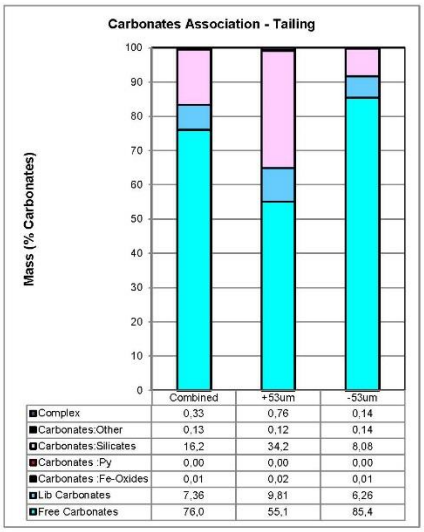
Carbonates Association_

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Carbonates Association





Absolute Mass of Carbonates Across Fraction Tailing

Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Carbonates	4,84	1,09	3,75
Lib Carbonates	0,47	0,19	0,27
Carbonates :Fe-Oxides	0,00	0,00	0,00
Carbonates :Py	0,00	0,00	0,00
Carbonates:Silicates	1,03	0,68	0,36
Carbonates:Other	0,01	0,00	0,01
Complex	0,02	0,01	0,01
Total	6,37	1,98	4,39
Total (% in fraction)	100,0	31,1	68,9

Normalized Mass of Carbonates Across Fraction Tailing

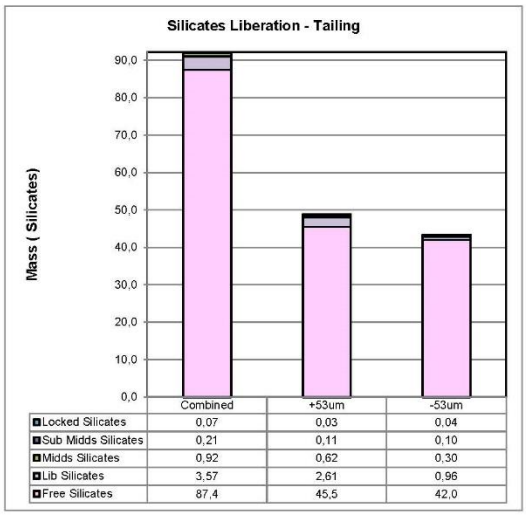
Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Carbonates	76,0	55,1	85,4
Lib Carbonates	7,36	9,81	6,26
Carbonates :Fe-Oxides	0,01	0,02	0,01
Carbonates :Py	0,00	0,00	0,00
Carbonates:Silicates	16,2	34,2	8,08
Carbonates:Other	0,13	0,12	0,14
Complex	0,33	0,76	0,14
Total	100,0	100,0	100,0
Liberated	83,3	64,9	91,6

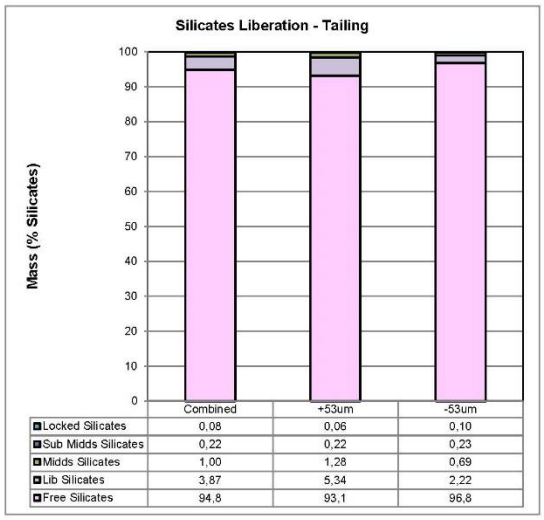
Silicates Liberation_

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Silicates Liberation





Absolute Mass of Silicates Across Fraction Tailing

Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Silicates	87,4	45,5	42,0
Lib Silicates	3,57	2,61	0,96
Midds Silicates	0,92	0,62	0,30
Sub Midds Silicates	0,21	0,11	0,10
Locked Silicates	0,07	0,03	0,04
Total	92,2	48,8	43,4
Total (% in fraction)	100,0	53,0	47,0

Normalized Mass of Silicates Across Fraction Tailing

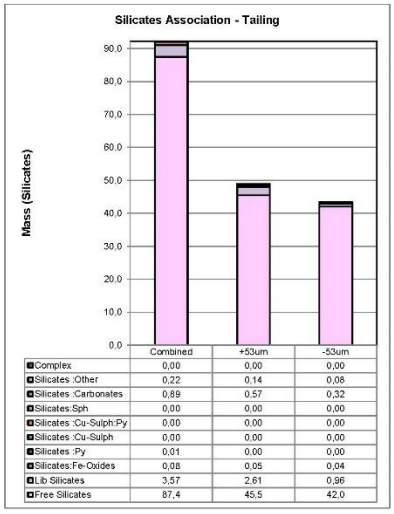
Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Silicates	94,8	93,1	96,8
Lib Silicates	3,87	5,34	2,22
Midds Silicates	1,00	1,28	0,69
Sub Midds Silicates	0,22	0,22	0,23
Locked Silicates	0,08	0,06	0,10
Total	100,0	100,0	100,0

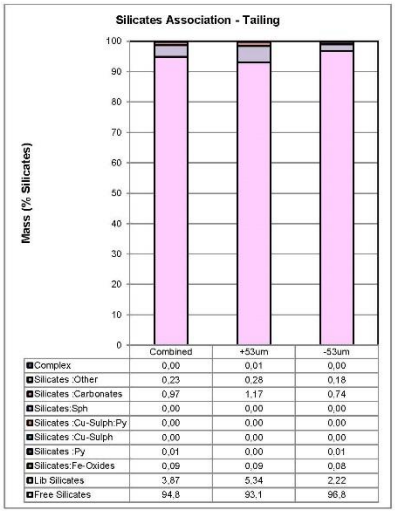
Silicates Association_

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Silicates Association





Absolute Mass of Silicates Across Fraction Tailing

Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Silicates	87,4	45,5	42,0
Lib Silicates	3,57	2,61	0,96
Silicates:Fe-Oxides	0,08	0,05	0,04
Silicates :Py	0,01	0,00	0,00
Silicates :Cu-Sulph	0,00	0,00	0,00
Silicates :Cu-Sulph:Py	0,00	0,00	0,00
Silicates:Sph	0,00	0,00	0,00
Silicates :Carbonates	0,89	0,57	0,32
Silicates :Other	0,22	0,14	0,08
Complex	0,00	0,00	0,00
Total	92,2	48,8	43,4
Total (% in fraction)	100,0	53,0	47,0

Normalized Mass of Silicates Across Fraction Tailing

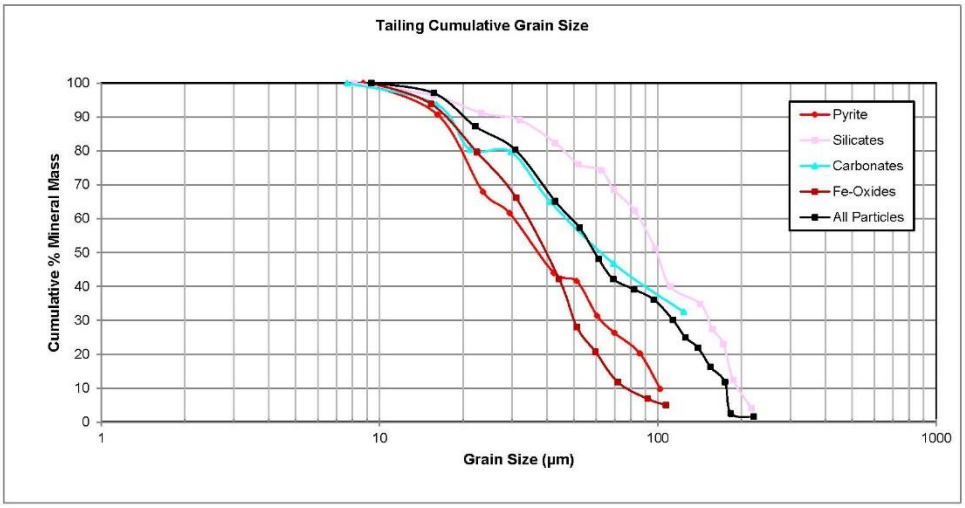
Mineral Name	Combined	+53um	-53um
Free Silicates	94,8	93,1	96,8
Lib Silicates	3,87	5,34	2,22
Silicates:Fe-Oxides	0,09	0,09	0,08
Silicates :Py	0,01	0,00	0,01
Silicates :Cu-Sulph	0,00	0,00	0,00
Silicates :Cu-Sulph:Py	0,00	0,00	0,00
Silicates:Sph	0,00	0,00	0,00
Silicates :Carbonates	0,97	1,17	0,74
Silicates :Other	0,23	0,28	0,18
Complex	0,00	0,01	0,00
Total	100,0	100,0	100,0
Liberated	98,7	98,4	99,0

GrainSize__

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Cumulative Grain Size Distribution



GrainSize__

UQAT
16639-01
MI5029-OCT18

High Definition Mineralogical Analysis using QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy)

Cumulative Grain Size Distribution

Mineral/Sample ID	Tailing Cumulative Grain Size
Pyrite	37
Silicates	99
Carbonates	62
Fe-Oxides	40
All Particles	59