INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES DE LA PYRITE SUR LA RÉTENTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES SOUFFRÉES : APPLICATION À LA DÉSULFURATION DES RÉSIDUS MINIERS

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MINÉRAL)

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

RAPHAËL MERMILLOD-BLONDIN

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES DE LA PYRITE SUR LA RÉTENTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES SOUFRÉES : APPLICATION À LA DÉSULFURATION DES RÉSIDUS MINIERS

RAPHAËL MERMILLOD-BLONDIN
DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE MINÉRAL)
NOVEMBRE 2005

© Raphaël Mermillod-Blondin, 2006.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES DE LA PYRITE SUR LA RÉTENTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES SOUFRÉES : APPLICATION À LA DÉSULFURATION DES RÉSIDUS MINIERS

présentée par : MERMILLOD-BLONDIN Raphaël
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. BENZAAZOUA Mostafa, Ph.D., président
M. AUBERTIN Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. FRENAY Jean, D.Sc., membre
M. MOËLO Yves, D.Sc., membre

À mes parents et ma famille,

À Annie,

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les personnes que j'ai côtoyées durant ces années d'études et qui ont apporté une richesse au projet par leurs conseils et leur support. Merci d'abord à mes directeurs de thèse, Mukendi Kongolo et Michel Aubertin, pour leurs conseils et leurs commentaires dans l'encadrement scientifique des travaux ainsi que pour leur soutien et leurs efforts administratifs dans les dédales sinueux d'une cotutelle de thèse. Un grand merci aux différents co-encadrants et membres du jury pour leur support et leurs commentaires : Philippe de Donato, Mostafa Benzaazoua, Jean Frenay, Yves Moelo, Yann Itard et Jean-Maurice Cases. Un merci spécial à Philippe de Donato pour les démarches administratives du dépôt de thèse et de mise en place du jury de soutenance. Merci aussi à Bruno Bussière pour le support apporté à ce projet et la concrétisation de cette collaboration transatlantique.

Je remercie les équipes des laboratoires dans lesquels j'ai eu le plaisir de travailler, l'équipe du LEM et l'équipe de l'URSTM-UQAT, pour leur accueil lors de mes nombreux passages que ce soit à Nancy ou à Rouyn-Noranda. Je souhaite remercier les directeurs de laboratoire, Jacques Yvon et Denis Bois pour leur accueil et un grand merci à Nicole Magnabosco et Louise Labbé pour leur sympathie et leur assistance administrative. Un merci particulier à Odile Barrès pour sa disponibilité dans les analyses en infrarouge et sa gentillesse de tous les instants, à David Bouchard et Alain Perreault pour leur aide technique indispensable. Je n'oublierai pas l'aide et la collaboration de Marie-Claude Rouillier, Jean-Claude Woimbee, Édith Bouquet, Solange Maddi, Philippe Lambert et Frédéric Diot du LEM et Alain Perreault, David Bouchard, Mathieu Villeneuve, Benoît Plante, Nil Gaudet, Mélanie Bélanger et Robin Potvin de l'URSTM-UQAT. Merci à tous les membres du personnel avec lesquels j'ai moins interagit mais que je n'oublie pas pour autant.

J’aimerais aussi remercier les différentes personnes membres des institutions ou laboratoire qui ont gravité autour de ce projet de doctorat, Philippe Marion, directeur des études de l’ENSG, sans qui je n’aurais pas fait ce doctorat, Alain Kholer et Jérôme Demange de l’Université Henri Poincaré, Alain Michel de l’ENSG, Jacques Morel du CRPG, Françoise Hommand directrice de l’École doctorat RP2E, Nicole Valence et le personnel des services aux étudiants de l’INPL, Catherine Blin de l’APHEEN, Manon Latour et Christian Dallaire du département génie civil, géologique et des mines de l’École Polytechnique de Montréal, Francine Despars et le registrariat de l’École Polytechnique de Montréal, Caroline Rousseau et Jean-Charles Rheault du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue, Caroline Paul, Isabelle Joncas et Michèle Bélanger, pour leurs nombreuses corrections tant en anglais qu’en français, James Finch, Stéphanie Gélinas et Dominique Lascelles de l’Université McGill, Stéphane Marin de Magotteaux Canada, Catherine Poulain d’Égide, Katia Droniou du consulat générale de France à Montréal et enfin Louise Ouellet du Ministère des relations internationales du Québec.

Je souhaiterais aussi exprimer mon immense gratitude aux organismes qui ont financé le projet et en première ligne la Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT en environnement et gestion des rejets miniers. Merci aussi au Ministère des Affaires Étrangères de France en collaboration avec le Ministère des relations internationales du Québec, au Ministère de l’Éducation Nationale de France et aux budgets internes du LEM-CNRS.

Un grand merci aux différents étudiants que j’ai eu l’opportunité de connaître durant ce projet, qu’ils soient de France, du Québec ou de par le monde… Un merci spécial à Gonzalo Montes-Atenas pour nos intenses séances de discussion et de débat, pour son expertise et ses bons conseils.

Finalement, un grand merci à mes parents pour leurs encouragements de la toute première heure, leurs investissements en temps, en présence et en argent, merci à eux

pour tout ce que je suis devenu. Merci à mes frères pour leur chaleur familiale, à mes cousins pour nos soirées de décompression et à toute ma famille pour leur solidarité de tous les instants. Un dernier merci à celle qui m'a supporté durant ces années, qui m'a entendu rager et me réjouir, avec laquelle, le doctorat s'apparente à une activité de couple ! Annie, merci de faire parti de ma vie.

RÉSUMÉ

Une nouvelle technique de gestion des résidus miniers appelée «désulfuration environnementale» a été proposée au cours des dernières années. Cette technique consiste à extraire du rejet de concentrateur les minéraux responsables de la génération de drainage minier acide et de la pollution des effluents en métaux. La désulfuration se pratique par flottation non sélective des minéraux sulfurés. Ce travail de doctorat vise à étudier les mécanismes de collection des surfaces minérales des sulfures dans les conditions de la désulfuration environnementale. Le collecteur étudié est un composé organique possédant un groupement thiolé hydrophile et une chaîne alkyl hydrophobe appelé xanthate. La fixation des collecteurs sur les sulfures dépend à la fois de la composition physico-chimique de la solution (pH, Eh, composition et concentration en ions, O_2 et CO_2 dissous...) mais aussi et surtout des propriétés du solide (degré d'oxydation, état des surfaces, rapport métal/soufre du minéral, impuretés élémentaires et minéralogiques, etc.). L'étude s'est focalisée particulièrement sur la pyrite qui constitue le minéral sulfuré le plus fréquent dans les rejets de concentrateurs miniers.

La première phase de l'étude a consisté à caractériser les pulpes issues du traitement minéralurgique (phases solide et liquide et les surfaces minérales) de deux mines polymétalliques canadiennes afin de s'informer des conditions réelles des pulpes destinées à une désulfuration. Une étude fondamentale des interactions minéral/collecteur en condition de flottation a permis, dans un second temps, de connaître la nature chimique des espèces superficielles qui se forment sur les surfaces d'une pyrite pure. Les étapes de dépression, réactivation puis flottation de la pyrite sont étudiées en détails afin d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de surface impliqués dans les interactions xanthate-pyrite et la flottation de la pyrite. Enfin, ces mécanismes ont été validés avec l'étude d'un rejet sulfuré réel à l'aide d'un montage broyage/flottation spécialement conçu dans le cadre du doctorat. L'objectif de ces derniers essais a été d'optimiser la désulfuration du rejet sulfuré et de produire un rejet final qui ne soit ni générateur d'acide, ni polluant en terme de métaux à l'effluent.

ABSTRACT

A relatively new management technique for mine tailings, called ‘environmental desulphurization’, has been considered in recent years. This method consists in extracting from the mine tailings the minerals which are responsible for acidic mine drainage and metallic contamination in seepage. Desulphurization typically uses non selective flotation of sulphides. This project studies the mechanisms of collector adsorption onto the sulphide surfaces under the conditions of the environmental desulphurization. The surface modifier is an organic molecule composed of a thiol group and a hydrophobic carbon chain called xanthate. The adsorption of those surfactants onto the solid particles depends on numerous chemical parameters (pH, Eh, ionic composition and concentration, dissolved O_2 and CO_2…) as well as solid characteristics (oxidation level, surface states, metal/sulfur ratio, elemental and mineral impurities…).

The first part of the study consisted in characterizing two residual pulps from base-metal Canadian mines (solid and liquid phases, and mineral surfaces), in order to determine the pulp conditions before desulphurization. A fundamental study of mineral-surfactant interactions under flotation conditions give information on the surface species that form onto the surfaces of a pure pyrite. The stages of depression, reactivation, and flotation of the pyrite are specifically studied to understand the surface mechanisms involved in xanthate-pyrite interaction and in pyrite flotation. These mechanisms are then validated using an industrial mine tailing prepared with a grinding-flotation laboratory circuit designed for the project. The main objective of these tests was to optimize the desulphurization process and produce a final tailing with no potential for acid mine generation.

TABLE DES MATIÈRES

PAGE

DÉDICACE ..... **IV**

REMERCIEMENTS ..... **V**

RÉSUMÉ ..... **VIII**

ABSTRACT ..... **IX**

TABLE DES MATIÈRES ..... **X**

LISTE DES FIGURES ..... **XV**

LISTE DES TABLEAUX ..... **XXII**

LISTE DES ANNEXES (SUR CD) ..... **XXIV**

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS ..... **XXV**

CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE **1**

1.1. Problématique industrielle et environnementale **3**

1.1.1. Le drainage minier acide 3

1.1.2. Détermination du potentiel générateur d'acide et classification d'un rejet minier 7

1.1.3. Méthodes usuelles de contrôle du DMA 10

1.1.4. Désulfuration environnementale 13

1.2. Objectifs, orientation de l'étude et structure du manuscrit **15**

CHAPITRE 2 DÉVELOPPEMENT ET CALIBRATION D'UNE MÉTHODE DE MINÉRALOGIE QUANTITATIVE ET AUTOMATISÉE BASÉE SUR LE MEB-EDS ET L'ANALYSE D'IMAGE : APPLICATION À UN REJET DE CONCENTRATEUR SULFURÉ **19**

Résumé de l'article **19**

2.1. Introduction **21**

2.2. Matériel et méthodes **26**

2.2.1. Échantillons de minéraux et rejet de concentrateur 26
2.2.2. Caractérisation physique 28
2.2.3. Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X 29
2.2.4. Caractérisation chimique et calcul minéralogique 29
2.3. Caractérisation minéralogique par MEB-EDS-AI, la méthodologie SEMIAD, une analyse minéralogique quantitative et automatisée 31
2.3.1. Support instrumental à la caractérisation minéralogique par MEB-EDS-AI 32
2.3.2. Description globale de la méthode et des routines d'analyse 33
2.3.3. Conversion des données 40
2.4. Résultats 50
2.4.1. Minéralogie des échantillons de minéraux purs et des mélanges de référence 50
2.4.2. Validation de l'analyse SEMIAD 58
2.4.3. Minéralogie du rejet Abitibi 62
2.5. Discussion 65
2.5.1. Caractérisation minéralogique des mélanges de référence 65
2.5.2. Validation minéralogique et granulométrie des analyses SEMIAD 67
2.5.3. Caractérisation minéralogique du rejet Abitibi 69
2.6. Conclusion 71

CHAPITRE 3 CHIMIE SUPERFICIELLE DE LA PYRITE : DÉPRESSION EN MILIEU ALCALIN PAR DIFFÉRENTS RÉGULATEURS DE PH 74

Résumé de l'article 74
3.1. Introduction 76
3.2. Méthodes expérimentales 78
3.2.1. Matériel 78
3.2.2. Méthodes d'analyse 82
3.3. Résultats et discussion 84
3.3.1. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite après broyage à sec et mise en solution 84
3.3.2. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite : effet du pH 89
3.3.3. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite : effet du type de régulateur 100
3.3.4. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite : effet de la granulométrie 105
3.3.5. Influence des espèces superficielles sur l'interaction xanthate – pyrite 107
3.3.6. Illustration de la distribution des espèces superficielles de la pyrite : effet du pH et du type de régulateur 112

3.4. Conclusions 114

CHAPITRE 4 CHIMIE SUPERFICIELLE DE LA PYRITE : RÉACTIVATION À L'ACIDE SULFURIQUE APRÈS DÉPRESSION EN MILIEU ALCALIN PAR DIFFÉRENTS MODIFICATEURS DE PH 115

Résumé de l'article 115

4.1. Introduction 117

4.2. Méthodes expérimentales 123

4.2.1. Matériel 123

4.2.2. Méthodes d'analyse 127

4.2.3. Calcul du taux de recouvrement statistique 128

4.3. Résultats et discussions 129

4.3.1. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite après un cycle de variation du pH 129

4.3.2. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite après un cycle de variation du pH : effet du réactif 133

4.3.3. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite après adsorption de xanthate, selon le pH d'activation 137

4.3.4. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite avec adsorption du xanthate à pH 6 selon la concentration en collecteur 148

4.3.5. Mécanismes d'adsorption du xanthate en surface de la pyrite : effet du pH d'activation . 158

4.3.6. Relation entre les observations de l'analyse en infrarouge en mode réflexion diffuse et le taux de recouvrement statistique : aspects quantitatifs et effet de la granulométrie 163

4.3.7. Application de la régulation du pH à la désulfuration : aspects pratiques 167

4.4. Conclusions 171

CHAPITRE 5 FLOTTATION DE LA PYRITE AVEC DU XANTHATE EN CONDITIONS ALCALINES : APPLICATION À LA DÉSULFURATION ENVIRONNEMENTALE 173

Résumé de l'article 173

5.1. Introduction 175

5.2. Matériel et méthodes 178

5.2.1. Matériel 178

5.2.2. Méthodes expérimentales et analytiques 180

5.3. Résultats 182

5.3.1. Expérience 1: Flottation de la pyrite sans aération durant le conditionnement 182

5.3.2. Expérience 2: Flottation de la pyrite avec aération pendant le conditionnement 186
5.4. Discussion 197
5.4.1. Rôle des carbonates: formation et effet déprimant 197
5.4.2. Interactions pyrite-oxygène : production de sites actifs 198
5.4.3. Adsorption de xanthate : nature des couches adsorbées 200
5.4.4. Modèle d'adsorption de xanthate 201
5.4.5. Application à la désulfuration environnementale 207
5.5. Conclusions 207

CHAPITRE 6 DÉSULFURATION D'UN RÉSIDU MINIER PYRITEUX : EFFET DU PH DE FLOTTATION ET DE LA CONCENTRATION EN COLLECTEUR 209

Résumé de l'article 209
6.1. Introduction 211
6.2. Matériel et méthodes 214
6.2.1. Matériel 214
6.2.2. Protocole expérimental 216
6.2.3. Réactifs 220
6.2.4. Méthodes d'analyse 221
6.2.5. Analyses minéralogiques 224
6.3. Résultats 227
6.3.1. Effet du pH de réactivation 227
6.3.2. Effet de la concentration en collecteur 253
6.3.3. Efficacité environnementale 260
6.4. Discussion 261
6.4.1. Effet du pH de réactivation sur le procédé de désulfuration 261
6.4.2. Effet de la dépression par la chaux sur le procédé de désulfuration 268
6.4.3. Effet de la concentration initiale en collecteur sur le procédé de désulfuration 269
6.4.4. Efficacité environnementale du procédé de désulfuration 270
6.5. Conclusions 272

CHAPITRE 7 SOMMAIRE DE LA THÈSE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 275

7.1. Sommaire de la thèse 275
7.2. Conclusions générales 280
7.3. Perspectives 283

RÉFÉRENCES **286**

ANNEXES SUR CD **334**

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Halde à stérilse peu oxydée (A), mine Laronde, Québec, Canada, halde à stérile oxydée (B), site abandonné d'Aldermac, Québec, Canada, parc à résidus avec rejets de concentrateur en cours de déversement (C), mine Laronde, Québec, Canada et parc à résidus avec rejets de concentrateur oxydés (D), site abandonné de Manitou, Québec, Canada 4
Figure 1.2 : Contamination d'un ruisseau par le drainage minier acide au site abandonné d'Aldermac 5
Figure 1.3 : Schémas illustrant les deux critères de classification environnementale de rejets miniers en matière de génération d'acide 10
Figure 1.4 : Principaux modes de gestion des rejets de concentrateur minier 12
Figure 1.5 : Schéma illustrant le principe à la base de la désulfuration environnementale d'un rejet de concentrateur (d'après Bois *et al.*, 2005) 14
Figure 1.6 : Gestion intégrée des rejets de concentrateur minier par désulfuration environnementale 15
Figure 1.7 : Schéma simplifié d'un circuit de traitement métalurgique traditionnel et avec désulfuration environnementale du rejet de concentrateur. 17
Figure 2.1 : Distributions granulométriques pour l'analyse au granulomètre à diffraction laser des échantillons purs et des trois mélanges de référence 27
Figure 2.2 : Schéma du processus d'analyse minéralogique quantitative automatisée d'un échantillon par la méthode MEB-EDS-AI et le logiciel de traitement des données SEMIAD 34
Figure 2.3 : Schéma des différentes étapes et actions lors de la préparation à l'analyse minéralogique quantitative automatisée d'un échantillon par la méthode MEB-EDS-AI et le logiciel de traitement des données SEMIAD 35
Figure 2.4 : Schéma des étapes de traitement des données et actions effectuées hors analyse par la méthode MEB-EDS-AI et le logiciel de traitement des données SEMIAD 38
Figure 2.5 : Impression d'écran de l'interface du logiciel de traitement des données avec le logiciel SEMIAD 39
Figure 2.6 : Schéma du principe d'identification minérale dans un espace élémentaire

bidimensionnel S et Fe : exemple de distinction entre la pyrite et la pyrrhotite.....41
Figure 2.7 : Illustration schématique de la probabilité d'analyse d'image A_z/A_i pour une particule sphérique de diamètre d.....44
Figure 2.8 : Mise en évidence du processus de sédimentation dans une section polie de pyrite pure 45
Figure 2.9 : Observation des diamètres apparents de particules pour une section statistiquement aléatoire dans une population de particules identiques de même diamètre 48
Figure 2.10 : Mise en évidence de l'erreur de mesure de la teneur en soufre par analyse à l'ICP-AES 53
Figure 2.11 : Corrélation entre les masses volumiques calculées et les masses volumiques mesurées des mélanges de référence à partir des différentes estimations minéralogiques 57
Figure 2.12 : Comparaison des distributions granulométriques de l'analyse globale du mélange standard A et de chaque phase minérale par analyse SEMIAD selon les deux types de corrections détaillées dans le texte. 61
Figure 2.13 : Comparaison des distributions granulométriques des analyses globales du rejet de concentrateur Abitibi par analyse SEMIAD selon deux types de corrections : PrA-MS-PS et PrA-PSS-MS-PS 64
Figure 2.14 : Granulo-minéralogie du rejet de concentrateur Abitibi par analyse MEB-EDS-AI et le traitement des données SEMIAD (type de correction PrA-PSS-MS-PS) 65
Figure 3.1 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions granulométriques de pyrite.....86
Figure 3.2 : Caractéristiques chimiques des phases liquides issues du conditionnement de la pyrite avec différents types de régulateurs de pH en quantité croissante. 91
Figure 3.3 : Diagramme Eh-pH du système Fe-S-H_2O à 298 K et 10^{-5} mol/L (adapté de Kocabag *et al.*, 1990) avec les données Eh-pH extraites de la figure 3.2 pour les deux fractions granulométriques de pyrite 32-63 µm (carré plein) et 0-150 µm (carré vide). 92
Figure 3.4 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite conditionnées avec le régulateur de pH NaOH, en quantité croissante (Intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1}) 94

Figure 3.5 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge et courbes de calibration de la proportion ferreux/ferrique dans les sulfates superficiels 96
Figure 3.6 : Variation du rapport Fe^{II}/Fe^{III} des sulfates superficiels d'une pyrite conditionnée à différents pH avec du NaOH en solution..... 97
Figure 3.7 : Spectres en infrarouge par spectroscopie en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite conditionnées avec différents types de régulateurs de pH en quantité croissante (Intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1}) 102
Figure 3.8 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite conditionnées à différents pH avec NaOH et avec 5×10^{-4} mol/L d'isoamylxanthate de potassium 108
Figure 3.9 : Comparaison du rapport Fe^{II}/Fe^{III} et de la quantité totale de collecteur adsorbé en surface de la pyrite selon les spectres en infrarouge de la pyrite conditionnée à différents pH avec du NaOH en solution..... 110
Figure 3.10 : Présentation schématique du modèle d'espèces superficielles distribuées sous forme de pilier en surface de la pyrite. Illustration de l'effet du broyage, du pH et du type de réactif de conditionnement 113
Figure 4.1 : Schéma synthétique des mécanismes d'interaction xanthate-pyrite 121
Figure 4.2 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite déprimées avec le régulateur de pH NaOH puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH cible (Intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1}) 131
Figure 4.3 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite déprimées avec différents types de régulateurs de pH puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH cible (Intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1}) 135
Figure 4.4 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite déprimées avec différents types de régulateurs de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH cible et finalement conditionnées avec 2×10^{-4} mol/L d'isoamylxanthate de potassium (KiAX) 139
Figure 4.5 : Taux de recouvrement statistique en fonction du pH d'activation pour les deux fractions granulométriques de pyrite (A) 32-63 µm et (B) 0-150 µm, déprimées avec différents types de régulateur de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH cible et finalement conditionnées avec 2×10^{-4}

mol/L d'isoamylxanthate de potassium. 144
Figure 4.6 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite déprimées avec différents types de régulateurs de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH 6 et finalement conditionnées avec différentes concentrations d'isoamylxanthate de potassium (KiAX) 151
Figure 4.7 : Taux de recouvrement statistique en fonction de la concentration initiale en xanthate, pour les deux fractions granulométriques de pyrite (A) 32-63 μm et B) 0-150 μm) déprimées avec différents types de régulateurs de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH 6, et finalement conditionnées avec différentes concentrations d'isoamylxanthate de potassium. 155
Figure 4.8 : Présentation schématique du modèle des interactions xanthate-pyrite localisées au niveau des piliers d'espèces oxydées en surface de la pyrite. Illustration des mécanismes en conditions acides-neutres (pH 5-6) 160
Figure 4.9 : Courbe de corrélation entre l'aire des alkyls des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse et les taux de recouvrement statistique, pour les deux fractions granulométriques de pyrite déprimées avec différents types de régulateurs de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH 6, et finalement conditionnées avec différentes concentrations d'isoamylxanthate de potassium 164
Figure 4.10 : Caractéristiques chimiques des phases liquides issues du conditionnement de la pyrite avec différents types de régulateurs à pH 11 et des quantités croissantes d'acide sulfurique. 169
Figure 4.11 : Diagramme Eh-pH du système Fe-S-H_2O à 298 K et 10^{-5} mol/L (adapté de Kocabag *et al.* 1990) avec les données Eh-pH extraites de la figure 4.10 pour les deux fractions granulométriques de pyrite : 32-63 μm (carré plein) et 0-150 μm (carré vide), tous régulateurs confondus 170
Figure 5.1 : Récupération de pyrite en fonction du pH d'activation à 5×10^{-4} mol/L de concentration initiale en xanthate, dépression initiale à pH 11 avec CaO, pH ajusté avec acide sulfurique, sans aération 183
Figure 5.2 : Récupération de pyrite en fonction de différentes concentrations en xanthate (A: 5×10^{-4} et B: $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L), pH 11 avec CaO et sans aération ...184
Figure 5.3 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse

de pyrite flottées à pH 11 avec CaO et différentes concentrations en xanthate (5×10^{-4} et $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L), intervalle de vibration 3200-2800 et 2000-800 cm^{-1}.... 185
Figure 5.4 : Variation du pH et du Eh en fonction du temps d'aération pour une pulpe de pyrite initialement conditionnée à pH 11 avec CaO.....187
Figure 5.5 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse de pyrite pour différents temps d'aération (t) (pulpe initialement conditionnée à pH 11 avec CaO).....189
Figure 5.6 : Récupération en pyrite à différentes concentrations en xanthate.....190
Figure 5.7 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse de pyrite flottée à pH 11 avec CaO et avec différentes concentrations de xanthate (5×10^{-4} et $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L), et avec aération (t = 5 min), dans l'intervalle de vibration 3200-2800 et 2000-800 cm^{-1}.....192
Figure 5.8 : Taux de recouvrement statistique du xanthate calculé à partir de l'aire de l'absorption infrarouge de la chaîne alkyl en fonction de la concentration en xanthate pour les fractions flottées et non flottées de pyrite (essais de flottation à pH 11 avec CaO et avec aération pendant 5 min).....193
Figure 5.9 : Présentation schématique du modèle des interactions xanthate-pyrite localisées au niveau des piliers d'espèces oxydées en surface de la pyrite. Illustration des mécanismes en conditions alcalines.....203
Figure 5.10 : Présentation schématique du modèle des interactions xanthate-pyrite localisées au niveau des piliers d'espèces oxydées en surface de la pyrite. Illustration de l'effet de l'aération en conditions alcalines et de l'état de surface des différentes particules de pyrite, flottées et non flottées.....206
Figure 6.1 : Distribution granulométrique du matériel étudié (courbe pleine) et du rejet de concentrateur de référence (courbe hachurée) : histogramme (A) et courbe cumulée (B).....216
Figure 6.2 : Schéma du broyeur instrumenté de laboratoire utilisé dans la présente étude 217
Figure 6.3 : Schéma du dispositif de flottation utilisé dans la présente étude.....218
Figure 6.4 : Représentation schématique de la procédure expérimentale des essais de broyage – flottation réalisés 219
Figure 6.5 : Courbe de corrélation entre le PN chimique mesuré et le PN

minéralogique calculé 223
Figure 6.6 : Comparaison des résultats des analyses minéralogiques de trois méthodes (masse volumique, diffraction des rayons X et analyse chimique par ICP-AES) pour les différents échantillons issus des essais de désulfuration 226
Figure 6.7 : Récupération de pyrite en fonction du temps de flottation pour divers pH de flottation (6,1-6,2, 7-7,2, 8, 9, 10 , 10,7-10,9 et 11,5, A : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, B : 100 g/t de concentration initiale en xanthate) et composition en pyrite ou soufre résiduel en fonction du temps de flottation pour divers pH de flottation (C : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, D : 100 g/t de concentration initiale en xanthate) 228
Figure 6.8 : Constante de flottation et récupération ultime, paramètres du lissage de la cinétique de flottation en fonction du pH de désulfuration (A : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, B : 100 g/t de concentration initiale en xanthate) et coefficient de détermination du lissage de la cinétique de flottation en fonction du pH de flottation pour deux concentrations initiales en xanthate (C).....231
Figure 6.9 : Récupération maximale en pyrite et récupération massique maximale en fonction du pH de flottation (A : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, B : 100 g/t de concentration initiale en xanthate) et courbe de la pureté du concentré en pyrite en fonction de la récupération en pyrite selon les différents pH de flottation (C : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, D : 100 g/t de concentration initiale en xanthate) 234
Figure 6.10 : Comportement du xanthate (KiAX) à la fin de l'étape de conditionnement en collecteur en fonction du pH de flottation à différentes concentrations initiales en xanthate 236
Figure 6.11 : Proportion du xanthate initial en solution en fonction du temps de flottation pour deux conditions alcalines (A : pH = 10,9; B : pH = 11,5) à 100 g/t de concentration initiale en xanthate.....238
Figure 6.12 : Paramètres physico-chimiques durant les différentes étapes de conditionnement et de flottation (C1, C2, C3, C4 et R).....241
Figure 6.13 : Variation du pH et du Eh pendant l'étape de flottation en fonction du pH initial de flottation à une concentration initiale en xanthate de 100 g/t 242
Figure 6.14 : Croisement des paramètres physico-chimiques pendant les différentes étapes de conditionnement et l'étape de flottation.....244

Figure 6.15 : Paramètres physico-chimiques en fonction du pH de réactivation 247
Figure 6.16 : Concentration du fer ferreux et du fer ferrique en solution pendant les étapes de conditionnement et l'étape de flottation (désulfuration à pH 6 et 100 g/t de concentration initiale en xanthate). Seul le résidu final R de l'étape de flottation a été analysé 249
Figure 6.17 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des concentrés C1 à différents pH de désulfuration, 100g/t de concentration initiale en xanthate 251
Figure 6.18 : Récupération de la pyrite en fonction du temps de flottation pour différentes concentrations initiales en xanthate 254
Figure 6.19 : Constante de flottation (k) et récupération ultime (R_∞), paramètres de la modélisation de la cinétique de flottation en fonction de la concentration initiale en xanthate 255
Figure 6.20 : Récupération maximale en pyrite et récupération massique maximale en fonction de la concentration initiale en xanthate (A : pH de flottation 6,2; B : pH de flottation 10,8); courbes de la pureté du concentré en pyrite en fonction de la récupération en pyrite selon les différentes concentrations initiale en xanthate (C : pH de flottation 6,2; D : pH de flottation 10,8).....257
Figure 6.21 : Comportement du xanthate (KiAX) à la fin de l'étape de conditionnement du collecteur en fonction de la concentration initiale en xanthate et selon deux pH de désulfuration.....259
Figure 6.22 : Caractéristiques environnementales, potentiel d'acidité (PA) en fonction du potentiel de neutralisation (PN) de rejet de concentrateur après différents temps de désulfuration.....261

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Identification sommaire des deux méthodes commerciales de caractérisation minéralogiques à partir d'une quantification automatisée utilisant un MEB couplé à un détecteur des rayons X et à l'analyse d'image 23
Tableau 2.2 : Proportion massique estimées manuellement pour les mélanges de référence à partir des échantillons de minéraux purs 27
Tableau 2.3 : Composition élémentaire des principales phases minérales pour le calcul minéralogique des mélanges de référence selon le site Internet Webmineral.com (2003) 31
Tableau 2.4 : Estimation minéralogique des échantillons de minéraux purs par diffraction des rayons X (A) et par calcul minéralogique basé sur l'analyse ICP-AES (B) 51
Tableau 2.5 : Analyses chimiques des échantillons de minéraux purs, des mélanges de référence et du rejet de concentrateur Abitibi par ICP-AES 52
Tableau 2.6 : Composition minéralogique des trois mélanges de référence 55
Tableau 2.7 : Masses volumiques mesurées avec un pycnomètre à hélium 56
Tableau 2.8 : Compositions minéralogiques du rejet de concentrateur Abitibi avec différentes méthodes de quantification minéralogique 63
Tableau 3.1 : Composition de l'échantillon de pyrite et des quatre régulateurs de pH 79
Tableau 3.2 : Distribution granulométrique et surface spécifique des deux fractions de pyrite 80
Tableau 4.1 : Composition de l'échantillon de pyrite et des quatre régulateurs de pH 124
Tableau 4.2 : Distribution granulométrique et surface spécifique des deux fractions de pyrite 125
Tableau 4.3 : Synthèse des observations en infrarouge de la figure 4.4 et des quantifications des taux de recouvrement de la figure 4.5 pour les essais d'adsorption de xanthate après réactivation d'une pyrite déprimée par différents régulateurs de pH 145
Tableau 4.4 : Synthèse des observations en infrarouge de la figure 4.6 et des

quantifications des taux de recouvrement de la figure 4.7 pour les essais d'adsorption de xanthate, après réactivation à pH 6 d'une pyrite déprimée.....156
Tableau 5.1 : Analyses minéralogiques (DRX) de l'échantillon de pyrite du Pérou (A) et chimiques (EPMA) des grains de pyrite du Pérou (B).....179
Tableau 5.2 : Caractéristiques chimiques (pH et Eh) des fractions de pyrite flottées et non flottées à pH 11 avec CaO et différentes concentrations initiale en collecteur.....
.....195
Tableau 5.3 : Potentiel d'équilibre du couple rédox X_2/X^- à différentes concentrations initiales en xanthate.....200
Tableau 6.1 : Caractérisation minéralogique par DRX des fractions de stérile minier, du matériel étudié et du rejet de concentrateur de référence.....215
Tableau 6.2 : Potentiel d'équilibre du couple rédox X_2/X^- à différentes concentrations initiales en xanthate.....265

LISTE DES ANNEXES (SUR CD)

ANNEXE A.1 EFFET DU TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE SUR L'ÉTAT DES SURFACES DES SULFURES A-1

ANNEXE A.2 MATÉRIEL ET MÉTHODES UTILISÉES AU COURS DE CE PROJET DE DOCTORAT A-51

ANNEXE A.3 SYNTHÈSE DE LA NATURE ET DES QUANTITÉS RELATIVES DES DIFFÉRENTES ESPÈCES SUPERFICIELLES D'UNE PYRITE PRÉPARÉE DANS DIVERSES CONDITIONS A-85

ANNEXE A.4 SYNTHÈSE DES BANDES DE VIBRATION INFRAROUGE DES ESPÈCES SUPERFICIELLES CARACTÉRISTIQUES DE L'OXYDATION DE LA PYRITE A-90

ANNEXE A.5 SYNTHÈSE DES BANDES DE VIBRATIONS INFRAROUGES DES ESPÈCES SUPERFICIELLES CARACTÉRISTIQUES DES INTERACTIONS XANTHATE-PYRITE ... A-94

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

a :	absorptivité de l'échantillon [L^{-1}]
A ou A(ν) :	absorption au nombre d'onde ν
A_A :	Aire de la zone des alkyls
AES :	spectroscopie des électrons Auger
A_i :	aire de l'image initiale, qui dépend du grossissement [L^2]
AI :	analyse d'image
AMD :	acid mine drainage
A_p :	aire de la particule p [L^2]
APHEEN :	association pour l'hébergement des étudiants et enseignants de Nancy
AT :	Abitibi-Témiscamingue, nom arbitraire de la mine type sélectionnée
ATW :	atomic thin window
A_z :	aire de la zone d'analyse [L^2]
A_{1050} :	absorbance au nombre d'onde 1050 cm^{-1}
A_{1070} :	absorbance au nombre d'onde 1070 cm^{-1}
$A_{1086\text{-}X}$:	absorbance au nombre d'onde 1086 cm^{-1} pour le mélange X
BET :	Brunauer, Emmet et Teller, inventeurs d'une méthode de quantification de la surface spécifique par adsorption d'azote
BSE :	backscattered electron (électron rétrodiffusé)
B^- :	borne inférieure de la classe granulométrique [L]
B^+ :	borne supérieure de la classe granulométrique [L]
C :	concentration de la molécule dans le solvant [M/L^3]
CANMET :	centre canadien de la recherche minière, énergétique et technologique
Cath :	cathodoluminescence (ultraviolet-visible-infrarouge)
C_e :	concentration en collecteur à l'équilibre [M/L^3]
CEBC :	couverture à effets de barrière capillaire
C_F :	cage de Faraday
C_i :	concentration initiale en collecteur [M/L^3]

C_{Mi} :	proportion massique du minéral Mi [M/M]
CNRS :	centre nationale de la recherche scientifique de France
CRPG :	centre de recherche pétrographique et géologique
CRSNG :	conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada
CSIRO :	commonwealth scientific and industrial research organisation
C_0 :	concentration initiale en oxygène dissous [M/L]
C1 :	concentré de flottation 1 entre 0 et 1 min de flottation
C2 :	concentré de flottation 2 entre 1 et 3 min de flottation
C3 :	concentré de flottation 3 entre 3 et 6 min de flottation
C4 :	concentré de flottation 4 entre 6 et 12 min de flottation
d :	diamètre de la particule (assimilée à une sphère) [L]
D :	diamètre réel de la population de particule homogène [L]
d :	diamètre apparent d'une population de particule homogène observé sur la surface d'une section aléatoire [L]
DETA :	diéthylènetrianime
DMA :	drainage minier acide
DRIFTS :	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse
d_r :	distance réticulaire entre deux plans cristallins [L]
DRX :	diffraction des rayons X
d_p :	diamètre de la particule p [L]
$d_{X\text{-}Min}$:	différence entre la particule non identifiée (X) et le minéral de référence (Min)
d_{10} :	diamètre des grains correspondant à 10 % de passant [L]
d_{50} :	diamètre des grains correspondant à 50 % de passant [L]
d_{90} :	diamètre des grains correspondant à 90 % de passant [L]
d* :	diamètre de référence, un paramètre du modèle de lissage granulométrique [L]
E :	potentiel à l'équilibre pour un couple d'oxydoréduction donné

	$[L^2.M/T^3.C]$
e_A :	électrons Auger
EDS ou EDX :	microanalyse en spectroscopie de dispersion des énergies des photons X
EDTA :	acide éthylènediaminetétraacétique
E_{eq} :	potentiel à l'équilibre pour un couple d'oxydoréduction donné $[L^2.M/T^3.C]$
E_G :	encombrement superficiel d'une molécule de gaz $[L^2/M]$
Eh :	potentiel d'oxydoréduction $[L^2.M/T^3.C]$
$E_{identification}$:	erreur d'identification d'un minéral par rapport à une référence [M/M]
E_i^X :	composition de l'élément E_i dans la particule X [M/M]
ENSG :	école nationale supérieure de géologie
E_{N2} :	encombrement superficiel d'une molécule d'azote à 77,4K ($16,2\times10^{-20}$ m^2/molécule)
ÉPM :	École polytechnique de Montréal
EPMA :	Electronprobe microanalysis (microsonde électronique)
e_r :	électrons rétrodiffusés
e_s :	électrons secondaires
E_X :	encombrement stérique superficiel du collecteur (29×10^{-20} m^2/molécule de xanthate (Kongolo *et al.,* 2004, Finkelstein *et al.,* 1975)
E_0 :	potentiel standard pour un couple d'oxydoréduction donné $[L^2.M/T^3.C]$
F :	fluorescence X secondaire
Fe(II) ou Fe^{II} :	quantité de fer ferreux
Fe(III) ou Fe^{III} :	quantité de fer ferrique
FTIR :	spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
FTIR-ATR :	spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et réflexion totale atténuée

g :	accélération gravitationnelle [L/T^2]
G :	guide de lumière
HAGIS :	Heat analysis of gaz phases by infrared spectroscopy
I :	intensité
I_{Ech} :	intensité de l'échantillon
I_{Ref} :	intensité de la référence
ICP-AES :	inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry
ICP-MS :	inductively coupled plasma – mass spectrometry
INPL :	Institut national polytechnique de Lorraine
IR :	infrarouge
I_0 :	intensité initiale
JKMRC :	Julius Kruttschnitt mineral research centre
JKTech :	Centre de transfert technologique du JKMRC
k :	constante de flottation [T^{-1}]
K :	constante de variation de l'oxygène [T^{-1}]
KiAX :	potassium isoamylxanthate
K_a :	coefficient d'absorption ou extinction molaire [L^{-1}]
K_d :	coefficient de diffusion [L^{-1}]
K_α :	rayonnement alpha de la couche électronique K
l :	trajet optique du faisceau dans l'échantillon [L]
LEM :	laboratoire environnement et minéralurgie
m :	masse du rejet de concentrateur, de la pyrite pure ou de l'échantillon étudié [M]
MEB :	microscope électronique à balayage
M_{CaCO3} :	masse molaire de $CaCO_3$ [M/M]
$M_{FeSO4.7H2O}$:	masse molaire de $FeSO_4.7H_2O$ [M/M]
Min :	minéral de référence de la base de donnée SEMIAD
MinC :	minéral de référence reconnu comme le plus proche du minéral inconnu

MinX : minéral inconnu à identifier

MLA : mineral liberation analyzer (analyseur de la libération minéralogique)

M_{Mi} : masse molaire du minéral Mi [M/M]

MP-SEM-IPS : microsonde – microscopie électronique à balayage – système de traitement d'image

MS : correction pour la ségrégation minéralogique durant le durcissement de la résine

M_0 : massif de vibrations infrarouges dont les nombres d'ondes sont compris entre 1500 et 1400 cm^{-1}

M_1 : massif de vibrations infrarouges dont les nombres d'ondes sont compris entre 1300 et 900 cm^{-1}

M_2 : massif de vibrations infrarouges dont les nombres d'ondes sont compris entre 900 et 600 cm^{-1}

N : nombre d'Avogadro ($6{,}022\times10^{23}$ molécules/mol)

nb : nombre total de minéraux neutralisant dans l'échantillon

nbp : nombre de points expérimentaux des essais de flottation

N_{HCl} : normalité de l'acide chlorhydrique utilisé [M/L^3]

N_{NaOH} : normalité de la soude utilisée [M/L^3]

$n_{H+/H2SO4}$: nombre de mole de H^+ par mole d'acide sulfurique H_2SO_4

OM : orbitale moléculaire

P : photomultiplicateur

PA : potentiel de génération acide [M/M]

P_a : probabilité d'analyse d'une particule donnée

$P(B^-<d\leq B^+)$: probabilité que le diamètre apparent d soit inclus dans la classe granulométrique $]B^-;B^+]$

P_c : pression à l'équilibre dans la chambre d'analyse du pycnomètre [$M/L.T^2$]

P_e : pression à l'équilibre dans la chambre d'analyse du pycnomètre après l'ouverture de la chambre d'expansion [$M/L.T^2$]

pH : concentration de proton dans une solution

PN : potentiel de neutralisation [M/M]

PNN : potentiel net de neutralisation [M/M]

PpO_2 : pression partielle en oxygène

PrA correction pour la probabilité d'analyse selon le diamètre de la particule (figure 2.7)

PS : correction pour l'effet de section des particules au polissage (figure 2.9)

PSS : correction pour la sédimentation selon la taille des particules (figure 2.8)

QEM : quantitative electron microscopy

q_m : quantité volumique de gaz adsorbé en monocouche sur l'échantillon [L^3]

r : proportion de l'image (rapport longueur/largeur) [L/L]

R : résidu de flottation

$R(\nu)$: réflectance au nombre d'onde ν

$R_{Échantillon}$: réflectance de l'échantillon

R_{KBr} : réflectance de la référence de KBr

$R_{KM}(\nu)$: réflectance de Kubelka-Munk au nombre d'onde ν

R_{max} : récupération massique maximale par flottation lors d'un essai expérimental [M/M]

R_{Mi} : facteur de réactivité relative du minéral Mi selon le tableau 1 de Kwong (1993)

RP2E : école doctorat sur les ressources, procédés, produits et l'environnement

R_t : récupération expérimentale au temps t de l'essai de flottation [M/M]

R(t) : récupération massique théorique par flottation au temps t [M/M]

RX : rayons X caractéristiques

R^2 : coefficient de détermination d'un modèle de lissage

R_∞ : récupération ultime par flottation à très long terme déterminé par

	modélisation [M/M]
s :	coefficient de dispersion de l'échantillon [L^{-1}]
S :	scintillateur
S* :	second paramètre du modèle de lissage granulométrique
SAM :	microscopie à balayage des électrons Auger
SEM :	scanning electron microscopy
SEMIAD :	méthode de minéralogie quantitative et automatisée basée sur la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie de dispersion des énergies et l'analyse d'image
SHE :	standard hydrogen electrode (électrode normale à l'hydrogène)
S_p :	surface spécifique du minéral [L^2/ M]
S_s :	surface spécifique de l'échantillon [L^2/M]
SSE :	somme des carrés des écarts
SST :	somme des carrés totaux
STM :	microscopie à balayage et à effet tunnel
t :	temps [T]
T :	transmittance
ToF-SIMS :	Time of flight – secondary ion mass spectroscopy
TOPAS :	total pattern analysis solutions
UMR :	unité mixte de recherche
UQAT :	université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM :	unité de recherche et de services en technologie minérale
UV :	ultraviolet
V :	volume de la solution [L^3]
V_c :	volume de la chambre d'analyse du pycnomètre [L^3]
V_e :	volume connu de la chambre d'expansion du pycnomètre [L^3]
V_{ech} :	volume de l'échantillon [L^3]
V_f :	volume final [L^3]
V_{HCl} :	volume d'acide chlorhydrique [L^3]

V_i : volume initial [L^3]

V_{mol} : volume molaire (22,4 L/mol)

V_{NaOH} : volume d'acide chlorhydrique [L^3]

V_s : vitesse de sédimentation de la particule [L/T]

WDS ou WDX : microanalyse en spectroscopie de dispersion des longueurs d'onde des photons X

XPS: spectroscopie des photons électrons X

X^- : ion xanthate

$X_{(ads)}$: xanthate adsorbé

X_2 : dixanthogène

$X_{2(ads)}$: dixanthogène adsorbé

Z : numéro atomique

ZAF : correction de la quantification par microanalyse des rayonnements X en microscopie électronique à balayage

$\%elt_i$: concentration massique de l'élément traceur du minéral i [M/M]

$\%elt_i/min_i$: concentration massique de l'élément traceur dans le minéral i [M/M]

$\%_{FeSO4.7H2O}$: proportion massique de $FeSO_4.7H_2O$ dans le mélange [M/M]

$\%min_i$: concentration massique du minéral pur i [M/M]

$\%Py_{ICP-AES}$: composition en pyrite de l'échantillon par analyse en ICP-AES [M/M]

$\%Py_{MV}$: composition en pyrite de l'échantillon par analyse de la masse volumique [M/M]

$\%S_{ICP-AES}$: composition en soufre de l'échantillon par analyse en ICP-AES [M/M]

$\%S_{pyrite}$: teneur en soufre de l'échantillon provenant de la pyrite [M/M]

$\%S_{Sulfure}$: composition massique en soufre provenant uniquement des sulfures [M/M]

$\%_{volcum}$: proportion volumique cumulée des particules inférieures au diamètre d [L/L]

β : vibration de valance par déformation et rotation planaire

δ : vibration de valance par déformation et cissaillement planaire

δ_t : vibration de valance par déformation et torsion hors du plan

δ_T : vibration de valance par déformation et rotation planaire

δ_w : vibration de valance par déformation et balancement hors du plan

ε : coefficient d'extinction molaire [L^2/M]

ε_{exp} : coefficient d'absorption molaire expérimental [L^2/M]

$\varepsilon_{théo}$: coefficient d'absorption molaire théorique [L^2/M]

η : viscosité dynamique de la résine [M/L.T]

θ : taux de recouvrement statistique

θ_{DRX} : angle d'incidence du faisceau en diffraction des rayons X

λ, λ_1, λ_2 ou λ_i : longueur d'onde [L]

λ_{max} : longueur d'onde à l'absorbance maximale [L]

ν : nombre d'onde [L^{-1}]

ν_s : vibration de valance par élongation symétrique

ν_a : vibration de valance par élongation antisymétrique

ν_1 : vibration de valance par déformation

ν_3 : vibration de valance par déformation

π : orbitale moléculaire liante double

π^* : orbitale moléculaire anti-liante double

ρ_{mini} : masse volumique du minéral pur i [M/L^3]

$\rho_{mélange}$: masse volumique de l'échantillon total [M/L^3]

ρ_{Ech} : masse volumique de l'échantillon [M/L^3]

ρ_G : masse volumique de l'ensemble des minéraux de la gangue [M/L^3]

ρ_p : masse volumique de la particule [M/L^3]

ρ_{Py} : masse volumique de la pyrite pure [M/L^3]

ρ_r : masse volumique de la résine [M/L^3]

σ : orbitale moléculaire liante simple

σ_s : orbitale moléculaire liante simple symétrique

σ_p : orbitale moléculaire liante simple directionnelle

σ^* : orbitale moléculaire anti-liante simple

σ_s^* :	orbitale moléculaire anti-liante simple symétrique
σ_p^* :	orbitale moléculaire anti-liante simple directionelle
τ :	vibration de valance par déformation et torsion hors du plan
ω :	vibration de valance par déformation et balancement hors du plan

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse synthétise l'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de ce doctorat. Dans un premier temps, la problématique générale du drainage minier acide est présentée, ainsi que les différentes techniques actuelles de gestion et/ou de contrôle des rejets de concentrateur générateurs d'acide et les nouvelles techniques de gestion. La revue de la littérature a été réalisée dans le cadre du proposé de recherche lors de l'examen prédoctoral; elle est présentée à l'annexe A.1 sur le CD ajouté à ce manuscrit. Cette revue de littérature a portée sur l'effet du traitement minéralurgique sur les surfaces de sulfures. Les matériaux et les méthodes utilisées durant les travaux sont détaillés en annexe A.2 sur le CD ajouté à ce manuscrit. Les résultats sont présentés sous la forme de cinq chapitres rédigés dans un format similaire à celui d'un article de revue pour faciliter la soumission prochaine des travaux pour publication. Le développement d'une méthode de caractérisation granulo-minéralogique quantitative et automatisée est décrit dans un premier chapitre. Les différents travaux fondamentaux sont regroupés sous trois chapitres portant respectivement sur la chimie superficielle de la pyrite et les interactions xanthate-pyrite pendant les étapes de dépression, réactivation et flottation. Les travaux rapportés au chapitre 6 portent sur la désulfuration environnementale d'un rejet de concentrateur reconstruit en laboratoire. La validation des mécanismes fondamentaux a été l'objet de ce chapitre. Une synthèse des travaux, une conclusion générale ainsi qu'une brève discussion des perspectives de recherche constituent la dernière partie de ce manuscrit. La structure et le contenu de la thèse sont détaillés à la section 1.2.

Le terme désulfuration a été originellement utilisé dans les procédés d'extraction des composés soufrés présents lors de l'exploitation des hydrocarbures mais aussi contenus dans divers gaz d'échappement industriels. Il a été par la suite utilisé dans le cadre du retrait des minéraux porteurs de soufre présents dans les gisements de charbon.

Récemment, et c'est le cas du présent projet de thèse, le terme désulfuration a été utilisé dans le cas du retrait des minéraux sulfurés contenus dans les rejets de concentrateur générateurs d'acide dès leur sortie du concentrateur et avant le dépôt au parc à résidus.

Les récents travaux effectués dans le domaine de la désulfuration de résidus miniers par l'Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM) de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) ont apporté des avancées substantielles en la matière (Benzaazoua *et al.,* 1998; Bussière *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.,* 2000b; Bussière *et al.,* 2002; Benzaazoua et Kongolo, 2003). La Chaire industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT en environnement et gestion des rejets miniers, créée depuis juin 2001, s'est basée sur ces différents travaux pour mettre en place le présent projet de doctorat. Épaulé par les multiples collaborations entre les chercheurs de l'URSTM–UQAT et ceux du Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) de l'Institut national polytechnique de Lorraine (INPL), ce doctorat se propose de renforcer les synergies entamées dans le domaine de la désulfuration environnementale des rejets de concentrateur. Afin de resserrer encore plus les collaborations franco-canadiennes au niveau de la recherche appliquée à la protection de l'environnement, cette étude est réalisée, depuis octobre 2002, dans le cadre d'une cotutelle de thèse de doctorat entre l'INPL et l'École Polytechnique de Montréal (ÉPM), en étroite collaboration avec l'UQAT.

1.1. Problématique industrielle et environnementale

Les roches et les minéraux exposés aux conditions atmosphériques subissent divers changements rassemblés sous le terme d'altération. Il peut s'agir d'une fracturation mécanique, sous l'action de la température et du gel-dégel de l'eau contenue dans les roches, d'une dissolution de certains minéraux, sous l'action de l'eau elle-même ou d'une attaque chimique, par l'intermédiaire de différents agents contenus dans l'eau. L'altération aboutit à la libération et à la mise en solution des éléments constitutifs des minéraux et à leur mobilisation pour le transport, parfois sur de grande distance. C'est le lessivage des roches et des minéraux.

1.1.1. Le drainage minier acide

Le drainage minier acide (DMA) est un cas particulier du phénomène naturel d'altération des roches et des minéraux, connu aussi sous le nom de drainage rocheux acide. Cette altération génère un lixiviat acide en présence de minéraux sulfurés très réactifs. Le DMA est un drainage acide accentué par la concentration des minéraux sulfurés au niveau des zones d'exploitation minière. Le DMA est considéré comme le plus important problème environnemental de l'industrie minière moderne. Au Canada, de nombreux gisements sont exploités dans des roches sulfurées et le drainage minier acide y est donc particulièrement important. Ainsi, les eaux de drainage peuvent atteindre des pH très bas; 1 voire négatif dans le cas extrême de la mine Iron Mountain en Californie par exemple (Nordstrom et Alpers, 1999a). Le figure 1.1 illutre des cas extrêmes d'oxydation de rejets miniers entreposés en halde pour les roches stériles (figures 1.1-A et B) ou en parc à résidus pour les rejets de concentrateur (figures 1.1-C et D). Parallèlement, d'importantes teneurs en métaux peuvent être aussi relevées dans les eaux de drainage issues des haldes à stériles et des parcs à résidus (e.g. Ritcey, 1989; SRK, 1991; Aubertin *et al.*, 2002a). Les métaux en solution sont principalement des métaux lourds provenant des minéraux sulfurés (Fe, Cu, Zn, Pb, As, Sb…), mais il peut

s'agir aussi de métaux légers issus de la dissolution des minéraux silicatés et alumino-silicatés par les eaux acides (Si, Al, Mg, Mn…)

La figure 1.2 illustre l'effet que peut avoir le drainage minier acide si les eaux de lixiviation des rejets viennent à s'écouler dans un cours d'eau. Ce dernier peut se jeter dans un lac et contribuer à son acidification ainsi qu'à l'augmentation des teneurs en métaux solubles. Dans certaines zones du Canada, ces lacs peuvent être des points d'alimentation en eau potable des municipalités environnantes.

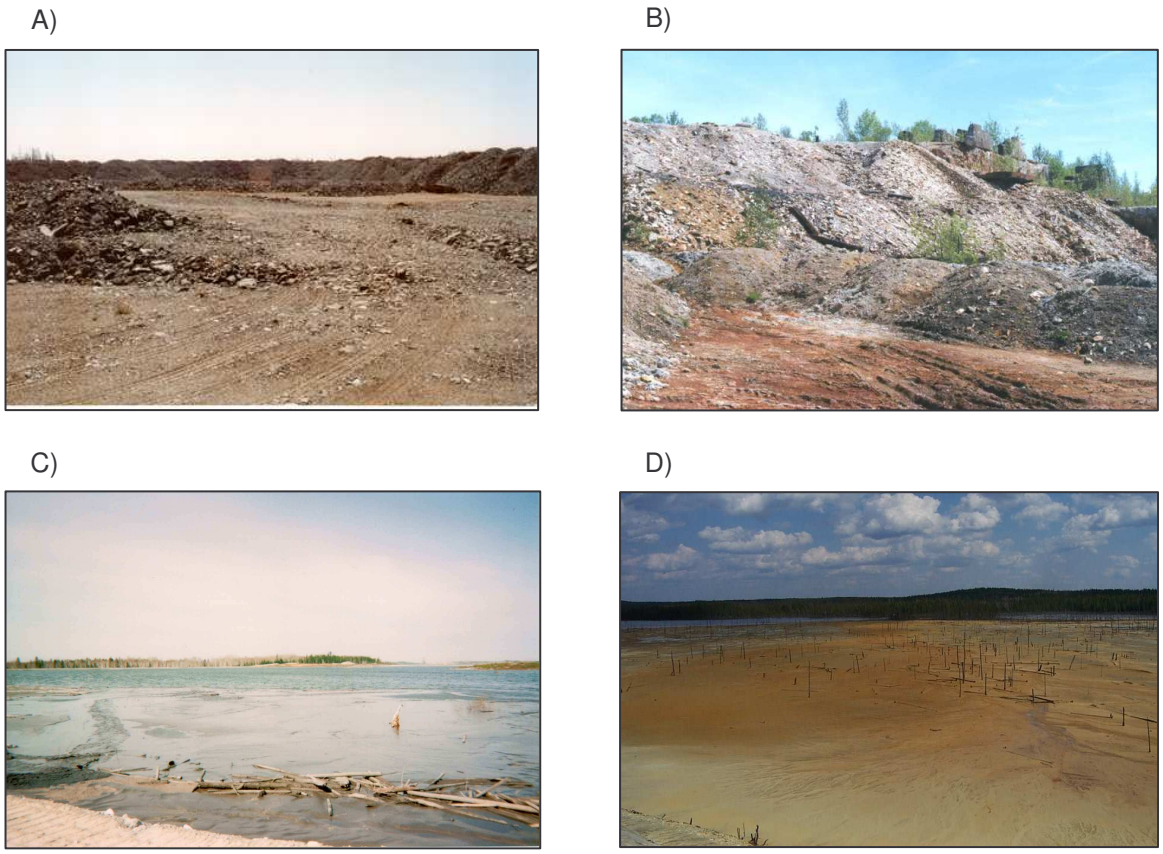


Figure 1.1 : Halde à stérilse peu oxydée (A), mine Laronde, Québec, Canada, halde à stérile oxydée (B), site abandonné d'Aldermac, Québec, Canada, parc à résidus avec rejets de concentrateur en cours de déversement (C), mine Laronde, Québec, Canada et parc à résidus avec rejets de concentrateur oxydés (D), site abandonné de Manitou, Québec, Canada
(Photographies Chaire industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT)



Figure 1.2 : Contamination d'un ruisseau par le drainage minier acide au site abandonné d'Aldermac (Photographie Philippe de Donato)

L'acidité et la lixiviation de métaux lourds qui caractérisent le DMA sont attribuables à l'oxydation des minéraux sulfurés. Ces minéraux sont constitués de soufre à l'état réduit (S_2^{2-} ou S^{2-}) et d'éléments métalliques. Les sulfures sont caractérisés par leur grande réactivité. Les réactions entre les sulfures et le milieu environnant aboutit souvent à la destruction de leur structure cristalline et l'oxydation des différents éléments constitutifs. Les principaux sulfures impliqués dans la génération d'acide d'un parc de rejets de concentrateur sont les suivants (Blowes *et al.*, 1998; Jambor et Blowes, 1998; Shaw *et al.*, 1988; Holström *et al.*, 2001; Paktunc *et al.*,2004) :

Sulfures stériles :

- Pyrite : FeS_2 (lorsqu'elle n'est pas porteuse d'or)

- Pyrrhotite : $Fe_{1-x}S$ (avec x variable entre 0,05 et 0,2)
- Arsénopyrite : $AsFe_{1-x}S_{1+x}$ (avec x variable entre 0,05 et 0,2)

Sulfures d'intérêt économique « égarés » lors du traitement :

- Chalcopyrite : $CuFeS_2$
- Sphalérite : (Zn,Fe)S (avec une composition en Fe variable entre 0 et 13 % poids)
- Chalcocite : Cu_2S
- Covellite : CuS
- Bornite : Cu_5FeS_4
- Tennantite : $Cu_{12}As_4S_{13}$
- Tetrahédrite : $Cu_{12}Sb_4S_{13}$
- Galène : PbS

Ces sulfures sont typiques des mines polymétalliques de métaux de bases, abondantes en Abitibi-Témiscamingue, notamment les mines Cu-Zn (Franklin, 1995). Cependant, le problème de drainage minier acide est aussi observé dans certaines mines d'or qui comportent souvent de faibles quantités de minéraux sulfurés sans avoir suffisamment de minéraux neutralisants pour empêcher la génération d'acide. La quantification de la génération d'acide est détaillée dans la suite de cette section.

Deux principaux agents inorganiques d'oxydation des sulfures se distinguent à l'heure actuelle (Moses *et al.*, 1987); soit (pour la pyrite)

Oxydation par l'oxygène :

$$FeS_2 + 3{,}5\ O_{2(aq)} + H_2O = Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+ \qquad [1.1]$$

Oxydation par les ions ferriques (pouvant provenir de l'oxydation du fer ferreux) :

$$FeS_2 + 14\ Fe^{3+} + H_2O = 15\ Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 16\ H^+ \qquad [1.2]$$

De nombreux intermédiaires d'oxydation du soufre peuvent apparaître (formule générale $S_xO_y^{2-}$, avec x variables de 1 à 6 et y de 3 à 6); (Moses *et al.,* 1987). Le pH influence grandement la cinétique d'oxydation et le type d'agent oxydant. En effet, à un pH inférieur à 3, l'oxydation de la pyrite par le fer ferrique est prédominante (Kleinmann *et al.*, 1981). Le fer ferrique peut provenir de l'oxydation du fer ferreux libéré par l'oxydation de la pyrite selon l'équation 1.1.

Les bactéries constituent un deuxième facteur oxydant (Mustin *et al.,* 1993; Monroy Fernandez *et al.,* 1995; Kawatra et Natarajan, 2001; Gleisner et Herbert, 2002). Elles interviennent souvent en tant que catalyseurs de l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, augmentant ainsi l'oxydation chimique de la pyrite par les ions ferriques. Elles peuvent aussi oxyder directement le soufre des sulfures tels que la pyrite et la pyrrhotite (Evangelou, 1995; Gould et Kapoor, 2003).

Les facteurs impliqués dans l'oxydation des sulfures sont de nature diverse. Les plus importants sont :

- La cinétique d'oxydation
- L'activité microbienne
- Les réactions de neutralisation
- Les réactions de sorption
- Les effets climatiques
- La minéralogie
- La granulométrie

1.1.2. Détermination du potentiel générateur d'acide et classification d'un rejet minier

Tous les rejets miniers ne sont pas générateurs de drainage acide. En effet, certains

minéraux comme les carbonates, les hydroxydes ou les silicates peuvent neutraliser, totalement ou en partie, l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. Il s'établit un équilibre de dissolution des minéraux neutralisants, pouvant aussi entraîner la reprécipitation et la fixation des ions métalliques solubles.

La méthode de Sobek *et al.* (1978) utilise comme base de calcul du potentiel d'acidification la teneur en soufre à l'état de sulfure, considérant qu'il est entièrement sous forme de pyrite. La quantité maximale d'acide sulfurique pouvant être produite par la pyrite, donc le potentiel d'acidification maximal (PA), est calculée en se basant sur la réaction d'oxydation de la pyrite décrite à l'équation 1.1. Selon cette réaction, deux moles de protons sont produites pour chaque mole de pyrite oxydée. Le PA est donné habituellement en kg de calcite par tonne de matériel (c'est-à-dire de calcite nécessaire pour neutraliser l'acide produit par l'oxydation de la pyrite, soit une mole de calcite par mole de pyrite) et le calcul est fait selon l'équation 1.3 de la méthode de Sobek modifié (Lawrence et Wang, 1997).

$$PA = 31{,}25 \times \%S_{Sulfure} \qquad [1.3]$$

où : PA est le potentiel d'acidité (en kg $CaCO_3$/tonne);

$\%S_{Sulfure}$ est la composition en soufre provenant uniquement des sulfures (en % poids). La pyrite est concidéré ici come le sulfure dominant;

31,25 est un facteur de conversion en kg de $CaCO_3$/tonne selon la formule suivante : $31{,}25 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_S}.\frac{1000kg/t}{100\%} = \frac{100g/mol}{32g/mol}.10$, dans laquelle M_{CaCO3} et M_S sont les masses molaires respectives de la calcite et du soufre, et en considérant qu'une mole d'acide est neutralisé par une mole de calcite.

Il est à noter que les différents sulfures ne produisent pas tous la même quantité d'acide car ils ne contiennent pas tous la même quantité de soufre. La formulation du PA décrite

par l'équation 1.3 n'est donc valable que pour un rejet minier dont la pyrite est le sulfure majoritaire, ce qui est le cas de la plupart des rejets miniers d'Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada.

Parallèlement, on définit un potentiel de neutralisation (PN) qui caractérise la capacité du matériel à consommer l'acide produit suite à l'oxydation des sulfures. Les principaux minéraux traditionnellement neutralisants sont les carbonates et certains silicates : anorthite, olivine, forstérite (Kwong, 1993). Le PN peut être estimé selon différentes méthodes (Plante, 2004). La méthode de Sobek modifié a été utilisée dans ce travail (Lawrence et Wang, 1997). La mesure du PN se pratique par titrage du rejet de concentrateur à l'acide chlorhydrique. Les volumes d'acide ou de base nécessaires à l'obtention d'un pH sont convertis en quantité de $CaCO_3$ par tonne de matériau. On obtient ainsi :

$$PN = 50 \times N_{HCl} \frac{V_{HCl} - V_{NaOH}\left(\frac{N_{NaOH}}{N_{HCl}}\right)}{m} \qquad [1.4]$$

où : PN est le potentiel de neutralisation (en kg $CaCO_3$/t);

N_{HCl} est la normalité de l'acide chlorhydrique utilisé (en mol/L);

N_{NaOH} est la normalité de la soude utilisée (en mol/L);

V_{HCl} est le volume d'acide chlorhydrique du titrage (en mL);

V_{NaOH} est le volume d'acide chlorhydrique du titrage (en mL);

m est la masse de rejet minier étudié (en g).

50 est un facteur de conversion en kg de $CaCO_3$/t selon la formule suivante : $50 = \frac{M_{CaCO_3}}{n_{H^+/H_2SO_4}} = \frac{100 g/mol}{2 mol/mol}$, dans laquelle M_{CaCO3} est la masse molaire de la calcite et $n_{H+/H2SO4}$ est le nombre de mole de H^+ par mole d'acide sulfurique H_2SO_4.

L'équilibre entre PA et PN est à l'origine de la classification des rejets miniers selon leur potentiel générateur d'acide. Le bilan entre le PA et le PN peut se calculer de deux façons : via la différence entre PN et PA, soit le potentiel net de neutralisation PNN = PN-PA (Miller *et al.*, 1991), ou via le rapport entre PN et PA, soit le potentiel net de neutralisation PNN = PN/PA (Prince *et al.*, 1997). La figure 1.3 illustre les zones usuelles de classification d'un rejet minier selon les deux paramètres : PN-PA (figure 1.3-A) et PN/PA (figure 1.3-B).

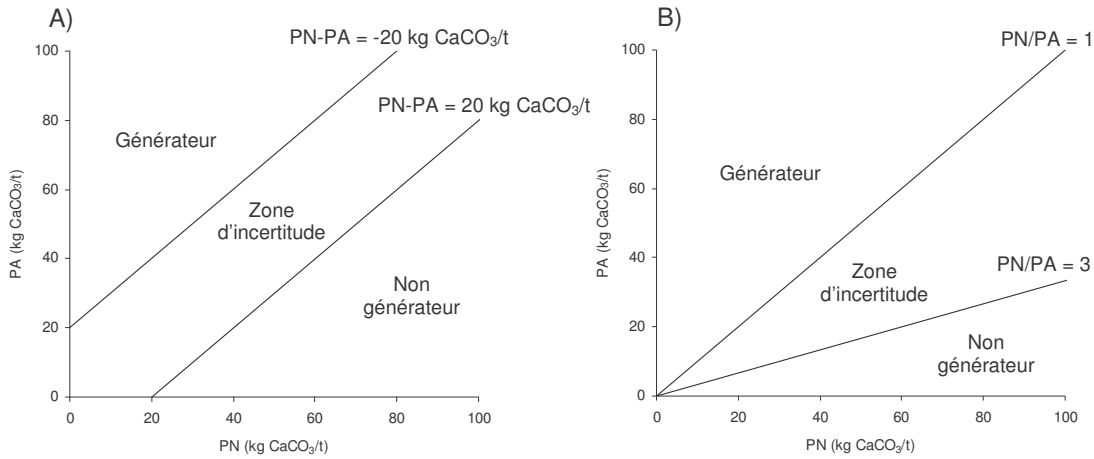


Figure 1.3 : Schémas illustrant les deux critères de classification environnementale de rejets miniers en matière de génération d'acide
A) PNN = PN-PA et B) PNN = PN/PA

1.1.3. Méthodes usuelles de contrôle du DMA

L'industrie minière fait face au problème du drainage minier acide lorsque les rejets sont sulfurés et déficitaires en minéraux neutralisants. La compréhension des réactions d'oxydation des sulfures a amené l'industrie minière, les consultants et les centres de recherche œuvrant dans le domaine à développer des techniques de gestion et de contrôle pour les rejets miniers visant à éliminer une des trois composantes

indispensables au DMA : les sulfures, l'oxygène et l'eau. La figure 1.4 synthétise l'ensemble de ces méthodes de gestion et/ou de contrôle pour les rejets miniers de concentrateurs. Les approches incluent les techniques suivantes (SRK, 1991; Aubertin *et al.*, 2002a)

- Couverture à effet de barrière capillaire (CEBC) : La superposition d'une couche de sable grossier, d'une couche de matériau fin (généralement silteuse) et d'une autre couche de sable crée ce qu'on appelle un bri capillaire. Ce dernier permet le maintien d'une saturation en eau élevée dans la couche de matériau fin. L'oxygène diffusant faiblement dans l'eau fera que l'oxydation des rejets de concentrateur sous-jacents sera nulle ou très limitée.
- Recouvrement en eau : La faible diffusion de l'oxygène dans l'eau permet de limiter l'oxydation des rejets de concentrateur par ennoiement sous une certaine épaisseur d'eau stagnante. Cette dernière est calculée selon les paramètres climatiques du site minier en question et les caractéristiques des rejets de concentrateur.
- Couverture réductrice : L'oxygène est consommé pour limiter sa diffusion jusqu'aux rejets de concentrateur sous-jacents. La couverture réductrice peut être faite à partir de matières organiques : copeaux de bois ou rejets de pâte à papier, par exemple.
- Barrière à l'infiltration : en milieu aride, les couvertures à effet de barrière capillaire sont utilisées pour limiter la percolation d'eau jusqu'aux rejets de concentrateur; la couche de matériau fin agit comme couche de rétention d'eau. Cette dernière disparaît ensuite par évaporation. En milieu humide, on utilise plutôt des matériaux imperméables (géomembrane, géocomposites, etc.)

Une autre approche de gestion du DMA consiste à intervenir directement sur les surfaces des sulfures pour en diminuer la réactivité. La passivation des surfaces des sulfures générateurs de DMA est appelée « inertage » des rejets de concentrateur. Elle se traduit

par une adsorption spécifique de composés chimiques sur les sites réactifs superficiels des sulfures. Ces surfactants peuvent former une barrière physique aux agents oxydants (Elsetinow *et al.*, 2003), et il semble que, dans la plupart des cas, ils permettent d'inhiber l'activité des microorganismes responsables de la biooxydation (Gould et Lortie, 1994; Evangelou, 1995; Gould et Kapoor, 2003). Ils peuvent être de nature inorganique, comme les phosphates (Evangelou, 1995) ou les silicates (Evangelou, 1994; Zhang et Evangelou, 1998), ou de nature organique, comme les acides humiques (Lalvani *et al.*, 1996) ou les lipides à deux chaînes hydrophobes (Elsetinow *et al.*, 2003).

Parallèlement, une des techniques de valorisation des rejets de concentrateur la plus utilisée dans l'industrie minière consiste à fabriquer un remblai minier en pâte (Landriault *et al.*, 1997). Un remblai minier en pâte est constitué principalement de rejet de concentrateur auquel est ajouté un ciment. Il sert principalement de soutènement souterrain et permet l'accès à de nouvelles zones d'un gisement. Il peut être aussi entreposé en surface et permettre la stabilisation d'un rejet de concentrateur en limitant son oxydation.

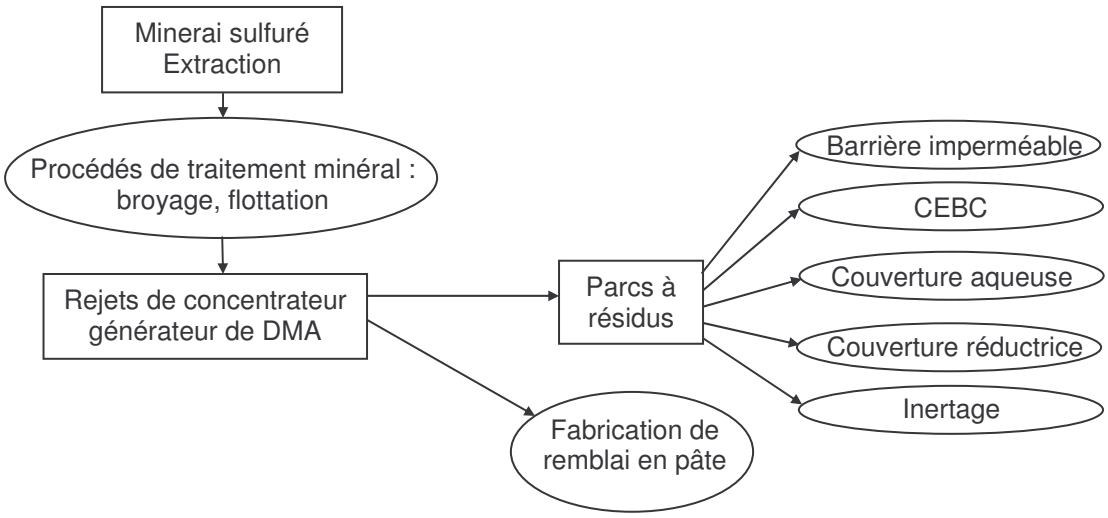


Figure 1.4 : Principaux modes de gestion des rejets de concentrateur minier

1.1.4. Désulfuration environnementale

La dernière décennie a connu l'émergence de nouvelles techniques de gestion des rejets de concentrateur, notamment, par intégration au circuit de traitement minéral. La principale technique consiste à extraire la quantité optimale de minéraux responsables de la génération du drainage acide et de la pollution métallique des effluents (les sulfures), avant la sortie du concentrateur minier, et donc avant son dépôt en surface dans les aires d'accumulation. Il s'agit de retirer suffisamment de sulfures pour que le résidu final possède un équilibre PA versus PN, tel qu'il ne soit pas générateur d'acide. Cette technique est appelée « désulfuration environnementale » et fait l'objet de nombreuses recherches depuis plus d'une décennie (McLaughlin et Stuparyk, 1994; Balderrama, 1995; Humber, 1995; Leppinen et Palosaari, 1995; Stuparyk *et al.,* 1995; Leppinen *et al.,* 1997; Benzaazoua *et al.,* 1998; Bussière *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.,* 2000a; Bussière *et al.,* 2002, Bois et al., 2005). La désulfuration se pratique habituellement par flottation non sélective des minéraux sulfurés. Cette technique de séparation utilise le principe de la différenciation entre les minéraux hydrophiles, qui restent dans la pulpe, et les minéraux hydrophobes, qui se concentrent dans la mousse au sommet de la cellule de flottation. La figure 1.5 illustre le principe à la base de la désulfuration qui aboutit à la production d'un rejet final de flottation non générateur d'acide et d'un concentré de sulfures hautement générateur d'acide. Cette technique de séparation minérale est le sujet d'étude de cette thèse.

La désulfuration mène à la création d'une fraction résiduelle non génératrice pouvant être valorisée (Bussière *et al.*, 1998; Aubertin et al., 2002b; Bussière *et al.,* 2002) et d'une fraction concentrée en sulfures. Cette dernière pourra être gérée plus facilement du fait de son moindre volume, par exemple en l'incorporant comme remblai en pâte souterrain, soit par stockage en surface localisée dans des zones aménagées en fonction de son haut potentiel de génération acide (Benzaazoua *et al.,* 1999; Benzaazoua *et al.,* 2000b), ou bien encore en tant que matière première à la production d'acide sulfurique

(Tugrul *et al.*, 2003). Le rejet désulfuré peut être valorisé dans des couvertures de type CEBC (Bussière *et al.*, 1998; Bussière *et al.,* 2004, Mermillod-Blondin *et al.,* 2005b). La figure 1.6 synthétise la place centrale de la désulfuration dans le cadre d'une stratégie globale de gestion intégrée des rejets de concentrateur sulfurés, en association avec la chaîne traditionnelle de traitement des minerais.

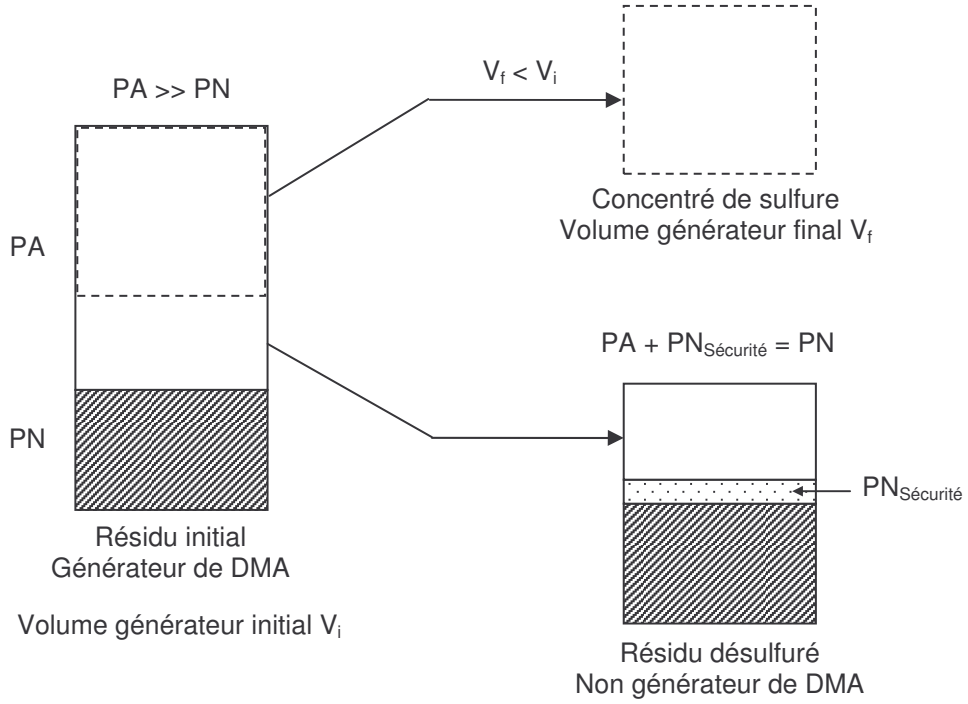


Figure 1.5 : Schéma illustrant le principe à la base de la désulfuration environnementale d'un rejet de concentrateur (d'après Bois *et al.*, 2005)

La désulfuration environnementale est considérée comme une méthode de gestion novatrice, efficace et économique, applicable à certains résidus miniers (Bussière *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.,* 2000a; Bussière *et al.,* 2002; Bois *et al.,* 2005). Cependant les mécanismes mis en jeu n'en restent pas moins complexes. En effet, la flottation met en œuvre les interactions de surface entre quatre composantes : minéral, réactif de

flottation, eau et bulles d'air, interactions qui sont encore pour certaines mal comprises. Par ailleurs, le traitement minéralurgique complexe de la pulpe destinée à être désulfurée contribue à la diversité des composés chimiques en solution et à la surface des sulfures.

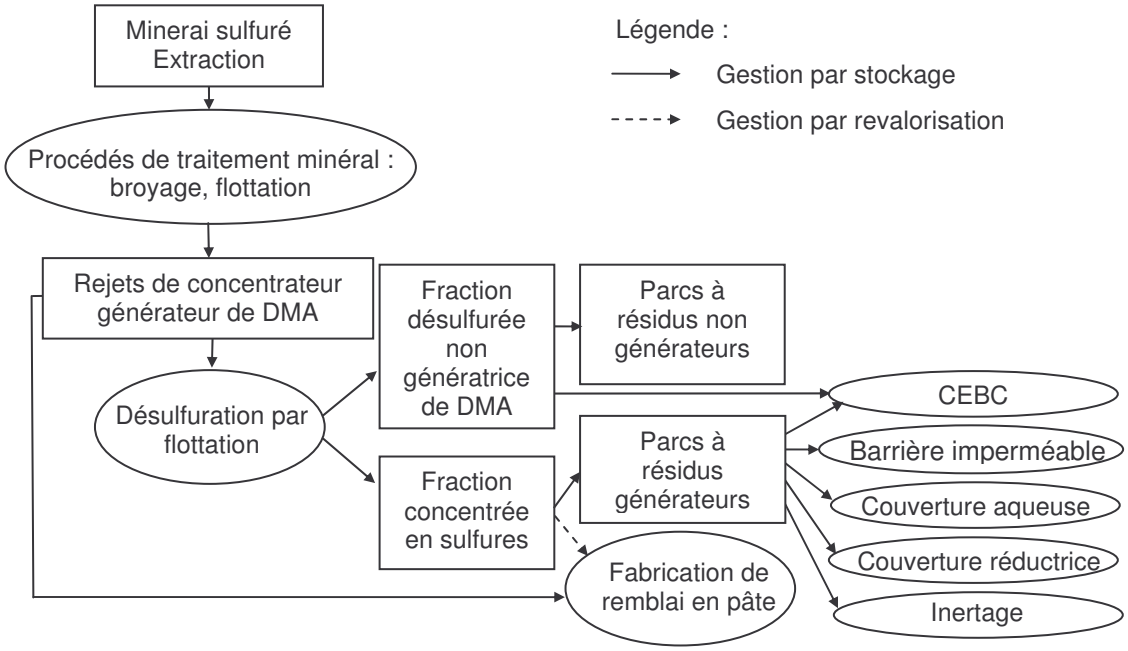


Figure 1.6 : Gestion intégrée des rejets de concentrateur minier par désulfuration environnementale

1.2. Objectifs, orientation de l'étude et structure du manuscrit

Les objectifs de ce projet de doctorat visent l'étude des mécanismes de la désulfuration environnementale et notamment de la flottation d'une pyrite pure déprimée. Ceci comprend la description de l'état des surfaces pendant la dépression de la pyrite, la compréhension du phénomène de réactivation et la description des espèces superficielles impliquées dans l'adsorption du xanthate (réactif contribuant à l'hydrophobie des sulfures). Les objectifs de ce projet comprennent aussi une validation des mécanismes fondamentaux par l'application de la désulfuration environnementale à un rejet de concentrateur générateur de drainage minier acide.

Deux approches ont été mises en place pour la réalisation des travaux de recherche. Une

étude fondamentale sur minéral pur a permis d'aborder en détail les aspects de la chimie superficielle de la pyrite pendant les étapes de dépression, réactivation et flottation. Les mécanismes superficiels des interactions xanthate-pyrite ont été mis en évidence lors de ces trois étapes déterminantes pour la désulfuration. Ensuite, une approche plus appliquée sur un rejet de concentrateur réel a permis de valider les mécanismes fondamentaux. Une description granulo-minéralogique de rejet de concentrateur et le développement de méthodes de caractérisation minéralogique ont été des préalables à l'étape appliquée.

La présentation des résultats et les discussions des travaux du doctorat sont réalisées sous la forme d'une compilation des principaux articles à soumettre prochainement. Cinq articles sont présentés dans ce manuscrit. La figure 1.7 présente un schéma typique d'intégration de la désulfuration à la sortie d'un concentrateur. Les cinq sujets abordés dans les articles, et formant les chapitres 2 à 6 de ce manuscrit, sont disposés sur le schéma de la figure 1.7.

Le présent manuscrit de thèse est structuré en sept chapitres. Les chapitres 2 à 6 constituent la présentation des résultats de cette recherche doctorale sous forme d'articles de revue, soit un article par chapitre. Cette mise en forme a été choisie pour faciliter la publication des recherches. Il se peut, cependant, que certaines redondances soient présentes notamment dans l'introduction et dans la section « matériel et méthode » de chaque chapitre. Le chapitre 7 finalise le manuscrit de thèse et synthétise les principales conclusions de ce doctorat. Il propose aussi des perspectives futures de recherche.

En ce qui concerne le corps même de la thèse, c'est-à-dire les chapitres 2 à 6 portant sur les résultats, le premier article, chapitre 2, présente le développement d'une méthode de caractérisation minéralogique. L'étape de caractérisation minéralogique est une étape importante avant tout application d'un traitement minéral. Elle constitue la connaissance

même du matériel de travail et la description des caractéristiques du matériel qui vont, pour la plupart, influencer la technique de séparation minérale. Une méthode de caractérisation minéralogique basée sur les connaissances actuelles en matière de microscopie électronique, de spectroscopie des rayons X et d'analyse d'image a été développée et adaptée à la caractérisation minéralogique de rejets de concentrateur générateurs d'acide.

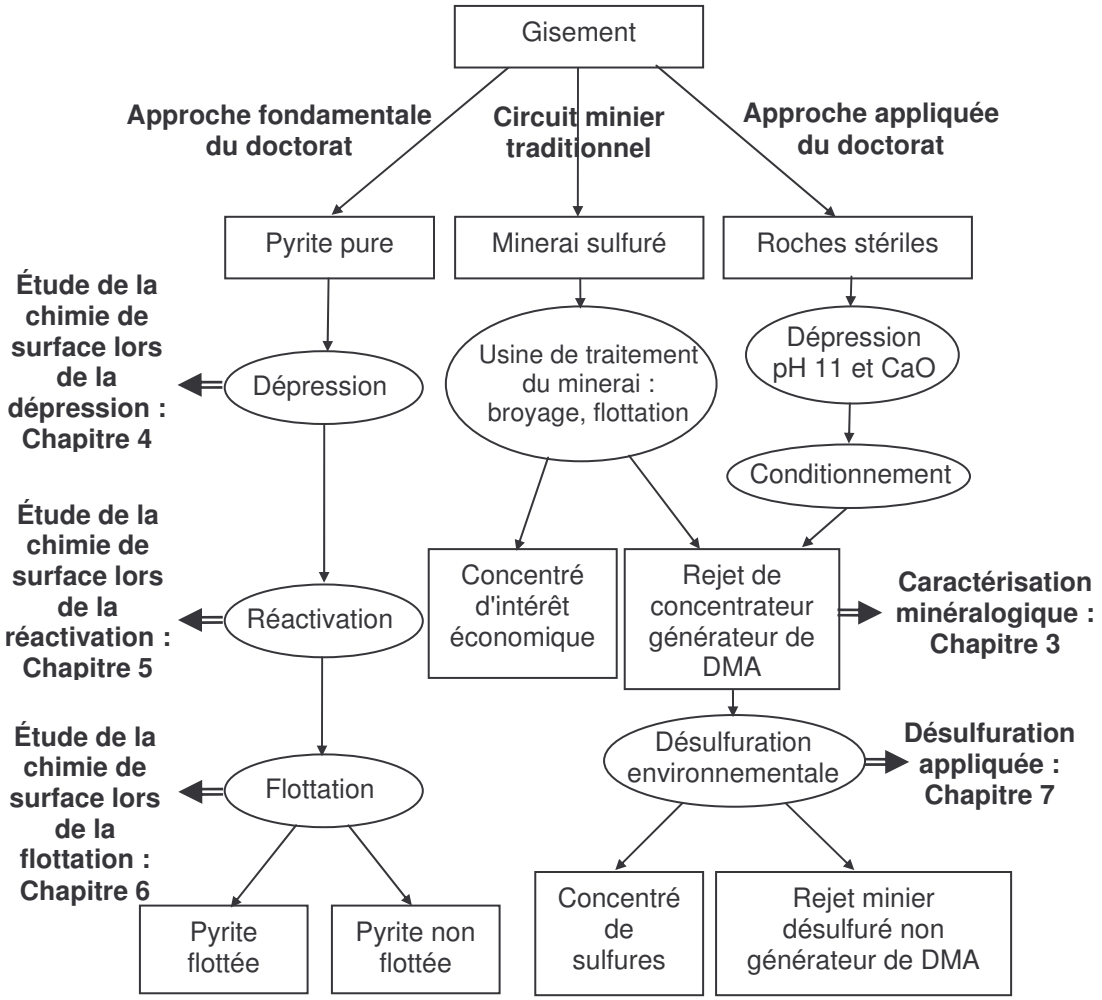


Figure 1.7 : Schéma simplifié d'un circuit de traitement métalurgique traditionnel et avec désulfuration environnementale du rejet de concentrateur.
Positionnement des deux approches mises en place durant le doctorat et des thématiques abordées dans les chapitres

Les trois articles suivants, chapitres 3, 4 et 5, présentent les recherches fondamentales portant sur la chimie superficielle d'une pyrite pure dans les différentes conditions du procédé. Le chapitre 3 détaille l'effet de la dépression d'une pyrite résiduelle d'un procédé de traitement minéral traditionnel avec concentration des sulfures de valeur. Le chapitre 4 précise les phénomènes superficiels d'une pyrite réactivée par diminution du pH de la pulpe. Le troisième et dernier article de la phase fondamentale, constituant le chapitre 5, aborde la flottation de particules de pyrite déprimée en milieu alcalin.

L'article qui termine la présentation des travaux du doctorat, chapitre 6, porte sur des aspects plus appliqués de la désulfuration environnementale. La désulfuration a été appliquée sur un cas spécifique de rejet de concentrateur réel reproduit en laboratoire au moyen d'un montage broyage-flottation (échelle « pré-pilote »). Les rendements de flottation, la qualité environnementale de la désulfuration et les caractéristiques géochimiques de la pulpe ont été étudiés pour valider les mécanismes fondamentaux mis en évidence dans les chapitres 3, 4 et 5.

Les annexes sur le CD ajouté à ce manuscrit de thèse regroupent, quand à elles, la synthèse de la littérature sur l'effet des étapes de traitement minéralurgique sur l'état des surfaces des sulfures. La partie « matériel et méthodes » relative au doctorat se situe aussi dans les annexes, ainsi que différents tableaux de synthèse de la nature et des vibrations en infrarouge des principales espèces superficielles inorganiques et organiques intervenant dans les interactions xanthate-pyrite.

CHAPITRE 2

DÉVELOPPEMENT ET CALIBRATION D'UNE MÉTHODE DE MINÉRALOGIE QUANTITATIVE ET AUTOMATISÉE BASÉE SUR LE MEB-EDS ET L'ANALYSE D'IMAGE : APPLICATION À UN REJET DE CONCENTRATEUR SULFURÉ

Ce chapitre présente en détail le développement d'une technique de minéralogie quantitative et automatisée basée sur la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie des rayons X et l'analyse d'image. La méthode est adaptée à la caractérisation de rejets de concentrateur générateurs d'acide.

Résumé de l'article

La quantification minéralogique a connu de vastes progrès avec l'association de l'analyse d'image automatisée au microscope électronique à balayage (MEB) et à la spectroscopie des rayons X par dispersion des énergies (EDS). L'industrie minière est l'un des domaines qui a bénéficié le plus de ces améliorations. Depuis ces dernières années, la gestion des rejets de concentrateur est devenue un champ important d'application de nombreuses techniques de traitement du minerai. Dans ce chapitre, une technologie traditionnellement appliquée à la caractérisation minéralogique d'un minerai est utilisée pour étudier des rejets de concentrateur. Une méthode de quantification minéralogique a été développée en utilisant une combinaison MEB-EDS et analyse d'image (AI). Trois références minéralogiques ont été préparées pour représenter la diversité des rejets de concentrateur de mines polymétalliques. Ils ont été utilisés pour calibrer la méthode MEB-EDS-AI. Des techniques traditionnelles comme la microscopie optique, la diffraction des rayons X et l'analyse chimique avec calcul minéralogique ont été utilisées pour fins de comparaison avec les teneurs minéralogiques des standards

utilisés. Ces mêmes techniques minéralogiques ont été finalement appliquées à la caractérisation d'un rejet de concentrateur réel. Les discussions ont abordé la critique des diverses méthodes minéralogiques utilisées dans ce travail et la mise en place d'une stratégie minérale de caractérisation des rejets de concentrateur.

Mots clés

Minéraux sulfurés; rejet de concentrateur; minéralogie; microscopie électronique à balayage; analyse d'image; spectrométrie d'émission atomique à plasma couplé induit; drainage minier acide; pyrite.

2.1. Introduction

La quantification minéralogique est largement utilisée pour l'étude des sols, des sédiments ou des minerais (en exploration ou en cours de traitement). Dans le cas d'un rejet de concentrateur, cette information est essentielle pour l'évaluation du potentiel de génération d'acide (Lindqvist et Akesson, 2001). La génération d'un drainage minier acide se produit quand un stérile ou un rejet de concentrateur sulfuré contenant, par exemple de la pyrite ou de la pyrrhotite, sont exposés à certaines conditions (oxygène, eau et bactéries). Les minéraux sulfurés peuvent alors s'oxyder et générer de l'acidité qui favorise à son tour la solubilisation de divers métaux polluants. Une caractérisation quantitative de la minéralogie et de la distribution granulométrique d'un minéral cible contenu dans un rejet donné est d'une importance capitale pour évaluer le potentiel acide d'un tel rejet de concentrateur. La quantification minéralogique, par conséquent, aide à choisir le plan de gestion environnemental le plus adapté.

Les techniques traditionnelles de quantification minéralogique, comme la diffraction des rayons X, le calcul minéralogique à partir des analyses chimiques et la microscopie optique associée à des méthodes de comptage de grains, ont des limites bien connues et ne sont pas suffisantes pour la détermination efficace de la granulo-minéralogie (Petruk, 2000). L'analyse d'image apparaît comme le seul moyen d'obtenir une relation précise entre la minéralogie et la granulométrie pour un matériel finement divisé (Allard et Sotin, 1988; Sutherland et Gottlieb, 1991). Les améliorations des capacités informatiques ont augmenté les champs d'utilisation des techniques de traitement d'image. Elles sont maintenant capables d'aboutir à des mesures quantitatives et automatisées en utilisant des routines de calcul adaptées (Knight *et al.,* 2002). Les microscopies optiques étaient les premières à bénéficier des procédés d'analyse d'image dans un but de quantification minéralogique (Barbery, 1984; Pirard, 2004; Pirard et Lebichot, 2004). Cependant, de nombreux points limitent l'utilisation de cette approche, comme la sensibilité des propriétés de réflexion d'une surface polie entraînant des

difficultés pour la différenciation minéralogique (Sutherland et Gottlieb, 1991). Les sondes électroniques offrent une analyse plus objective et stable et par conséquent ont connu beaucoup d'améliorations grâce au couplage avec les techniques d'analyse d'image pour la quantification minéralogique (Gu, 2003a; 2003b).

Pendant les années 1970 et 1980, de nombreuses initiatives ont utilisé les principes de l'analyse d'image en application à la minéralogie (Petruk, 1978; 1979; King, 1984; Jones, 1987; Barbery, 1991; King, 1993). Au début des années 1990, Sutherland et Gottlieb (1991) ont répertorié trois approches différentes pour la quantification minéralogique automatisée, basées sur la microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) et/ou à partir de la spectroscopie des rayons X (à dispersion des énergies (EDS) ou à dispersion des longueurs d'onde (WDS)). Le tableau 2.1 résume les principales caractéristiques des deux techniques qui sont largement commercialisées actuellement : QemSCAN et l'analyseur de la libération minérale, le système MLA. Le type d'équipement utilisé, le mode de préparation de l'échantillon, les types de traitement d'image appliqués, le mode d'identification minéralogique et les informations obtenues sont comparés dans le tableau 2.1. L'ensemble de ces caractéristiques est détaillé un peu plus loin au cours de cette introduction.

Pendant les trois dernières décennies, le laboratoire du CANMET a développé une expertise dans l'analyse d'image selon l'approche de Petruk (Petruk, 1989a; 1989b; 1989c; Lastra *et al.,* 1998). Une quantité importante de routines mathématiques a été proposée pour le traitement d'images BSE afin d'optimiser l'association des analyses BSE et EDS (Lastra *et al.,* 1998; Wilson et Lastra, 1999), pour livrer l'information sur la libération minérale (Lastra et Petruk, 1994; Petruk et Lastra, 1997; Wilson et Lastra, 1999), et pour l'application de corrections stéréologiques (Lin *et al.,* 1999, Petruk, 2000; Lastra, 2002). Même si aucun système commercial n'a été proposé, la technologie MP-SEM-IPS (microsonde – microscopie électronique à balayage – système de traitement d'image) du CANMET a été utile à un grand nombre de chercheurs pour développer leur

propre système de caractérisation minéralogique.

Tableau 2.1 : Identification sommaire des deux méthodes commerciales de caractérisation minéralogiques à partir d'une quantification automatisée utilisant un MEB couplé à un détecteur des rayons X et à l'analyse d'image

Marque de commerce	QemSCAN	Mineral Liberation Analyzers (MLA)
Concepteur principal	CSIRO (Australie)	JKTech (Australie)
Support technologique	1 MEB 4 EDS Des logiciels spécifiques	1 MEB 1 EDS Des logiciels spécifiques
Technologie de base	Technologie QEM*SEM du CSIRO (Australie)	MP-SEM-IPS du CANMET, Canada
Préparation d'échantillon	Ajout de grains de graphite pour disperser les grains de l'échantillon dans la résine époxy + métallisation au carbone	Montage en résine époxy + métallisation au carbone
Traitement requis	Image BSE pour localiser les grains dans le champ d'analyse	-
Principale analyse d'image	Analyse EDS point par point de tous les grains localisés	Image BSE de haute qualité
Traitement d'image	Traitement hors analyse : Identification des frontières de grains	Traitement hors analyse : Désagglomération Segmentation
Raffinage d'image	-	Cartographie des rayons X sur les minéraux d'intensités BSE similaires
Identification minérale	Identification point par point des spectres EDS à partir d'une base de données de 250 minéraux	Un seul spectre EDS bien positionné à l'intérieur des phases minérales individualisées et comparaison avec une base de donnée des spectres EDS
Information minéralogique	Abondance minérale Taille des minéraux et des grains Assemblage minéral Libération Imagerie de grains Texture minérale	Abondance minérale Taille des minéraux et des grains Libération
Limites	Réduction de la résolution EDS pour minimiser le temps d'analyse Taille des particules > 5 µm	Difficultés de distinguer certains minéraux associés avec des intensités BSE similaires
Références	Miller *et al.*, 1982 Reid *et al.*, 1984 Sutherland et Gottlieb, 1991 Creelman et Ward, 1996 Cropp *et al.*, 2003	Gu, 2003a Gu, 2003b Gu, 2004

Le laboratoire JKMRC a développé et commercialisé le système d'analyse de la libération minérale (MLA) en se basant principalement sur la technologie du CANMET (Gu, 2003a; 2003b). De la même manière que le CANMET, la poudre minérale est montée en section polie à l'aide d'une résine époxy et suivi d'une métallisation au carbone. Le système MLA utilise une image BSE de grande qualité (résolution, contraste, brillance, etc.) pour visualiser les particules. Le premier traitement d'image consiste à différencier les particules de la matrice d'inclusion. Ainsi, une fonction de désagrégation isole les grains en contact. Une deuxième étape analyse les grains en fonction de leur teinte de gris selon les intensités BSE et différencie ainsi les phases minérales d'un même grain. La grande stabilité du signal BSE permet une première identification des minéraux à partir du numéro atomique moyen. Le système peut aussi pratiquer une analyse EDS centrée sur chaque phase isolée dans un niveau de gris ou pratiquer une cartographie des rayons X sur un grain qui présenterait des phases minérales en contact et de même teinte de gris. Ainsi, sept modes de mesure ont été développés selon le niveau de caractérisation minéralogique souhaité (Gu, 2003a). Récemment, Zamalloa *et al.* (1995), Knight *et al.* (2002) et Kahn *et al.* (2002) ont réussi à quantifier la minéralogie de grains sédimentaires fins par la combinaison de l'EDS et l'analyse d'image en utilisant des logiciels de traitement d'image commercialisés couramment. Leur méthodologie est aussi basée sur les travaux du CANMET.

Parallèlement, le laboratoire du CSIRO a mis à jour la technologie initiale QEM*SEM et lancé QemSCAN en collaboration avec l'industrie minière internationale d'exploitation et d'utilisation du charbon (Cropp *et al.,* 2003). Cette technologie est différente des travaux du CANMET et constitue la méthode commerciale la plus utilisée par les industriels à l'heure actuelle. QemSCAN utilise un MEB traditionnel équipé de quatre détecteurs EDS. La poudre minérale est montée en section polie dans une résine époxy et une poudre de carbone pour disperser les particules. La surface est ensuite métallisée au carbone. Une image BSE est acquise comme prétraitement pour localiser les particules sur la surface polie. Les particules sont ensuite balayées par le faisceau

électronique pour cartographier les rayons X avec une haute précision. Un spectre des rayons X est obtenu pour chaque zone correspondant à un pixel de la particule. Un logiciel est utilisé hors analyse pour identifier chaque spectre en le croisant avec une banque de données de 250 spectres de minéraux. Des routines mathématiques d'analyse d'image traitent les bordures des particules et des phases minérales lorsqu'il s'agit de grains mixtes. Une importante diversité d'informations minéralogiques peut ainsi être obtenue : la granulo-minéralogie, la libération des particules, l'association minéralogique et la texture des grains.

La méthode développée dans le cadre des travaux de doctorat et présentée ici est basée sur l'approche du CANMET car le microscope utilisé n'est équipé que d'un seul détecteur EDS. Elle met en œuvre l'analyse d'image via la combinaison d'images en électrons rétrodiffusés et des outils de microanalyse utilisés en spectrométrie des rayons X par dispersion des énergies. Le traitement d'image et l'application de routines mathématiques ont été installés avec le détecteur EDS et la plateforme de microanalyse. Dans ce chapitre, la méthode de caractérisation et de quantification minéralogique destinée à l'étude de rejets de concentrateur utilise un système MEB-EDS-AI. Un logiciel de traitement des données transforme les données du MEB en informations minéralogiques. Trois mélanges de références ont été préparés pour représenter la diversité des rejets de concentrateur et pour calibrer la méthode. Ils ont tous été analysés par microscopie optique, diffraction des rayons X, analyse chimique avec calcul minéralogique et MEB-EDS-AI, pour comparer les différentes méthodes entre elles et valider le système MEB-EDS-AI. Toutes les méthodes minéralogiques ont été utilisées pour caractériser un rejet de concentrateur finement broyé. Une stratégie a été finalement proposée pour la caractérisation minéralogique des rejets de concentrateur.

2.2. Matériel et méthodes

2.2.1. Échantillons de minéraux et rejet de concentrateur

Des échantillons de minéraux purs ont été sélectionnés pour fabriquer les mélanges de référence. Trois principaux sulfures et deux minéraux de gangue ont été choisis :

- Un échantillon de pyrite de Huanzala, Pérou;
- Un échantillon de sphalérite de Matagami, Canada;
- Un échantillon de chalcopyrite de Huelva, Espagne;
- Un échantillon de calcite de Mistassini, Canada;
- Un échantillon de quartz de St Bruno-Guigues, Canada.

Les échantillons de minéraux purs ont été broyés à sec avec un broyeur giratoire à billes en acier inoxydable Pulverisette 5 de *Fritsch*. La vitesse de broyage était constante (180 tours par minute) et le temps de broyage a été optimisé pour atteindre des granulométries représentatives de rejets de concentrateur (e.g. Aubertin *et al.*, 2002a). Tous les échantillons ont été tamisés pour retirer la fraction supérieure à 106 µm. Les figures 2.1-A et 2.1-B présentent les histogrammes et les courbes cumulées de tous les échantillons utilisés dans cette étude. Le tableau 2.2 détaille les proportions de minéraux purs broyés utilisées pour préparer les mélanges de référence. Elles représentent assez bien la diversité de la composition des rejets de concentrateur issus du traitement de minerai polymétallique.

Le rejet de concentrateur étudié (nommé rejet Abitibi) est un échantillon de la mine Louvicourt, mine de sulfure Cu-Zn en Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada. La pulpe résiduelle du procédé de traitement du minerai a été filtrée et séchée dans une étuve à 40 °C. La phase solide homogénéisée constitue le rejet de concentrateur générateur d'acide étudié dans ce travail. Les détails sur l'échantillonnage et la caractérisation de ce rejet peuvent être trouvés dans Mermillod-Blondin *et al.,* 2003.

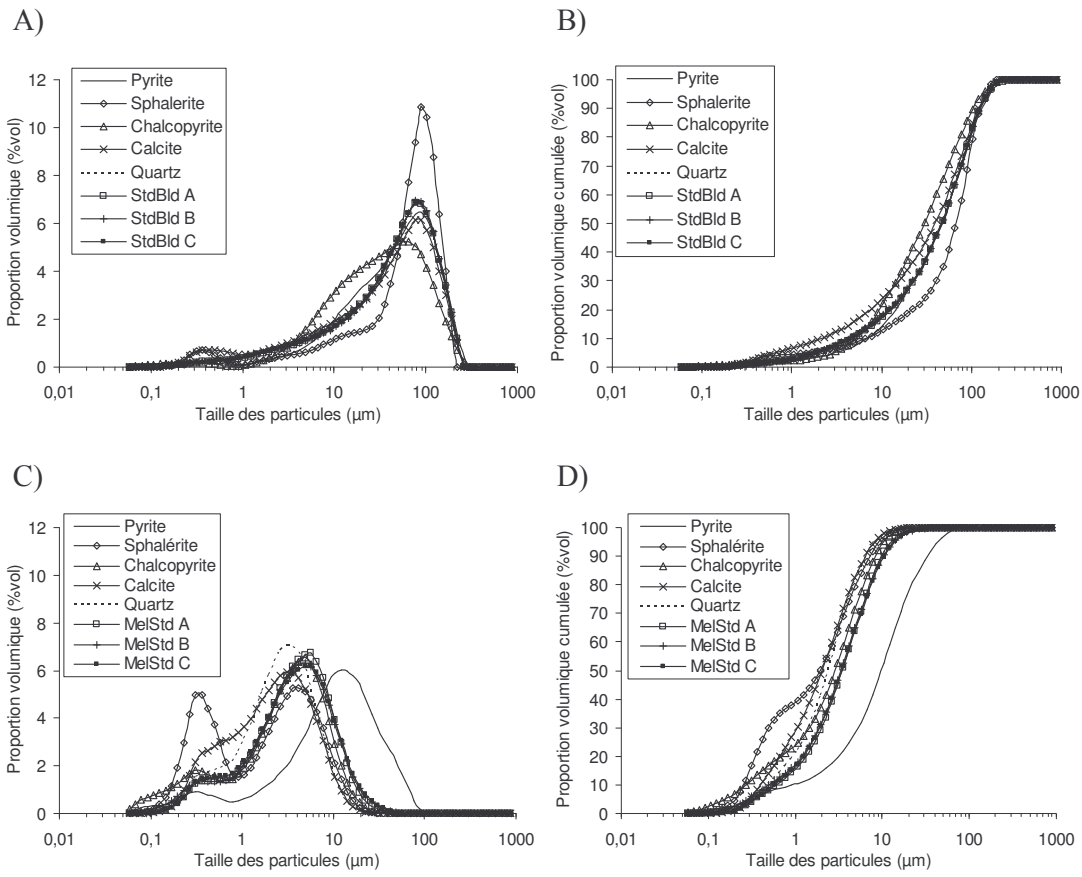


Figure 2.1 : Distributions granulométriques pour l'analyse au granulomètre à diffraction laser des échantillons purs et des trois mélanges de référence
(A et B : granulométries initiales; C et D : granulométries après pulvérisation pour analyse en DRX)

Tableau 2.2 : Proportion massique estimées manuellement pour les mélanges de référence à partir des échantillons de minéraux purs

Échantillons de minéraux purs (% poids)	Mélange standard A	Mélange standard B	Mélange standard C
Échantillon de pyrite	20,0	15,0	5,0
Échantillon de sphalérite	1,5	0,5	1,0
Échantillon de chalcopyrite	0,5	1,0	0,7
Échantillon de calcite	5,0	4,0	3,0
Échantillon de quartz	73,0	79,5	90,3
Total	100,0	100,0	100,0

2.2.2. Caractérisation physique

La granulométrie des échantillons de minéraux purs, des mélanges de référence et du rejet de concentrateur Abitibi a été déterminée par diffraction laser. Un banc de diffraction laser modèle Mastersizer S standard de *Malvern* a été utilisé et une poudre de silice certifiée a été utilisée comme référence de la granulométrie. La vitesse de pompage, d'agitation et l'intensité des ultrasons sont ajustées pour optimiser la dispersion des particules et favoriser un échantillonnage représentatif. La masse volumique de chaque échantillon a été mesurée avec un pycnomètre à Hélium AccuPyc 1330 de *Micromeritics-Folio Instruments*. Une masse volumique théorique des mélanges de référence a été calculée avec l'équation 2.1 en utilisant les masses volumiques théoriques des minéraux purs reportées en 2003 dans la base de données du site internet webmineral.com. Le calcul ne tient pas compte de la porosité des grains. On considère que tous les pores des grains sont accessibles à la mesure directe de la masse volumique par le pycnomètre à hélium, qui sert de référence pour la masse volumique du mélange.

$$\rho_{mélange} = \frac{1}{\sum_i \frac{\%\min_i}{\rho_{\min_i}}} \qquad [2.1]$$

où : $\rho_{mélange}$ est la masse volumique de l'échantillon total (en g/cm^3);
$\%min_i$ est la concentration massique du minéral pur i (en % poids);
ρ_{mini} est la masse volumique du minéral pur i (en g/cm^3).

La masse volumique théorique calculée selon la formule 2.1 a été utilisée pour vérifier les compositions minérales issues des différentes méthodes d'analyse minéralogique utilisées dans ce travail (diffraction des rayons X, calcul minéralogique à partir des analyses chimiques et MEB-EDS-AI).

2.2.3. Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X

Une caractérisation minéralogique qualitative et quantitative a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Un appareil D8 Advance series 2 de *Bruker AXS* a été utilisé. L'instrument de DRX est équipé d'une anticathode au cobalt. Avant que les échantillons ne soient soumis à l'analyse en DRX, une pulvérisation est réalisée dans de l'isopropanol pendant 15 min en utilisant un broyeur à vibration McCrone avec des corps broyants en corindon. Les figures 2.1-C et 2.1-D représentent les granulométries obtenues par pulvérisation avant l'analyse DRX. Le d_{50} avoisine 5 µm pour tous les échantillons, à l'exception de l'échantillon de pyrite dont le d_{50} est de 12 µm, bien que la pulvérisation soit identique pour tous les échantillons. Le logiciel *DiffracPlus EVA,* connecté aux imposantes bases de données internet contenant plus de 300 000 phases, a été utilisé pour l'identification des phases minérales. Le Meins *et al.* (2003) ont montré l'efficacité de ce type de méthode d'identification minéralogique à partir de spectres de diffraction des rayons X. Le logiciel *Topas* basé sur la méthode Rietveld a été utilisé pour la quantification des phases minérales identifiées (Rietveld, 1993; Taylor et Hinczak, 2001). Les analyses DRX sont des analyses ponctuelles. Le logiciel *Topas* permet une quantification des minéraux à 0,1 point près.

2.2.4. Caractérisation chimique et calcul minéralogique

La composition minéralogique des échantillons de minéraux purs, des mélanges de référence et du rejet Abitibi a aussi été estimée par analyse chimique. Un spectromètre d'émission atomique avec plasma couplé induit (ICP-AES) Optima 3100 RL de *Perkin Elmer* a été utilisé pour les analyses chimiques. Une dissolution totale des phases minérales est réalisée à l'aide d'acides très corrosifs : HNO_3, Br_2, HF et HCl. Une dissolution partielle est pratiquée avec HNO_3, HF et HCl pour l'analyse du soufre provenant des minéraux sulfatés uniquement. Toutes les analyses chimiques par ICP-AES sont des analyses ponctuelles sur un seul échantillon digéré. Elles sont pratiquées

par digestion d'une série de vingt échantillons dont un échantillon au hasard est répliqué pour valider la reproductibilité des analyses du lot. Chaque lecture du liquide de digestion d'un échantillon est, quant à elle, dupliquée trois fois par l'appareil.

Ensuite, un calcul minéralogique est réalisé à partir des analyses chimiques élémentaires. Deux méthodes ont été utilisées : la première méthode se compose d'un calcul simple de la composition d'une phase minéralogique à partir d'un élément spécifique de cette phase, par exemple Cu pour la chalcopyrite, Zn pour la sphalérite, Ca pour la calcite et Si pour le quartz. L'équation 2.2 détaille le calcul de la proportion d'une phase minérale.

$$\%\min_i = \frac{\%elt_i}{\%elt_i / \min_i} \qquad [2.2]$$

où : $\%min_i$ est la concentration massique du minéral i (en % poids);
elt_i est la concentration massique de l'élément traceur du minéral i (en % poids);
$\%elt_i/min_i$ est la concentration massique de l'élément traceur dans le minéral i (en % poids).

Le tableau 2.3 précise les compositions minérales utilisées pour le calcul minéralogique. La composition de la pyrite est calculée à partir de la teneur élémentaire en soufre après soustraction des contributions des autres minéraux sulfurés comme la chalcopyrite et la sphalérite. La minéralogie des minéraux purs et des mélanges de référence a été estimée par cette première méthode.

Tableau 2.3 : Composition élémentaire des principales phases minérales pour le calcul minéralogique des mélanges de référence selon le site Internet Webmineral.com (2003)

Elément (% poids)	Pyrite	Sphalérite	Chalcopyrite	Calcite	Quartz
Si	-	-	-	-	46,7
Fe	46,5	5,8*	30,4	-	-
Ca	-	-	-	40,0	-
C	-	-	-	12,0	-
Cu	-	-	34,6	-	-
Zn	-	61,0	-	-	-
S	53,5	33,2	35,0	-	-

* La composition moyenne en fer de la sphalérite a été confirmée par des analyses EDS au MEB

Dans les cas d'une minéralogie complexe, ce mode de calcul direct devient hasardeux et il est préférable d'utiliser une seconde méthode. Le logiciel *Modan*, développé par le CANMET et conçu pour estimer la minéralogie à partir des analyses chimiques, rend la quantification des phases minérales suspectées plus aisée (Paktunc, 1998; 2001; 2004). Ce logiciel ne prend cependant pas en considération plusieurs sulfures. Il a donc été utilisé uniquement pour l'estimation des minéraux non-sulfurés du rejet de concentrateur. Les sulfures ont été quant à eux estimés selon la première méthode.

2.3. Caractérisation minéralogique par MEB-EDS-AI, la méthodologie SEMIAD, une analyse minéralogique quantitative et automatisée

Les techniques d'analyse d'image sont traditionnellement conçues selon trois étapes (Lastra *et al.,* 1998, Wilson et Lastra, 1999, Knight *et al.,* 2002):

- L'acquisition d'image: les observations MEB en mode électrons rétrodiffusés aboutissent à une image BSE préalablement optimisée.
- Le traitement d'image: plusieurs routines mathématiques peuvent être utilisées pour la séparation des grains en contact et le nettoyage de l'image de tout artefact

(Lastra *et al.,* 1998). Ce traitement aboutit à une image binaire contenant des particules (ou les phases minérales lorsqu'on traite les particules présentant plusieurs minéraux associés) individualisées.

- La mesure de l'information : des analyses sont ensuite pratiquées sur chaque particule individualisée pour mesurer les paramètres morphologiques et chimiques.

La quantification par analyse d'image est basée sur l'hypothèse d'égalité entre les proportions superficielles et les proportions volumiques d'un matériel donné (Delesse, 1848). La méthode de caractérisation minéralogique baptisée SEMIAD est détaillée dans la partie suivante.

2.3.1. Support instrumental à la caractérisation minéralogique par MEB-EDS-AI

La méthode minéralogique par MEB-EDS-AI nécessite le montage de chaque échantillon dans de la résine époxy avec un durcisseur Epoxycure® dans un rapport 5/1 de *Buehler Canada*. Les sections obtenues sont polies et métallisées au carbone avec un Sputter Coater K550X de *Emitech*. Le MEB utilisé est un modèle S-3500N à pression de vide variable de *Hitachi*, ce type de microscope est aussi connu sous le qualitatif de « microscope environmental ». Il est couplé avec un système EDS Link ISIS series 300 de *Oxford Instruments*. Un filament en tungstène a été utilisé avec les paramètres suivants : 20 kV de tension, environ 110 µA d'intensité de courant et une pression basse de 25 Pa. La distance de travail est fixée à 15 mm. Le MEB est équipé entre autres avec un détecteur BSE à scintillation de *Robinson* et une platine porte-échantillon motorisée et automatisée. Le spectromètre des rayons X est équipé avec un détecteur diode Si(Li). Il est installé avec un angle de détection des photons de 35°. Les compositions élémentaires ont été quantifiées avec la correction ZAF. Les données recueillies ont été traitées hors analyse par un logiciel maison SEMIAD 3.0, programmé en Visual.Net

spécifiquement pour mettre en évidence les informations minéralogiques issues des données du système MEB-EDS-AI.

2.3.2. Description globale de la méthode et des routines d'analyse

La méthodologie de quantification minéralogique automatisée présentée dans ce chapitre est basée sur la combinaison d'images BSE et l'analyse de chaque particule individualisée avec un spectromètre de rayons X. La mixité minéralogique n'est pas analysée dans la méthode présentée dans ce chapitre. Un rejet de concentrateur relativement fin (d_{10} = 2,3 µm, d_{50} = 17,0 µm et d_{90} = 69,6 µm) a été choisi afin d'obtenir une majorité de grains monophasiques. Des outils de microanalyse sont utilisés pour les routines d'analyse. La figure 2.2 illustre dans un schéma synthétique les différentes étapes d'acquisition d'image BSE optimale, d'individualisation des particules, d'analyse des paramètres morphologiques et chimiques et des déplacements sur la section polie. Ceci représente l'étape automatisée de la méthode. Elle requiert une étape de préparation pendant laquelle sont sélectionnées les différentes conditions optimales d'analyse : conditions d'analyses au MEB, traitement d'analyse d'image, calibration et sélection des analyses EDS. Quand suffisamment d'images (c'est-à-dire différentes zones de la section polie) sont analysées, un logiciel spécialement développé pour l'analyse minéralogique traite, hors analyse, les données obtenues à partir de l'étape MEB-EDS-AI.

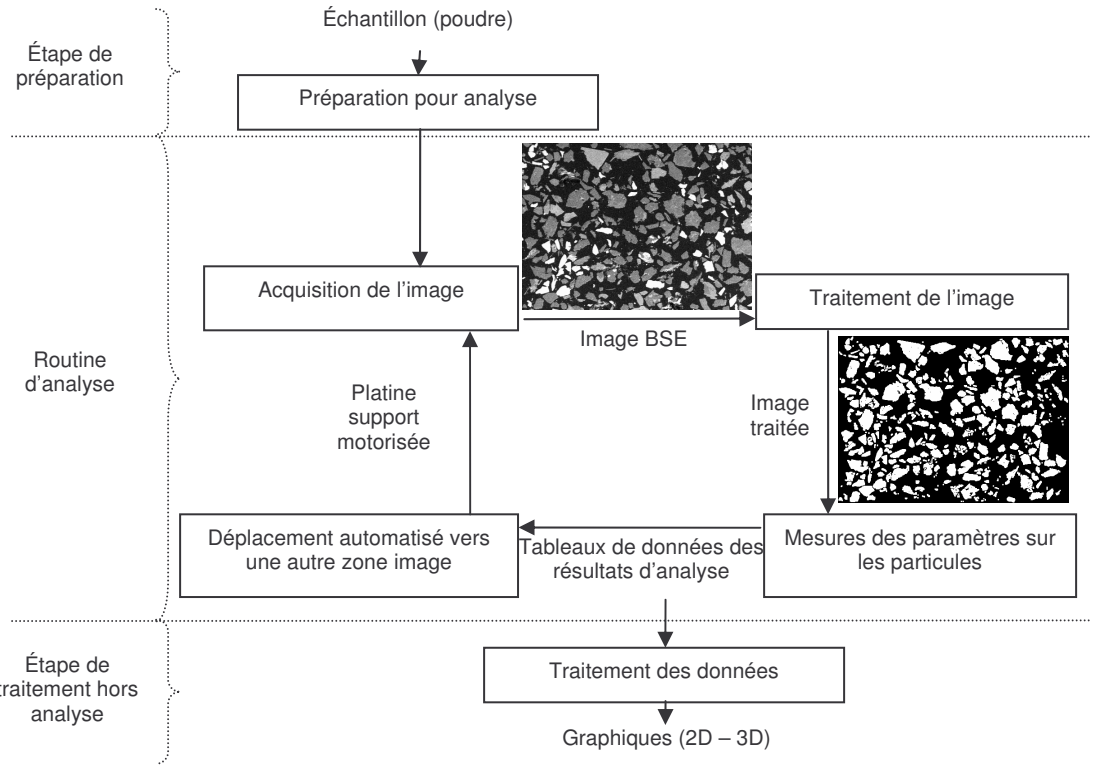


Figure 2.2 : Schéma du processus d'analyse minéralogique quantitative automatisée d'un échantillon par la méthode MEB-EDS-AI et le logiciel de traitement des données SEMIAD

2.3.2.1. Préparation de l'analyse de l'échantillon

L'échantillon en poudre est préalablement monté en section polie. La figure 2.3 synthétise dans un schéma les différentes étapes de préparation de l'échantillon : les conditions d'analyse au MEB, les traitements de l'image et l'analyse en rayons X sont sélectionnés de manière à garantir des résultats optimaux. Les données issues de l'analyse MEB-EDS-AI sont des paramètres essentiellement d'ordre morphologique (périmètre, aire, facteur de forme, diamètres Feret) et d'ordre chimique (compositions élémentaires), pour chaque particule individualisée.

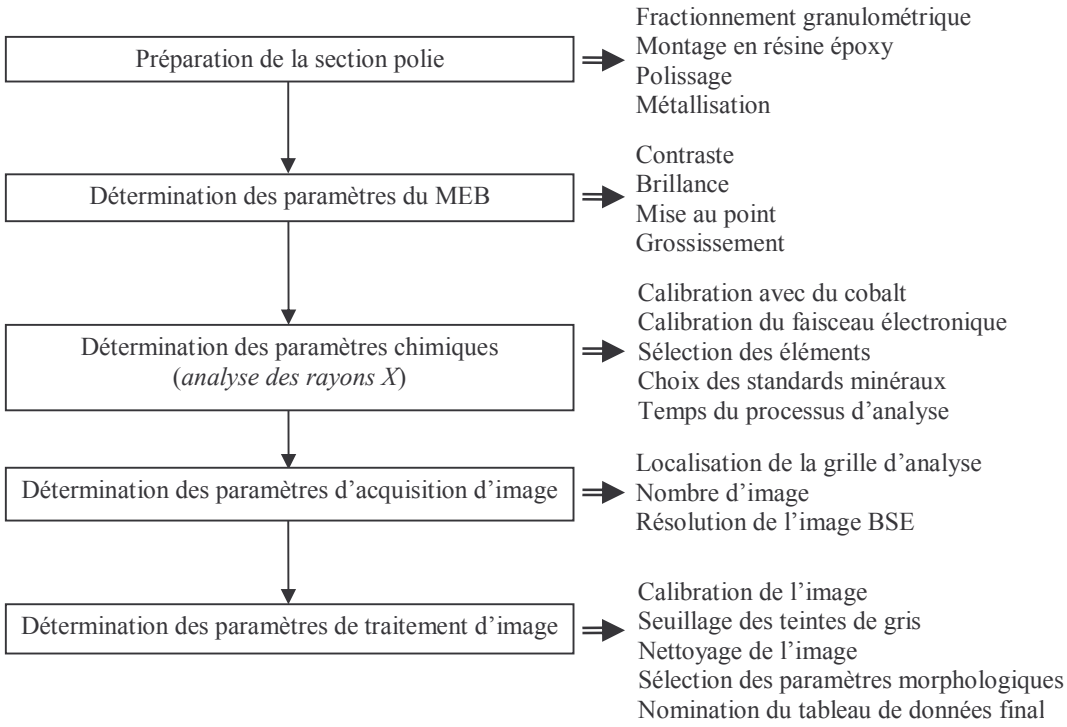


Figure 2.3 : Schéma des différentes étapes et actions lors de la préparation à l'analyse minéralogique quantitative automatisée d'un échantillon par la méthode MEB-EDS-AI et le logiciel de traitement des données SEMIAD

2.3.2.2. Paramètres du MEB

La brillance, le contraste et la mise au point des images BSE sont optimisés pour accroître la différenciation d'une part entre les particules minérales et la résine matrice, et, d'autre part, entre deux particules en contact (plus rare). Le grossissement est choisi pour maximiser l'intervalle d'analyse en fonction de la distribution granulométrique de l'échantillon. Ainsi, le choix du grossissement est fait de manière à avoir une probabilité d'analyse des plus grosses particules supérieure à 50 % (voir l'équation 2.6 qui suivra). Le diamètre minimal analysé est égal à 3 pixels de l'image compte tenu des opérations de traitement d'image. De ce fait, deux grossissements différents peuvent être requis pour prendre en considération les granulométries extrêmes. La fusion des deux jeux de données est faite hors analyse dans l'étape de traitement des données.

2.3.2.3. Conditions de microanalyse

L'analyse EDS requiert différentes calibrations comme la validation de la quantification élémentaire à partir des spectres d'énergies des rayons X avec une référence de cobalt et la mesure de la tension du faisceau d'électrons avec un standard de cuivre. Plusieurs éléments cibles sont ensuite sélectionnés : O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn dans la présente étude. Des minéraux de référence et un temps d'acquisition suffisant pour les spectres EDS sont nécessaires pour optimiser la quantification élémentaire.

2.3.2.4. Conditions d'acquisition d'image

L'outil « autostage » du logiciel ISIS contrôle le mouvement de l'échantillon. Il permet la sélection d'une grille de zone image selon le grossissement choisi et/ou selon le nombre d'images désiré. Le nombre d'images est estimé selon le nombre de particules par image et de la précision minéralogique recherchée (Jones, 1987; Lastra *et al.,* 1998). En général, vingt images sont analysées par section polie, aboutissant à environ 10 000 particules. La résolution de l'image peut aussi être fixée. Dans le cas de cette étude, la résolution était de 512×368 pixels.

2.3.2.5. Conditions de traitement d'image

Cette partie de la procédure, avant l'analyse proprement dite, est certainement la plus importante. Elle contrôle la distinction et l'individualisation des particules. Les teintes de gris de l'image BSE sont différenciées par un « seuillage » afin d'isoler les particules de la résine et les particules entre elles. Les carbonates apparaissent dans les teintes gris foncé, les silicates sont plutôt gris clair et les sulfures et métaux oxydés plutôt en blanc (Wilson et Lastra, 1999). Cependant, il est souvent difficile de différencier ces trois groupes de niveaux de gris, car la résolution des teintes de gris et la variabilité de la composition de certains minéraux entraînent un chevauchement des teintes des

carbonates et des silicates. Dans cette étude, deux teintes ont été sélectionnées pour isoler les sulfures des minéraux de la gangue. Différentes opérations mathématiques sont utilisées pour nettoyer l'image binaire issue de l'étape d'isolation des teintes de gris :

- L'opération « érosion » permet de retirer une ligne de pixels autour de chaque particule ;
- L'opération « dilatation » permet de rajouter une ligne de pixels autour de chaque particule ;
- L'opération « ouvrir/reconstruire/élimination_bordure » permet de récupérer la forme générale des particules en comparaison avec l'image BSE puis élimine les particules à cheval sur la bordure de l'image ;
- L'opération « remplissage_trou » permet de combler les vides de la taille du pixel à l'intérieur des particules.

Finalement, le logiciel requiert la sélection des paramètres morphologiques (périmètre, aire, facteur de forme, diamètres Feret). À la fin de l'analyse, l'ensemble des données morphologiques et chimiques est automatiquement stocké dans un fichier qui correspond à l'information de sortie de l'analyse MEB-EDS-AI.

2.3.2.6. Traitement des données issues du MEB-EDS-AI

La seconde étape de la méthode est pratiquée hors analyse. Un logiciel conçu à l'interne traite les données issues de l'étape d'analyse MEB-EDS-AI et transforme les paramètres morphologiques et chimiques en diverses informations minéralogiques : diamètre des particules, surface spécifique (liée à la granulométrie), identification minérale et composition stœchiométrique de minéraux cibles. Le logiciel combine ensuite les paramètres minéralogiques entre eux pour obtenir la granulo-minéralogie, la granulo-stœchiométrie des minéraux cibles ou encore la surface spécifique de certains minéraux cibles. La figure 2.4 synthétise les différentes étapes du processus de traitement des données avec le logiciel SEMIAD.

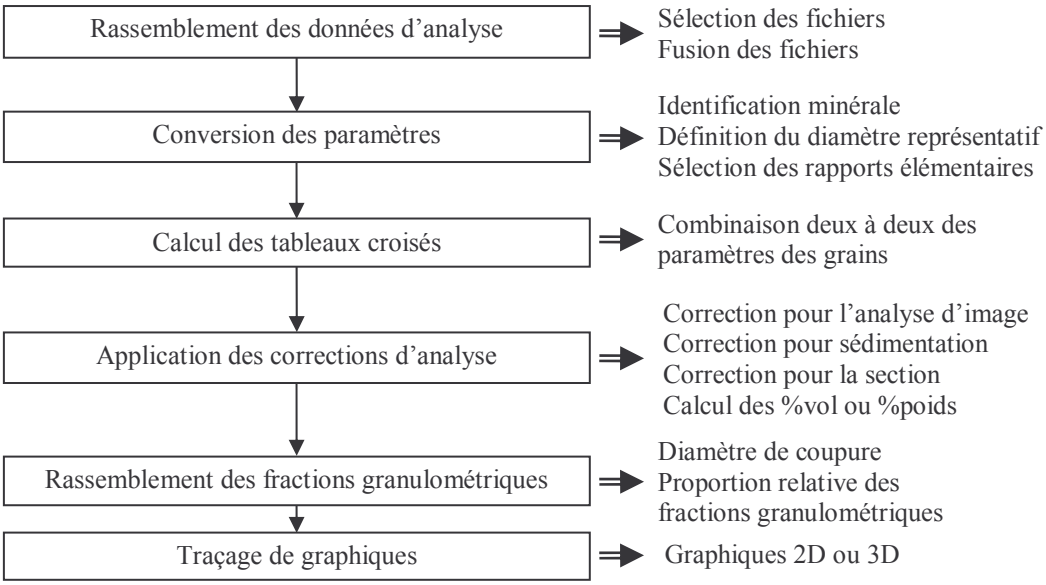
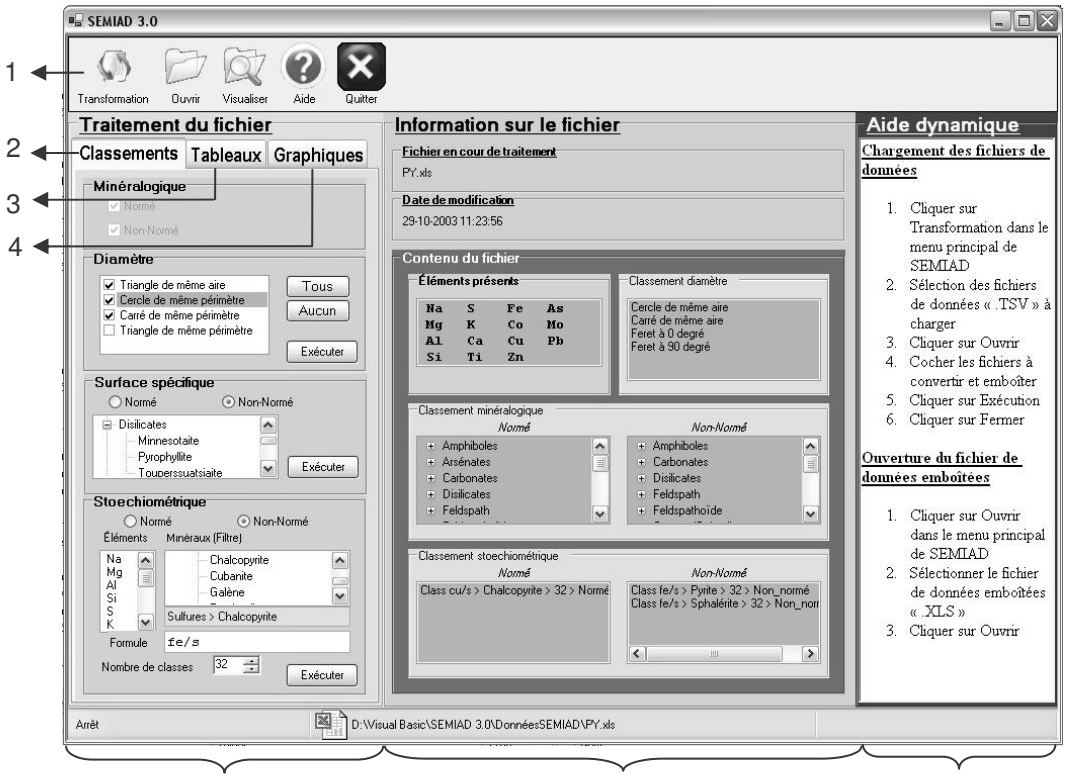


Figure 2.4 : Schéma des étapes de traitement des données et actions effectuées hors analyse par la méthode MEB-EDS-AI et le logiciel de traitement des données SEMIAD

L'opérateur sélectionne tous les fichiers correspondant à un même échantillon (incluant les différents grossissements utilisés) pour les fusionner ensemble dans un seul et même fichier destiné à être chargé dans le logiciel SEMIAD. La figure 2.5 présente l'interface utilisateur du logiciel SEMIAD de traitement d'image avec les différents onglets d'action et de calcul.



Légende : 1 - Commandes d'accès aux fichiers: - Conversion du format du fichier MEB-EDS-AI - Chargement des données MEB-EDS-AI - Visualisation du tableau de données - Bouton d'aide - Sortie du logiciel	2 - Onglet de conversion des données : - Identification minérale - Calcul du diamètre des particules - Calcul de la surface spécifique - Calcul des rapports élémentaires
3 - Onglet des tableaux croisés: - Sélection des paramètres minéralogiques - Sélection des corrections - Rassemblement des fractions granulométriques	4 - Onglet de traçage des graphiques : - Sélection des tableaux croisés - Sélection du type de graphique

Figure 2.5 : Impression d'écran de l'interface du logiciel de traitement des données avec le logiciel SEMIAD

2.3.3. Conversion des données

La conversion des données morphologiques et chimiques de l'analyse MEB-EDS-AI en informations minéralogiques est une étape essentielle du traitement des données. La transformation porte sur l'identification minérale, la taille des particules, le calcul de la surface spécifique et des rapports stœchiométriques (séries continues et substitutions comme Fe dans la sphalérite) pour l'appréciation de la composition minérale. Seuls l'identification minérale et le calcul de la taille des particules ont été détaillés dans ce chapitre.

2.3.3.1. Identification minérale

L'identification minérale est basée sur l'analyse élémentaire ponctuelle pratiquée sur chaque particule préalablement individualisée. La composition élémentaire d'une particule est comparée avec la composition d'un minéral référencé dans une banque de données tirée en 2003 du site Internet webmineral.com, et regroupant plus de 4 300 minéraux et variétés minérales. La base de donnée peut aussi être adaptée à une minéralogie suggérée par l'opérateur et inclure les minéraux formant des séries continues. L'identification débute par le calcul d'une différence entre la composition de la particule inconnue et la composition du minéral de référence. La figure 2.6 présente les compositions de trois minéraux dans l'espace bidimensionnel du S et du Fe. On distingue ainsi, deux points blancs localisant la pyrite (Py) et la pyrrhotite (Po). Un point noir représente la composition en S et Fe d'un minéral inconnu (X). Deux différences, $d_{X\text{-}Py}$ et $d_{X\text{-}Po}$, sont calculées pour être comparées l'une à l'autre.

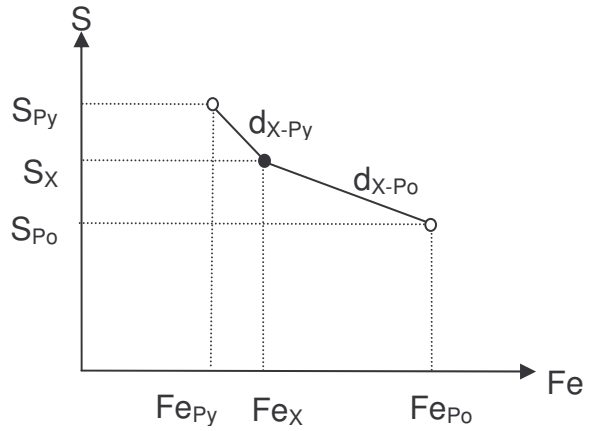


Figure 2.6 : Schéma du principe d'identification minérale dans un espace élémentaire bidimensionnel S et Fe : exemple de distinction entre la pyrite et la pyrrhotite

L'expression de la différence $d_{X\text{-minéral référence}}$ est similaire à la distance euclidienne entre deux points de l'espace (équation 2.3).

$$d_{MinX-Min} = \sqrt{\sum_i \left(E_i^{MinX} - E_i^{Min}\right)^2} \qquad [2.3]$$

où : $d_{MinX\text{-}Min}$ est la différence entre la particule non identifiée (MinX) et le minéral de référence (Min) (en % poids);
E_i^{MinX} est la composition de l'élément E_i dans la particule MinX (en % poids).

La différence $d_{MinX\text{-}Min}$ se calcule via une sommation pour tous les éléments i qui composent le minéral de référence Min.

La différence la plus faible mène à l'identification du minéral (i.e. la pyrite dans le cas illustré à la figure 2.6). Il est aussi possible d'estimer une erreur d'identification ($E_{identification}$) comme étant la valeur maximale des différences élémentaires du minéral référence le plus proche (MinC) et de la particule inconnue (MinX) (équation 2.4).

$$E_{identification} = Max\left|\frac{E_i^{MinX} - E_i^{MinC}}{E_i^{MinC}}\right| \quad [2.4]$$

où : $E_{identification}$ est l'erreur d'identification du minéral inconnu MinX identifié au minéral MinC (en %);
E_i^{MinX} est la composition de l'élément E_i dans la particule MinX (en % poids);
E_i^{MinC} est la composition de l'élément E_i dans la particule MinC (en % poids).

L'erreur d'identification se calcule en prenant en compte les différences de chaque élément i qui compose le minéral de référence le plus proche MinC, et en sélectionnant la plus élevée.

2.3.3.2. Calcul de la taille des particules

La taille des particules est calculée à partir des paramètres morphologiques. De nombreux modèles peuvent être appliqués pour déterminer le diamètre à partir d'une mesure linéaire ou surfacique, incluant, le diamètre du cercle de même aire, le diamètre médian, le coté du carré de même aire et le diamètre maximal (Lastra *et al.*, 1998). Petruk (1978) a utilisé le côté du carré de même aire parce qu'il était plus proche des analyses granulométriques par tamisage. Cependant, dans cette étude la référence granulométrique est l'analyse par diffraction laser. La théorie Mie, qui sous-tend l'analyse par diffraction laser, assimile les particules à des sphères. Pour se rapprocher de cette référence, la valeur représentative du diamètre des particules a été calculée à partir de l'aire des particules individualisée en calculant le diamètre du disque de même aire (équation 2.5).

$$d_p = \sqrt{\frac{4A_p}{\pi}} \qquad [2.5]$$

où : d_p le diamètre de la particule p (en µm);
A_p est l'aire de la particule p (en μm^2);
π est la constante Pi approximée à 3,1416.

2.3.3.3. Calcul de tableau croisé et correction des données

L'étape de calcul d'un tableau croisé de données permet de combiner les paramètres minéralogiques (granulométrie, minéralogie, surface spécifique ou composition stœchiométrique) deux-à-deux pour obtenir, par exemple, la granulo-minéralogie ou la surface spécifique selon les phases minérales. Cependant, les résultats des analyses MEB-EDS-AI des particules nécessitent quelques corrections attribuables au mode de préparation et à des effets stéréologiques. Elles ont été identifiées en plusieurs catégories : effet d'échantillonnage des particules dans l'image, phénomène de sédimentation lors de la fabrication de la section polie et effet de section lors du polissage aboutissant à des diamètres apparents inférieurs aux diamètres réels.

2.3.3.4. Correction par rapport à l'effet d'échantillonnage des particules dans l'image

L'effet d'échantillonnage des particules dans l'image est lié à une routine du procédé de traitement de l'image. Une routine mathématique permet d'éliminer les particules en contact avec la bordure de l'image (voir les images de la figure 2.2). Les particules les plus larges ont plus de chance de chevaucher ou de toucher la bordure de l'image. La zone d'analyse réelle d'une particule donnée dépend donc de son diamètre. Elle est plus petite pour les grosses particules. La figure 2.7 illustre bien ce principe en prenant pour exemple l'image d'une particule sphérique de diamètre d se trouvant à la limite de toucher la bordure (disque ombragé de la figure 2.7). Si le centre de cette particule se

trouve en dehors de la zone d'analyse d'aire A_z, la particule chevauche la bordure de l'image d'aire A_i et elle sera donc éliminée. Ainsi, l'aire A_z de la zone d'analyse peut être comparée avec l'aire de l'image complète A_i pour estimer une probabilité d'analyse P_a dépendant du diamètre d d'une particule (équation 2.6).

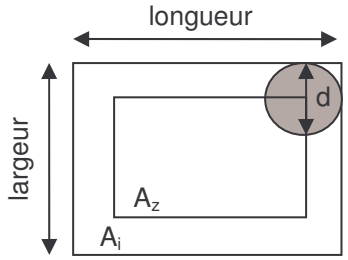


Figure 2.7 : Illustration schématique de la probabilité d'analyse d'image A_z/A_i pour une particule sphérique de diamètre d

$$P_a = \frac{A_z}{A_i} = 1 - \frac{\left(\sqrt{A_i r} + \sqrt{\frac{A_i}{r}} - d\right)d}{A_i} \qquad [2.6]$$

où : P_a est la probabilité d'analyse d'une particule donnée (en %);
A_z est l'aire de la zone d'analyse (en μm^2);
A_i est l'aire de l'image initiale, qui dépend du grossissement (en μm^2);
r est la proportion de l'image (rapport longueur/largeur) (sans unité);
d est le diamètre de la particule (assimilée à une sphère) (en µm).

En appliquant l'équation 2.6 à des résultats granulo-minéralogiques, il est possible de corriger le nombre de particules pour chaque classe granulométrique selon la probabilité d'analyse de celle-ci.

2.3.3.5. Correction par rapport à la sédimentation différentielle durant la fabrication de la section polie

Pendant le durcissement de la résine époxy, les particules peuvent sédimenter à l'intérieur de la résine et s'accumuler au fond de la section qui constitue la future surface d'analyse. La figure 2.8-A confirme ce processus de décantation par des observations en microscopie optique sur une coupe transversale d'une section polie; la surface de coupe transversale ayant elle-même été polie. La figure 2.8-B, présentant la quantification de la surface d'occupation des particules pour différentes profondeurs, a aussi démontré l'accumulation des particules en fond de section. La figure 2.8-C a montré que la granulométrie varie aussi entre le sommet et le fond de la section. Les diamètres de coupure à 10, 50 et 90 %, d_{10}, d_{50} et d_{90}, augmentent très nettement du sommet au fond de la section.

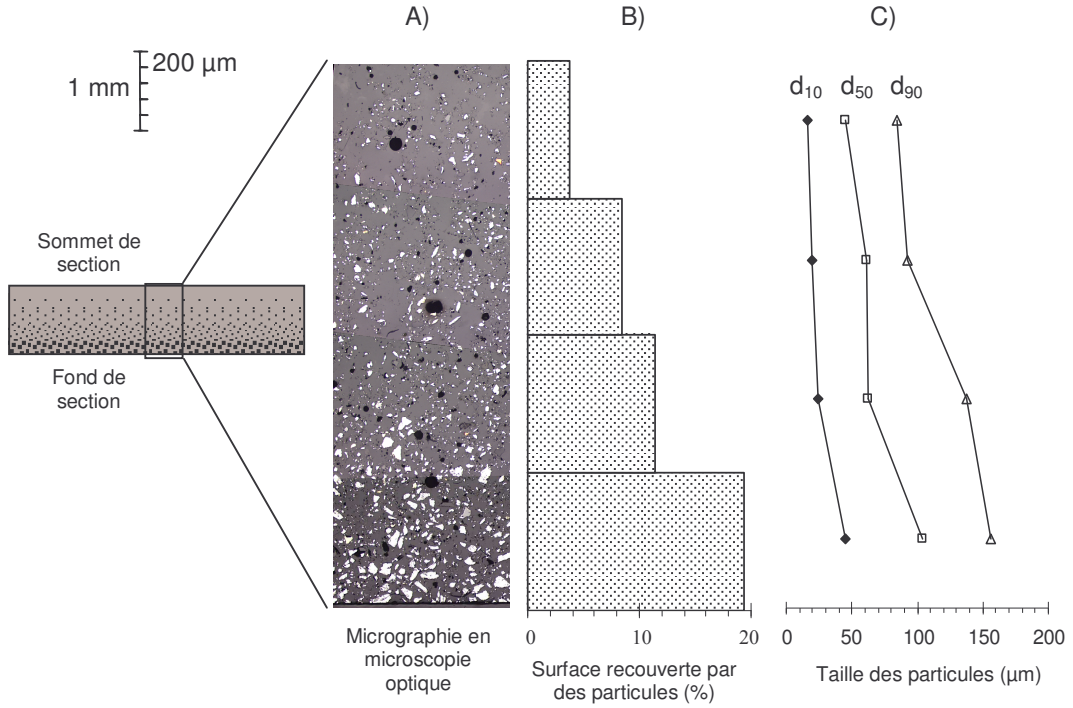


Figure 2.8 : Mise en évidence du processus de sédimentation dans une section polie de pyrite pure Observation en microscopie optique (A), quantification de la surface recouverte par des particules (B) et estimation de la granulométrie en fonction de la position dans la section polie (C)

L'équation de Stokes (équation 2.7) peut être appliquée pour modéliser la sédimentation des particules dans la résine. Le système résine-poudre minérale peut être considéré, pendant le durcissement, comme un flux non turbulent. En effet, les particules sont plus grosses que les molécules constituant la résine. Par ailleurs, il a été admis dans cette étude que les interactions entre les particules supposées sphériques sont négligeables. La viscosité dynamique de la résine époxy n'est pas connue. De plus, cette viscosité augmente avec le durcissement. Ainsi, seul le déplacement relatif des particules les unes par rapport aux autres peut être obtenu, et ce déplacement est fonction du carré du diamètre et de la masse volumique (équation 2.7).

$$V_s = \frac{d^2}{18\eta}(\rho_p - \rho_r)g \qquad [2.7]$$

où : V_s est la vitesse de sédimentation de la particule (en cm/s);
d est le diamètre de la particule (en cm);
η est la viscosité dynamique de la résine (en Pa.s), elle est inconnue et la fonction représentant son augmentation avec le temps est inconnue aussi;
ρ_p est la masse volumique de la particule (en g/cm^3);
ρ_r est la masse volumique de la résine (en g/cm^3);
g est l'accélération grvitationnelle (en cm/s^2).

Il est aussi supposé que la surface d'analyse est une section représentative de l'accumulation des particules par gravité car le polissage a été arrêté dès que suffisamment de particules ont été observées sur la surface polie. Ainsi, la surface polie présente relativement plus de particules grossières (et plus denses) que l'échantillon initial. L'enrichissement granulométrique relatif est proportionnel au carré du diamètre et peut donc être corrigé en pondérant chaque proportion de classe granulométrique par

le diamètre représentatif de la classe, choisi ici comme étant la borne supérieure de la classe granulométrique.

Parallèlement à la correction de la taille des particules par rapport à la sédimentation différentielle, l'équation de Stokes (équation 2.7) modélise la ségrégation de particules de même taille selon la masse volumique des particules. La valeur de la masse volumique pour chaque particule n'est pas mesurée individuellement. Elle est obtenue à partir de la base de données minéralogiques de SEMIAD une fois la particule identifiée à un minéral. Une relation linéaire associe le processus d'accumulation à la différence entre la masse volumique des particules et celle de la résine. Il est ainsi possible de corriger le nombre de particules analysées par MEB-EDS-AI en fonction de la masse volumique de chaque minéral pour une classe granulométrique donnée.

2.3.3.6. Correction de l'analyse globale d'une surface de section

La correction de l'analyse d'une surface de section est basée sur la section aléatoire d'une population homogène de particules de même diamètre. La figure 2.9 présente, par un dessin en trois dimensions, une section aléatoire (plan achuré) pratiquée dans une population homogène de particules de même taille (sphères transparentes). La surface ainsi créée (sur le plan hachuré) présente des disques (aire ombragée) dont les diamètres sont plus petits que le diamètre réel des particules, ce sont les diamètres apparents observés sur la surface d'analyse. Cette effet stéréologique est souvent décrit dans la littérature au sujet de l'analyse de la granulométrie par analyse d'images prises sur une section polie (King, 1993; King et Schneider, 1995; Wehr et Shaw, 2002).

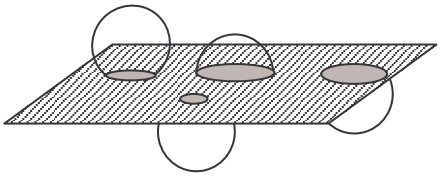


Figure 2.9 : Observation des diamètres apparents de particules pour une section statistiquement aléatoire dans une population de particules identiques de même diamètre

Il est possible de modéliser statistiquement la distribution de ces diamètres apparents en supposant que la position du plan de coupure au travers des particules suit une loi de probabilité uniforme. Cette correction est bien connue pour être très dépendante de la forme de la particule (Miller et Lin, 1988; Jones, 1987; King, 1993; Lin *et al.,* 1999; Wehr et Shaw, 2002). Dans la première version de SEMIAD proposée dans ce chapitre, les particules sont supposées sphériques; la forme des particules interviendra dans les prochaines versions du logiciel. Par conséquent, la distribution des diamètres apparents est exprimée par la probabilité d'appartenance du diamètre apparent d à la classe granulométrique $]B^-;B^+]$, défini par une borne inférieure B^- et une borne supérieure B^+ (équation 2.8).

$$P\left(B^- < d \leq B^+\right) = \sqrt{1-\left(\frac{B^-}{D}\right)^2} - \sqrt{1-\left(\frac{B^+}{D}\right)^2} \qquad [2.8]$$

où : $P(B^-<d\leq B^+)$ est la probabilité que le diamètre apparent soit inclus dans la classe granulométrique $]B^-;B^+]$ (en %);

D est le diamètre réel de la population de particule homogène (en µm);

B^- est la borne inférieure de la classe granulométrique (en µm);

B^+ est la borne supérieure de la classe granulométrique (en µm);

d est le diamètre apparent (en µm).

En supposant que les plus larges particules analysées par MEB-EDS-AI correspondent réellement aux plus larges particules de l'échantillon, il serait possible de calculer et de retrancher la pollution en particules de diamètre plus faible, issue d'une classe granulométrique donnée, par la probabilité du diamètre apparent présentée à l'équation 2.8.

2.3.3.7. Lissage des courbes granulométriques

Les distributions granulométriques obtenues à partir de particules individualisées ne sont généralement pas lisses car, certaines fractions granulométriques sont manquantes ou surabondantes à cause d'un sous-échantillonnage des phases minérales en plus faible proportion. Le traitement de SEMIAD associe une application de lissage de courbe basée sur le modèle de Rosin-Rammler (équation 2.9).

$$\%_{volcum} = \left\{1 - \exp\left[\left(\frac{d}{d*}\right)^{S*}\right]\right\} \times 100 \qquad [2.9]$$

où : $\%_{volcum}$ est la proportion volumique cumulée des particules inférieures au diamètre d (en %vol);
d est le diamètre des particules (en µm);
d* est le premier paramètre du modèle, appelé diamètre de référence (en µm);
S* est le second paramètre du modèle (sans unité).

Une régression permet d'obtenir des paramètres du modèle (d* et S*) qui correspondent le mieux aux courbes granulométriques analysées avec SEMIAD. Le modèle de Rosin-Rammler permet de lisser la distribution cumulée d'une granulométrie (Rosin et Rammler, 1933; Kelly et Spottiswood, 1982).

2.4. Résultats

Une bonne caractérisation des échantillons de minéraux purs est essentielle pour la validation des différentes méthodes d'analyse minéralogique. Tous les échantillons étudiés ont été analysés pour leur granulométrie ainsi que pour l'identification et la quantification des phases minérales constitutives. La méthode ayant permis la détermination de la granulométrie était l'analyse par diffraction laser. Les méthodes d'étude de la minéralogie étaient la diffraction des rayons X, l'analyse chimique avec calcul minéralogique et la quantification basée sur la méthode MEB-EDS-AI utilisant SEMIAD.

2.4.1. Minéralogie des échantillons de minéraux purs et des mélanges de référence

Les échantillons de référence étaient relativement purs. Le tableau 2.4-A synthétise les analyses en DRX des échantillons de minéraux purs. Le tableau 2.4-A montre une pureté élevée pour la pyrite, le quartz et la calcite. La sphalérite et la chalcopyrite quant à elles sont largement polluées par de la pyrite (environ 17 % poids pour l'échantillon de sphalérite et 8 % poids pour celui de chalcopyrite) et du quartz (environ 23 % poids pour l'échantillon de sphalérite et 3 % poids pour celui de chalcopyrite) et contiennent respectivement environ 61 % poids de sphalérite et 86 % poids de chalcopyrite (tableau 2.4-A).

La minéralogie a aussi été déterminée à partir des données chimiques et le calcul minéralogique. Les compositions minéralogiques des minéraux purs sont regroupées dans le tableau 2.4.B. Le calcul minéralogique a utilisé les analyses chimiques de l'échantillons globale rassemblées dans le tableau 2.5.

On constate ainsi que les analyses chimiques du rejet sont plus riches en Al, Mg, K que

celles des mélanges de référence A, B et C. Les mélanges de référence sont quant à eux plus riche en Si que le rejet de concentrateur. Ces éléments sont couramment rencontrés dans les différents minéraux silicatés. En ce qui concerne les mélanges de référence, le choix a été fait de se limiter au quartz (SiO_2) comme seul minéral silicaté, d'où l'abondance de Si et la déficience en Al, Mg ou K dans les mélanges de référence. La validation de la méthode de minéralogie quantitative automatisée se concentre donc sur l'analyse des sulfures, principaux minéraux générateurs de drainage minier acide. Les compositions élémentaires théoriques des phases minérales principales utilisées pour le calcul minéralogique ont été présentées dans le tableau 2.3. La composition moyenne en fer de la sphalérite a été confirmée par des analyses EDS au MEB.

Tableau 2.4 : Estimation minéralogique des échantillons de minéraux purs par diffraction des rayons X (A) et par calcul minéralogique basé sur l'analyse ICP-AES (B)

A (DRX)

Minéral (% poids)	Ech. de pyrite	Ech. de sphalérite	Ech. de chalcopyrite	Ech. de calcite	Ech. de quartz
Pyrite	100,0	16,8	7,9	-	-
Sphalérite	-	60,7	2,8	-	-
Chalcopyrite	-	-	85,9	-	-
Calcite	-	-	-	100,0	-
Quartz	-	22,5	3,4	-	100,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

B (Calcul minéralogique)

Minéral (% poids)	Ech. de pyrite	Ech. de sphalérite	Ech. de chalcopyrite	Ech. de calcite	Ech. de quartz
Pyrite	98,8	20,9	13,7	-	-
Sphalérite	-	61,8	2,1	-	-
Chalcopyrite	-	0,2	83,7	-	-
Calcite	0,3	0,5	0,5	99,9	0,1
Quartz	0,9	16,6	-	0,1	99,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Cependant, quelques corrections étaient nécessaires pour certaines valeurs issues des analyses chimiques. Les travaux qui seront présentés au chapitre 6 utilisent différents

échantillons pyriteux issus du procédé de désulfuration. La figure 2.10-A tirée de ces travaux montre un biais important dans les analyses de soufre en ICP-AES (données avec figuré de carré blanc et courbe hachurée) et ceci essentiellement à haute teneur en soufre (au-dessus de 40 % poids en pyrite) soit environ 20 % poids de soufre. La figure 2.10-B représente la courbe de corrélation entre les valeurs réelles et celles analysées permettant de corriger toutes les teneurs en soufre des mesures issues de l'ICP-AES. Les compositions en soufre extraites des analyses de masse volumique sont prises en référence et sont reportées selon l'axe des ordonnées. Les analyses chimiques de l'ICP-AES doivent être ainsi corrigées d'un facteur d'environ 1,15 (figure 2.10-B).

Tableau 2.5 : Analyses chimiques des échantillons de minéraux purs, des mélanges de référence et du rejet de concentrateur Abitibi par ICP-AES

Type d'éch.	Échantillons de minéraux purs					Mélanges de référence			Rejet Abitibi
Elément (% poids)	Pyrite	Sphalérite	Chalco-pyrite	Calcite	Quartz	A	B	C	
Si	<1	9	<1	<1	47	34	37	42	21,1
Al	0,006	0,090	0,229	0,144	0,263	0,204	0,212	0,242	4,55
Fe	53,265	12,941	35,574	0,071	0,848	11,5	9,06	3,88	19,5
Mn	0,006	0,078	0,010	0,004	0,010	0,010	0,009	0,010	0,143
Mg	0,007	0,118	0,092	0,353	0,009	0,032	0,028	0,024	1,67
Ca	0,121	0,228	0,188	40,1	0,22	2,03	1,65	1,25	1,27
Na	0,101	9,843	0,499	1,50	0,006	0,389	0,254	0,248	0,663
K	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	0,11	0,07	0,085	0,0983	0,675
C¤	0,19	0,66	0,45	11,9	0,051	0,81	0,66	0,47	0,75
Cu	0,015	0,075	29,070	0,004	0,010	0,147	0,290	0,211	0,065
Zn	0,007	43,745	1,269	0,014	0,002	0,582	0,210	0,398	0,211
S_{total}	46,314	32,535	32,764	0,037	0,021	8,23	6,91	2,63	13,8
$S_{sulfate}$	0,217	6,50*	0,246	0	0,003	0,040	0,030	0,010	0,573
$S_{sulfure}$	46,097	32,535*	32,518	0,037	0,018	8,19	6,88	2,62	13,2
$S_{sulfure\ corrigé}$**	52,8	36,9	37,4	0	0	9,0	7,4	2,5	14,8
Total§	106,5	113,7	104,8	54,1	48,5	58,8	56,9	51,3	65,4

* Le soufre de la sphalérite peut avoir été dissous durant la digestion sélective des sulfates. Le $S_{sulfure}$ a été suppose égale au S_{total} dans le cas de l'échantillon pur de sphalérite

** $S_{sulfure\ corrigé}$ correspond au $S_{sulfure}$ corrigé au moyen de l'équation de correction de la figure 2.10

¤ Le carbone total a été analysé avec un four à combustion de type Leco

§ La valeur totale est supérieure à 100 % pour les sulfures, en raison probablement de la surestimation du fer dans la pyrite. Cette dernière est présente aussi en contamination non négligeable dans les échantillons

de sphalérite et de chalcopyrite. La valeur totale est inférieure à 100 % pour les autres échantillons car l'oxygène n'a pas pu être mesurée par ICP-AES.

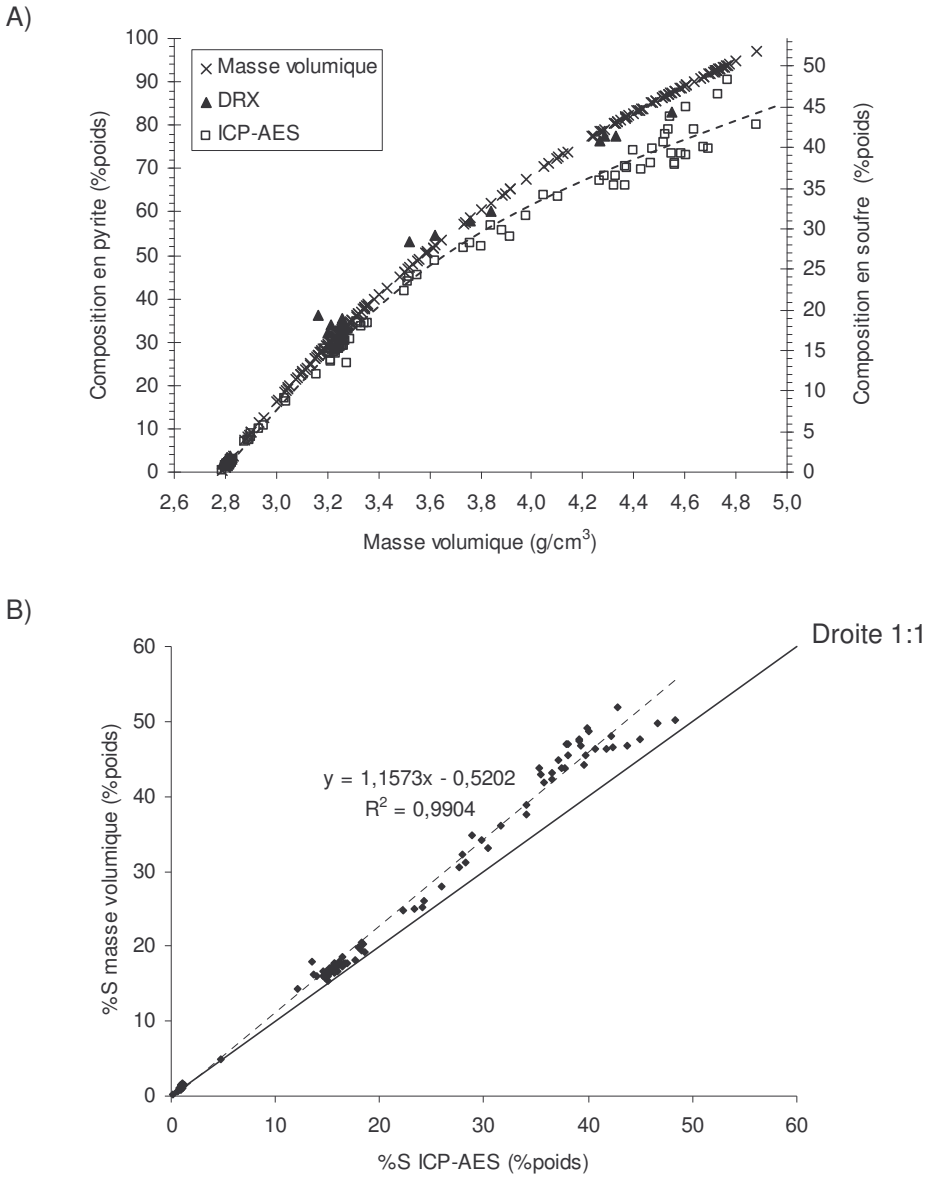


Figure 2.10 : Mise en évidence de l'erreur de mesure de la teneur en soufre par analyse à l'ICP-AES
A : Comparaison de la composition en pyrite de différents échantillons obtenue par mesure de la masse volumique, analyse en diffraction des rayons X et calcul minéralogique basé sur les analyses ICP-AES. B : Corrélation entre les analyses en soufre par mesure de la masse volumique et celles obtenues par analyse ICP-AES

Ce type de problème analytique a déjà été observé dans des travaux publiés qui montraient, par ailleurs une surestimation du fer contenu dans la pyrite (Ogunsola et Osseo-Asare, 1986). La raison exacte est encore mal identifiée mais pourrait être liée aux procédés de dilution requis lors de l'analyse des hautes teneurs en soufre (Adams *et al.,* 2002), puisqu'une référence à seulement 10 % poids en soufre est utilisée pour la calibration de l'appareil. Le tableau 2.4-B montre ainsi que la minéralogie des échantillons de minéraux purs déterminée par calcul utilisant les données chimiques corrigées en soufre a suivi la même tendance que les analyses en DRX. La pureté des échantillons de sphalérite et de chalcopyrite a été estimée à environ 62 % et 84 % poids respectivement (tableau 2.4-B). D'importantes contaminations en pyrite (environ 21 % poids pour l'échantillon de sphalérite et 14 % poids pour celui de chalcopyrite) et en quartz (17 % poids pour l'échantillon de sphalérite) ont été détectées par calcul minéralogique (tableau 2.4-B). La minéralogie de ces échantillons a aussi été confirmée qualitativement et semi-quantitativement par des observations en microscopie optique en lumière réfléchie.

Les trois mélanges de référence (A, B et C) ont aussi été analysés avec les mêmes méthodes, à savoir, la DRX et le calcul minéralogique utilisant les analyses chimiques globales. La minéralogie de référence des mélanges A, B et C, telle que présentée dans le tableau 2.6, a été calculée à partir des proportions massiques manuelles (tableau 2.2) et de la pureté des échantillons de minéraux purs (tableau 2.4). Les analyses DRX des tableaux 2.6-A, B et C n'ont pas permis la détection et la quantification des minéraux à faible teneur (< 1 % poids). De plus, pour les phases majeures, le tableau 2.6 montre que les résultats des analyses DRX ont présenté une sous-estimation importante, d'environ 25 %, de la composition en pyrite alors que le quartz et la calcite ont été plutôt surestimés dans les trois mélanges de référence. Par ailleurs, la minéralogie des mélanges de référence obtenue par calcul minéralogique basée sur les analyses chimiques donne de très bons résultats pour les minéraux en traces et les minéraux mineurs comme la calcite, la chalcopyrite et la sphalérite (tableau 2.6). Cependant, la

composition en pyrite a été sous-estimée mais de façon moins importante que les analyses DRX (de 10 à 25 %); le quartz a été, là aussi, surestimé.

Tableau 2.6 : Composition minéralogique des trois mélanges de référence
Composition en fonction de la minéralogie de référence, de l'analyse en diffraction des rayons X, du calcul minéralogique basé sur l'analyse ICP-AES et des analyses MEB-EDS-AI avec traitement des données par le logiciel SEMIAD

A) Mélange de référence A

Minéral (% poids)	Minéralogie de référence	DRX	Calcul minéralogique	SEMIAD : PrA-MS-PS	SEMIAD : PrA-PSS-MS-PS
Pyrite	20,2	15,4	16,7	19,2	15,8
Sphalérite	1,0	-	1,0	0,8	0,9
Chalcopyrite	0,5	0,1	0,4	0,1	0,2
Calcite	5,0	6,3	5,3	4,6	5,2
Quartz	73,3	78,2	76,5	75,3	77,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

B) Mélange de référence B

Minéral (% poids)	Minéralogie de référence	DRX	Calcul minéralogique	SEMIAD : PrA-MS-PS	SEMIAD : PrA-PSS-MS-PS
Pyrite	15,1	12,1	13,5	14,1	11,6
Sphalérite	0,4	-	0,4	0,5	0,4
Chalcopyrite	0,9	-	0,9	0,6	0,5
Calcite	4,0	5,2	4,2	3,9	4,4
Quartz	79,6	82,6	81,1	80,9	83,1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

C) Mélange de référence C

Minéral (% poids)	Minéralogie de référence	DRX	Calcul minéralogique	SEMIAD : PrA-MS-PS	SEMIAD : PrA-PSS-MS-PS
Pyrite	5,3	4,3	4,0	5,9	3,9
Sphalérite	0,6	-	0,7	0,9	0,6
Chalcopyrite	0,6	-	0,6	0,3	0,4
Calcite	3,0	4,6	3,2	2,0	2,5
Quartz	90,5	91,1	91,6	90,9	92,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

La masse volumique peut donner une idée assez générale à propos de la minéralogie. Ainsi, ce paramètre s'est montrée très efficace pour la détermination de la composition en pyrite dans un système biphasé (chapitre 6). En ce qui concerne les échantillons de minéraux purs, le tableau 2.7-A illustre l'estimation de la pureté des échantillons à partir de la masse volumique mesurée en la comparant avec la masse volumique théorique de la phase majeure et en estimant la masse volumique des phases contaminantes.

Tableau 2.7 : Masses volumiques mesurées avec un pycnomètre à hélium
A: Masses volumiques des échantillons purs avec estimation de la pureté de la phase minéral majoritaire et B : Comparaison des masses volumiques calculées avec les masses volumiques mesurées pour les trois mélanges de référence

A)

Échantillon de minéraux purs	Masse volumique (g/cm^3)	Masse volumique théorique	Estimation de la pureté
Échantillon de pyrite	4,75	5,0	< 94 % poids
Échantillon de sphalérite	3,82	4,0	-
Échantillon de chalcopyrite	4,20	4,2	-
Échantillon de calcite	2,73	2,7	< 98 % poids
Échantillon de quartz	2,68	2,6	< 94 % poids

B)

Échantillon	Masse volumique par pycnométrie (g/cm^3)	Masse volumique calculée (g/cm^3)
Mélange standard A	2,97	2,96
Mélange standard B	2,89	2,88
Mélange standard C	2,76	2,75

La pyrite, le quartz et la calcite étaient relativement purs et on retrouve donc aisément les valeurs théoriques en matière de masse volumique. Dans un matériel multiphasé, la masse volumique apporte une estimation de la précision des proportions minéralogiques en les réunissant dans un seul et même paramètre. Ainsi, les proportions massiques manuelles des mélanges de référence (tableau 2.2) ont été testées par calcul de la masse

volumique des mélanges à partir de l'équation 2.1 et en utilisant les masses volumiques mesurées des échantillons de minéraux purs (tableau 2.7-A). Le tableau 2.7-B compare les résultats des masses volumiques calculées avec celles mesurées. La corrélation élevée entre les masses volumiques mesurées et calculées des trois mélanges de référence confirme la fiabilité des proportions massiques manuelles.

La figure 2.11 présente les différentes masses volumiques calculées (selon l'équation 2.1) à partir des compositions minéralogiques des trois mélanges de référence (tableau 2.6) en fonction de la masse volumique mesurée au pycnomètre à hélium. La droite tracée correspond à l'égalité entre la masse volumique calculée et celle mesurée. Les cinq différentes minéralogies (référence, DRX, calcul minéralogique à partir des analyses chimiques et SEM-EDS-AI avec trois ou quatre corrections) sont représentées sur le graphique. Le calcul de la masse volumique est un bon indicateur de la précision des compositions minéralogiques.

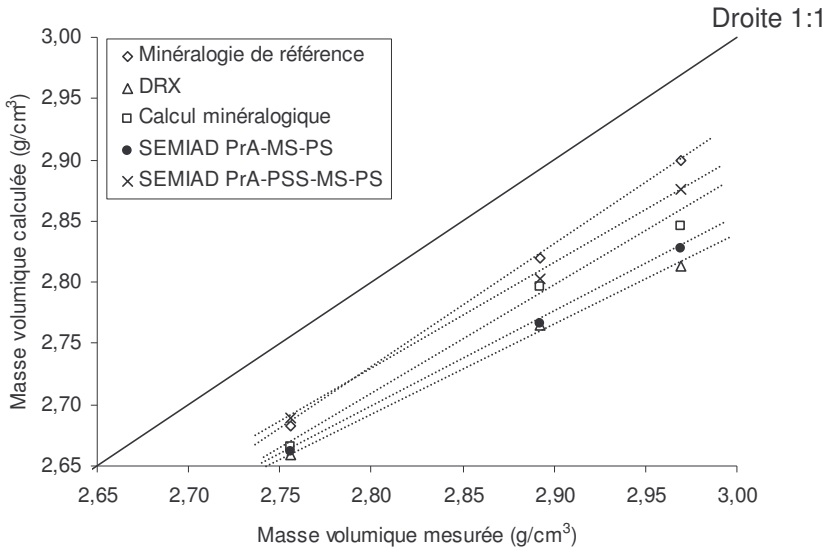


Figure 2.11 : Corrélation entre les masses volumiques calculées et les masses volumiques mesurées des mélanges de référence à partir des différentes estimations minéralogiques (minéralogie de référence, DRX, calcul minéralogique à partir des analyses ICP-AES, analyses SEMIAD PrA-MS-PS et SEMIAD PrA-PSS-MS-PS)

Les masses volumiques calculées se trouvent généralement en dessous de la courbe 1:1 et ont donc été sous-estimées. Ceci confirme ainsi la sous-estimation en minéraux de forte masse volumique (comme la pyrite) et la surestimation de minéraux de faible masse volumique (comme le quartz).

2.4.2. Validation de l'analyse SEMIAD

La minéralogie des trois mélanges de référence a été aussi déterminée par la méthode MEB-EDS-AI décrite dans ce chapitre. Les mélanges de référence ont servi pour la calibration de la méthode. Deux types de séries de corrections ont été testées : SEMIAD PrA-MS-PS et SEMIAD PrA-PSS-MS-PS, où PrA correspond à la probabilité d'analyse selon le diamètre de la particule (figure 2.7), PSS correspond à la sédimentation selon la taille des particules (figure 2.8), MS est la ségrégation minéralogique durant le durcissement de la résine et PS est l'effet de section des particules au polissage (figure 2.9).

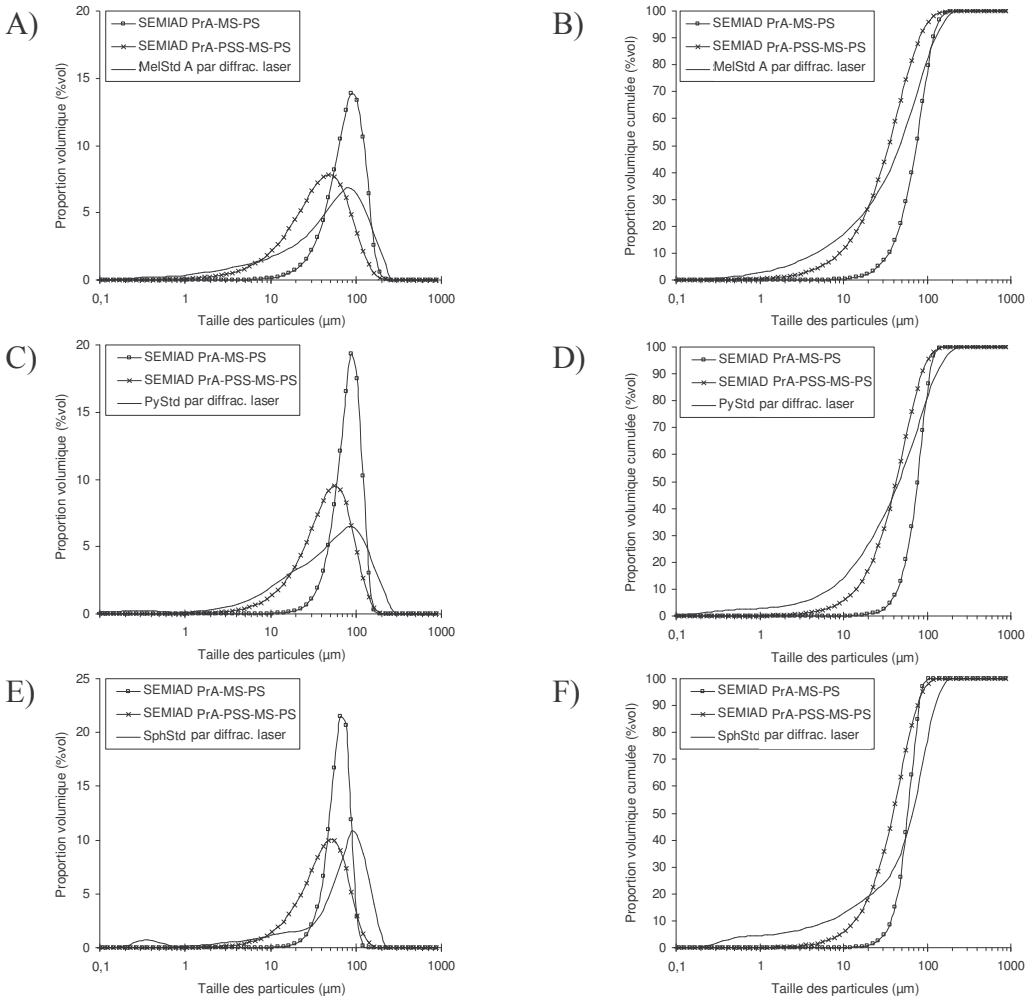
Les mélanges de référence ont été uniquement analysés au grossissement ×100 car, la taille granulométrique était majoritairement comprise entre 100 et 300 μm. Le tableau 2.6 présente les compositions minéralogiques obtenues par analyse MEB-EDS-AI avec les deux groupes de corrections. L'analyse réalisée avec trois corrections montre une bonne corrélation avec les phases majeures (pyrite et quartz) obtenues pour la minéralogies de référence (tableau 2.6). Cependant, les phases mineures et traces ont été mieux analysées avec l'analyse comportant les quatre corrections. Les phases majeures ont été dans ce dernier cas mal estimées. La pyrite a été sous-estimée et le quartz a été surestimé comme dans les méthodes traditionnelles. Le calcul des masses volumiques de la figure 2.11 confirme la sous-estimation de minéraux denses comme la pyrite ou la surestimation de minéraux de faible masse volumique comme le quartz et la calcite. Les analyses MEB-EDS-AI avec trois corrections sont clairement plus proches de la courbe

1:1, et donc, de la minéralogie de référence, que les analyses avec quatre corrections qui sont plus proches des analyses obtenues par les méthodes traditionnelles.

L'avantage de la méthode MEB-EDS-AI est de donner plus d'informations que les méthodes minéralogiques traditionnelles. La granulométrie minéral par minéral peut être déterminée par cette méthode. La figure 2.12 présente les histogrammes et les courbes cumulées pour la granulométrie globale et pour les différentes phases minérales des mélanges de référence. Les résultats pour les trois mélanges de référence ont été identiques. Seul le mélange de référence A est présenté dans la figure 2.12. L'analyse avec trois corrections donne plutôt des distributions granulométriques centrées sur la fraction majoritaire des distributions des échantillons purs obtenus par diffraction laser (figure 2.12-A, C, E, G, I et K). La figure 2.12 montre que les particules de taille inférieure à 30 µm sont relativement peu représentées par l'analyse avec trois corrections. En effet, la fraction inférieure à 30 µm correspond entre 5 et 20 % volumique selon les minéraux, alors que l'analyse par diffraction laser en a analysé plutôt entre 35 et 40 % volumique selon la phase minérale. L'analyse SEMIAD PrA-MS-PS a eu tendance à sous-estimer les particules fines en dessous de 30 µm. L'analyse avec quatre corrections présente une distribution granulométrique en termes de proportion de particules grossières et fines correspondant plus à l'analyse de référence par diffraction laser. Cependant, dans le cas de l'analyse avec quatre corrections, les distributions granulométriques étaient globalement plus fines que les analyses en diffraction laser, quelle que soit la phase minérale.

Globalement, les particules les plus fines des mélanges de référence n'ont pas été analysées correctement. Au grossissement × 100 et à la résolution 512 × 368 pixels, la plus petite particule observée est de 9 µm. Ce diamètre limite correspond au diamètre d'une particule de 9 pixels d'aire compte tenu des opérations mathématiques de traitement d'image décrites précédemment. Une limite de détection à 9 µm explique la faible précision en-dessous de cette taille. La figure 2.12-B montre que la fraction fine,

inférieure à 9 µm, correspond à environ 15 % volumique de l'échantillon selon la granulométrie au laser.



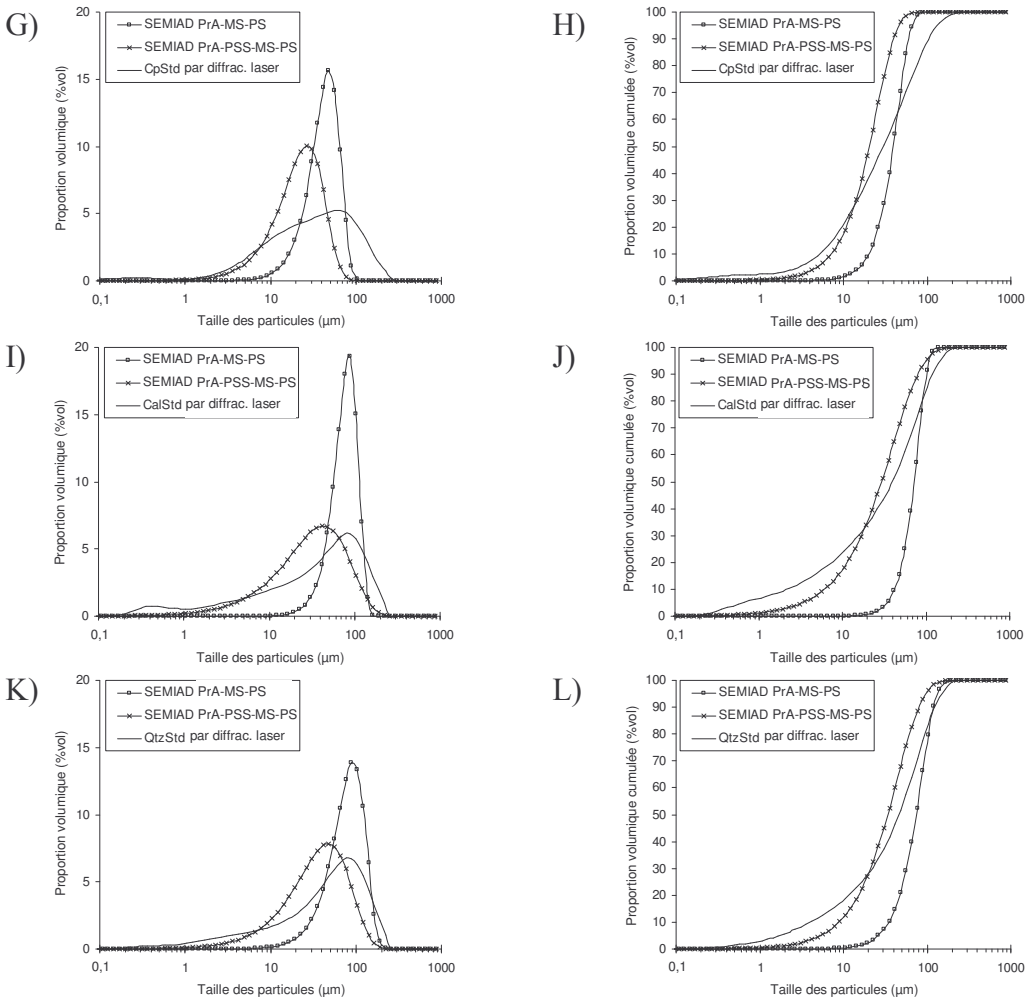


Figure 2.12 : Comparaison des distributions granulométriques de l'analyse globale du mélange standard A et de chaque phase minérale par analyse SEMIAD selon les deux types de corrections détaillées dans le texte.

L'analyse par diffraction laser sert de référence. A et B : mélange standard A global, C et D : pyrite, E et F : sphalérite, G et H : chalcopyrite, I et J : calcite, K et L : quartz (Grossissement du MEB: ×100 avec 10 000 particules)

Une autre limite de détection a été observée pour la fraction grossière. Toutes les distributions ont montré un intervalle étroit de particules grossières non analysées par la méthode MEB-EDS-AI (autour de 150 à 250 µm) (figure 2.12-A, C, E, G, I, et K). Le

grossissement par un facteur de 100 de l'analyse des mélanges de référence a été choisi en supposant que tout l'intervalle granulométrique de l'échantillon devait avoir une probabilité d'analyse supérieure à 50 % (équation 2.6), c'est-à-dire qu'une particule, quelle que soit sa taille, a plus d'une chance sur deux d'être analysée selon le principe décrit à la figure 2.7. L'absence de la fraction grossière 150-250 µm dans les distributions granulométriques de la figure 2.12 démontre que la probabilité d'analyse contrôlant le choix du grossissement devrait être plus élevée que les 50 % déterminés arbitrairement. Plusieurs tests encore en cours ont suggéré la nécessité d'une probabilité d'analyse des particules supérieure à 75-80 % pour la sélection du grossissement.

2.4.3. Minéralogie du rejet Abitibi

Le tableau 2.8 présente les compositions minéralogiques du rejet Abitibi obtenues avec les deux méthodes traditionnelles (DRX et calcul minéralogique basé sur la chimie) mais aussi avec la méthode MEB-EDS-AI utilisant les deux ensembles de corrections précédemment décrits (trois corrections : PrA-MS-PS et quatre corrections : PrA-PSS-MS-PS). Les quatre méthodes de minéralogie aboutissent à des compositions assez différentes. Le tableau 2.8 montre que la teneur en pyrite varie selon les analyses entre 8 et 27 % poids. Elle était plus faible dans le cas de l'analyse MEB-EDS-AI avec trois corrections, et maximale pour le calcul minéralogique à partir des analyses chimiques. Du point de vue des silicates, la composition de la chlorite était relativement identique pour les quatre méthodes, soit autour de 25 % poids. La composition en quartz et en muscovite, par contre, semblait avoisiner respectivement 27 et 5 % poids selon les deux méthodes traditionnelles alors que la composition en quartz a été grandement surestimée et celle en muscovite très sous-estimée avec la méthode MEB-EDS-AI. Les carbonates, quant à eux, ont été majoritairement observés par DRX et MEB-EDS-AI avec quatre corrections totalisant 15 % poids alors que le calcul minéralogique et l'analyse MEB-EDS-AI avec trois corrections se sont accordés sur un total autour de 4 % poids.

Tableau 2.8 : Compositions minéralogiques du rejet de concentrateur Abitibi avec différentes méthodes de quantification minéralogique

Minéral (% poids)	Analyse par diffraction des rayons X	Calcul minéralogique à partir des analyses chimiques	SEMIAD: PrA-MS-PS	SEMIAD: PrA-PSS-MS-PS
Pyrite	19,1	27,4	7,8	13,8
Sphalérite	0,0	0,3	0,1	0,2
Chalcopyrite	0,0	0,2	0,0	0,1
Quartz	26,6	27,9	51,2	38,5
Chlorite	27,7	26,9	25,5	22,7
Muscovite	5,3	5,4	1,3	2,9
Albite	3,2	6,6	10,8	5,6
Dolomite	6,4	3,6	1,9	2,7
Sidérite	7,4	1,0	1,4	12,0
Apatite	4,3	0,7	0,0	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

La figure 2.13 présente les granulométries des analyses MEB-EDS-AI et la granulométrie de référence par diffraction laser. La figure 2.13 montre l'absence de la fraction inférieure à 20 µm dans l'analyse MEB-EDS-AI avec trois corrections. L'analyse avec quatre corrections présente, quant à elle, une distribution granulométrique plus proche de la granulométrie de référence mesurée par diffraction laser. Dans ce dernier cas, la figure 2.13 montre que les particules grossières (50-200 µm) ont été légèrement surestimées et les particules fines (2-30 µm) ont été sous-estimées. Il est à noter que les analyses MEB-EDS-AI ont été pratiquées avec deux grossissements (× 100 et × 3000). Les deux fractions ont été fusionnées à 9 µm avec les proportions de la distribution granulométrique en diffraction laser (32 % de la fraction analysée à × 3000 et 68 % de la fraction × 100).

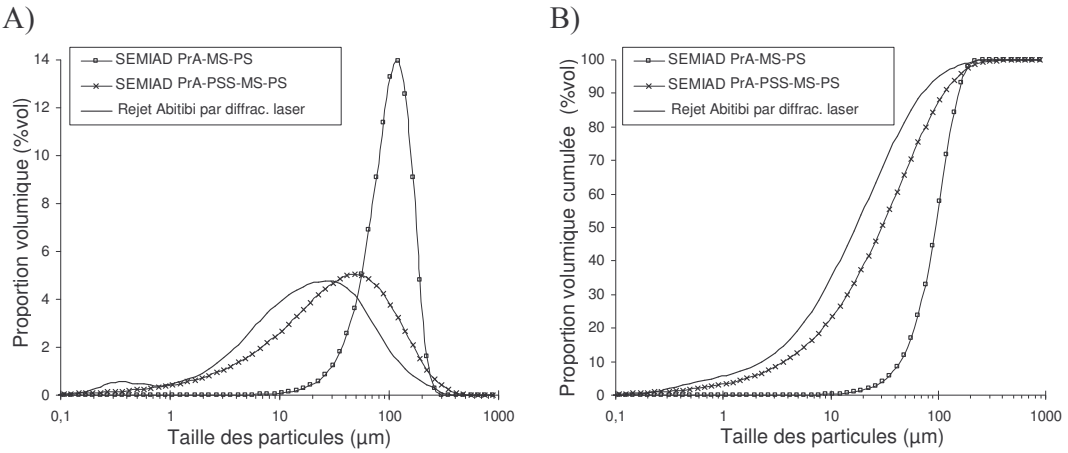


Figure 2.13 : Comparaison des distributions granulométriques des analyses globales du rejet de concentrateur Abitibi par analyse SEMIAD selon deux types de corrections : PrA-MS-PS et PrA-PSS-MS-PS

La figure 2.14 présente la distribution granulo-minéralogique du rejet Abitibi, c'est-à-dire la répartition granulométrique de chaque phase minérale identifiée avec l'analyse MEB-EDS-AI à quatre corrections. La figure 2.14 montre une grande variété dans les distributions granulométriques des différentes phases minérales. La pyrite est répartie entre 3 et 150 µm de manière relativement uniforme par rapport à la distribution granulométrique globale du rejet Abitibi. Les silicates sont concentrés dans les particules grossières supérieures à 10 µm alors que les carbonates sont répartis selon une distribution granulométriques présentant deux populations dont la majoritaire se situe dans les particules fines inférieures à 10 µm, l'autre se situant entre 30 et 100 µm.

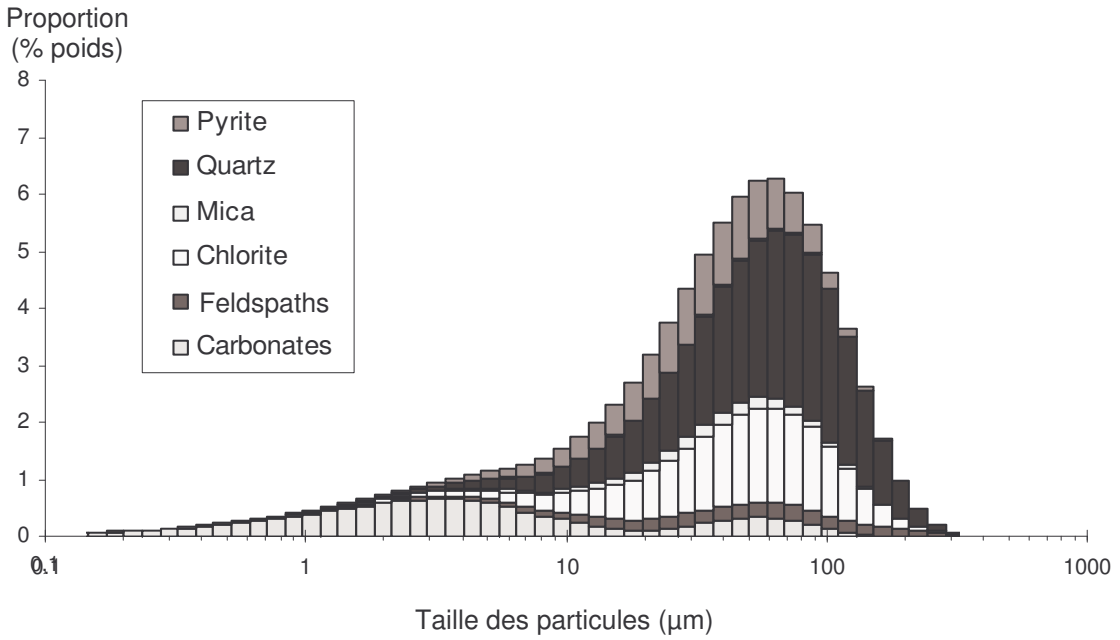


Figure 2.14 : Granulo-minéralogie du rejet de concentrateur Abitibi par analyse MEB-EDS-AI et le traitement des données SEMIAD (type de correction PrA-PSS-MS-PS)

2.5. Discussion

2.5.1. Caractérisation minéralogique des mélanges de référence

La première partie de ce chapitre présentait la mise au point de mélanges de référence représentatifs pour la calibration de la méthode développée à partir du MEB-EDS-AI. Les deux méthodes traditionnelles (DRX et calcul minéralogique basé sur les analyses chimiques) ont engendré des compositions minérales très différentes de la minéralogie attendue. Cette dernière, nommée minéralogie de référence dans les tableaux 2.2 et 2.4-A et B, a été estimée à partir des proportions massiques manuelles et de la minéralogie des échantillons de minéraux purs. Deux hypothèses peuvent être données pour expliquer cet écart :

i) La minéralogie déterminée et utilisée comme référence n'est pas assez précise, ainsi des erreurs dans les proportions massiques manuelles ou dans la

minéralogie des échantillons de minéraux purs pourraient être suspectées;

ii) L'efficacité des méthodes traditionnelles pour la quantification minéralogique pourrait être remise en cause, notamment en ce qui concerne l'analyse de la pyrite.

Concernant la première hypothèse, une erreur dans les proportions massiques manuelles est peu probable à cause de la sous-estimation systématique de la composition en pyrite. De plus, les proportions ont été validées par les masses volumiques des mélanges de référence recalculées à partir des masses volumiques des échantillons de minéraux purs (tableau 2.7-B). Par ailleurs, une erreur dans la minéralogie des échantillons de minéraux purs est là encore peu probable. En effet, la grande pureté de l'échantillon de pyrite pure – car c'est l'échantillon le plus influent sur la composition en pyrite – a été confirmée par quatre méthodes différentes : la mesure de la masse volumique, la microscopie optique, la diffraction des rayons X et le calcul minéralogique à partir des analyses chimiques. Ainsi, les minéralogies de référence présentées dans le tableau 2.6 peuvent être considérées comme fiables et représentatives de la composition minéralogique réelle des mélanges de référence.

Une question se pose alors : pourquoi les méthodes traditionnelles ont-elles sous-estimé la composition en pyrite des mélanges de référence ? Concernant l'analyse par DRX, la méthode Rietveld de quantification des phases minérales est connue pour être très sensible à la granulométrie des échantillons analysés (Rietveld, 1969; 1993). Les granulométries des échantillons de minéraux purs, après pulvérisation pour les fins de l'analyse en DRX, présentaient des particules de pyrite plus grossières que les autres phases minérales préparées dans les mêmes conditions (d_{50} = 12 µm au lieu de 5 µm; figure 2.1-C et D). Cette différence de granulométrie pourrait être liée à la grande cristallinité de la pyrite, montrant de beaux cubes à l'œil nu. Ainsi, la pyrite aurait été plus difficilement broyable que le quartz, contrairement à ce qui est couramment reporté dans les indices de broyabilité de ces minéraux. Cette différence de granulométrie de la

pyrite pourrait se répercuter dans les trois mélanges de référence aussi pulvérisés dans les mêmes conditions. La méthode de quantification Rietveld est bien connue pour être plus efficace avec de très faibles granulométries (cristallites entre 1 et 10 µm) (Whittaker, 2004). Les particules supérieures à 10 µm pourraient entraîner des pics de diffraction plus étroits (Taylor et Hinczak, 2001). Ce phénomène pourrait être responsable de la sous-estimation de la pyrite dans les mélanges de référence car elle pourrait être plus grossière que les autres phases minérales et majoritairement plus grossière que 10 µm.

Parallèlement, certains chercheurs ont soulevé la possibilité qu'une absorption plus importante des rayons X pourrait se produire pour certaines phases minérales (Henry *et al.*, 2004; Rancourt et Dand, 2005). Cela contribuerait à diminuer le signal des pics caractéristiques de la pyrite dans le spectre des rayons X, et, par conséquent, à diminuer son abondance lors de la quantification.

La composition en pyrite estimée par calcul minéralogique à partir des analyses chimiques est conditionnée par la teneur en soufre. L'analyse des hautes teneurs en soufre à l'ICP-AES est connue pour poser problème (chapitre 6). La correction proposée dans ce travail pourrait ne pas être suffisante pour la quantification du soufre et donc le calcul de la composition en pyrite.

2.5.2. Validation minéralogique et granulométrie des analyses SEMIAD

Les résultats des analyses minéralogiques des trois mélanges de référence avec MEB-EDS-AI et le traitement de données SEMIAD ont montré des estimations minéralogiques relativement bonnes selon les corrections d'analyse d'image appliquées. La méthode est essentiellement basée sur l'analyse d'image. Par conséquent, si une phase minérale n'est pas correctement représentée à l'image, elle ne sera pas correctement quantifiée. L'adéquation entre les distributions granulométriques réelles et

celles analysées par MEB-EDS-AI, pour chaque phase minérale, est donc une étape très importante d'une quantification minéralogique représentative. Dans cette optique, l'analyse des mélanges de référence avec trois corrections (PrA-MS-PS) a montré une distribution granulométrique plus représentative des fractions majoritaires que l'analyse avec quatre corrections (PrA-PSS-MS-PS). Ceci est bien illustré aux figures 2.12-A, C, E, G, I, et K) où l'intervalle des classes granulométriques en plus grandes proportions (40 à 200 µm) de SEMIAD PrA-MS-PS correspondent à celles obtenues par diffraction laser, alors que la distribution granulométrique de SEMIAD PrA-PSS-MS-PS présente toujours un décalage vers les fines particules (10 à 100 µm). La mauvaise estimation minéralogique des trois mélanges de référence, pour l'analyse avec quatre corrections, pourrait être attribuable à ce problème de représentativité au niveau de la granulométrie. La correction PSS pour la sédimentation dans la section, en fonction de la taille des particules, a équilibré la distribution granulométrique mais elle a conduit à une distorsion des proportions minéralogiques. Pourquoi la correction pour la sédimentation selon la taille des particules (PSS) n'a-t-elle pas été efficace dans ce cas ? Une partie de la réponse pourrait se trouver dans la taille relativement importante des particules des mélanges de référence. La correction PSS suppose une différenciation des particules selon leur taille pendant leur mouvement dans la résine époxy. Les particules plus grossières (supérieures à 60 µm) présente une sédimentation importante durant le temps de durcissement de la section polie. Ainsi cette fraction se serait majoritairement accumulée au fond de la section, au niveau de la surface d'analyse. Ceci a pu aboutir, après polissage, à une surface d'analyse représentative du point de vue de la granulométrie car la fraction supérieure à 60 µm compte pour plus de la moitié des mélanges de référence (figure 2.12-B). Ainsi la correction PSS ne serait pas nécessaire dans les cas de granulométrie majoritairement supérieure à 60 µm.

La figure 2.12-B montre qu'il manque environ 15 % volumique de particules fines dans les granulométries des mélanges de référence analysés par MEB-EDS-AI. Cette fraction fine aurait pu être obtenue par augmentation du grossissement et par une analyse en

deux grossissements différents associées durant le traitement des données. Cette procédure a été utilisée pour la caractérisation minéralogique du rejet de concentrateur.

2.5.3. Caractérisation minéralogique du rejet Abitibi

Le tableau 2.8 met en évidence la grande variation, du simple au double voire au triple, des compositions minéralogiques du rejet de concentrateur obtenues avec les quatre méthodes de caractérisation présentées dans ce chapitre. Ceci démontre la grande difficulté de caractérisation d'un matériel géologique complexe, tant par la diversité des phases minérales que par la large distribution granulométrique. Dans le cas étudié, aucune certitude n'a été obtenue avec les méthodes traditionnelles en termes de caractérisation minéralogique (qualitative et quantitative). La méthode MEB-EDS-AI a clairement exprimé une sous-estimation de la composition en pyrite (entre 8 et 14 % poids contre 19 à 27 % poids pour la DRX et le calcul minéralogique) et une surestimation de la composition en silicates (de 70 à 90 % poids contre environ 65 % poids pour la DRX et le calcul minéralogique) (tableau 2.8). Comme il a été précédemment spécifié, la quantification d'une phase minérale est conditionnée par l'observation des particules de cette phase minérale. Les distributions granulométriques de la figure 2.13 ont clairement démontré que l'analyse avec quatre corrections était la plus représentative de la granulométrie. En effet, dans le cas du rejet de concentrateur Abitibi (figure 2.13), la granulométrie de référence par diffraction laser est relativement fine (10-50 μm) et l'effet de la sédimentation selon la taille des particules devrait avoir un impact sur la représentativité de la surface analysée. La correction PSS est nécessaire dans ce cas. L'analyse MEB-EDS-AI n'a pas été suffisamment efficace pour atteindre les estimations minéralogiques des méthodes traditionnelles. Les corrections utilisées permettent d'ajuster les données mais leur efficacité dépend de la qualité des données observées par MEB-EDS-AI. La distribution granulométrique de l'analyse avec quatre corrections a montré un enrichissement relatif en particules grossières par rapport à l'analyse en diffraction laser (figure 2.13). La distribution granulométrique selon les

phases minérales de la figure 2.14 a montré une prédominance des silicates dans les fractions grossières. Comme ce sont les particules grossières qui ont été le plus analysées selon la distribution granulométrique, il est logique de penser que ces particules, majoritairement silicatées, ont servi préférentiellement à la quantification minéralogique, présentant ainsi une surestimation des silicates. À l'inverse, la pyrite manquante, qui corrigerait la sous-estimation de cette phase minérale, pourrait se trouver dans la fraction fine absente de la distribution granulométrique (3-30 µm à la figure 2.13-A), puisque la pyrite est distribuée de manière plus uniforme sur l'intervalle granulométrique du rejet de concentrateur (de 3 µm à 100 µm avec une proportion par classe granulométrique n'exédant pas 1 % poids). L'amélioration de l'analyse MEB-EDS-IA, et notamment de l'analyse de la fraction fine manquante, pourrait être faite par un comptage plus important des particules fines ou l'application de corrections stéréologiques mieux adaptées. Des corrections stéréologiques prenant en compte la forme des particules notamment pourraient être envisagées et permettre une meilleure description des particules et une meilleure estimation de la proportion de chaque classe granulométrique dans l'échantillon.

Du point de vue de l'environnement minier, le rejet Abitibi étudié est bien connu comme étant générateur d'acide. En effet, la teneur en pyrite serait supérieure à 20 % poids et les minéraux neutralisants (comme la dolomite) sont en faible proportion, autour de 5 % poids (tableau 2.8-analyses DRX et calcul minéralogique). Une stratégie de gestion environnementale est donc requise. L'analyse minéralogique réalisée dans le cadre de ce chapitre a mis en évidence la diversité des sulfures présents dans ce rejet de concentrateur Abitibi. Il comprend de la pyrite, de la sphalérite et de la chalcopyrite. La pyrite est le sulfure largement majoritaire et serait la principale source de drainage minier acide. Cependant, les sulfures de zinc ou de cuivre tels que la sphalérite et la chalcopyrite peuvent être à l'origine de pollution métallique, principalement Zn et Cu mais aussi d'autres métaux plus rares tels que Cd, Se, Ge, In… La granulométrie de la pyrite a été uniquement analysable par la méthode MEB-EDS-AI. En prenant en compte

la possibilité de particules fines de pyrite (3-30 µm) supplémentaires dans l'estimation minéralogique de la figure 2.14, les sulfures semblent principalement plus grossiers que 5 µm. L'oxydation de la pyrite et la génération de drainage minier acide devraient donc être marquées mais pourraient prendre plus de temps que dans le cas d'une granulométrie ultrafine très inférieure à 10 µm. L'analyse minéralogique du rejet de concentrateur Abitibi permet donc d'aborder une étude de faisabilité préliminaire de la gestion du risque de drainage minier acide. La prédominance de la pyrite et sa granulométrie supérieure à 5 µm sont des caractéristiques favorables à une prise en charge du rejet par désulfuration par flottation. Ainsi, la majeure partie de la pyrite génératrice de drainage minier acide pourra être retirée, car la flottation est très efficace pour les granulométries supérieures à 5 µm. Par ailleurs, s'il reste des sulfures non flottés dans le résidu désulfuré, il pourrait s'agir de particules majoritairement fines s'oxydant rapidement. L'acidité produite par les sulfures résiduels pourrait être aisément neutralisée par l'abondance de carbonates observés dans la fraction fine (< 10 µm à la figure 2.14).

2.6. Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif principal était la comparaison de différentes méthodes minéralogiques traditionnelles (DRX et calcul minéralogique à partir des analyses chimiques) et novatrices (développement d'une méthode SEM-EDS-AI avec traitement de données par SEMIAD) pour la caractérisation d'un rejet de concentrateur générateur de drainage minier acide. La préparation de trois mélanges minéralogiques de référence a permis de tester les différentes méthodes minéralogiques, mais aussi de valider la méthode MEB-EDS-AI présentée dans ce chapitre. Les résultats ont mis en évidence les points suivants :

i) Toutes les méthodes minéralogiques ont des limites et aucune ne peut prétendre, à elle seule, informer l'opérateur avec une caractérisation minéralogique précise (au moins à 0,1 % poids près) et complète en terme

d'information minéralogique (granulo-minéralogie notamment). Une stratégie de caractérisation minéralogique est donc nécessaire. L'association de différentes méthodes minéralogiques comme suggérée dans ce chapitre – mesure de masse volumique, granulométrie globale, DRX, analyse chimique, calcul minéralogique – est apparue comme un moyen efficace d'estimer la vraie minéralogie d'un matériel géologique;

ii) L'analyse en DRX est très efficace pour l'analyse qualitative des phases mineures et majeures. Cependant, l'analyse quantitative de la minéralogie est très sensible aux paramètres de préparation avant analyse et aux différences d'absorbance des rayons X des minéraux. La méthode Rietveld devrait être optimisée préalablement pour améliorer la quantification à partir des données DRX : en incluant par exemple la prise en compte de la granulométrie et la correction pour l'absorbance;

iii) Le calcul minéralogique à partir des analyses chimiques issues de l'ICP-AES aboutit à une excellente estimation des sulfures mineurs et en traces. Les phases majeures sont mal quantifiées, à cause, notamment, des concentrations élémentaires trop élevées comme c'est le cas du soufre qui a servi de base à la quantification de la pyrite. De plus, cette méthode requiert la connaissance des minéraux présents et leur composition élémentaire;

iv) La détermination de la masse volumique d'échantillons pyriteux permet souvent une bonne estimation du contenu en pyrite;

v) L'analyse par MEB-EDS-AI a été confirmée comme une méthode très informative. Elle est la seule à proposer une granulo-minéralogie avec des classes granulométriques relativement étroites (quelques micromètres, contre quelques dizaines de micromètres avec une séparation par tamisage). Cependant, des précautions d'analyse et des corrections sont recommandées afin d'améliorer la précision des résultats. Il faut prendre en compte la probabilité d'analyse des particules grossières selon le grossissement, la sédimentation des particules dans la section polie et les corrections

stéréologiques pour l'analyse en deux dimensions d'une surface issue d'un sectionnement de particules tridimentionnelles;

vi) Le choix du grossissement devrait permettre l'échantillonnage d'une distribution granulométrique large. Il ressort de cette étude que la probabilité d'analyse des particules les plus grossières doit être nettement supérieure au 50 % arbitrairement choisi. Une probabilité d'analyse supérieure à 75 % est suggérée pour toutes les tailles de particules contenues dans l'échantillon afin d'obtenir une meilleure précision des résultats granulo-minéralogiques;

vii) Les corrections stéréologiques proposées dans ce chapitre (probabilité d'analyse, sédimentation différentielle, diamètres apparents d'une section polie) pourraient paraître un peu simplistes mais elles sont basées sur des phénomènes réels. Elles ont été relativement efficaces dans certains cas. Cependant, les calculs des corrections ne comprenaient pas l'effet de la forme des particules qui peut, dans les cas de particules filiformes, entraîner une erreur significative (de 10 à 300 %) de l'estimation du diamètre et donc de la quantification du minéral.

En perspectives, le perfectionnement des corrections, les paramètres des libérations minérales (capitaux dans le traitement minéral d'un matériel complexe) et l'estimation de la surface spécifique (importante dans la prédiction et la quantification du drainage minier acide) seront les prochains aspects à affiner pour mieux optimiser la méthode MEB-EDS-AI développée avec le traitement de données SEMIAD.

CHAPITRE 3

CHIMIE SUPERFICIELLE DE LA PYRITE : DÉPRESSION EN MILIEU ALCALIN PAR DIFFÉRENTS RÉGULATEURS DE PH

Ce chapitre débute la présentation des travaux fondamentaux qui font aussi l'objet des deux prochains chapitres. Dans le présent chapitre, l'étude de la chimie superficielle de la pyrite et des mécanismes de la dépression en fonction du pH sont principalement décrit.

Résumé de l'article

La pyrite est souvent considérée comme un minéral non économique. Elle est donc déprimée pour ne pas être récupérée pendant les étapes de flottation de la chaîne de traitement du minerai. Peu d'études se sont penchées sur la chimie superficielle des espèces inorganiques de la pyrite pendant cette dépression. La plupart ont porté principalement sur la caractérisation de la phase organique adsorbée. Il est proposé dans ce chapitre de faire le lien entre les espèces superficielles issues de l'oxydation de la pyrite et l'adsorption de xanthate. L'effet du pH a été principalement étudié avec quatre types de régulateurs. Il apparaît que la dépression de la pyrite en conditions alcalines correspond à une différenciation des proportions de sulfates de fer superficiels. Des sulfates ferreux et ferriques sont présents en surface de la pyrite en proportion équivalente, à pH neutre. Puis, les sulfates ferriques prédominent à pH alcalin avec aussi des sulfates ferriques hydroxylés. La chaux exercerait une dépression particulière en générant des sulfates ferriques hydroxylés de type calciocopiapite ($CaFe^{III}_4(OH)_2(SO_4)_6.13H_2O$) très stables. L'adsorption de xanthate a permis de mettre en évidence la dépression de la pyrite. L'application des résultats à la désulfuration est discutée. En effet, la flottation de rejets de concentrateur dépend essentiellement de

l’état déprimé des surfaces des minéraux sulfurés en sortie de la chaîne de traitement du minerai.

Mots clés

Rejet de concentrateur; pyrite; flottation; état de surface; pyrite; dépression; chaux; soude.

3.1. Introduction

Dans les gisements comportant des sulfures métalliques, la pyrite est souvent considérée comme non économique (si elle ne contient pas d'or). Elle est donc déprimée pendant le traitement pour permettre la flottation des sulfures métalliques d'intérêt économique. La pyrite se retrouve alors concentrée dans les rejets de concentrateur où elle forme la phase sulfurée majoritaire (Aubertin *et al.,* 2002a). L'oxydation de la pyrite des résidus miniers est à l'origine du drainage minier acide. Ce dernier est caractérisé par des pH très bas et d'importantes quantités de métaux en solution. Une des méthodes avancées pour lutter contre le drainage minier acide consiste à retirer la fraction sulfureuse des résidus; c'est la désulfuration environnementale (Bussière *et al.*, 1998). La technique de séparation minérale la plus étudiée, depuis une dizaine d'années, est la flottation de la fraction sulfureuse au moyen de collecteur de type xanthate (Leppinen et Palosaari, 1995; Leppinen *et al.,* 1997; Benzaazoua *et al.,* 2000a; Benzaazoua et Kongolo, 2003; Kongolo *et al.,* 2004; Bussière *et al.,* 2004, Bois *et al.,* 2005). Le défi de la désulfuration environnementale par flottation est donc de flotter avant la sortie de la chaîne de traitement, une pyrite déprimée pendant le traitement. La compréhension des mécanismes de dépression de la pyrite est capitale pour l'efficacité de la désulfuration environnementale par flottation.

La dépression a été définie comme l'action d'empêcher l'effet d'un collecteur sur un minéral (Sutherland et Wark, 1955) ou l'action de rendre la surface d'un minéral plus hydrophile (Finkelstein et Allison, 1976). L'hydrophilie ou l'hydrophobie, induites par la réaction d'une surface minérale avec un collecteur, dépendent en grande partie de la réactivité de la surface du minéral et des espèces superficielles qui vont se former en lien avec la réactivité de la surface. Smart (1991) distingue trois types de phénomènes superficiels entraînant la dépression d'un sulfure : i) les espèces superficielles d'oxydation (nanométriques); ii) les particules colloïdales d'hydroxydes de fer (1 à 5 μm); iii) les fines particules minérales (< 5 μm).

Il est reconnu, depuis les années 1980, que la diversité des espèces superficielles d'oxydation de la pyrite dépend de la composition chimique du minéral et du mode de préparation (broyage : broyage sec ou humide, nature des corps broyants; conditionnement : gaz en présence, pH, Eh, réactifs en solution, temps d'exposition). Il est souvent difficile d'obtenir une information complète et précise sur ces relations car parfois ni la composition ni l'origine géologique de la pyrite ne sont précisées. Par ailleurs, les modes de préparation varient constamment, et les techniques d'analyse des surfaces (XPS, AES, SEM, DRIFTS, STM, SAM ou électrochimie) n'ont pas les mêmes sensibilités et, surtout, pas les mêmes profondeurs de pénétration. L'annexe A.3 synthétise, selon les principaux résultats bibliographiques, la nature des phases superficielles de la pyrite. Selon les tableaux de l'annexe A.3 sur le CD ajouté à la fin de la thèse, la nature des espèces superficielles semble peu varier, seule l'abondance de chacune d'elles est influencée par le mode de préparation et de conditionnement. Dans le cas de la pyrite, la dépression se traduit généralement au niveau superficiel par la mobilisation des sites actifs ferrifères intervenant dans l'adsorption de collecteur (Fuerstenau *et al.,* 1968; Wang, 1995). La distribution spatiale des espèces superficielles a clairement été décrite par de Donato *et al.* (1991; 1993; 1998). La surface de la pyrite est oxydée de manière très inégale. Des zones de très faible oxydation (environ quelques nanomètres d'extension verticale) sont distribuées entre des zones de plus forte oxydation formant des structures de plusieurs dizaines de nanomètres (Smart, 1991; Smart *et al.*, 2003). Ces zones oxydées s'apparentent alors à des piliers localisés de manière hétérogène en surface de la pyrite. L'hétérogénéité de la réactivité superficielle de la pyrite est à l'origine de l'hétérogénéité de la distribution et de l'extension verticale des zones oxydées. La base des piliers est constituée d'une zone riche en soufre élémentaire et polysulfures. Le pilier est structuré par un squelette d'oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer. Des sulfates de fer se greffent autour de ce squelette avec prédominance de sulfate ferreux à la base et de sulfates ferriques hydratés en sommet de pilier. C'est cette hétérogénéité chimique superficielle qui va orienter le comportement de la pyrite.

Ce chapitre présente les résultats d'une étude sur l'effet superficiel de la dépression de la pyrite par augmentation du pH. Trois types de régulateurs de pH ont été utilisés : $Ca(OH)_2$, CaO et NaOH. Les espèces superficielles ont été analysées par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse. Les tableaux de l'annexe A.4 sur le CD ajouté à la fin de la thèse synthétisent les différentes vibrations en spectrométrie infrarouge des espèces superficielles de la pyrite observées dans la littérature. Ainsi, dans ce chapitre, l'état superficiel de la pyrite a pu être décrit selon le type de préparation, le pH et le type de réactif utilisé. L'état activé/déprimé de la surface de la pyrite a été étudié au travers de sa capacité à réagir avec un collecteur de type xanthate : l'isoamylxanthate de potassium ($(CH_3)_2$-CH-CH_2-CH_2-O-CS_2K). Des corrélations ont été établies entre la nature des espèces superficielles de la pyrite et l'adsorption de xanthate.

3.2. Méthodes expérimentales

3.2.1. Matériel

3.2.1.1. Préparation des échantillons

La pyrite utilisée dans cette étude provient de la mine Pb-Zn de Huanzala, Pérou, (gisement de type skarn à adulaire-séricite avec pyrite). Les analyses chimiques et minéralogique ont montré une haute pureté en pyrite (tableau 3.1-A et B). Les analyses ont été réalisées respectivement avec un appareil à diffraction des rayons X (*Bruker AXS* modèle D8 Advanced) et une microsonde électronique (*Cameca* modèle SX100). L'échantillon de pyrite a été broyé à sec par un pulvériseur à anneaux rotatifs en carbure de tungstène (*Retsch* modèle Mill RS 100) puis tamisé à sec. Deux fractions granulométriques ont été préparées à partir du même lot de pyrite : une fraction cible (32-63 μm) pour faciliter les analyses des espèces superficielles par spectrométrie infrarouge et une fraction globale (0-150 μm) représentative de la granulométrie d'un

rejet de concentrateur (Benzaazoua *et al.*, 1998; Bussière *et al.*, 1998).

Tableau 3.1 : Composition de l'échantillon de pyrite et des quatre régulateurs de pH (A: Analyses minéralogiques (DRX) de l'échantillon de pyrite du Pérou; B : analyse chimique (EPMA) des grains de pyrite; C : Composition des quatre régulateurs de pH)

A) Analyses minéralogiques (DRX) de l'échantillon de pyrite du Pérou

Minéral	Composition (% poids)
Pyrite	99,3 ± 0,2
Sphalérite	0,4 ± 0,2
Quartz	0,3 ± 0,2

Conditions analytiques DRX : Quantification avec la méthode Rietveld via le logiciel *Topas*

B) Analyses chimiques (EPMA) des grains de pyrite du Pérou

Elément	Composition
Fe	47,2 ± 0,5 % poids
S	52,7 ± 0,7 % poids
Co	250 ± 50 ppm
Cu	< 56 ppm
Ni	< 80 ppm
Zn	< 113 ppm
As	< 95 ppm
Au	< 205 ppm
Sb	< 209 ppm
Pb	< 680 ppm
Bi	< 387 ppm
Mo	< 331 ppm

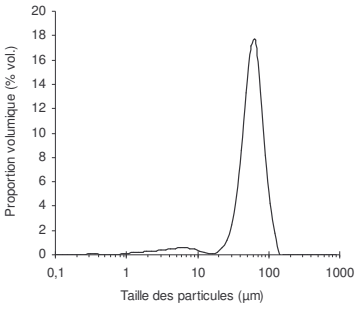
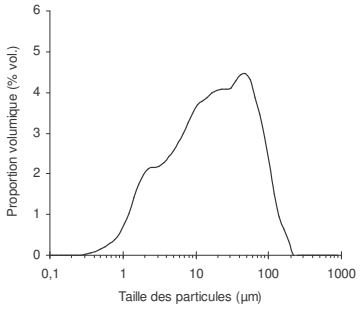
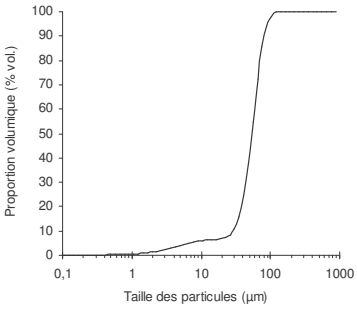
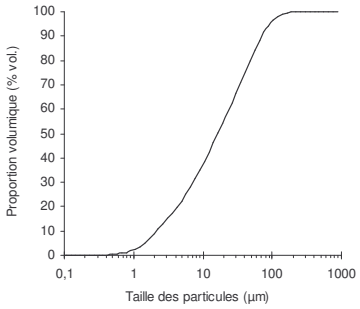
Conditions analytiques EPMA : Voltage: 20 kV; Temps de comptage : 60 s; Courant : 200 nA (Fe et S) et 20 nA (autres éléments)

C) Composition des quatre régulateurs de pH

NaOH utilisé en solution	$Ca(OH)_2$ utilisé en solution	$Ca(OH)_2$ solide	CaO solide
De Labosi	De Labosi	De l'industrie minière	De l'industrie minière
NaOH = 98 % poids H_2O = 2 % poids	$Ca(OH)_2$ = 96 % poids H_2O = 4 % poids	$Ca(OH)_2$ = 57 % poids $CaCO_3$ = 43 % poids	CaO = 90 % poids $CaCO_3$ = 1 % poids H_2O = 9 % poids

Le tableau 3.2 présente les distributions granulométriques des poudres de pyrite analysées par diffraction laser (*Malvern* modèle Mastersizer S). Les distributions granulométriques du tableau 3.2 montrent que la fraction cible 32-63 µm présente une granulométrie plus grossière que la fraction globale 0-150 µm ($d_{50\ 32\text{-}63\ \mu m}$ = 53,1 alors que $d_{50\ 0\text{-}150\ \mu m}$ = 14,6 µm) cette dernière sera aussi appelée fraction fine. Une surface spécifique de 0,12 m^2/g et 0,89 m^2/g a été déterminée respectivement pour les fractions 32-63 µm et 0-150 µm par adsorption d'azote et la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) sur un analyseur de *Micromeritics-Folio Instruments* modèle Gimini III 2375.

Tableau 3.2 : Distribution granulométrique et surface spécifique des deux fractions de pyrite

Fraction granulométrique	32-63 µm	0-150 µm
Diamètres représentatifs	d_{10} = 27,2 µm d_{50} = 53,1 µm d_{90} = 89,3 µm	d_{10} = 2,0 µm d_{50} = 14,6 µm d_{90} = 61,6 µm
Distribution granulométrique		
Distribution cumulative		
Surface spécifique	0,12 m^2/g	0,89 m^2/g

Les échantillons de pyrite ont été conditionnés, le jour même de leur broyage, dans des cellules fermées de 40 mL remplies avec 3 g de pyrite et avec une quantité croissante de

régulateur de pH. En industrie, les réacteurs de conditionnement sont généralement ouverts pour permettre à l'oxygène de se solubiliser dans la pulpe. Or, des travaux, qui seront présentés dans le chapitre 6, ont montré que le conditionnement en réacteur ouvert ne modifiait que très faiblement le taux d'oxygène dans l'eau. Les cellules avec la poudre de pyrite et le régulateur ont été complétées avec de l'eau ultra-pure (18,2 MΩ.cm à 25 °C) par un système de filtration *Millipore*. Le conditionnement a été pratiqué par agitation rotative dans une chambre à température contrôlée (une heure pour le conditionnement du pH et dix minutes de conditionnement du collecteur). Une centrifugation de 20 minutes à 10 000 tr/min a été réalisée pour séparer les phases liquide et solide. Après centrifugatio, les surfaces de la pyrite ont été analysées par spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse et transformée de Fourier (DRIFTS). Le pH et le Eh ont été mesurés sur la phase liquide qui a été analysée en spectrophotométrie ultraviolette.

3.2.1.2. Réactifs

Quatre différents régulateurs de pH ont été utilisés dans cette étude pour déprimer la pyrite par augmentation du pH : l'hydroxyde de sodium en solution (NaOH solution), l'hydroxyde de calcium en solution et filtré sous vide d'air à 0,45 µm ($Ca(OH)_2$ solution), l'hydroxyde de calcium solide ($Ca(OH)_2$ solide) et l'oxyde de calcium en phase solide (CaO solide). Les solides d'oxyde et d'hydroxyde de calcium sont des produits industriels de pureté technique. L'oxyde de calcium est pur à 90 % poids. Quelques pourcentages d'eau et des traces de carbonates ont été aussi décelés. Beaucoup de carbonates sont présents dans le produit d'hydroxyde de calcium (tableau 3.1-C). La purification de l'hydroxyde de calcium par dissolution et filtration a permis d'éliminer une grande partie des carbonates, mais il en est resté un peu dans la solution filtrée. Ainsi, l'hydroxyde de calcium utilisé sous forme de solution, tout comme l'hydroxyde de sodium, sont des produits de qualité laboratoire avec une pureté analytique de *Labosi* (tableau 3.1-C).

L'isoamylxanthate de potassium ($(CH_3)_2$-CH-CH_2-CH_2-O-CS_2K nommé KiAX dans la suite des travaux) a été utilisé pour évaluer la dépression de la pyrite. Le collecteur provenait de *Cytec Chemicals*. La pureté technique a montré une proportion en xanthate entre 60-70 % poids. Le dosage du xanthate a été pratiqué par spectrophotométrie ultraviolette à la longueur d'onde de 301 nm (Kongolo *et al.,* 2004). Les impuretés pourraient être attribuables aux produits de synthèse ou de dégradation du xanthate tels que l'eau, le disulfure de carbone, l'hydroxyde de potassium ou l'alcool isoamylique. Toutes les concentrations reportées dans ce chapitre on été calculées en fonction de la pureté en xanthate basée sur des analyses journalières en spectrophotométrie ultraviolette de la solution mère du collecteur. Des composés de pureté analytique de sulfate ferreux heptahydraté (99,5 % poids $FeSO_4.7H_2O$) de *Merck* et de sulfate ferrique (84 % poids $Fe_2(SO_4)_3$) de *Prolabo* ont été utilisés pour la calibration des courbes dans la quantification du rapport Fe^{II}/Fe^{III} dans les sulfates superficiels.

3.2.2. Méthodes d'analyse

Dans cette étude, différentes méthodes spectroscopiques ont été utilisées pour la caractérisation qualitative et quantitative de la chimie de surface de la pyrite et des interactions collecteur/pyrite

3.2.2.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse

Cette technique a permis la caractérisation des espèces superficielles de solides finement divisés. Un spectre a été récolté avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (*Bruker AXS* modèle IFS 55) équipé d'un détecteur aux tellures de mercure-cadmium à large bande (6000-600 cm^{-1}) et refroidi à l'azote liquide. Un accessoire de réflexion diffuse (Prayings Mantis de *Harrick Corporation*) a été utilisé. Le trajet optique a été ajusté pour minimiser les interférences de réflexions spéculaires.

Tous les spectres dans l'intervalle 4000-600 cm^{-1} (200 points de balayage avec une résolution de 2 cm^{-1}) ont été tracés en unité d'absorbance qui représente le logarithme du rapport des intensités $R_{KBr}/R_{Échantillon}$ (où R_{KBr} et $R_{Échantillon}$ représentent les intensités du faisceau diffu pour la référence et pour l'échantillon).

Les spectres des surfaces de la pyrite ont été corrigés numériquement pour l'eau et le dioxyde de carbone atmosphérique par soustraction des spectres purs de ces deux composés.

3.2.2.2. Spectrophotométrie ultraviolet-visible

Les spectres UV-Visible ont été acquis avec un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau de type *Shimadzu*-2100 de gamme de longueurs d'onde de 190 à 800 nm avec une résolution de 2 nm. Des cellules de quartz de 1 cm de distance optique ont été utilisées pour mesurer la concentration en KiAX. Tous les spectres sont exprimés en unité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde. L'absorbance du xanthate à 301 nm est proportionnelle à la concentration selon la loi de Beer-Lambert avec un coefficient d'extinction molaire $\varepsilon = 17660$ $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour l'ion n-amylxanthate en solution dans de l'eau ultra-pure (Poling, 1976; Kongolo, 1991).

3.2.2.3. Analyse chimique du liquide

Les solutions ont été analysées pour le pH et le potentiel d'oxydoréduction en utilisant une électrode de platine avec un électrolyte de calomel ($E_{0\ Hg/Hg2Cl2} = 241,5$ mV). Toutes les valeurs du potentiel d'oxydoréduction ont été converties par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (SHE).

3.3. Résultats et discussion

Dans ce chapitre, plusieurs facteurs influençant l'état de surface de la pyrite ont été étudiés : le type de broyage, le pH, le type de réactif et la granulométrie. L'interprétation des différents résultats a permis une description de la chimie superficielle de la pyrite en fonction du type de conditionnement. L'influence des espèces superficielles de la pyrite sur l'adsorption de collecteur de type xanthate a été abordée sous l'angle de la dépression. Un modèle de distribution des espèces superficielles de la pyrite termine ce chapitre.

3.3.1. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite après broyage à sec et mise en solution

La figure 3.1 présente les spectres en infrarouge en mode réflexion diffuse dans l'intervalle 2000-800 cm^{-1} de la pyrite broyée à sec à différentes périodes de l'étude. Les spectres impairs correspondent à l'état de surface directement après broyage. Les spectres pairs correspondent à l'état de surface après immersion dans de l'eau ultrapure selon les proportions décrites dans la partie « matériel et méthodes » de ce chapitre. Les principaux massifs identifiés par Cases *et al.* (1989a; 1990; 1993), de Donato et al. (1991; 1999) et Kongolo (1991), à 1630 cm^{-1} et 1300-900 cm^{-1} (M_1) ont été modifiés par la mise en solution. Le massif M_0 (1500-1400 cm^{-1}) était absent des surfaces de pyrite préparées par broyage à sec et mise en solution. Le massif M_2 (900-600 cm^{-1}) n'est pas présenté dans la figure 3.1, car il ne présentait aucune modification significative comme l'ont constaté auparavant de nombreux auteurs (Cases *et al.,* 1989a; 1990; 1993; de Donato *et al.,* 1991; 1999).

Les spectres impairs de la figure 3.1 montrent bien que cet état de surface varie d'un broyage à l'autre (notamment entre les différentes fractions granulométriques). Cependant, tous les pics caractéristiques se retrouvent sur les spectres impairs de la

figure 3.1 (1630, 1195, 1121, 1070, 1025 et 950 cm^{-1}) indiquant que les espèces superficielles sont de même nature. Ainsi, conformément à la synthèse de l'annexe A.3 sur le CD à la fin de la thèse, c'est plutôt la proportion relative des espèces superficielles qui varie selon les conditions atmosphériques du broyage, ces dernières n'ayant pas été contrôlées dans cette étude. On peut constater que les spectres de la fraction 0-150 µm, broyée à la même période en novembre, présentent des profils très similaires (figure 3.1-B; spectres 1 et 3 pour le broyage à sec, et spectres 2 et 4 pour la mise en solution).

Quelle que soit la période de préparation, on constate que le profil général des spectres de mise en solution (spectres pairs de la figure 3.1) correspond à l'état de surface du minéral après broyage à sec. Cependant, la mise en solution a abouti à une diminution notable du massif M_1 par rapport à la surface issue du broyage à sec. Ce massif est essentiellement porteur des phases sulfatées, principalement associées au fer. Les bandes de vibrations à haute fréquence à 1195 et 1120 cm^{-1} ont disparu par la mise en solution (figure 3.1; bandes numérotées d et f). Cette disparition est moins évidente pour la fraction globale (figure 3.1-B). Dans le cas de la fraction 0-150 µm, on a plutôt une diminution de l'épaulement du massif M_1 à 1195 cm^{-1}. Cette différence de comportement est attribuable à la finesse de la fraction 0-150 µm qui présente ainsi plus d'espèces superficielles oxydées. Ce point est confirmé par l'aire du massif M_1 qui est plus importante dans le cas de la fraction fine 0-150 µm que dans le cas de la fraction cible 32-63 µm (figure 3.1). Les bandes à 1195 et 1120 cm^{-1} sont caractéristiques d'une vibration S-O engagée dans une structure de type sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3$) (annexe A.4 sur CD à la fin de la thèse). De plus, la vibration O-H à 1630 cm^{-1} (figure 3.1; bandes a) a diminué aussi sensiblement, notamment pour les spectres de la fraction cible 32-63 µm (figure 3.1; spectres A). Cette bande est caractéristique de l'eau de constitution moléculaire. Le sulfate ferrique soluble en surface de la pyrite était donc certainement hydraté et pourrait être de la forme $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$, comme l'ont suggéré plusieurs auteurs (Cases *et al.,* 1989a; 1990; 1993; de Donato *et al.,* 1991; 1999; Dunn *et al.*, 1992; Godocíková *et al.,* 2002).

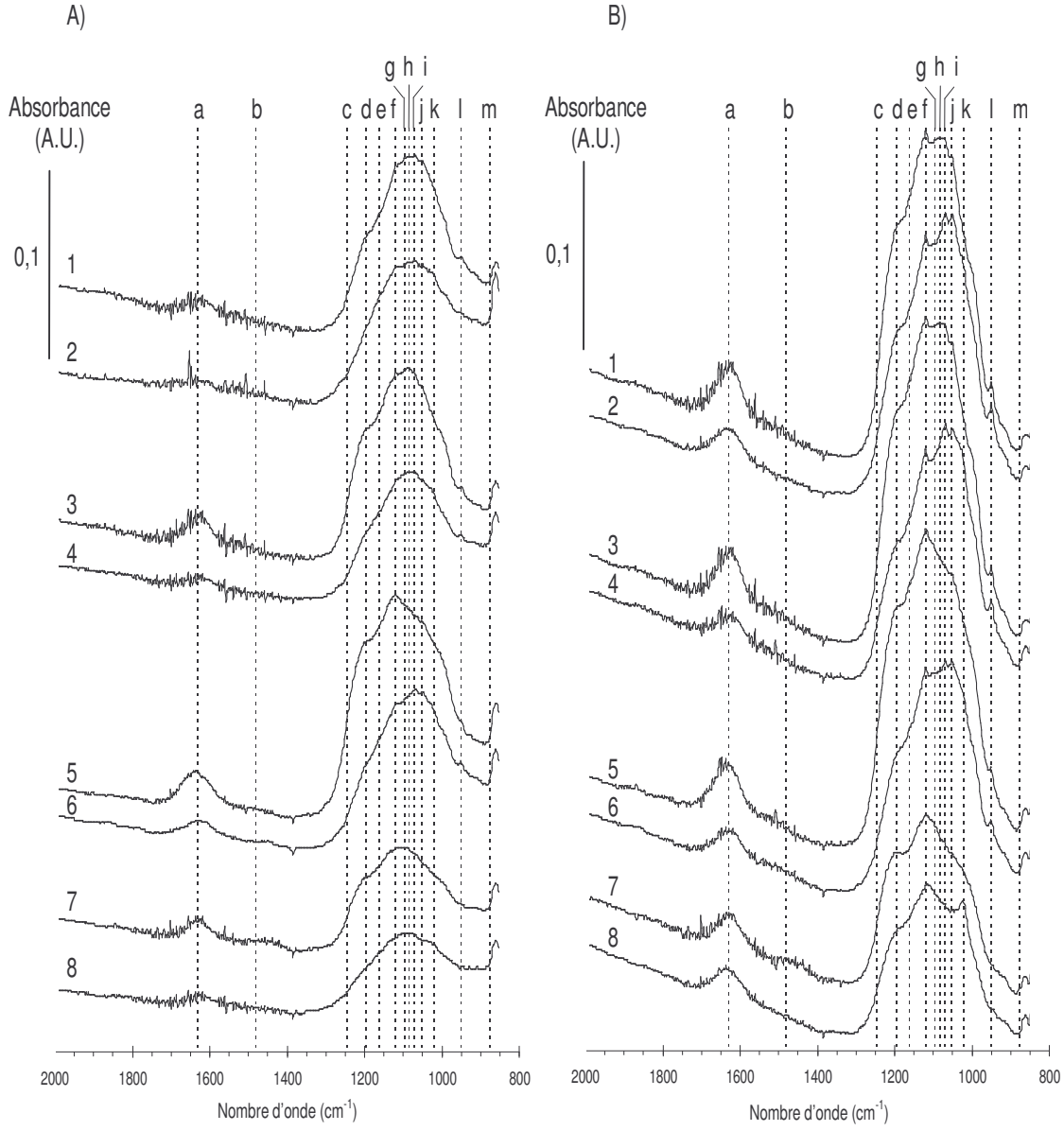


Figure 3.1 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions granulométriques de pyrite

Pyrite broyée à sec (spectres impairs) et mise en solution dans de l'eau ultra-pure (spectres pairs) à différentes périodes de l'étude (intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1})

Bandes principales : a : 1630 cm^{-1}; b : 1480 cm^{-1}; c : 1245 cm^{-1}; d : 1195 cm^{-1}; e : 1160 cm^{-1}; f :

1120 cm^{-1}; g : 1095 cm^{-1}; h : 1083 cm^{-1}; i : 1070 cm^{-1}; j : 1050 cm^{-1}; k : 1020 cm^{-1}; l : 950 cm^{-1}; m : 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm à différentes périodes de l'étude

1) Broyée à sec en juillet de l'année 1;

2) Mise en solution en juillet de l'année 1 (pH = 4,8);

3) Broyée à sec en septembre de l'année 1;

4) Mise en solution en septembre de l'année 1 (pH = 4,7);

5) Broyée à sec en novembre de l'année 1;

6) Mise en solution en novembre de l'année 1 (pH = 4,4);

7) Broyée à sec en février de l'année 2;

8) Mise en solution en février de l'année 2 (pH = 5,6)

B) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm à différentes périodes de l'étude

1) Broyée à sec en novembre de l'année 1;

2) Mise en solution en novembre de l'année 1 (pH = 5,2);

3) Broyée à sec en novembre de l'année 1;

4) Mise en solution en novembre de l'année 1 (pH = 5,3);

5) Broyée à sec en décembre de l'année 1;

6) Mise en solution en décembre de l'année 1 (pH = 5,5);

7) Broyée à sec en mars de l'année 2;

8) Mise en solution en mars de l'année 2 (pH = 5,8)

Le tableau de synthèse des espèces superficielles (annexe A.3 de la thèse sur CD) a montré que le broyage à sec est le traitement entraînant le plus de diversité dans la nature chimique des espèces oxydées superficielles. Cette observation avait déjà été faite par des auteurs précédents; une partie des espèces sulfatés superficielles présentes après broyage à l'air sec sont souvent absentes lors d'un broyage sous azote ou en présence d'eau (Clifford *et al.,* 1975; Brion, 1980). Cependant, le choix d'un protocole privilégiant le broyage à sec a favorisé l'observation des espèces superficielles en spectroscopie infrarouge. La préparation par broyage à sec a aussi facilité la préparation de petites quantités de poudre de pyrite de granulométrie ciblée. La grande diversité des espèces superficielles, issues du broyage à sec, a permis dans cette étude de se placer

dans les conditions les plus défavorables pour l'adsorption du collecteur. Or, comme il sera démontré dans les chapitres 4 et 5, les mécanismes d'adsorption ont pu être observés et décriptés malgré le broyage à sec. De plus, le broyage à sec n'a pas empêché la validation des mécanismes fondamentaux par l'application de la désulfuration sur rejet réel produit par broyage en milieu humide dans le chapitre 6.

Les résultats présentés dans ce chapitre confirment la diversité chimique superficielle du broyage à sec. Certaines espèces superficielles solubles se retrouvent uniquement lors d'un broyage à sec. Il s'agirait principalement de sulfates ferriques hydratés selon les analyses en infrarouge présentées à la figure 3.1. Par ailleurs, les proportions relatives des espèces superficielles sont très dépendantes des conditions de broyage : composition atmosphérique (%O_2 et %CO_2), humidité et température (Clifford *et al.,* 1975; Brion, 1980; Buckley et Woods, 1987; Baltrus et Proctor, 1990; Dunn *et al.,* 1992; 1993; Baltrus et Diehl, 1994; Evangelou et Huang, 1994; Guevremont *et al.,* 1998). Les espèces superficielles, ainsi observées dans la littérature, ont donc été très variées, notamment à cause des différentes résolutions des instruments d'analyse, mais aussi des différents modes de préparation des échantillons : pyrite pauvre en fer ($Fe_{1-x}S_2$ voire $Fe_{1-x}S$), polysulfures intermédiaires ($S\text{-}S_n^{2-}$), divers degrés d'oxydation du soufre ($S_xO_y^{2-}$) dont les thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$) et les sulfates (SO_4^{2-}) ainsi qu'une grande variété d'oxydes et oxyhydroxydes de fer. Bien que le protocole de broyage soit toujours le même, les broyages ont été effectués à l'air libre sans contrôle de la composition atmosphérique. Ceci expliquerait les variations des différents profils en infrarouge entre les spectres impairs de la figure 3.1 car, pour une même journée, les spectres en infrarouge d'une pyrite broyée à sec n'étaient pas aussi différents. Bien que les proportions relatives des espèces varient d'un spectre à l'autre, certaines bandes sont conservées. Il a ainsi été possible de confirmer la présence d'un mélange de sulfates ferreux (figure 3.1; bandes g, h, i et l) et sulfates ferriques (figure 3.1; bandes d, e, f et j) dont une partie est hydratée (figure 3.1; bande a). Les spectres de la granulométrie fine (0-150 µm) ont présenté aussi une plus nette prédominance de la phase sulfate ferrique par la bande à 1120 cm^{-1} (bande

f), bien plus marquée que dans la fraction 32-63 µm. La présence de composés intermédiaires d'oxydation du soufre associés avec de l'oxygène est aussi envisageable, mais leur identification en infrarouge est encore trop peu documentée pour pouvoir les distinguer dans cette étude (Kelsall *et al.,* 1999). Les polythionates ($S_xO_6^{2-}$) pourraient toutefois être écartés selon les fréquences recensées par Chernyshova (2003) (annexe A.4 de la thèse, sur CD). Aucune phase superficielle carbonatée (massif M_0 à 1500-1400 cm^{-1}) n'a été observée par broyage à sec dans cette étude. La réactivité de la pyrite ou le taux d'humidité pourraient être proposés pour expliquer la faible carbonatation de la surface de la pyrite à partir du dioxyde de carbone atmosphérique, comme l'ont suggérée Evangelou et Huang (1994).

3.3.2. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite : effet du pH

Les différentes fractions de pyrite broyée à sec ont ensuite été mises en solution en présence de quantités croissantes de divers régulateurs de pH. Le régulateur de référence, pour l'effet du pH, a été la soude (NaOH).

3.3.2.1. Caractérisation physico-chimique de la solution

La figure 3.2 rassemble les évaluations chimiques des solutions issues du conditionnement de la pyrite en réacteur fermé avec des quantités croissantes des différents régulateurs. Les courbes ont toutes présenté une évolution identique du pH et du potentiel d'oxydoréduction. Les figures 3.2-A et 3.2-B montrent que le pH naturel de la pyrite en solution dans de l'eau déionisée avoisine 5. Par ajout de régulateur, le pH a augmenté et un saut de pH de 6 à 10 a été observé, quelle que soit la nature du réactif utilisé (NaOH en solution, $Ca(OH)_2$ en solution, $Ca(OH)_2$ solide, ou CaO solide). Pour la fraction cible 32-63 µm, la quantité de régulateur ajoutée au moment du saut de pH semblait être relativement identique : autour de $2{,}5 \times 10^{-5}$ mol/L d'OH^- équivalent, quel que soit le régulateur, à l'exception du $Ca(OH)_2$ solide, d'origine minière, qui en

nécessitait environ trois fois plus (figure 3.2-A). Pour la fraction globale 0-150 µm, l'ajout moyen pour le saut de pH se situait plutôt autour de 5×10^{-5} mol/L d'OH^- équivalent, alors que cette fois-ci, c'est le régulateur $Ca(OH)_2$ pur en solution qui en a nécessité trois fois moins pour passer de pH 6 à 10 (figure 3.2-B). La figure 3.2-B permet de bien constater la grande consommation en régulateur de pH de la fraction fine 0-150 µm. Cette dernière, qui présente plus de surface d'exposition comme l'ont montré les valeurs de surface spécifique (tableau 3.2), a nécessité deux fois plus de réactif que la fraction cible 32-63 µm pour atteindre le saut de pH. Par contre, les comportements singuliers des régulateurs $Ca(OH)_2$ solide ou $Ca(OH)_2$ en solution restent pour le moment sans explication car ils ne se retrouvent pas de façon identiques dans les deux fractions granulométriques. Quels que soient la fraction et le type de régulateur utilisé, les figures 3.2-A et 3.2-B présentent deux principaux domaines de stabilité relative du pH : un domaine acide-neutre entre pH 5 et 6, puis un domaine alcalin pour des pH supérieurs à 10.

Les figures 3.2-C et 3.2-D présentent l'évolution du potentiel d'oxydoréduction. Le Eh varie de manière relativement indépendante de la granulométrie de la pyrite et du type de régulateur. Le potentiel a chuté lors d'ajout de régulateur passant d'environ 400 mV à pH naturel à 100 mV à pH alcalin. Seul le potentiel de la solution contenant de la pyrite 0-150 µm et $Ca(OH)_2$ en solution a chuté beaucoup moins vite, n'atteignant que 250 mV à pH alcalin (figure 3.2-D), confirmant le comportement atypique observé précédemment pour la variation du pH avec ce régulateur. Comme les Eh et pH semblent liés, leur variations ont été reportés dans un diagramme de phases Eh-pH.

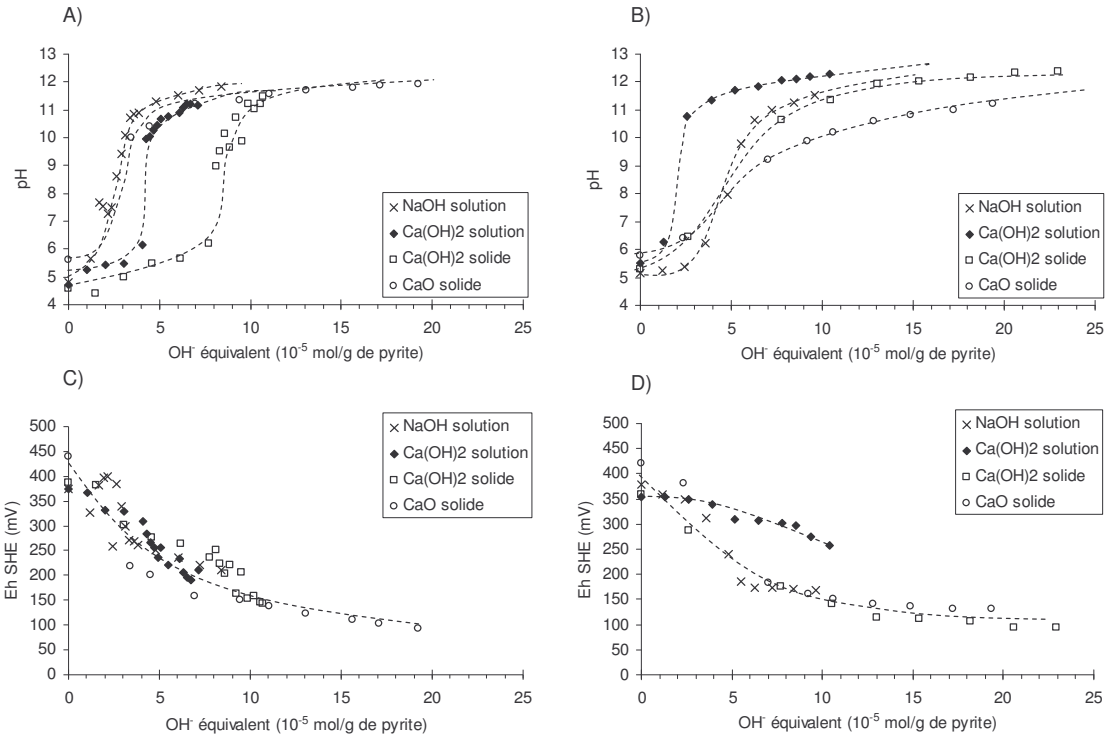


Figure 3.2 : Caractéristiques chimiques des phases liquides issues du conditionnement de la pyrite avec différents types de régulateurs de pH en quantité croissante.

A) Évolution du pH de la fraction granulométrique 32-63 µm

B) Évolution du pH de la fraction granulométrique 0-150 µm

C) Évolution du Eh de la fraction granulométrique 32-63 µm

D) Évolution du Eh de la fraction granulométrique 0-150 µm

La figure 3.3, inspirée de Kocabag *et al.* (1990), présente les données physico-chimiques des phases liquides dans le diagramme Eh-pH du système Fe-S-H_2O. La figure 3.3 permet de distinguer deux domaines préférentiels de stabilité d'espèces chimiques. Selon ce diagramme, le domaine acide-neutre est dominé par des espèces Fe^{2+} en solution, alors que le domaine alcalin présente une stabilité du fer sous forme $Fe(OH)_3$, qui a tendance à précipiter au-dessus de pH 6. En ce qui concerne la surface de la pyrite, on peut maintenant se demander si l'on retrouve aussi deux domaines de pH pour la description des espèces superficielles de la pyrite. En d'autres termes, peut-on extrapoler

les données issues des diagrammes d'équilibre thermodynamique établis en solution pour prédire l'état chimique superficiel du sulfure ?

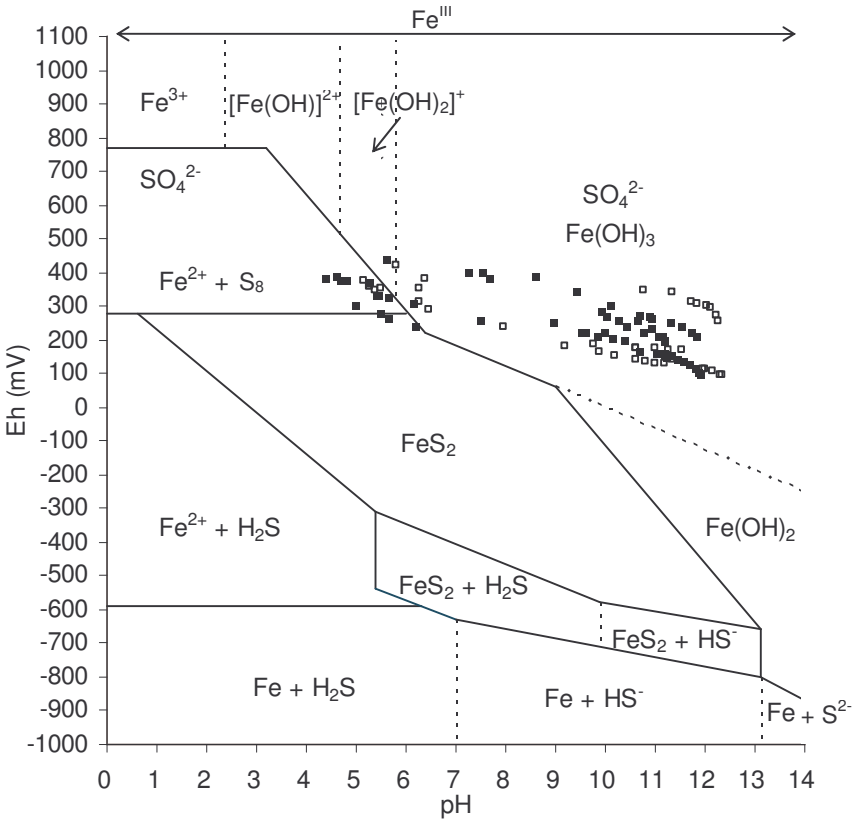


Figure 3.3 : Diagramme Eh-pH du système Fe-S-H_2O à 298 K et 10^{-5} mol/L (adapté de Kocabag *et al.*, 1990) avec les données Eh-pH extraites de la figure 3.2 pour les deux fractions granulométriques de pyrite 32-63 µm (carré plein) et 0-150 µm (carré vide).
Les quatre régulateurs utilisés n'ont pas été différenciés pour faciliter l'interprétation du diagramme

3.3.2.2. Chimie superficielle en milieu aqueux : effet du pH

La soude (NaOH solution) a servi de référence pour l'effet du pH. La figure 3.4 montre que l'augmentation du pH, par ajout de quantités croissantes de soude, a modifié sensiblement la composition chimique de la surface de la pyrite. Les modifications ont porté essentiellement sur la symétrie du massif M_1. L'augmentation du pH a entraîné une légère asymétrie du massif M_1, initialement centré autour de 1100 cm^{-1} à pH 5-6. Le sommet du massif s'est ensuite déplacé pour aboutir à un profil asymétrique porté sur les basses fréquences (1020 cm^{-1}), ceci est assez visible dans la fraction cible 32-63 μm (figure 3.4-A). L'aire totale du massif M_1 n'a pas beaucoup changé avec le pH. Il n'y a donc pas eu de variation sensible de la quantité d'espèces superficielles. Seule la nature des espèces sulfatées semble avoir évolué avec le pH. La symétrie du massif M_1, centré autour de 1100 cm^{-1} à pH acide-neutre, est représentative d'une prédominance de sulfates ferreux, sans doute un peu hydratés, car il reste de l'eau de constitution visible par la bande à 1630 cm^{-1}. La bande 1020 cm^{-1}, majoritaire en pH alcalin, est caractéristique des sulfates ferriques.

Les spectres de la figure 3.4 montrent que la pyrite conditionnée avec NaOH a présenté une modification notable des bandes à 1070 et 1050 cm^{-1} (bandes i et j, respectivement). Elles ont vu leur intensité relative s'inverser avec l'augmentation du pH : $A_{1070} > A_{1050}$ à pH acide-neutre alors que $A_{1070} < A_{1050}$ à pH alcalin. Ces bandes ont été clairement identifiées comme appartenant à des sulfates ferreux, pour une partie de la bande à 1070 cm^{-1}, et ferrique, pour la bande à 1050 cm^{-1} (annexe A.4 sur le CD en fin de thèse).

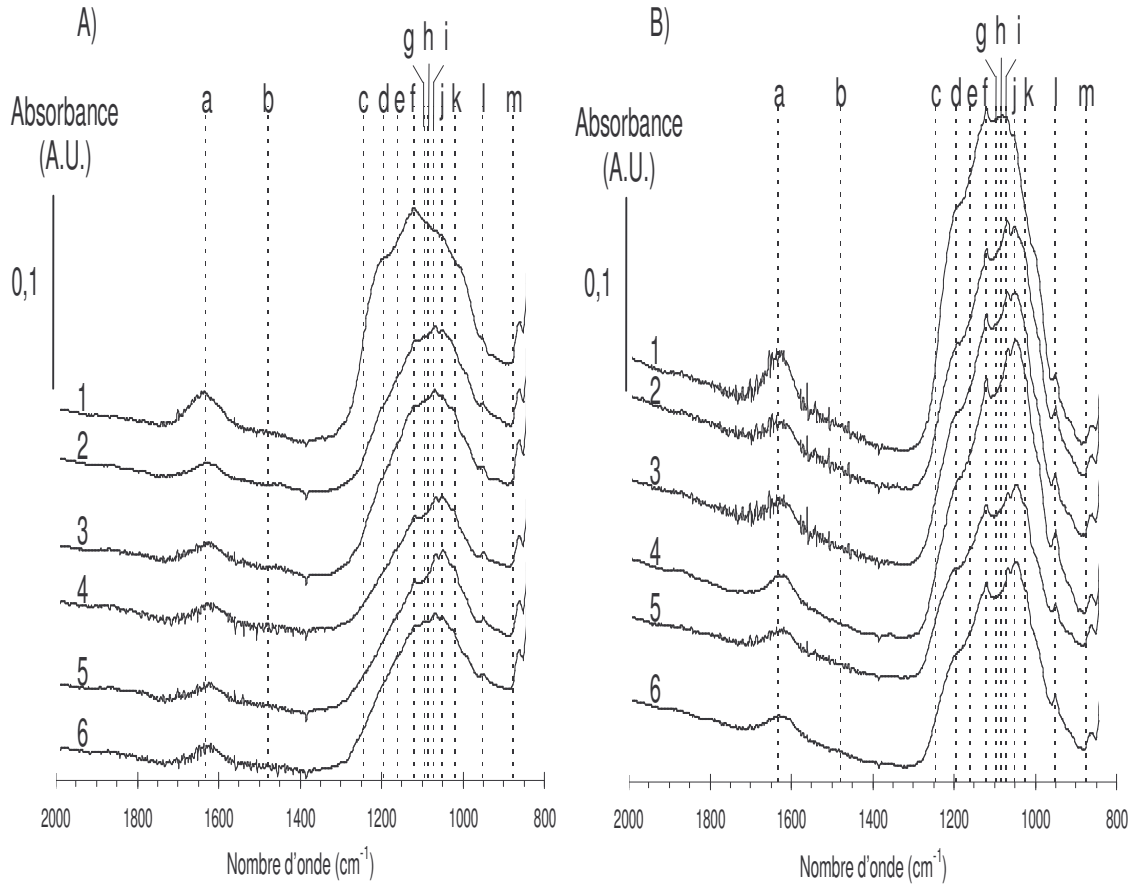


Figure 3.4 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite conditionnées avec le régulateur de pH NaOH, en quantité croissante (Intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1})

Bandes principales : a : 1630 cm^{-1}; b : 1480 cm^{-1}; c : 1245 cm^{-1}; d : 1195 cm^{-1}; e : 1160 cm^{-1}; f : 1120 cm^{-1}; g : 1095 cm^{-1}; h : 1083 cm^{-1}; i : 1070 cm^{-1}; j : 1050 cm^{-1}; k : 1020 cm^{-1}; l : 950 cm^{-1}; m : 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm avec NaOH en solution

1) Broyée à sec; 2) pH = 4,8; 3) pH = 5,7; 4) pH = 7,3; 5) pH = 10,9; 6) pH = 11,9

B) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm avec NaOH en solution

1) Broyée à sec; 2) pH = 5,2; 3) pH = 8,0; 4) pH = 9,8; 5) pH = 11,3; 6) pH = 11,5

3.3.2.3. Spéciation Fe^{II}/Fe^{III} dans les sulfates superficiels de la pyrite

Pour approfondir la quantification des sulfates ferreux et ferriques dans les espèces superficielles de la pyrite, la figure 3.5-A présente différents mélanges de sulfates ferriques et de sulfates ferreux purs, utilisés comme phases de référence. Les bandes situées à 1070 et 1050 cm^{-1} ont été retrouvées sur des espèces pures de sulfate ferreux heptahydraté et de sulfate ferrique anhydre, respectivement à 1086 et 1055 cm^{-1} (figure 3.5-A). Des déplacements de fréquence sont toutefois observés dans les vibrations. Ces déplacements pourraient être attribuées à des effets de matrice liés aux différences d'interaction d'un faisceau infrarouge avec des espèces pures (phases de référence) par rapport aux interactions avec des espèces superficielles (échantillon de pyrite). Il est bien connu que lors d'une analyse en réflexion diffuse, des phénomènes complexes de réflexion, diffraction et diffusion peuvent se produire en même temps, pouvant entraîner des variations dans les fréquences et des déplacements de bandes avec effet de taille (Fuller et Griffiths, 1978; Cervelle *et al.*, 1996).

La figure 3.5-B présente la variation du rapport des absorbances relatives des deux bandes, 1086 et 1055 cm^{-1}, en fonction de la proportion de sulfates ferreux des mélanges décrits à la figure 3.5-A. Les absorbances ont été relevées à partir d'une ligne de base disposée à la base du massif M_1 des sulfates (borné entre 1480-890 cm^{-1}). La figure 3.5-C présente la relation entre le rapport des bandes à 1086 et 1050 cm^{-1} et la spéciation ferreux/ferrique issue de la conversion des proportions des mélanges. Cette relation est très proche de la courbe théorique, ajoutée en trait continu sur la figure 3.5-C. Cette courbe a été calculée à partir des proportions massiques des mélanges appliquées linéairement à chaque absorbance de bande selon les équations 3.1 et 3.2.

$$\frac{A_{1086-X}}{A_{1055-X}} = \frac{\left(A_{1086-FeSO_4.7H_2O} - A_{1086-Fe_2(SO_4)_3}\right)\%_{FeSO_4.7H_2O} - A_{1086-Fe_2(SO_4)_3}}{\left(A_{1055-FeSO_4.7H_2O} - A_{1055-Fe_2(SO_4)_3}\right)\%_{FeSO_4.7H_2O} - A_{1055-Fe_2(SO_4)_3}} \qquad [3.1]$$

Avec : $$\%_{FeSO_4.7H_2O} = \frac{1}{2\left(\frac{M_{FeSO_4.7H_2O}}{M_{Fe_2(SO_4)_3}}\right)\frac{Fe^{II}}{Fe^{III}}+1} \quad [3.2]$$

où : $A_{1086\text{-}X}$ correspond à l'absorbance à 1086 cm^{-1} pour le mélange X;

$\%_{FeSO4.7H2O}$ correspond à la proportion massique de $FeSO_4.7H_2O$ dans le mélange;

$M_{FeSO4.7H2O}$ correspond à la masse molaire de $FeSO_4.7H_2O$;

Fe^{II}/Fe^{III} correspond au rapport atomique de fer de degré d'oxydation II sur le fer de degré d'oxydation III.

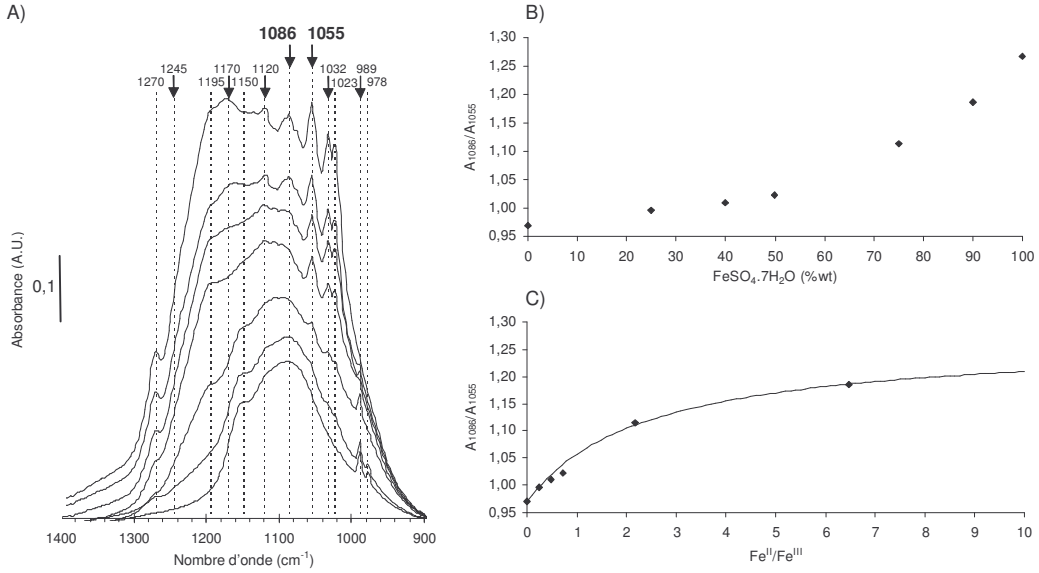


Figure 3.5 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge et courbes de calibration de la proportion ferreux/ferrique dans les sulfates superficiels

A) Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse de différents mélanges de $Fe^{II}SO_4.7H_2O$ et $Fe^{III}{}_2(SO_4)_3$ après soustraction de la ligne de base : respectivement du bas vers le haut, 100 % poids $FeSO_4.7H_2O$, 90 % poids $FeSO_4.7H_2O$, 75 % poids $FeSO_4.7H_2O$, 50 % poids $FeSO_4.7H_2O$, 40 % poids $FeSO_4.7H_2O$, 25 % poids $FeSO_4.7H_2O$, et 100 % poids $Fe_2(SO_4)_3$

B) Rapport des absorbances des bandes de vibration à 1086 et 1055 cm^{-1} en fonction de la proportion en $Fe^{II}SO_4.7H_2O$ (la ligne de base de l'absorbance a été prise au pied du massif de vibration des sulfates : 1480-890 cm^{-1})

C) Rapport des absorbances des bandes de vibration à 1086 et 1055 cm^{-1} selon le rapport Fe^{II}/Fe^{III}

Il a donc été possible d'apprécier quantitativement, grâce à cette courbe de calibration, le rapport Fe^{II}/Fe^{III} des sulfates superficiels, à partir des absorbances des bandes à 1070 et 1050 cm^{-1} du massif des sulfates des pyrites conditionnées à la soude. La figure 3.6 montre l'évolution du rapport Fe^{II}/Fe^{III} et de la proportion de sulfate ferreux, dans les sulfates superficiels, en fonction du pH pour les deux granulométries. Les calculs du rapport et des proportions se basent sur les spectres en infrarouge présentés à la figure 3.4. La figure 3.6 montre très nettement que le rapport Fe^{II}/Fe^{III} tend à diminuer avec l'augmentation du pH, confirmant ainsi les tendances observées sur les spectres en infrarouge. La proportion de sulfate ferrique est plus importante en milieu alcalin qu'en milieu acide-neutre. Parallèlement, en milieu acide-neutre (pH 5-6), les sulfates ferreux représentent environ 50 % poids des sulfates superficiels dans la granulométrie cible 32-63 µm et 30 % poids dans la granulométrie globale 0-150 µm. Dans les deux cas de granulométrie, les sulfates ferreux ne représentent plus que 10 % poids des sulfates superficiels à pH 10 (figure 3.6). Le diagramme de phases de la figure 3.3 montre que le fer ferreux est nettement instable à de tels pH. L'existence de sulfates ferreux impliquerait une structure stratifiée avec des sulfates ferriques en contact avec la solution, confirmant l'organisation des piliers d'espèces oxydées superficielles décrite en introduction. Les sulfates ferreux sont quasiment absents de la surface de la pyrite à pH 11.

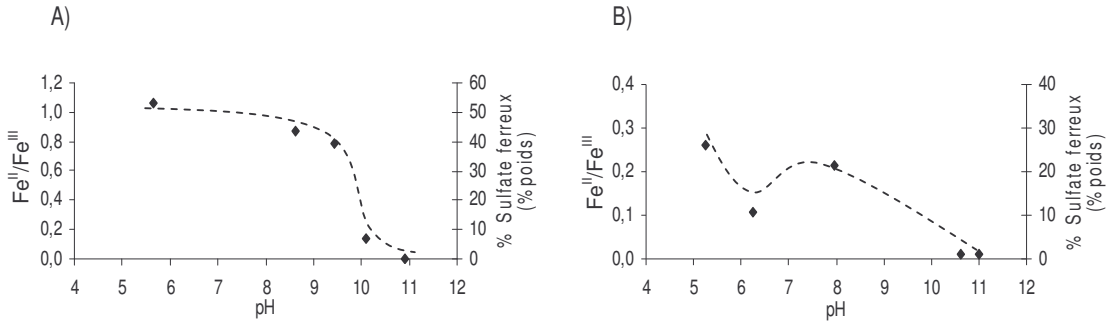


Figure 3.6 : Variation du rapport Fe^{II}/Fe^{III} des sulfates superficiels d'une pyrite conditionnée à différents pH avec du NaOH en solution
(A : fraction granulométrique 32-63 µm, B : fraction granulométrique 0-150 µm)

La variation du rapport Fe^{II}-Fe^{III} en fonction du pH est très similaire à la variation du potentiel Zeta observé par de nombreux auteurs (Fuerstenau *et al.*, 1968; Vergouw *et al.*, 1998; Raichur *et al.*, 2001). Cependant la chute de potentiel de surface est moins brutale que celle observée pour le rapport Fe^{II}/Fe^{III} de la figure 3.6. De plus, l'intervalle de pH pour la chute de potentiel Zeta avoisine pH 6-8, alors que la transition semble être entre pH 9-10 pour le rapport Fe^{II}/Fe^{III}.

Dans le cas d'une pyrite en milieu aqueux, l'équilibre qui s'établit entre la surface des grains et la solution dépend grandement des conditions chimiques du liquide, notamment du pH et du Eh. Dans le cas des résultats présentés ici, le potentiel d'oxydoréduction a relativement peu varié. Les valeurs de Eh se sont étalées entre 0,1 et 0,5 V, alors que la plupart des études électrochimiques ciblent une zone plus large, de -1,5 à 1,0 V (Chander, 1991). Ainsi, suite aux mesures chimiques du liquide, deux domaines de stabilité préférentiels ont été observés : un domaine acide-neutre (pH < 6) et un domaine alcalin (pH > 10) (figures 3.2 et 3.3). Cette partition s'est retrouvée sur les observations superficielles des essais de conditionnement à la soude, où l'influence du pH a été prépondérante. Le pH a eu un effet notable sur les proportions relatives de sulfates ferreux-ferriques observées en spectroscopie infrarouge. Il semblerait que le pH de la solution influence la spéciation Fe^{II}-Fe^{III} dans le massif des sulfates superficiels. Les résultats de la chimie de surface confirment donc la spéciation du fer observée dans le diagramme Eh-pH de la figure 3.3.

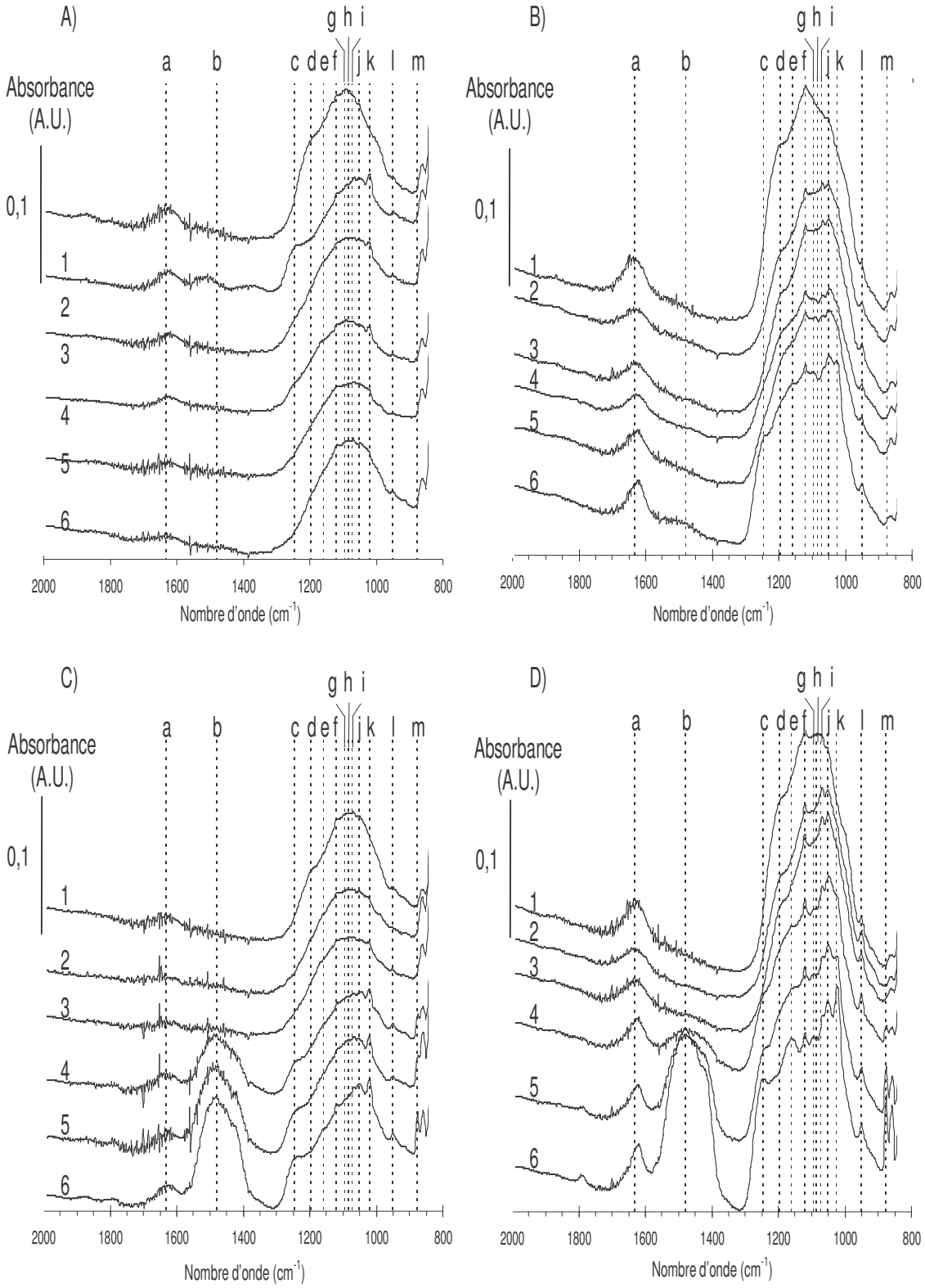
La transition Fe^{II}-Fe^{III} semble être localisée autour de pH 6 pour les données du liquide et le diagramme Eh-pH, et autour de pH 6-8 pour le potentiel Zeta, alors que la transition superficielle en faveur des espèces ferriques apparaît à des pH plus alcalins (autour de 9) sur la figure 3.6. La différence est qu'en surface de la pyrite, ce sont les espèces sulfatées qui entrent en jeu. La complexion du fer avec les sulfates superficiels a semblé favoriser la stabilisation de la forme ferreuse bien au-delà de la limite calculée

thermodynamiquement par le diagramme de prédominance de Pourbaix. Dans le domaine acide-neutre (pH 5-6), la répartition superficielle (sulfates Fe^{II} – sulfates Fe^{III}) semblait plutôt équilibrée. Elle a évolué ensuite largement en faveur des sulfates ferriques, en milieu alcalin, pour des pH supérieurs à 9. La chimie superficielle de la pyrite ne peut donc se déduire que partiellement des données du liquide et des calculs thermodynamiques traditionnels. Comme le montre la comparaison des figures 3.3 et 3.6, l'influence de la chimie de surface est loin d'être négligeable. Dans ce cas, soit les modèles thermodynamiques décrivant les surfaces doivent être différents de ceux du liquide, soit l'environnement proche de la surface n'est pas le même que celui mesuré en solution. Ces deux représentations se retrouvent parfois combinées dans des modèles de complexion de surface proposés par certains auteurs pour décrire et prédire la chimie superficielle selon les conditions physico-chimiques du liquide (Forsling et Sun, 1997; Stumm, 1997; Vaughan et al., 1997; Sahai et Sverjensky, 1998). Ces modèles font appel à la fois à la théorie d'organisation en tricouche de la surface minérale et à des constantes de réaction dépendantes du potentiel Zeta de la surface.

La dominance des sulfates ferriques en milieu basique est en accord avec le diagramme de stabilité Eh-pH des espèces du fer mais pourrait être, en partie, aussi expliquée par la stabilité des sulfates ferriques hydroxylés qui a déjà été suggérée par d'autres auteurs par analyses XPS (Brion, 1980; Karthe *et al.,* 1993; Todd *et al.,* 2003). Cependant, le protocole opératoire utilisé dans le cadre de cette étude n'a pas favorisé la formation de sulfate ferrique hydroxylé avec la soude, bandes 1245 et 1020 cm^{-1} en DRIFTS. Néanmoins, Kongolo *et al.* (2005) ont démontré, par spectrométrie infrarouge, que cette phase peut éventuellement se former en surface de la pyrite.

3.3.3. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite : effet du type de régulateur

Suite à l'étude de l'effet du pH, plusieurs autres régulateurs de pH ont été testés. La figure 3.7 rassemble les spectres en infrarouge des surfaces de pyrites conditionnées respectivement avec du $Ca(OH)_2$ en solution (figure 3.7-A et B), du $Ca(OH)_2$ solide (figure 3.7-C et D), et du CaO solide (figure 3.7-E et F). Le massif M_1 présente l'apparition ou l'affirmation de nouveaux pics haute fréquence (1245 cm^{-1}) et basse fréquence (1020 cm^{-1}) (bandes c et k, respectivement). Ces pics donnent au massif une allure plus asymétrique avec des pics plus marqués que dans le cas du conditionnement à la soude. Cette différentiation superficielle de la pyrite conditionnée avec chaux ou soude a été observée aussi par Cases *et al.* (1993). La bande haute fréquence (1245 cm^{-1}) a été associée, à l'époque, avec du sulfate ferrique et la bande basse fréquence (1020 cm^{-1}), à l'espèce FeS. Or l'annexe A.4 de la thèse, sur CD (synthèse des vibrations infrarouges) suggère l'association des bandes 1245 et 1020 cm^{-1} à des sulfates de fer hydroxylés de type $Fe^{III}_n(OH)_m(SO_4)_p,xH_2O$, comme évoqué par Karthe et al. (1993) lors d'analyses en XPS et, plus récemment, par Kongolo *et al.* (2005) par analyses DRIFTS. Les bandes d et i de la figure 3.7 démontrent que la mise en place progressive de cette phase est associée à la diminution et à la disparition des bandes à 1195 et 1070 cm^{-1}, caractéristiques des sulfates ferreux, confirmant ainsi l'effet du pH sur les surfaces de la pyrite. Les bandes 1245 et 1020 cm^{-1} n'ont pas été observées lors du conditionnement à la soude. Or, elles apparaissent toujours lors de conditionnement avec des régulateurs à base de calcium comme le montre les résultats de la figure 3.7. Le calcium semble jouer un rôle important dans l'hydroxylation des sulfates de fer; il pourrait agir comme catalyseur de la formation ou comme stabilisateur des sulfates de fer hydroxylés. Par ailleurs, la présence d'un sulfate de calcium a été détectée en XPS par de nombreux auteurs (Cases *et al.,* 1993; Baltrus et Diehl, 1994; Nesbitt et Muir, 1998). Cependant, aucun des sulfates de calcium traditionnels (anhydre, hémihydraté ou gypse; annexe A.4-A du CD en fin de thèse) n'ont présenté de bandes à 1245 ou 1020 cm^{-1}.


A)
B)
C)
D)
a b c d e f g h i j k l m
Absorbance (A.U.)
0,1
1
2
3
4
5
6
2000 1800 1600 1400 1200 1000 800
Nombre d'onde (cm-1)

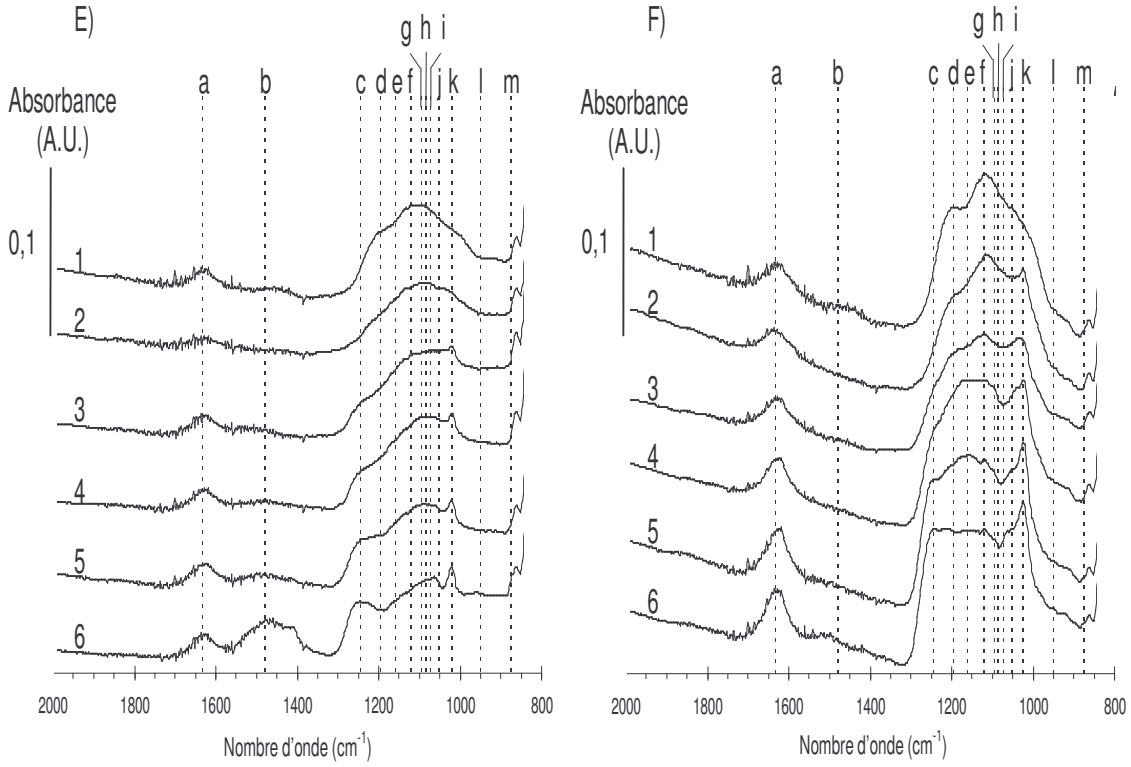


Figure 3.7 : Spectres en infrarouge par spectroscopie en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite conditionnées avec différents types de régulateurs de pH en quantité croissante (Intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1})

Bandes principales : a : 1630 cm^{-1}; b : 1480 cm^{-1}; c : 1245 cm^{-1}; d : 1195 cm^{-1}; e : 1160 cm^{-1}; f : 1120 cm^{-1}; g : 1095 cm^{-1}; h : 1083 cm^{-1}; i : 1070 cm^{-1}; j : 1050 cm^{-1}; k : 1020 cm^{-1}; l : 950 cm^{-1}; m : 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm avec $Ca(OH)_2$ en solution

1) Broyée à sec; 2) pH = 4,7; 3) pH = 5,3; 4) pH = 6,1; 5) pH = 10,2; 6) pH = 11,2

B) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm avec $Ca(OH)_2$ en solution

1) Broyée à sec; 2) pH = 5,5; 3) pH = 6,3; 4) pH = 10,8; 5) pH = 11,4; 6) pH = 12,3

C) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm avec $Ca(OH)_2$ solide

1) Broyée à sec; 2) pH = 4,4; 3) pH = 5,0; 4) pH = 6,2; 5) pH = 10,2; 6) pH = 11,2

D) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm avec $Ca(OH)_2$ solide

1) Broyée à sec; 2) pH = 5,3; 3) pH = 6,5; 4) pH = 6,9; 5) pH = 11,4; 6) pH = 12,4

E) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm avec CaO solide

1) Broyée à sec; 2) pH = 5,6; 3) pH = 10,0; 4) pH = 11,2; 5) pH = 11,6; 6) pH = 11,9

F) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm avec CaO solide

1) Broyée à sec; 2) pH = 5,8; 3) pH = 9,6; 4) pH = 9,9; 5) pH = 11,0; 6) pH = 11,2

Certains auteurs ont émis l'hypothèse que les sulfates de fer hydroxylés pourraient être de type jarosite ($KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$) (Brion, 1980; Karthe *et al.,* 1993). La jarosite est bien connue pour être une phase naturellement porteuse de différents cations tels K^+, Na^+, Pb^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, H_3O^+, NH_4^+, V^{3+}, Rb^+, Tl^+ (van der Marel et Beutelspacher, 1976; Jambor, 1994; Jambor, 1999; Dutrizac et Jambor, 2000; Jambor *et al.*, 2000; Dutrizac et Chen, 2003; Pappu *et al.,* 2005). L'ion calcium pourrait intervenir directement dans le mécanisme réactionnel de la formation de sulfates de fer hydroxylés en étant incorporé dans la structure. C'est le cas dans la calciocopiapite ($CaFe^{III}_4(OH)_2(SO_4)_6.13H_2O$), mais ses caractéristiques spectroscopiques en infrarouge sont mal connues . En revanche, la plombojarosite ($PbFe_6[(OH)_6(SO_4)_2]_2$), qui présente une incorporation de plomb dans sa structure, possède des bandes de vibrations significatives à 1242, 1193, 1080 et 1018-1000 cm^{-1} (van der Marel et Beutelspacher, 1976).

Les bandes à 1245 et 1020 cm^{-1} sont apparues relativement tôt dans l'augmentation du pH (dès pH 6). Elles se sont bien démarquées dans le cas des spectres de pyrite de granulométrie ciblée conditionnée avec $Ca(OH)_2$ en solution ou solide (figure 3.7; spectres A-4 et C-4, pH 6,1 et 6,2 respectivement). Elles se sont retrouvées aussi particulièrement prononcées dans les cas de pH très alcalins comme pour les pyrites conditionnées avec le $Ca(OH)_2$ solide et le CaO solide (figure 3.7; spectres C-6, D-6, E-6 et F-6; bandes c et k). Pour ces régulateurs, le maintien des conditions alcalines à pH 11 a nécessité plus de régulateurs (entre 10 et 20×10^{-5} mol de OH- équivalent/g de pyrite) soit environ 2 à 4 fois plus que la quantité requise avec les régulateurs en solution comme on a pu le constater dans les figures 3.2-A et B. L'ion calcium a donc pu se retrouver en excès et interagir encore un peu plus avec les sulfates de fer hydroxylés superficiels de la pyrite. Les sulfates de fer hydroxylés ont aussi présenté une composante hydratée, comme le montre l'augmentation du massif de l'eau de constitution dans les spectres 6 de la figure 3.7.

Les spectres de pyrite conditionnée avec le régulateurs $Ca(OH)_2$ solide d'origine

industrielle mettent en évidence l'apparition du massif M_0 avec la bande à 1480 cm^{-1}, caractéristique des carbonates (figure 3.7; spectres C-4-5-6, D-5-6 et E-6; bande b). L'apparition, en parallèle, de la bande à 876 cm^{-1} (bande m) a permis l'identification du carbonate de calcium de type calcite. Ce carbonate est présent dans le régulateur initialement ajouté mais il s'est retrouvé stabilisé en surface ou coprécipité par l'ultracentrifugation dès pH 6,2. Le domaine de stabilité traditionnel de la calcite se retrouve aux pH supérieurs à 8,3 pour un milieu bien aéré (Evangelou, 1995). Cependant, en milieu moins aéré, comme c'était le cas ici (car les essais ont été réalisés en réacteurs fermés et l'oxygène a probablement été très vite consommé par la pyrite), le domaine de stabilité du carbonate de calcium tend à s'élargir pouvant atteindre des pH aussi faibles que 5,5 (Evangelou, 1995).

La chaux est connue pour être un déprimant plus efficace que l'hydroxyde de sodium, à pH équivalent (Glembotsky *et al.,* 1963; Wills, 1997). Elle est d'ailleurs plus couramment utilisée que la soude, cette dernière étant très corrosive pour les installations (Chander, 1988). L'impact superficiel spécifique de la chaux, via l'adsorption du calcium en surface de la pyrite est connue depuis Gaudin et Charles (1953). Baltrus et Diehl (1994) ont démontré que la surface de la pyrite s'oxyde préférentiellement en présence de différents sels de calcium. De nombreux auteurs ont aussi observé le calcium sur les surfaces de la pyrite et suggéré un sulfate de calcium ou encore des hydroxydes de calcium (Buckley et Woods, 1987; Cases *et al.,* 1993; Nesbitt et Muir, 1998; Xiaojun et Kelebek, 2000). Cependant, aucune espèce porteuse de calcium n'a véritablement été identifiée.

Les résultats de ce chapitre ont mis en évidence l'impact spécifique de différents réactifs porteurs de calcium ($Ca(OH)_2$ solide, en solution ou CaO solide). Les réactifs porteurs de calcium ont eu un effet spécifique en milieu alcalin par l'apparition d'espèces superficielles clairement identifiées comme étant des sulfates ferriques hydroxylés. Le calcium stabiliserait les sulfates ferriques hydroxylés. Cette stabilisation a été observée à

des pH neutres entre 6 et 7, selon la granulométrie et par apparition de la bande à 1245 cm^{-1} (figure 3.7 spectres A-4, B-4, C-4, D-4, E-3 et F-3; bande c). En se référant à la figure 3.2, l'ordre d'efficacité décroissant de stabilisation des sulfates ferriques hydroxylés et hydratés est le suivant :

$$CaO > Ca(OH)_{2\ solution} > Ca(OH)_{2\ solide}$$

En effet, pour la granulométrie 32-63 µm, l'apparition des sulfates ferriques hydroxylés et hydratés a été observée à partir de :

- $2{,}5\times10^{-5}$ mol de OH^- / g de pyrite pour le CaO
- $4{,}0\times10^{-5}$ mol de OH^- / g de pyrite pour le $Ca(OH)_{2\ solution}$
- $8{,}0\times10^{-5}$ mol de OH^- / g de pyrite pour le $Ca(OH)_{2\ solide}$

Parallèlement, il se produirait une adsorption / incorporation de l'ion calcium dans la structure des sulfates ferriques hydroxylés. Parmi les phases sulfatées mixtes susceptibles d'exister en surface de la pyrite, on peut envisager la présence de composés du type calciocopiapite ($CaFe^{III}_4(OH)_6(SO_4)_6.20H_2O$). En effet, bien que la signature infrarouge en mode réflexion diffuse de ce composé ne soit pas complètement établie, ce sulfate ferrique hydraté et hydroxylé a souvent été observé dans les contextes de drainage minier acide (Jamieson *et al.,* 2005).

3.3.4. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite : effet de la granulométrie

L'effet granulométrique sur la flottation des minéraux est connu depuis longtemps. La traditionnelle courbe de récupération en cloche montre très clairement la difficile flottation de particules trop grossières ou trop fines (Wills, 1997). La plupart des explications avancées sont d'ordre physique et mettent en avant l'hydrodynamisme de la

collision bulle – particule, notamment pour les particules fines (Trahar, 1981; Jameson, 1984). Cependant, Trahar (1981) évoquait la nécessité d'un degré minimum d'hydrophobicité pour obtenir l'effet de flottation, ce qui sous-entend la possibilité d'un effet chimique impliqué dans la faible flottation des particules fines. La grande consommation de collecteur des particules fines est également bien connue (Trahar, 1981).

Les travaux présentés dans ce chapitre à la figure 3.6-B ont bien mis en évidence la prédominance des sulfates ferriques (de 70 à 80 % poids des sulfates superficiels) en surface des particules fines, même à pH acide-neutre, alors que les particules grossières (figure 3.6-A) ont bénéficié d'une répartition sulfates ferreux – ferriques plus équilibrée. L'ensemble des résultats des analyses en infrarouge a aussi montré un massif M_1 des sulfates toujours plus important dans le cas des fractions 0-150 µm plus fines que la fraction 32-63 µm (figures 3.4 et 3.7). Cela laisserait penser que les particules fines s'oxyderaient plus rapidement que les grossières (Kongolo *et al.,* 2005).

Cependant, dans le cas de l'estimation de la quantité d'espèces superficielles par l'aire du massif M_1, il peut y avoir un effet perturbateur lié à l'analyse par réflexion diffuse. En effet, l'augmentation de la taille des particules limite l'effet de diffusion au profit d'un effet de réflexion spéculaire. Les particules se comportent alors comme des petits miroirs. Ceci se traduit par des profils de réflexion diffuse de plus en plus plats ou bruités dès que la taille des particules dépasse 80 µm (Fuller et Griffiths, 1978).

D'un autre coté, Nordstrom et Alpers (1999b) et Paktunc (1999) semblent montrer que si l'on raisonne en termes de surface d'exposition plutôt qu'en termes de masse, alors l'effet de l'oxydation préférentielle des particules fines ne serait plus aussi marqué. En effet, des particules fines ont une surface d'exposition plus importante, pour une même masse, que des particules grossières. Nicholson (1984) a observé que le taux de réaction de la pyrite augmentait avec la diminution de la taille des particules. Cependant, une fois

ce taux ramené en fonction de la surface d'exposition, le taux de réaction était identique quelle que soit la granulométrie de la pyrite (Nordstrom et Alpers, 1999b; Paktunc, 1999).

Dans le cas des analyses en infrarouge, de récents résultats ont montré que la réflexion diffuse était très sensible à la taille des particules (Ventura et Papini, 1999). Christy *et al.,* (1993; 1995) ont quantifié l'effet granulométrique par une relation entre la réflectivité de diffusion et l'inverse du diamètre des particules analysées, proposant ainsi une version modifiée de l'équation de Kubelka et Munk (1931). Or, la surface d'exposition d'une poudre est, elle aussi, fonction de l'inverse du diamètre des particules (Allen, 1997). Il est donc difficile de conclure directement sur la relation entre la granulométrie et la quantité d'espèces superficielles à partir des analyses en infrarouge. La détermination de la surface d'exposition mise en cause dans les analyses infrarouge serait aussi à préciser. Doit-on prendre une surface granulométrique proportionnelle au carré du diamètre de la particule ? Doit-on faire intervenir l'effet de la forme des particules, ou peut-on prendre la mesure de la surface spécifique en BET qui semble prendre en compte les irrégularités de la surfaces de quelques nanomètres (Nagaoka *et al.*, 1999) ? Une fois les spectres en infrarouge corrigés pour l'effet granulométrique, il sera possible d'aborder l'impact de la taille des particules sur l'oxydation superficielle de minéraux réactifs comme la pyrite et d'étudier les relations entre espèces superficielles et propriétés hydrophobes selon la granulométrie.

3.3.5. Influence des espèces superficielles sur l'interaction xanthate – pyrite

3.3.5.1. Interaction xanthate-pyrite selon le pH de conditionnement

Parallèlement à l'étude de la chimie superficielle de la pyrite en fonction du pH, la figure 3.8 rassemble les mesures de l'adsorption de collecteur qui ont été réalisées sur une pyrite conditionnée à la soude, à pH croissant, avec une concentration initiale fixe

de collecteur (isoamylxanthate de potassium à 5×10^{-4} mol/L). Les figures 3.8-A et 3.8-C montrent que le collecteur a pu être observé en infrarouge, grâce à la zone des alkyls. Cette zone est caractéristique de la queue hydrophobe du collecteur. Le collecteur s'est fixé préférentiellement à pH neutre, puis de manière décroissante avec l'augmentation du pH, pour se stabiliser autour de pH 10,7 dans le cas de la granulométrie cible 32-63 µm ou disparaître autour de pH 10,1 pour la granulométrie complète 0-150 µm.

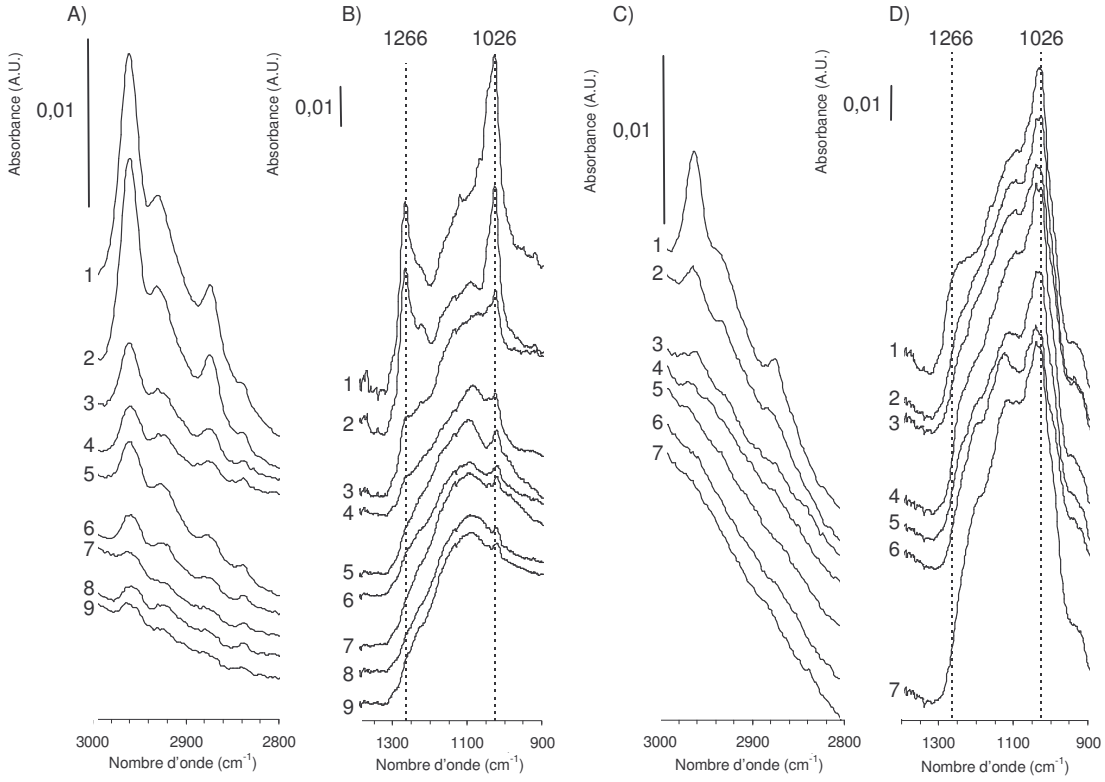


Figure 3.8 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite conditionnées à différents pH avec NaOH et avec 5×10^{-4} mol/L d'isoamylxanthate de potassium

A) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm, zone des alkyls : 3000-2800 cm^{-1}

1) pH = 5,8; 2) pH = 8,8; 3) pH = 9,4; 4) pH = 10,1; 5) pH = 10,1; 6) pH = 10,6; 7) pH = 10,7; 8) pH = 10,8; 9) pH = 11,0

B) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm, zone des carbonates-sulfates : 2000-800 cm^{-1}

1) pH = 5,8; 2) pH = 8,8; 3) pH = 9,4; 4) pH = 10,1; 5) pH = 10,1; 6) pH = 10,6; 7) pH =

10,7; 8) pH = 10,8; 9) pH = 11,0

C) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm, zone des alkyls : 3000-2800 cm^{-1}

1) pH = 6,8; 2) pH = 8,6; 3) pH = 10,0; 4) pH = 10,6; 5) pH = 10,6; 6) pH = 10,9; 7) pH = 11,1

D) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm, zone des carbonates-sulfates : 2000-800 cm^{-1}

1) pH = 6,8; 2) pH = 8,6; 3) pH = 10,0; 4) pH = 10,6; 5) pH = 10,6; 6) pH = 10,9; 7) pH = 11,1

Les figures 3.8-B et 3.8-D permettent la caractérisation de la nature chimique du collecteur adsorbé en surface de la pyrite. L'observation de la zone du massif M_1 où apparaissent, en superposition aux sulfates, les bandes de vibration de la tête du collecteur, caractéristiques de la forme du xanthate adsorbé, ont été observées sur les spectres B et D de la figure 3.8. Les bandes positionnées à 1266 et 1026 cm^{-1} ont été observées, à pH proche de la neutralité, sur la pyrite de granulométrie cible 32-63 µm (figure 3.8-B; spectres 1 et 2). Ces bandes sont caractéristiques du dixanthogène, dont la vibration C-O-C asymétrique apparaît autour de 1263-1258 cm^{-1} et la vibration double C=S autour de 1028-1021 cm^{-1} (voir ausi chapitre 4). La figure 3.8-D montre que les bandes de la tête du collecteur ne sont pas aussi visibles sur la fraction fine 0-150 µm. La diminution de la résolution spectrale au niveau de la tête du collecteur, pour la fraction fine, pourrait être liée à l'augmentation de la surface spécifique de la fraction globale 0-150 µm par rapport à la fraction cible 32-63 µm (tableau 3.1). Ceci aboutirait à une couche de collecteur en surface de plus faible extension tridimensionnelle, comme on a pu le constater par la faible aire des bandes de la zone des alkyls (figure 3.8-C).

3.3.5.2. Corrélation rapport Fe^{II}/Fe^{III} et adsorption de xanthate

À partir des résultats des figures 3.6 et 3.8, la figure 3.9 met en relation les évolutions du rapport Fe^{II}/Fe^{III} dans les sulfates superficiels (échelle de gauche) et les quantités de collecteur adsorbé (échelle de droite), selon le pH et la granulométrie. Les rapports

Fe^{II}/Fe^{III} sont tirés de la figure 3.6, pyrite conditionnée avec NaOH seul, alors que les aires du massif des alkyls sont issues des spectres des figures 3.8-A et 3.8-C, conditionnement à NaOH et 5×10^{-4} mol/L d'isoamylxanthate de potassium. La quantification du collecteur adsorbé a été réalisée, à partir des spectres en infrarouge, par calcul de l'aire sous la courbe de la zone des alkyls (figure 3.8; spectres A et C, 3000-2800 cm^{-1}) avec une ligne de base rectiligne sous le massif. La figure 3.9 montre que l'évolution du rapport Fe^{II}/Fe^{III} est très bien corrélée avec l'adsorption du xanthate pour les différents pH de conditionnement. Seule une zone transitoire autour de pH 9-10 présente une adsorption de xanthate faible alors que le rapport Fe^{II}/Fe^{III} est encore élevé. Parallèlement, la comparaison des deux granulométries (Figure 3.9-A versus 3.9-B) montre que la fraction fine 0-150 µm, présentant des rapports Fe^{II}/Fe^{III} plus faibles que la fraction cible 32-63 µm, possède aussi une adsorption de xanthate plus faible que la fraction cible 32-63 µm. Ce phénomène est très bien observé au pH acide-neutre (5-6).

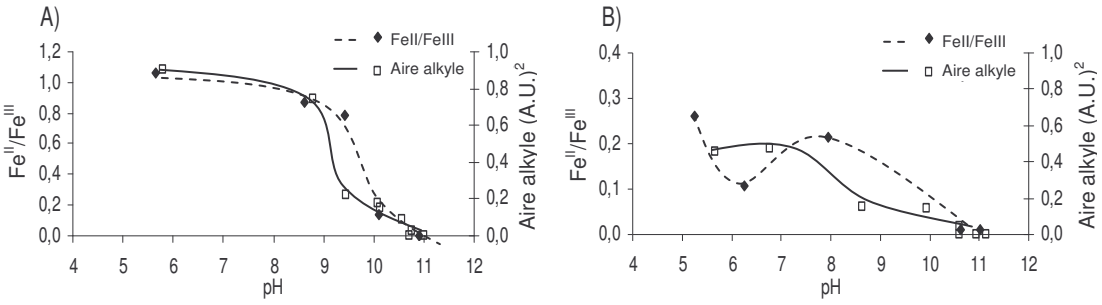


Figure 3.9 : Comparaison du rapport Fe^{II}/Fe^{III} et de la quantité totale de collecteur adsorbé en surface de la pyrite selon les spectres en infrarouge de la pyrite conditionnée à différents pH avec du NaOH en solution

A) Rapport Fe^{II}/Fe^{III} et quantité totale de collecteur adsorbé en fonction du pH pour la fraction granulométrique 32-63 µm conditionnée avec NaOH en solution et 5×10^{-4} mol/L d'isoamylxanthate de potassium

B) Rapport Fe^{II}/Fe^{III} et quantité totale de collecteur adsorbé en fonction du pH pour la fraction granulométrique 0-150 µm conditionnée avec NaOH en solution et 5×10^{-4} mol/L d'isoamylxanthate de potassium

Un sulfure est traditionnellement qualifié de déprimé si ses particules ne flotte pas. Or, comme les essais de flottation ont fait l'objet du chapitre 5, il a été convenu dans ce chapitre que la dépression de la pyrite serait caractérisée par une faible adsorption de collecteur de type xanthate. On discute ici uniquement des pistes sur la dépression de la pyrite avec le pH. Les mécanismes spécifiques de l'adsorption du xanthate en surface de la pyrite sont développés dans le chapitre 4.

Les résultats de la figure 3.9 montrent clairement que l'adsorption de xanthate est minimale, voire quasi nulle aux pH alcalins. La surface de la pyrite est donc déprimée. De plus, les mesures des rapports Fe^{II}/Fe^{III} selon le pH (reportés sur le même graphique) mettent en évidence l'étroite relation entre la nature des espèces superficielles et l'adsorption du xanthate. Ce chapitre propose de mettre en évidence que la dépression de la pyrite serait liée avec la prédominance superficielle des sulfates ferriques. Les mécanismes de dépression, à de tels pH, mettent traditionnellement en avant une compétition entre l'ion hydroxyle et l'ion xanthate pour les sites réactifs (Gaudin *et al.*, 1956; Fuerstenau *et al.,* 1968; Fuerstenau et Mishra, 1982; Poling et Beattie, 1984; Chander, 1988). Or, Buckley et Woods (1987) ont suggéré que la plus grande dépression de la pyrite, conditionnée à la chaux plutôt qu'à la soude, pourrait être attribuable à l'adsorption / incorporation de calcium dans les couches superficielles oxydées de la pyrite. Les résultats présentés dans ce chapitre confirment cette hypothèse. En milieu alcalin, la formation en surface de la pyrite de sulfates ferriques hydroxylés et hydratés, stabilisés, dans le cas des réactifs à base de calcium, par une incorporation d'ions calcium dans sa structure, empêcherait la mise à disposition des sites réactifs à l'adsorption de collecteur et entraînerait la dépression de la pyrite. La relation entre la faible adsorption de collecteur et la présence de sulfates ferriques hydroxylés en surface de la pyrite pourrait expliquer la zone de transition sur la figure 3.9 (autour de pH 9) où l'adsorption du xanthate est faible alors que le rapport Fe^{II}/Fe^{III} est encore relativement élevé. En effet, les bandes infrarouges caractéristiques des vibrations des sulfates

ferriques hydratés (1245 et 1020 cm^{-1}) ont été observées très tôt lors du cycle d'augmentation du pH (dès pH 7 pour les spectres des figures 3.7-C et D).

3.3.6. Illustration de la distribution des espèces superficielles de la pyrite : effet du pH et du type de régulateur

Proposer un modèle pour la surface de la pyrite est souvent difficile et complexe. La distribution spatiale des espèces superficielles proposée dans ce chapitre a été illustrée selon le modèle d'organisation en pilier développé par de Donato et al. (1991; 1998) et présenté en introduction. Ainsi, la figure 3.10-A présente, de manière schématique, un pilier localisé en surface d'une pyrite broyée à sec et structuré en différents niveaux d'espèces sulfatées. À la base, se retrouvent des sulfates hydratés préférentiellement ferreux, puis des sulfates ferriques hydratés très solubles en s'approchant du sommet du pilier.

Les figures 3.10-B et C illustrent l'effet du pH sur l'organisation superficielle des espèces oxydées de la pyrite en milieu aqueux. La dimension du pilier a diminué par rapport à la surface primitive après broyage à sec, suite à la dissolution des sulfates ferriques hydratés. L'équilibre sulfate ferreux-ferrique évolue selon le pH. Les proportions de sulfates ferreux ou ferriques seraient équivalentes dans le domaine acide-neutre (pH 5-6). Cet équilibre évoluerait ensuite vers une dominance des sulfates ferriques hydratés, où les sulfates ferriques hydratés sommitaux résiduels pourraient dériver en sulfates ferriques hydroxylées et hydratés de type $Fe_n(OH)_m(SO_4)_p.xH_2O$ en milieu alcalin.

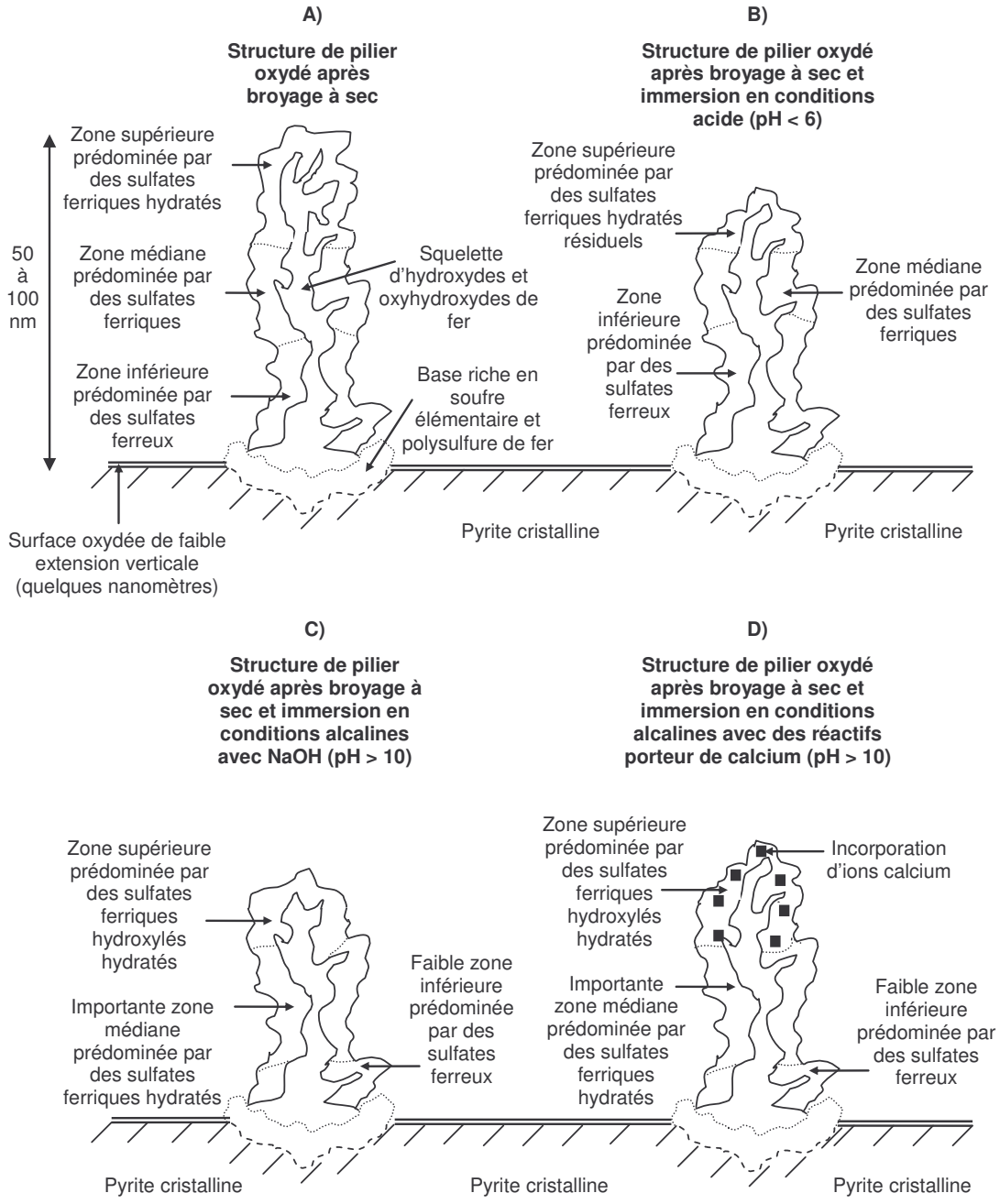


Figure 3.10 : Présentation schématique du modèle d'espèces superficielles distribuées sous forme de pilier en surface de la pyrite. Illustration de l'effet du broyage, du pH et du type de réactif de conditionnement

En présence de réactifs à base de calcium, le modèle de pilier se trouverait modifié. Compte tenu de leur grande interaction avec la solution, les sulfates ferriques hydroxylés et hydratés sont proposés en sommet de pilier. Les ions calcium se trouveraient incorporés à cette zone sommitale et contribueraient à stabiliser les sulfates ferriques hydroxylés et hydratés (figure 3.10-D).

3.4. Conclusions

L'étude de l'état chimique superficiel de la pyrite après dépression en milieu alcalin par différents régulateurs de pH a conduit aux principales conclusions suivantes :

i) Le broyage à sec de la pyrite aboutit à un état superficiel oxydé hétérogène. Les espèces superficielles sont principalement formées de sulfates ferreux, de sulfates ferriques hydratés, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer, de soufre élémentaire et de polysulfures;

ii) L'immersion d'une pyrite broyée à sec entraîne la dissolution partielle des espèces oxydées superficielles, essentiellement du type sulfate ferrique hydraté. Le pH de la solution est le principal paramètre conditionnant l'état superficiel de la pyrite en milieu aqueux. Dans le domaine acide-neutre (pH 5-6), les espèces superficielles sulfatées ferreuses et ferriques sont présentes dans les mêmes proportions. En milieu alcalin, les sulfates ferriques hydratés et les sulfates ferriques hydroxylés hydratés prédominent;

iii) Le conditionnement d'une pyrite avec un réactif à base de calcium mène à la stabilisation de sulfates ferriques hydroxylés hydratés. Il pourrait y avoir incorporation de l'ion calcium dans la structure du sulfate. Ce phénomène est très atténué lorsque le régulateur de pH est du type NaOH;

iv) La présence des sulfates ferriques hydroxylés va de pair avec une faible affinité du collecteur pour la pyrite, entraînant ainsi la dépression du sulfure en milieu alcalin.

CHAPITRE 4

CHIMIE SUPERFICIELLE DE LA PYRITE : RÉACTIVATION À L'ACIDE SULFURIQUE APRÈS DÉPRESSION EN MILIEU ALCALIN PAR DIFFÉRENTS MODIFICATEURS DE PH

Le présent chapitre poursuit les travaux du précédant dans lequel il a été question de la dépression de la pyrite et des mécanismes superficiels de cette dépression. On s'intéresse maintenant à la réactivation d'une pyrite déprimée par un conditionnement en milieu alcalin. Le contrôle du pH de la pulpe est testé comme hypothèse de réactivation.

Résumé de l'article

La désulfuration environnementale consiste à flotter les sulfures résiduels de rejets de concentrateur juste avant leur sortie du concentrateur minéral, avant leur entreposage en parc à résidus. Les surfaces des minéraux sulfurés sont très souvent déprimées par la chaîne de traitement du minerai. La pyrite est l'un des sulfures majoritaires des rejets de concentrateur. La flottation d'une pyrite déprimée nécessite sa réactivation pour être efficace. Dans ce chapitre, la réactivation d'une pyrite broyée à sec et conditionnée à pH alcalin par quatre types de régulateur a été étudiée. La réactivation est réalisée par contrôle du pH. L'acide sulfurique est utilisé pour diminuer le pH. L'adsorption de collecteur de type xanthate a permis de suivre l'état activé/déprimé des surfaces de la pyrite. Les résultats ont confirmé l'existence entre pH 11 et 5 de deux états superficiels différents avec probablement une étape transitionnelle. Dans le domaine acide-neutre (pH 5-6), l'adsorption de xanthate est favorisée par la présence de sulfates ferreux en grande quantité. Par contre, dans le domaine alcalin (pH 8-11), les sulfates ferriques sont majoritaires et limitent la réactivité de la surface de la pyrite avec le xanthate, quelles

que soient les concentrations en collecteur. Dasn ce chapitre, les mécanismes d'adsorption du xanthate dans le domaine acide-neutre ont été discutés en détail. Le dixanthogène se formerait par interaction avec les sulfates ferreux. Un intermédiaire de type complexe xanthate-fer(II) serait mis à contribution. En parallèle, une fine couche de complexe xanthate-fer(III) stable se formerait et permettrait l'adsorption du dixanthogène sur les surfaces de la pyrite.

Mots clés

Rejet de concentrateur; pyrite; xanthate; flottation; état de surface; activation; dépression; chaux; soude.

4.1. Introduction

La désulfuration environnementale est une méthode de gestion du drainage minier acide par flottation des sulfures de résidus miniers. Elle doit se pratiquer sur le rejet avant la sortie du concentrateur, soit avant l'entreposage au parc à résidus. Elle fait l'objet d'études approfondies depuis une dizaine d'années (Leppinen et Palosaari, 1995; Leppinen *et al.,* 1997; Bussière *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.,* 1998; Benzaazoua *et al.,* 2000a; Benzaazoua et Kongolo, 2003; Kongolo *et al.* 2004; Bussière *et al.,* 2004). Elle a été présentée comme une technique économique et efficace pour diminuer le potentiel de génération d'acide d'un résidu de concentrateur minier (Bussière *et al.*, 1998; Bois *et al.,* 2005). Dans certains gisements, la pyrite constitue le sulfure résiduel majoritaire du traitement minier. La pyrite est souvent déprimée pendant le traitement. Le défi de la désulfuration environnementale est donc de flotter au sortir de la chaîne de traitement une pyrite déprimée qui ne flotte pas. Rendre la pyrite de nouveau flottable par activation est primordiale pour une désulfuration efficace.

Le terme d'activation désigne l'action de rendre une surface minérale réactive vis-à-vis d'un collecteur (Finkelstein et Allison, 1976; Finkelstein, 1997). L'activation d'une surface minérale implique que cette surface était déprimée initialement par la présence soit de couches minces (5-80 nm) plus ou moins continues issues de l'oxydation des sulfures, soit de phases précipitées d'hydroxides de fer sphéroïde (100 à 500 nm) agglomérées en particules colloïdales (1 à 5 μm) ou par enrobage de particules minérales fines et oxydées (< 5 μm) (Smart, 1991; Smart *et al.,* 2003). Ainsi, le choix et l'efficacité d'une méthode d'activation dépendent en grande partie de la nature de la dépression. Parmi les méthodes actuelles, il est possible de distinguer deux types d'approches :

1) Les méthodes mécaniques parmi lesquelles on retrouve :
    i. Les ultrasons, permettant de détacher les fines particules des grains plus grossiers (Aldrich et Feng, 1999) ou les particules colloïdales de surface

type oxydes ou hydroxydes de fer (Clarke *et al.,* 1995; Jiang *et al.,* 1998; Matthews *et al.,* 2003; Farmer et Collings, 2003);

ii. L'abrasion par des particules de quartz, permettant le retrait de produit d'oxydation de la surface de sulfures et la précipitation préférentielle en surface du quartz (Chander, 1991; Clarke *et al.,* 1995);

iii. L'activation mécanique, améliorant la flottabilité de certains sulfures, par formation préférentielle de polysulfures via l'augmentation du temps de broyage (Baláž, 2000; Eymery et Ylli, 2000; Kirillova *et al.,* 2000; Godocíková *et al.,* 2002; Godocíková *et al.,* 2004; Hu *et al.,* 2004). Cependant, dans le cas de la pyrite, l'altération de la surface favorise peu l'apparition de polysulfures mais engendre plutôt la croissance d'espèces superficielles hydrophiles de types sulfates, oxydes et oxyhydroxydes de fer (Baláž, 2000; Eymery, 1999; Eymery et Ylli, 2000; Godocíková *et al.,* 2002; Hu *et al.,* 2004).

2) Les méthodes chimiques parmi lesquelles on retrouve :

i. Le contrôle du pH par ajout d'acidifiants (H_2SO_4, sels d'ammonium), rendant instables ou solubles les hydroxydes de fer (Clarke *et al.,* 1995; Ogata *et al.,* 1995; Xiaojun et Kelebek, 2000);

ii. La complexion du fer avec un complexant puissant comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou le diéthylènetriamine (DETA). L'EDTA est souvent utilisé en laboratoire pour la dissolution des espèces superficielles et leur quantification, mais très coûteux à utiliser en milieu industriel (Smart *et al.,* 2003);

iii. L'ajout de cations (Cu^{2+} ou Pb^{2+}), aboutissant à la formation de sites actifs superficiels mais sans intégration à la structure cristalline de la pyrite (Allison *et al.,* 1982; Wang, 1989; Finkelstein, 1997; Sui *et al.,* 1997; Zhang *et al.,* 1997; Laajalehto *et al.,* 1999);

iv. L'ajout de dispersants comme des composés chargés négativement (hydroxyles, carbonates, phosphates, citrates, sulfures, sulfites) qui

augmenteraient les forces électrostatiques de répulsion entre les particules colloïdales d'hydroxyde de fer et la surface du minéral (Ogata *et al.,* 1995; Matthews *et al.,* 2003).

La dépression de la pyrite de résidu minier est essentiellement attribuable au pH alcalin obtenu par ajout de chaux. Des travaux précédents ont montré que des espèces superficielles dépendantes du pH se forment en surface de la pyrite : sulfate ferreux hydraté, sulfate ferrique hydraté et sulfate ferrique hydroxylé hydraté (Kongolo *et al.*, 2005; Chapitre 3). De plus, Clarke *et al.* (1995) ont démontré que le contrôle du pH était la méthode la plus efficace de réactivation d'une surface minérale. Cependant, l'efficacité de la réactivation de la pyrite ne peut être clairement comprise que par une bonne connaissance des mécanismes d'interaction entre le collecteur et la surface de la pyrite. Les zones réactives de la pyrite pour le collecteur sont aussi des zones réactives à l'oxydation de la surface. C'est sur les zones oxydées de la surface de l'on retrouve les espèces superficielles décrites dans le chapitre 3. Les espèces superficielles oxydées seront donc les composés chimiques qui vont interagir avec le xanthate lors de son adsorption en surface de la pyrite.

La figure 4.1 présente une synthèse des mécanismes d'interaction xanthate-pyrite proposé par Wang (1995) se basant sur de nombreux travaux (Fuerstenau *et al.,* 1968; Majima et Takeda, 1968; Janetski *et al.,* 1977; Fuertenau, 1978; Fuerstenau et Mishra, 1982, Fuerstenau *et al.,* 1985; Fuerstenau *et al.,* 1990a; Fuerstenau *et al.,* 1990b; Wang et Forssberg, 1991; Fornasiero et Ralston, 1992; Cases *et al.,* 1993) et complété par les différents travaux publiés depuis (Buckley et Woods, 1997; Bulut et Atak*,* 2002; Miller *et al.,* 2002; Boulton *et al.,* 2003; Buckley *et al.,* 2003; Bulut *et al.,* 2004; López Valdiviero *et al.*, 2005). On y distingue notamment trois étapes principales : i) l'oxydation de la surface de la pyrite aboutissant à la création de sites actifs; ii) la formation et la chemisorption de complexes métal-xanthate sur les sites actifs; iii) la formation et la physisorption d'un composé hautement hydrophobe tel que le

dixanthogène (R-O-CS-S=S-CS-O-R, où R est un radical hydrocarboné du type C_nH_{2n}, le dixanthogène est généralement symbolisé simplement X_2). Il est maintenant clairement admis qu'une zone oxydée superficielle est essentielle aux interactions pyrite-xanthate. Les espèces superficielles oxydées, symptomatiques de la réactivité superficielle de la pyrite, jouent donc un rôle principal dans l'adsorption du xanthate en surface de la pyrite. Des sites actifs de type oxydes ou hydroxydes ferriques semblent privilégiés par plusieurs auteurs (Fuerstenau *et al.,* 1968; Fuertenau, 1978; Fuerstenau et Mishra, 1982, Fuerstenau *et al.,* 1985; Wang *et al.,* 1989; Wang et Forssberg, 1991; Fornasiero et Ralston, 1992; López Valdiviero *et al.*, 2005). Les complexes fer-xanthate sont réputés pour être faiblement hydrophobes, notamment $Fe^{III}(OH)_2X$, et suspectés être responsable de la zone de mauvaise flottation de la pyrite entre les pH 6 et 8. Les complexes de type fer(II)-xanthate sont connus pour être thermodynamiquement instables (Wang et al., 1989; Wang et Forssberg, 1991; Wang, 1995). La formation de composés hautement hydrophobes, tel que le X_2, avec possibilité de former des multicouches, est dépendante du potentiel rédox mais nécessite aussi une concentration suffisante en xanthate.

De nombreux points restent cependant encore en débat concernant notamment la formation de composés hautement hydrophobes. Existe-t-il un oxydant préférentiel pour la formation de composés hautement hydrophobes du type de xanthate adsorbé ($X_{(ads)}$) ou dixanthogène adsorbé ($X_{2(ads)}$) ? Plusieurs composés ont été proposés : oxygène, fer ferrique et oxysulfure de type persulfate ($S_2O_8^{2-}$). Existe-t-il un site préférentiel de formation des composés hautement hydrophobes ? Comment se forme le dixanthogène, composé le plus souvent observé, par oxydation directe de l'ion xanthate ou via la formation d'un complexe fer-xanthate intermédiaire ? Les interactions xanthate-espèces superficielles de la pyrite ont aussi été peu étudiées dans le détail.

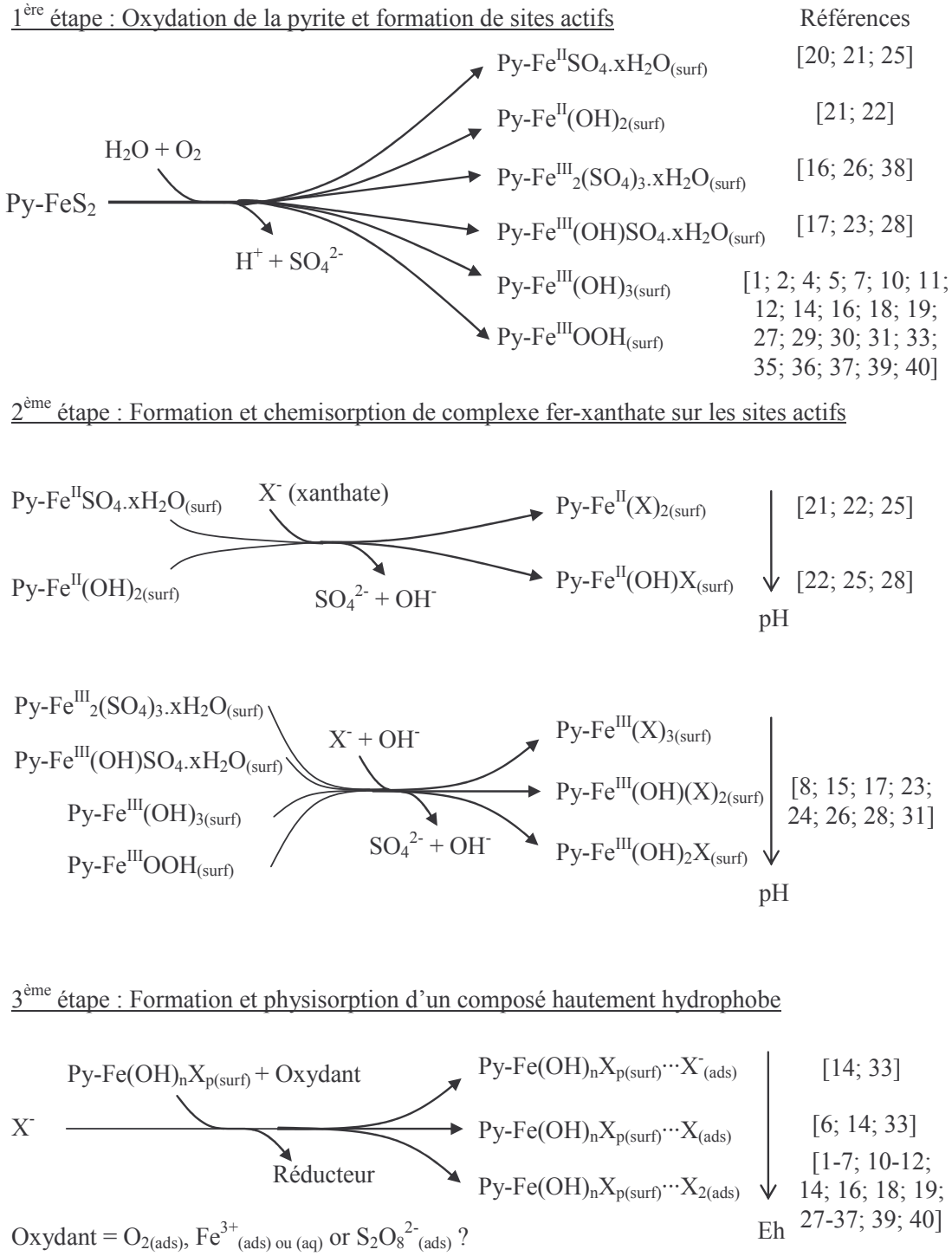


Figure 4.1 : Schéma synthétique des mécanismes d'interaction xanthate-pyrite

Liste des références : [1] Gaudin *et al.*, 1956; [2] Fuerstenau *et al.*, 1968; [3] Majima et Takeda, 1968; [4] Harris et Finkelstein, 1975; [5] Ball et Rickard, 1976; [6] Poling, 1976; [7] Janetski *et al.*,

1977; [8] Sheikh et Leja, 1977; [9] Haung et Miller, 1978; [10] Fuertenau, 1978; [11] Fuerstenau et Mishra, 1982; [12] Fuerstenau *et al.*, 1985; [13] Trahar, 1984; [14] Woods, 1984; [15] Mielczarski, 1986; [16] Leppinen *et al.*, 1989; [17] Wang *et al.*, 1989; [18] Fuerstenau *et al.*, 1990a; [19] Fuerstenau *et al.*, 1990b; [20] Khan *et al.*, 1991; [21] Kongolo, 1991; [22] Valli *et al.*, 1991; [23] Wang et Forssberg, 1991; [24] Fornasiero et Ralston, 1992; [25] Cases *et al.*, 1993; [26] Jiang *et al.* 1993; [27] Prestidge *et al.*, 1993; [28] Wang, 1995; [29] Woods, 1996; [30] Buckley et Woods, 1997; [31] Jiang *et al.*, 1998; [32] Nagaraj et Brinen, 2001; [33] Bulut et Atak, 2002; [34] Miller *et al.*, 2002; [35] Göktepe, 2002; [36] Boulton *et al.*, 2003; [37] Buckley *et al.*, 2003; [38] Rimstidt et Vaughan, 2003; [39] Bulut *et al.*, 2004; [40] López Valdiviero *et al.*, 2005

Les travaux présentés au précédent chapitre ont décrit l'état de surface de la pyrite selon le pH de la solution et mis en évidence l'hétérogénéité chimique superficielle d'une pyrite activée et déprimée. Ce présent chapitre aborde les résultats d'une étude sur l'effet de la réactivation, par diminution du pH, sur une pyrite préalablement déprimée à pH 11, selon quatre types de régulateur de pH. L'effet de la réactivation est observé par adsorption d'un collecteur, l'isoamylxanthate de potassium (KiAX). Les états de surface de la pyrite aux différents pH de réactivation et selon différentes concentrations en collecteur sont clairement décrits. La réversibilité superficielle de la pyrite est mise en évidence à l'aide d'une activation par ajout d'acide sulfurique sur des pyrites déprimées par différents réactifs ($Ca(OH)_2$, CaO et NaOH). Les mécanismes d'adsorption du xanthate dans le domaine acide-neutre (pH 5-6) sont aussi discutés. Certains aspects quantitatifs de l'adsorption du collecteur selon la granulométrie sont également abordés. L'annexe A.5 de la thèse, sur CD, synthétise les fréquences de vibration des différents composés du xanthate utilisées pour la description des mécanismes. Ces fréquences de vibration ont été observées en surface de la pyrite par spectrométrie infrarouge selon différents auteurs et selon différents modes de réflexion. Les essais de flottation, notamment à pH alcalin et l'analyse des surfaces des différents concentrés et résidus, font l'objet d'autres travaux (chapitre 5).

4.2. Méthodes expérimentales

4.2.1. Matériel

4.2.1.1. Préparation des échantillons

La pyrite utilisée dans cette étude provient de la mine Pb-Zn de Huanzala, Pérou, un gisement de type skarn à adulaire-séricite avec pyrite. Les analyses chimiques et minéralogiques ont montré une haute pureté en pyrite (tableau 4.1-A et B). Les analyses ont été réalisées respectivement avec un appareil à diffraction des rayons X (*Bruker AXS* modèle D8 Advanced) et une microsonde électronique (*Cameca* modèle SX100). L'échantillon de pyrite a été broyé à sec par un pulvériseur à anneaux rotatifs en carbure de tungstène (*Retsch* modèle Mill RS 100) puis tamisé à sec. Deux fractions granulométriques ont été préparées à partir du même lot de pyrite : une fraction cible (32-63 µm) pour faciliter les analyses des espèces superficielles par spectrométrie infrarouge et une fraction globale (0-150 µm) représentative de la granulométrie d'un rejet de concentrateur (Benzaazoua *et al.*, 1998; Bussière *et al.*, 1998). Le tableau 4.2 présente les distributions granulométriques des poudres de pyrite analysées par diffraction laser (*Malvern* modèle Mastersizer S). Les distributions granulométriques du tableau 4.2 montrent que la fraction cible 32-63 µm présente une granulométrie plus grossière que la fraction globale 0-150 µm ($d_{50\ 32\text{-}63\ \mu m}$ = 53,1 µm alors que $d_{50\ 0\text{-}150\ \mu m}$ = 14,6 µm), cette dernière sera aussi appelée fraction fine. Une surface spécifique de 0,12 m^2/g et 0,89 m^2/g a été déterminée respectivement pour les fractions 32-63 µm et 0-150 µm par adsorption d'azote et la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) sur un analyseur de *Micromeritics-Folio Instruments* modèle Gimini III 2375.

Tableau 4.1 : Composition de l'échantillon de pyrite et des quatre régulateurs de pH
(A: Analyses minéralogiques (DRX) de l'échantillon de pyrite du Pérou; B : Analyses chimiques (EPMA) des grains de pyrite du Pérou; C: Composition des quatre régulateurs de pH)

A) Analyses minéralogiques (DRX) de l'échantillon de pyrite du Pérou

Minéral	Composition (% poids)
Pyrite	99,3 ± 0,2
Sphalérite	0,4 ± 0,2
Quartz	0,3 ± 0,2

Conditions analytiques DRX : Quantification avec la méthode Rietveld via le logiciel *Topas*

B) Analyses chimiques (EPMA) des grains de pyrite du Pérou

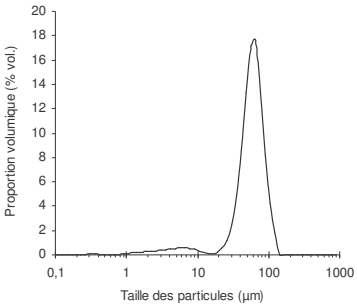
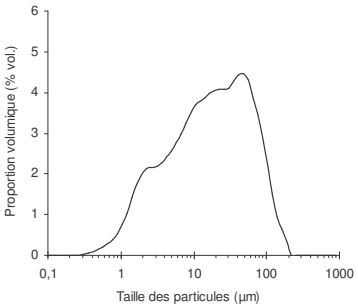
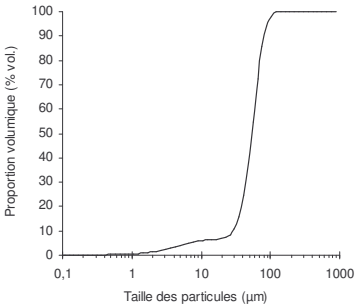
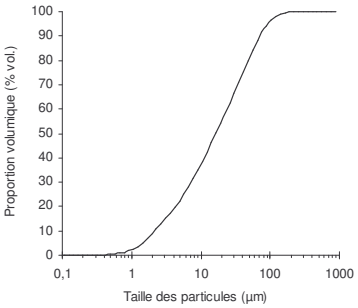
Elément	Composition
Fe	47,2 ± 0,5 % poids
S	52,7 ± 0,7 % poids
Co	250 ± 50 ppm
Cu	< 56 ppm
Ni	< 80 ppm
Zn	< 113 ppm
As	< 95 ppm
Au	< 205 ppm
Sb	< 209 ppm
Pb	< 680 ppm
Bi	< 387 ppm
Mo	< 331 ppm

Conditions analytiques EPMA : Voltage: 20 kV; Temps de comptage : 60 s; Courant : 200 nA (Fe et S) et 20 nA (autres éléments)

C) Composition des quatre régulateurs de pH

NaOH utilisé en solution	$Ca(OH)_2$ utilisé en solution	$Ca(OH)_2$ solide	CaO solide
De Labosi	De Labosi	De l'industrie minière	De l'industrie minière
NaOH = 98 % poids H_2O = 2 % poids	$Ca(OH)_2$ = 96 % poids H_2O = 4 % poids	$Ca(OH)_2$ = 57 % poids $CaCO_3$ = 43 % poids	CaO = 90 % poids $CaCO_3$ = 1 % poids H_2O = 9 % poids

Tableau 4.2 : Distribution granulométrique et surface spécifique des deux fractions de pyrite

Fraction granulométrique	32-63 µm	0-150 µm
Diamètres représentatifs	d_{10} = 27,2 µm d_{50} = 53,1 µm d_{90} = 89,3 µm	d_{10} = 2,0 µm d_{50} = 14,6 µm d_{90} = 61,6 µm
Distribution granulométrique		
Distribution cumulative		
Surface spécifique	0,12 m^2/g	0,89 m^2/g

Les échantillons de pyrite ont été conditionnés, le jour même de leur broyage, dans des cellules fermées de 40 mL remplies avec 3 g de pyrite et avec une quantité croissante de régulateur de pH. En industrie, les réacteurs de conditionnement sont généralement ouvert permettant à l'oxygène de se solubiliser dans la pulpe. Or, des travaux qui seront présentés dans le chapitre 6, ont montré que le conditionnement en réacteur ouvert ne modifiait que très faiblement la concentration d'oxygène dans l'eau. Les cellules avec la poudre de pyrite et le régulateur ont été complétées avec de l'eau ultra-pure (18,2 MΩ.cm à 25 °C) obtenue par un système de filtration *Millipore*. Le conditionnement a été pratiqué par agitation rotative dans une chambre à température contrôlée (une heure pour le conditionnement du pH et dix minutes de conditionnement du collecteur). Une

centrifugation de 20 minutes à 10 000 tr/min a été réalisée pour séparer les phases liquide et solide. Après centrifugation, les surfaces de la pyrite ont été analysées par spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse et transformée de Fourier (DRIFTS). Le pH et le Eh ont été mesurés sur la phase liquide qui a été analysée en spectrophotométrie ultraviolette.

4.2.1.2. Réactifs

Quatre régulateurs de pH ont été utilisés dans cette étude pour déprimer la pyrite par augmentation du pH : l'hydroxyde de sodium en solution (NaOH solution), l'hydroxyde de calcium en solution et filtré sous vide d'air à 0,45 µm ($Ca(OH)_2$ solution), l'hydroxyde de calcium solide ($Ca(OH)_2$ solide) et l'oxyde de calcium en phase solide (CaO solide) (tableau 4.1-C). Les oxyde et hydroxyde de calcium solides sont des produits industriels de pureté technique. L'oxyde de calcium est pur à 90 % poids; quelques pourcentages d'eau et des traces de carbonates ont été aussi identifiés. Beaucoup de carbonates sont présents dans le produit d'hydroxyde de calcium (tableau 4.1-C). La purification de l'hydroxyde de calcium par dissolution et filtration a permis d'éliminer une grande partie des carbonates, mais il en est resté un peu dans la solution filtrée. Ainsi, l'hydroxyde de calcium utilisé sous forme de solution, tout comme l'hydroxyde de sodium, sont des produits de qualité laboratoire avec une pureté analytique de *Labosi* (tableau 4.1-C).

L'isoamylxanthate de potassium (de formule $(CH_3)_2$-CH-CH_2-CH_2-O-CS_2K sera nommé KiAX dans la suite des travaux) a été utilisé pour évaluer la dépression de la pyrite. Le collecteur provenait de *Cytec Chemicals*. La pureté technique a montré une proportion en xanthate entre 60-70 % poids. Le dosage du xanthate a été pratiqué par spectrophotométrie ultraviolette à la longueur d'onde de 301 nm (Kongolo *et al.,* 2004). Les impuretés pourraient être attribuables aux produits de synthèse ou de dégradation du xanthate tels que l'eau, le disulfure de carbone, l'hydroxyde de potassium ou l'alcool

isoamylique. Toutes les concentrations reportées dans ce chapitre ont été calculées en fonction de la pureté en xanthate basée sur des analyses journalières en spectrophotométrie ultraviolette de la solution mère du collecteur.

4.2.2. Méthodes d'analyse

Dans cette étude, différentes méthodes spectroscopiques ont été utilisées pour la caractérisation qualitative et quantitative de la chimie de surface de la pyrite et des interactions collecteur/pyrite.

4.2.2.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse

Cette technique a permis la caractérisation des espèces superficielles de solides finement divisés. Un spectre en infrarouge a été récolté avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (*Bruker AXS* modèle IFS 55) équipé d'un détecteur aux tellures de mercure-cadmium, à large bande (6000-600 cm^{-1}) et refroidi à l'azote liquide. Un accessoire de réflexion diffuse (Prayings Mantis de *Harrick Corporation*) a été utilisé. Le trajet optique a été ajusté pour minimiser les interférences de réflexions spéculaires.

Tous les spectres dans l'intervalle 4000-600 cm^{-1} (200 points de balayage avec une résolution de 2 cm^{-1}) ont été tracés en unité d'absorbance qui correspond au logarithme du rapport des intensités $R_{KBr}/R_{Échantillon}$ (où R_{KBr} et $R_{Échantillon}$ représentent les intensités du faisceau diffu pour la référence et pour l'échantillon).

Les spectres des surfaces de la pyrite ont été corrigés numériquement pour l'eau et le dioxyde de carbone atmosphérique par soustraction des spectres purs de ces deux composés.

4.2.2.2. Spectrophotométrie ultraviolet-visible

Les spectres UV-Visible ont été acquis avec un spectrophotomètre UV visible à double faisceau de type Shimadzu-2100 de gamme de longueurs d'ondes de 190 à 800 nm avec une résolution de 2 nm. Des cellules de quartz de 1 cm de distance optique ont été utilisées pour mesurer la concentration en KiAX. Tous les spectres sont exprimés en unité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde. L'absorbance du xanthate à 301 nm est proportionnelle à la concentration selon la loi de Beer-Lambert avec un coefficient d'extinction molaire $\varepsilon = 17660$ L.mol^{-1}.cm^{-1} pour l'ion amylxanthate en solution dans de l'eau ultra-pure (Kongolo, 1991; Poling, 1976).

4.2.2.3. Analyses chimiques du liquide

Les solutions ont été analysées pour le pH et le potentiel d'oxydoréduction en utilisant une électrode de platine avec un électrolyte de calomel ($E_{0\ Hg/Hg2Cl2}$ = 241,5 mV). Toutes les valeurs du potentiel d'oxydoréduction ont été converties par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (SHE).

4.2.3. Calcul du taux de recouvrement statistique

Le taux de recouvrement statistique (θ) a été calculé en utilisant la méthode des restes (différence du nombre de moles initiale et résiduelle), détaillée à l'équation 4.1.

$$\theta = \frac{(C_i - C_e).V.E_X.N}{m.S_p} \qquad [4.1]$$

où : C_i est la concentration initiale de la solution en collecteur (en mol/L);

C_e est la concentration en collecteur à l'équilibre (en mol/L);

V est le volume de la solution (en L);

E_X est l'encombrement stérique superficiel du collecteur, $E_X = 29 \times 10^{-20}$

m^2/molécule de xanthate (Finkelstein *et al.,* 1975; Kongolo *et al.,* 2004);

N est le nombre d'Avogadro, N = 6,022 × 10^{23} molécules/mol;

m est la masse du solide (en g);

S_p est la surface spécifique du minéral (en m^2/g).

La surface spécifique a été mesurée sur de la pyrite fraîchement broyée par adsorption d'azote (méthodologie BET).

4.3. Résultats et discussions

4.3.1. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite après un cycle de variation du pH

Cette première partie des résultats étudie l'effet du pH : conditionnement des surfaces de la pyrite à pH 11 puis diminution du pH par ajout d'acide sulfurique. La figure 4.2 rassemble les spectres en infrarouge obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse. Le régulateur de référence pour le conditionnement en milieu alcalin (pH 11), avec effet du pH seul, est la soude (NaOH en solution). Les spectres en infrarouge présentent la zone 2000-800 cm^{-1}. La figure 4.2 présente deux séries de spectres; les spectres A, à gauche, montrent les surfaces de la fraction granulométrique cible 32-63 µm. Les spectres B, à droite, concernent les surfaces de la fraction granulométrique globale 0-150 µm. Les principaux massifs identifiés par Cases *et al.* (1989a; 1990; 1993), de Donato et al. (1991; 1999) et Kongolo (1991), respectivement à 1630 cm^{-1} et 1300-900 cm^{-1} (M_1) se sont retrouvés très modifiés selon les conditions de pH imposés par l'ajout d'acide. Le massif M_2 (900-600 cm^{-1}) n'est pas présenté dans la figure 4.2, car il ne présentait aucune modification significative comme l'ont déjà constaté de nombreux auteurs (Cases *et al.,* 1989a; 1990; 1993; de Donato *et al.,* 1991; 1999).

Dans toutes les analyses en infrarouge, l'état de surface initial après broyage à sec a toujours été analysé. Il sert de référence aux autres spectres (figure 4.2-A et B; spectre 1). L'observation des spectres issus du broyage à sec, telle que reportée dans le chapitre 3 portant sur la dépression, a montré que les profils en infrarouge d'un même lot de pyrite pure, broyée de la même manière, mais à différentes périodes de l'étude, présentent des variations essentiellement quantitatives des espèces superficielles. Tous les pics caractéristiques de la nature des espèces superficielles sont identiques (1630, 1195, 1121, 1070, 1025 et 950 cm^{-1}) indiquant que les espèces superficielles sont les mêmes. Les conditions atmosphériques (taux d'humidité notamment et composition gazeuse) du broyage n'ont pas été contrôlées dans cette étude. Cela pourraient expliquer les variations des proportions des différentes espèces superficielles dans les spectres de référence d'une pyrite broyée à sec, comme l'indique la synthèse de l'annexe A-3 de la thèse, sur CD. L'étude de la dépression a permis d'interpréter les différentes bandes infrarouges. Le massif M_1 est essentiellement porteur des phases sulfatées (vibrations de valence de déformation ν_3 et ν_1) principalement associées au fer. Les bandes de vibrations hautes fréquences (1195, 1160 et 1120 cm^{-1}) sont caractéristiques d'une vibration S-O dans une structure de type sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3$) (figure 4.2-A et B; spectre 1; bandes d, e et f). La vibration O-H à 1630 cm^{-1} (figure 4.2-A et B; spectre 1; bande a), caractéristique de l'eau de constitution moléculaire, a été liée, dans l'étude de la dépression, aux sulfates ferriques qui pourraient être de la forme $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$, comme l'ont suggéré plusieurs auteurs (Cases *et al.,* 1989a; 1990; 1993; de Donato *et al.,* 1991; 1999; Dunn *et al.*, 1992; Godocíková *et al.,* 2002). Lors des analyses de spectrométrie infrarouge, le massif M_1 (1300-900 cm^{-1}) est le traceur des phases oxydées superficielles.

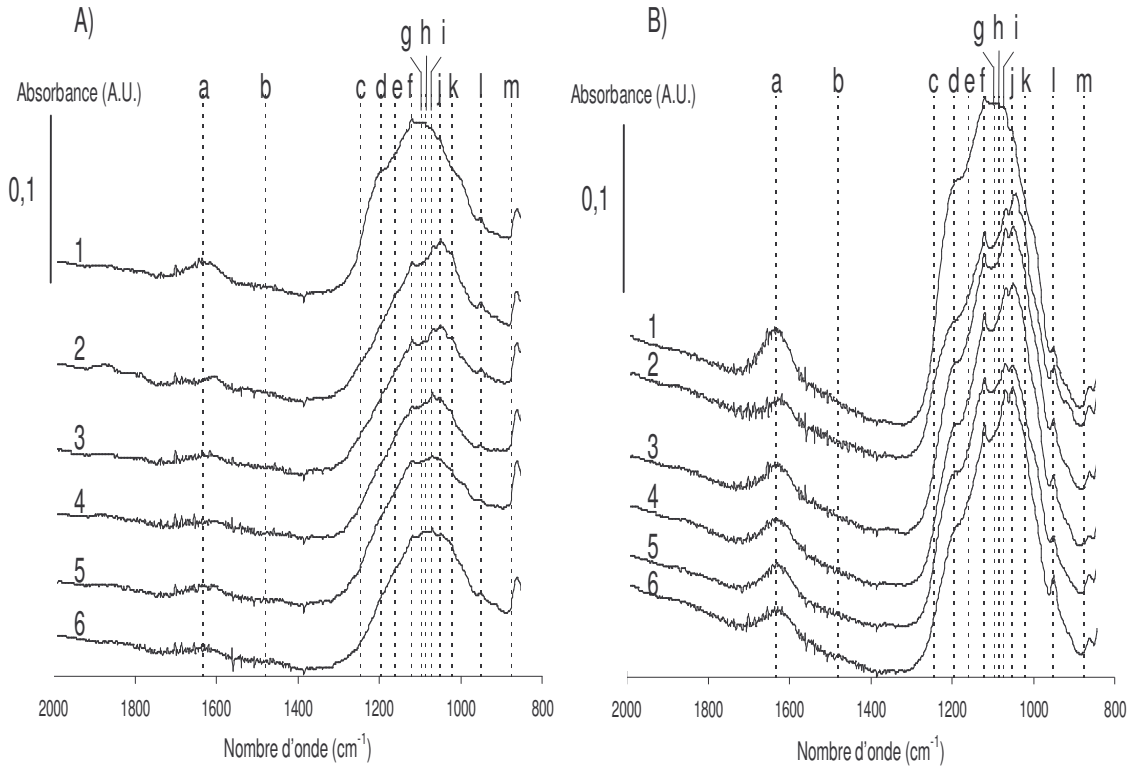


Figure 4.2 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite déprimées avec le régulateur de pH NaOH puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH cible (Intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1})

Bandes principales : a : 1630 cm^{-1}; b : 1480 cm^{-1}; c : 1245 cm^{-1}; d : 1195 cm^{-1}; e : 1160 cm^{-1}; f : 1120 cm^{-1}; g : 1095 cm^{-1}; h : 1083 cm^{-1}; i : 1070 cm^{-1}; j : 1050 cm^{-1}; k : 1020 cm^{-1}; l : 950 cm^{-1}; m : 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,2; 3) pH = 8,2; 4) pH = 8,1; 5) pH = 6,0; 6) pH = pH naturel

B) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm

1) Broyée à sec; 2) pH = 10,0; 3) pH = 7,6; 4) pH = 6,8; 5) pH = 5,8; 6) pH = pH naturel

Comme on l'a montré au précédent chapitre, les régulateurs à base de calcium engendrent un double effet sur le pH et sur la concentration d'ions calcium en solution

qui interagissent avec la surface de la pyrite. Ainsi, pour isoler l'effet du pH de réactivation, la soude (NaOH en solution) a été utilisée comme régulateur de référence. La figure 4.2 montre une asymétrie du massif M_1 en milieu alcalin (figure 4.2-A et B; spectre 3). Le massif est plutôt porté sur les basses fréquences (1020 cm^{-1}) caractéristiques des sulfates ferriques. Les spectres suivants de la figure 4.2 présentent l'état de surface selon le pH. Le massif M_1 retrouve une symétrie à pH 6 avec un profil en infrarouge très proche du profil à pH naturel, c'est-à-dire sans cycle de conditionnement à pH 11 puis diminution du pH. Le conditionnement à pH naturel sert de référence à l'état de surface en milieu acide, caractéristique de l'équilibre naturel de la pyrite en solution. C'est une observation importante qui semble mettre en avant une réversibilité totale dans le cycle conditionnement à pH 11/diminution du pH. La suite du chapitre précise ce qu'il en est en terme de capacité d'adsorption de collecteur de type xanthate.

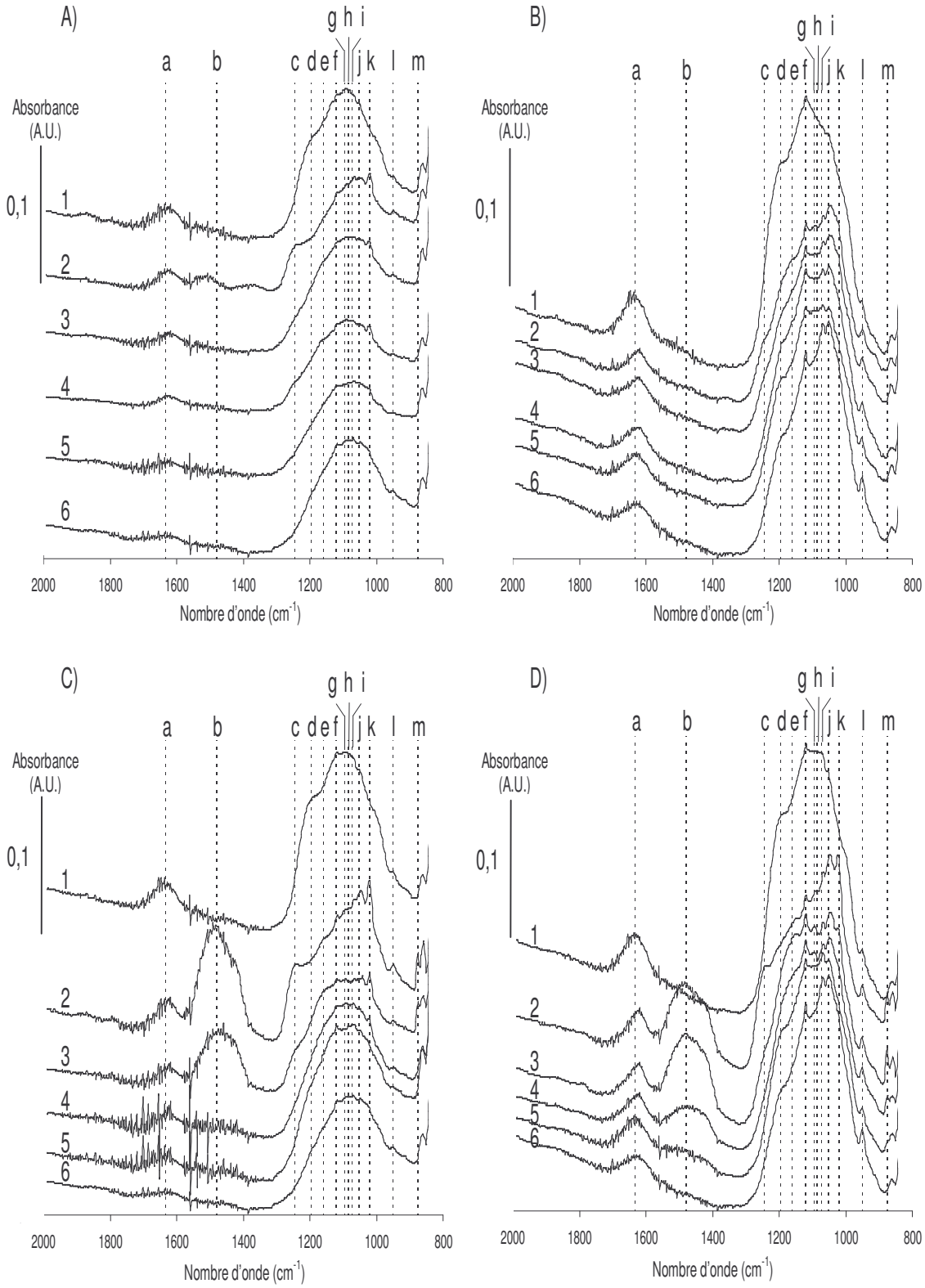
Dans le cas de la granulométrie globale 0-150 µm, les variations de symétrie du massif M_1 ont été moins marquées. On n'observe pas la disparition des bandes 1195 et 1120 cm^{-1} caractéristiques des sulfates ferriques (figure 4.2-B; bandes d et f). Cependant, les bandes 1070 et 1050 cm^{-1} (figure 4.2-B; bandes i et j) ont évolué avec la diminution du pH. À pH alcalin le pic basse fréquence à 1050 cm^{-1} était prédominant par rapport au pic à 1070 cm^{-1}. La chute du pH a atténué cette prédominance et les deux bandes se sont retrouvées à intensité identique autour de pH 6. L'atténuation des différences d'intensité est moindre pour la granulométrie cible 32-63 µm (figure 4.2-A; bandes i et j) mais elle était très visible pour la granulométrie globale 0-150 µm (figure 4.2-B; bandes i et j).

Le chapitre précédent a mis en évidence les liens entre le rapport des absorbances A_{1070}/A_{1050} de ces deux bandes avec le rapport Fe^{II}/Fe^{III} dans le massif des sulfates. L'augmentation du pH a été corrélée avec une diminution du rapport A_{1070}/A_{1050} et du rapport Fe^{II}/Fe^{III}; l'activation par diminution du pH a eu ici l'effet inverse. L'augmentation du rapport A_{1070}/A_{1050} par la nette diminution de la bande à 1050 cm^{-1}

impliquerait une augmentation du rapport Fe^{II}/Fe^{III}. On a donc un retour à un état de surface, en milieu acide-neutre (pH = 5-6), où les sulfates ferreux et ferriques sont en quantités équivalentes alors que les sulfates ferriques hydratés et/ou hydroxylés prédominent aux pH alcalins. Ce retour à une parité sulfates ferreux-ferriques a été obtenu avec conservation de la quantité totale d'espèces superficielles, l'aire du massif M_1 ayant peu variée pendant la diminution de pH (figure 4.2). Les espèces superficielles n'ont donc pas été dissoutes mais plutôt modifiées pour aboutir à la même chimie de surface qu'au pH naturel avant le cycle augmentation-diminution du pH. On peut donc parler de réversibilité des surfaces de la pyrite durant le traitement. Ainsi, les surfaces de la pyrite ne seraient pas inaltérables suite au broyage et aux traitements chimiques appliqués au niveau industriel.

4.3.2. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite après un cycle de variation du pH : effet du réactif

Cette partie met en évidence le même type de résultats que la partie précédente. Il s'agit maintenant de déterminer l'effet de différents types de régulateur sur l'état des surfaces de pyrites qui subissent un cycle 1) conditionnement à pH 11 et 2) diminution du pH par acide sulfurique. La figure 4.3 présente, comme dans le cas de la figure 4.2, différentes séries de spectres en infrarouge. Les séries spectrales de gauche (figure 4.3-A, C, et E) correspondent aux conditionnements de la fraction cible 32-63 µm. Les spectres de droite (figure 4.3-B, D, et F) correspondent à la fraction fine 0-150 µm. Trois régulateurs à base de calcium ont été testés : le $Ca(OH)_2$ en solution (figure 4.3-A et B), le $Ca(OH)_2$ solide (figure 4.3-C et D) et le CaO solide (figure 4.3-E et F). Comme pour les spectres de conditionnement avec la soude, les spectres numérotés 1 représentent l'état initial après broyage à sec et les spectres numérotés 6 représentent la référence de l'état de surface d'une pyrite conditionnée à pH naturel par simple immersion dans de l'eau ultra-pure.


A)
B)
C)
D)
a b c d e f g h i j k l m
Absorbance (A.U.)
0,1
1
2
3
4
5
6
2000 1800 1600 1400 1200 1000 800
Nombre d'onde (cm-1)

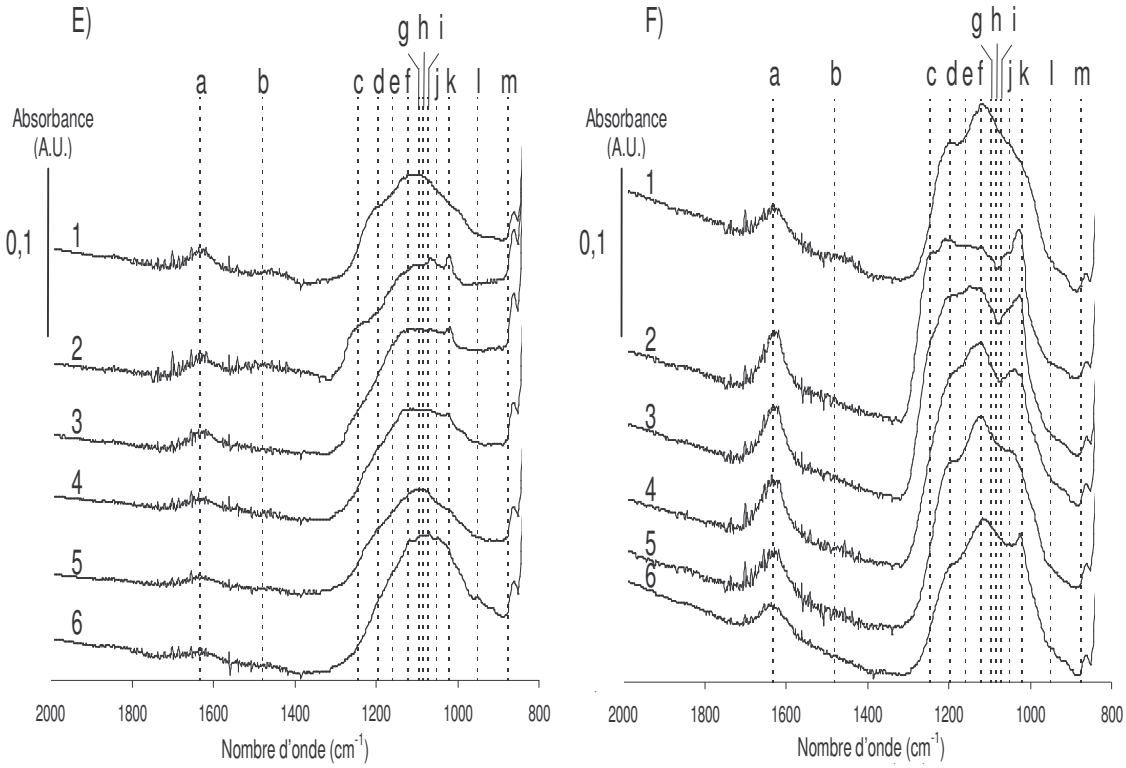


Figure 4.3 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite déprimées avec différents types de régulateurs de pH puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH cible (Intervalle des nombres d'onde 2000-800 cm^{-1})

Bandes principales : a : 1630 cm^{-1}; b : 1480 cm^{-1}; c : 1245 cm^{-1}; d : 1195 cm^{-1}; e : 1160 cm^{-1}; f : 1120 cm^{-1}; g : 1095 cm^{-1}; h : 1083 cm^{-1}; i : 1070 cm^{-1}; j : 1050 cm^{-1}; k : 1020 cm^{-1}; l : 950 cm^{-1}; m : 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ en solution puis activée par de l'acide sulfurique

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,1; 3) pH = 9,1; 4) pH = 7,2; 5) pH = 6,0; 6) pH = pH naturel

B) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ en solution puis activée par de l'acide sulfurique

1) Broyée à sec; 2) pH = 10,1; 3) pH = 8,7; 4) pH = 8,5; 5) pH = 6,0; 6) pH = pH naturel

C) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ solide puis activée par de l'acide sulfurique

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,7; 3) pH = 9,0; 4) pH = 8,5; 5) pH = 6,2; 6) pH = pH naturel

D) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec

$Ca(OH)_2$ solide puis activée par de l'acide sulfurique

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,4; 3) pH = 8,9; 4) pH = 8,5; 5) pH = 6,2; 6) pH = pH naturel

E) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 μm précédemment déprimée avec CaO solide puis activée par de l'acide sulfurique

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,2; 3) pH = 10,2; 4) pH = 9,7; 5) pH = 6,1; 6) pH = pH naturel

F) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 μm précédemment déprimée avec CaO solide puis activée par de l'acide sulfurique

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,0; 3) pH = 10,4; 4) pH = 9,7; 5) pH = 7,6; 6) pH = pH naturel

La figure 4.3 montre clairement qu'un pH alcalin obtenu par utilisation d'un régulateur de pH à base de calcium a eu pour effet : i) la modification importante du massif M_1 des sulfates et ii) l'apparition d'un massif M_0 (1600-1400 cm^{-1}) caractéristique des carbonates (figure 4.3-C et D; spectres 2 et 3; bande b) (van der Marel et Beutelspacher, 1976; de Donato *et al.,* 1991). Les spectres 2 de la figure 4.3, caractéristique de l'état de surface en milieu alcalin, présentent maintenant un massif M_1 avec deux bandes bien marquées à 1245 et 1020 cm^{-1} (figure 4.3-A, B, C, D, E et F; spectres 2 et 3; bandes c et k). Dans le chapitre précédent, relatif à la dépression de la pyrite, ces bandes ont été associées à la présence de sulfates ferriques hydroxylés hydratés. L'évolution du profil par une diminution du pH montre que les sulfates ferriques hydroxylés hydratés disparaissent en milieu neutre et acide (pH < 8,5 pour $Ca(OH)_2$ en solution ou solide et pH < 9 pour CaO solide). En milieu alcalin, les sulfates ferriques hydroxylés et hydratés sont apparemment stabilisés par l'incorporation d'ions Ca^{2+} en provenance des régulateurs $Ca(OH)_2$ ou CaO (chapitre 3).

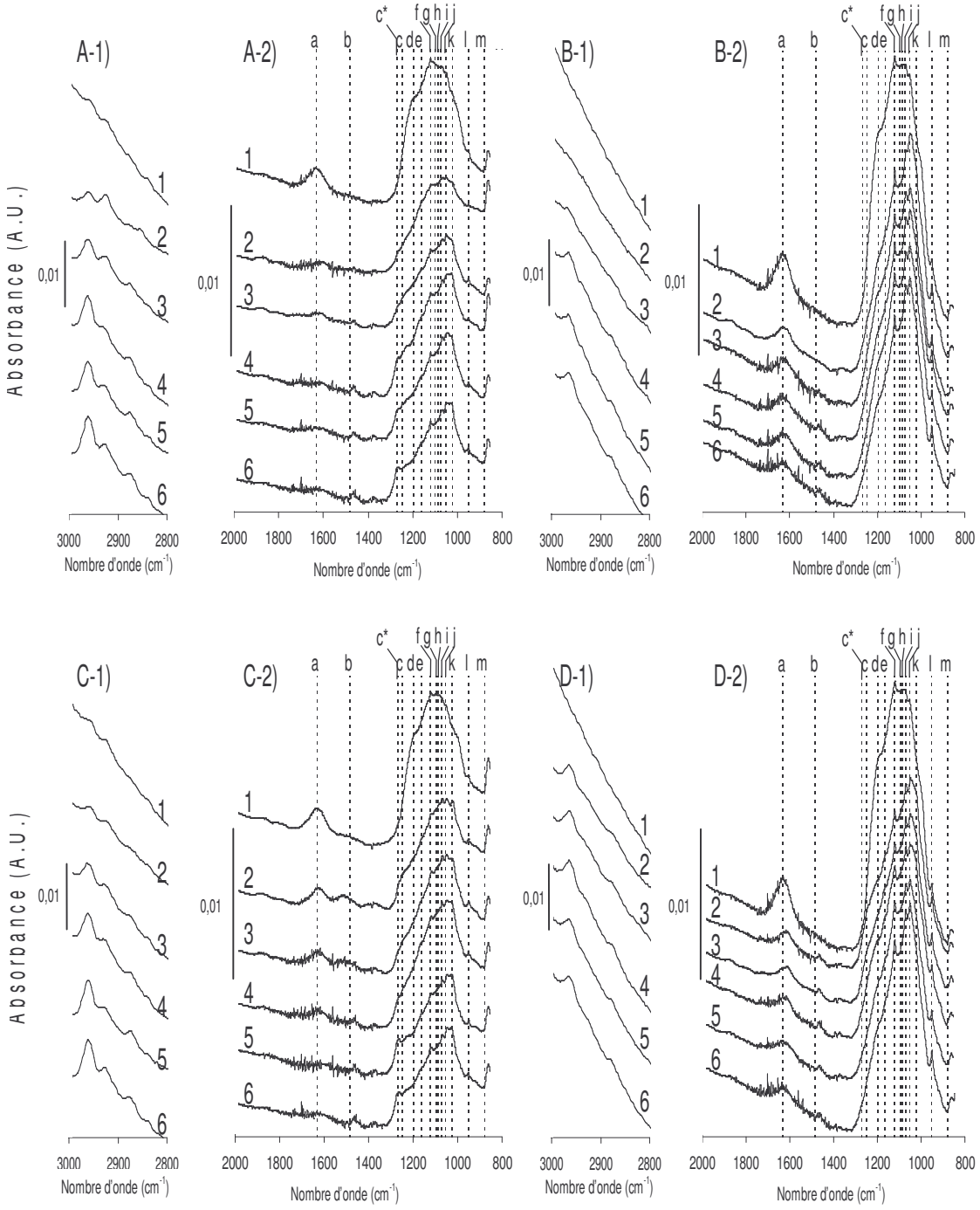
Par ailleurs, la figure 4.3 montre que le massif M_1 est plutôt asymétrique en milieu alcalin avec des bandes fortement marquées. La diminution du pH par ajout d'acide sulfurique a pour conséquence un gain en symétrie du massif M_1 qui se centre autour de 1100 cm^{-1}, sans bande prédominante en milieu acide (pH = 5-6) (figure 4.3-A, C, E et G; spectre 5). Le profil symétrique du massif M_1, centré autour de 1100 cm^{-1}, est caractéristique de sulfates superficiels avec une proportion non négligeable de sulfates

ferreux (de Donato *et al.,* 1991; chapitre 3). Les profils à pH 6 sont très proches du profil en infrarouge du conditionnement à pH naturel, comme dans le cas du conditionnement à la soude précédent. La réversibilité des surfaces de la pyrite, et notamment de l'équilibre des sulfates ferreux-ferriques superficiels lors du cycle conditionnement à pH 11/diminution du pH est donc confirmée malgré la présence de calcium. La nature du régulateur de pH pour le conditionnement en milieu alcalin n'influence donc pas cette réversibilité. Les effets des régulateurs de pH porteurs de calcium ne sont observables qu'en milieu alcalin.

L'apparition de carbonates, massif M_0 (figure 4.3-C et D; spectres 2 et 3; bande b), serait en grande partie le résultat du vieillissement/altération de la portlandite industrielle ($Ca(OH)_2$ solide) (Carmona *et al.*, 2003). Le carbonate de calcium de type calcite a été caractérisé par la bande à 877 cm^{-1} (figure 4.3-C et D; spectres 2 et 3; bande m) (van der Marel et Beutelspacher, 1976). Les carbonates sont restés stables en coprécipitation ou en dépôt sur la surface de la pyrite jusqu'autour de pH 8,5-9 lors du processus de diminution du pH (figure 4.3-C et D; spectres 3 et 4; bande b).

4.3.3. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite après adsorption de xanthate, selon le pH d'activation

Dans cette partie de l'étude, les capacités d'adsorption de collecteur sur les surfaces de la pyrite ont été analysées. La figure 4.4, comme les figures 4.2 et 4.3, rassemble les observations de l'état des surfaces de la pyrite par analyse en infrarouge en mode réflexion diffuse. Les essais d'adsorption du collecteur ont été réalisés avec des pyrites conditionnées à pH 11 selon les quatre régulateurs de cette étude : NaOH en solution (figure 4.4-A et B), $Ca(OH)_2$ en solution (figure 4.4-Cet D), $Ca(OH)_2$ solide (figure 4.4-E et F) et CaO solide (figure 4.4-G et H). Le pH a été ensuite ajusté par différentes additions d'acide sulfurique. La quantité initiale en isoamylxanthate de potassium (KiAX), ajoutée après diminution du pH, était de 2×10^{-4} mol/L. Le spectre du broyage


A-1)
A-2)
B-1)
B-2)
C-1)
C-2)
D-1)
D-2)
Absorbance (A.U.)
0,01
Nombre d'onde (cm-1)
3000 2900 2800
2000 1800 1600 1400 1200 1000 800
a b c* c d e f g h i j k l m
1 2 3 4 5 6

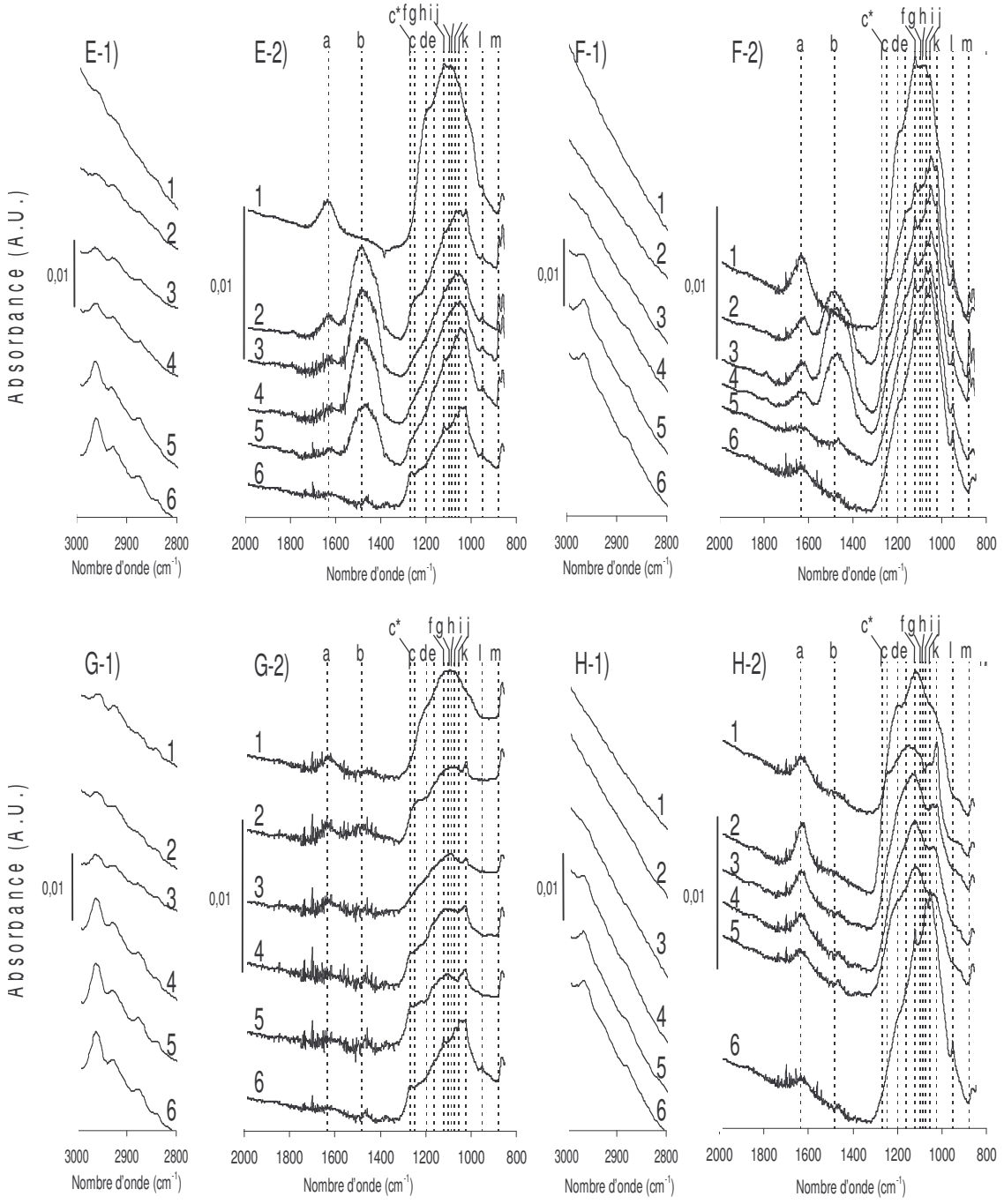


Figure 4.4 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite déprimées avec différents types de régulateurs de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH cible et finalement conditionnées avec 2×10^{-4} mol/L d'isoamylxanthate de potassium (KiAX)

Les spectres correspondant à la zone infrarouge des alkyls (intervalle 3000-2800 cm^{-1}) sont indexés lettre-1). Les spectres correspondant à la zone infrarouge des carbonates-sulfates (intervalle 2000-800 cm^{-1}) sont indexés lettre-2)

Bandes principales : a : 1630 cm^{-1}; b : 1480 cm^{-1}; c* : 1266 cm^{-1}; c : 1245 cm^{-1}; d : 1195 cm^{-1}; e : 1160 cm^{-1}; f : 1120 cm^{-1}; g : 1095 cm^{-1}; h : 1083 cm^{-1}; i : 1070 cm^{-1}; j : 1050 cm^{-1}; k : 1020 cm^{-1}; l : 950 cm^{-1}; m : 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec NaOH en solution, activée par de l'acide sulfurique et puis conditionnée avec 2×10^{-4} mol/L de KiAX

1) Broyée à sec; 2) pH = 10,9; 3) pH = 9,6; 4) pH = 8,3; 5) pH = 6,0; 6) pH = pH naturel

B) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec NaOH en solution, activée par de l'acide sulfurique et puis conditionnée avec 2×10^{-4} mol/L de KiAX

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,0; 3) pH = 10,2; 4) pH = 8,9; 5) pH = 6,5; 6) pH = pH naturel

C) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ en solution, activée par de l'acide sulfurique et puis conditionnée avec 2×10^{-4} mol/L de KiAX

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,2; 3) pH = 10,1; 4) pH = 8,5; 5) pH = 5,9; 6) pH = pH naturel

D) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ en solution, activée par de l'acide sulfurique et puis conditionnée avec 2×10^{-4} mol/L de KiAX

1) Broyée à sec; 2) pH = 6,7; 3) pH = 6,6; 4) pH = 6,3; 5) pH = 5,8; 6) pH = pH naturel

E) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ solide, activée par de l'acide sulfurique et puis conditionnée avec 2×10^{-4} mol/L de KiAX

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,0; 3) pH = 9,7; 4) pH = 8,3; 5) pH = 6,0; 6) pH = pH naturel

F) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ solide, activée par de l'acide sulfurique et puis conditionnée avec 2×10^{-4} mol/L de KiAX

1) Broyée à sec; 2) pH = 11,4; 3) pH = 10,5; 4) pH = 9,3; 5) pH = 6,0; 6) pH = pH naturel

G) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec CaO solide, activée par de l'acide sulfurique et puis conditionnée avec 2×10^{-4} mol/L de KiAX

1) Broyée à sec; 2) pH = 10,9; 3) pH = 9,7; 4) pH = 8,2; 5) pH = 7,8; 6) pH = pH naturel

H) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec CaO solide, activée par de l'acide sulfurique et puis conditionnée avec 2×10^{-4} mol/L de KiAX

1) Broyée à sec; 2) pH = 10,5; 3) pH = 8,4; 4) pH = 7,7; 5) pH = 7,0; 6) pH = pH naturel

à sec est toujours numéroté spectre 1. La référence pour l'adsorption du xanthate, numéroté spectre 6, est encore l'adsorption sur les surfaces de la pyrite à pH naturel, conditionnée par simple mise en solution dans de l'eau ultrapure et avec la même concentration initiale de xanthate (2×10^{-4} mol/L). Les séries spectrales de gauche réprésentent toujours la fraction granulométrique cible 32-63 µm et celles de droite, la fraction globale 0-150 µm.

Les spectres de la figure 4.4 sont séparés en deux intervalles de fréquences : une zone haute fréquence (3000-2800 cm^{-1}), détaillant les vibrations des alkyls, et une zone basse fréquence (2000-800 cm^{-1}). La zone des alkyls permet d'observer la queue hydrophobe du collecteur adsorbé. L'intervalle basse fréquence permet d'observer la nature chimique des espèces inorganiques superficielles de type carbonate et sulfate, comme il en a été question dans les parties précédentes de ce chapitre. Il permet également de décrire la tête du collecteur, et donc, la nature de la couche organique adsorbée par l'observation détaillée de la zone 1300-1200 cm^{-1}. L'observation de la zone des alkyls des spectres de la figure 4.4, tous régulateurs confondus, montre que l'adsorption de xanthate a été plus importante pour les pH acide-neutre (figure 4.4-A-1, B-1, C-1, D-1, E-1, F-1, G-1 et H-1; spectres 5) que pour les pH alcalins (figure 4.4-A-1, B-1, C-1, E-1, F-1, G-1 et H-1; spectres 2). À pH alcalin, on ne distingue quasiment pas de collecteur identifiable dans la zone des alkyls, quelle que soit la fraction granulométrique (figure 4.4-A-1, B-1,C-1, E-1, F-1, G-1 et H-1; spectre 2). Certaines pyrites de granulométrie cible 32-63 µm présentent des bandes observables à pH alcalin mais le profil ne correspond pas à celui de la queue du collecteur (pour l'isoamylxanthate, la bande haute fréquence est nettement plus importante que la bande basse fréquence). Il s'agirait plutôt d'impuretés apparues sur la pyrite pendant la préparation des fractions granulométriques (broyage ou tamisage) car elles ont été aussi retrouvées dans le profil de la pyrite broyée à sec (figure 4.4-A-1, C-1, E-1 et G-1; spectre 1). La quantité de xanthate observable en surface par la zone des alkyls a augmenté avec la diminution du pH. L'adsorption de xanthate était observable sur la zone des alkyls autour de pH 10 pour la fraction 32-63 µm (figure 4.4-

A-1, C-1, E-1 et G-1; spectre 3) et autour de pH 8-9 pour la fraction 0-150 μm (figure 4.4-B-1, F-1 et H-1; spectres 4). À pH 6, la quantité de xanthate observable était sensiblement identique à la pyrite de référence conditionnée à pH naturel (figure 4.4-A-1, B-1, C-1, E-1, F-1, G-1 et H-1; spectres 5 et 6). Ces observations confirment un point important, à savoir que les surfaces de la pyrite conditionnée à pH 11 ont une faible capacité d'adsorption du collecteur. On peut donc maintenant parler d'un état superficiel déprimé, indépendemment du régulateur utilisé. Parallèlement, la diminution du pH réactive les surfaces de la pyrite pour tous les régulateurs, quelle que soit la fraction granulométrique.

La nature du xanthate adsorbé en surface de la pyrite est observable sur la zone spectrale 2000-900 cm^{-1}. Cependant, comme l'annexe A.5 de la thèse, sur CD, le détaille, les bandes caractéristiques des composés de xanthate (1266 et 1020 cm^{-1} pour le dixanthogène, 1245-1235 cm^{-1} pour le complexe Fe(III)-xanthate et 1227-1200 cm^{-1} pour le complexe Fe(II)-xanthate) sont en superposition avec le massif M_1 des sulfates superficiels. À pH alcalin et dans le cas des régulateurs à base de calcium, l'asymétrie du massif M_1 par les bandes 1245 et 1020 cm^{-1} est attribuable à des sulfates ferriques hydroxylés hydratés (figure 4.4-C-2, E-2, F-2, G-2 et H-2; spectres 2; bandes c et k) car la zone des alkyls n'avait pas mis en évidence de composé organique superficiel. À pH acide-neutre (5-6), la présence de collecteur contribue à l'asymétrie du massif M_1, principalement pour la granulométrie cible 32-63 μm. La bande haute fréquence du massif est maintenant positionnée à 1266 cm^{-1} et il y a persistance de la bande à 1020 cm^{-1} (figure 4.4-A-2, C-2, E-2 et G-2; spectres 5; bandes c* et k). Ces deux bandes sont caractéristiques d'un xanthate adsorbé sous forme de dixanthogène (Cases *et al.,* 1989a; 1990; 1993; Kongolo 1991; Kongolo *et al.,* 2004). Seul le dixanthogène a été observé à pH acide-neutre. La distinction de la nature du collecteur aux pH intermédiaires (pH 6 à 10) était délicate dans le cas des pyrites déprimées avec des réactifs à base de calcium. En effet, l'assignation de la bande à 1245 cm^{-1} entre sulfates ferriques hydroxylés résiduels ou complexes fer-xanthate naissants n'a pas été réalisable. Cependant, dans le

cas de la dépression avec NaOH, les surfaces de la pyrite activées à pH 9,6 en présence de collecteur, ont présenté un léger épaulement des hautes fréquences du massif M_1 autour de 1245 cm^{-1} (figure 4.4-G-2; spectre 3; bande c). L'épaulement à 1245 cm^{-1} a été confirmé aussi dans d'autres travaux non présentés dans ce manuscrit (mais qui feront l'objet d'une future publication). Cette bande était bien différentiable de la vibration à 1266 cm^{-1} du dixanthogène apparue à pH 8,3 (figure 4.4-G-2; spectre 3; bande c*). L'épaulement à 1245 cm^{-1} est caractéristique d'un collecteur adsorbé sous forme de complexes métal-xanthate, où le xanthate serait lié à du fer ferrique probablement partiellement hydroxylé, comme l'ont proposé Wang *et al.* (Wang *et al.,* 1989; Wang et Forssberg, 1991; Wang, 1995) pour de tels pH. Le pH diminuant, la bande à 1266 cm^{-1} est devenue prédominante et masque la bande 1245 cm^{-1}, confirmant l'augmentation de la quantité de collecteur adsorbé comme cela a été observé avec la zone des alkyls, mais aussi indiquant que le collecteur supplémentaire adsorbé est du dixanthogène et que ce dernier est majoritaire en surface de la pyrite en milieu acide.

La comparaison des profils en infrarouge à pH 6 et à pH naturel pour la zone des alkyls a montré une aire sous la courbe relativement identique pour les deux valeurs de pH. Cela implique une conservation des propriétés d'adsorption du xanthate, même après un cycle dépression/réactivation. Ainsi, dans un premier temps, le cycle dépression/réactivation ne modifie pas les capacités d'adsorption de la pyrite à pH 6 et pH naturel. La zone 2000-800 cm^{-1} a confirmé la similarité des profils infrarouges dans certains cas : NaOH et $Ca(OH)_2$ en solution (figure 4.4-A-2 et C-2; spectres 5 et 6) alors que les profils pour les régulateurs solides ($Ca(OH)_2$ solide et CaO) ont montré de légères empreintes résiduelles du régulateur à des pH aussi bas que 6 en présence de collecteur. En effet, des carbonates ont été visibles pour la dépression à $Ca(OH)_2$ solide (figure 4.4-E-2; spectre 5; bande b). La dépression avec CaO solide a présenté une large bande centrée autour de 1100 cm^{-1} qui est absente dans le cas du pH naturel (figure 4.4-G-2; spectres 5 et 6; bandes f et g).

Les taux de recouvrement des essais d'adsorption ont été calculés selon l'équation 4.1 détaillée dans la section 4.2.3. La figure 4.5 présente l'évolution du taux de recouvrement selon le pH atteint par ajout d'acide sulfurique. La fraction cible 32-63 µm est représentée par le graphique A et la fraction globale par le graphique B. Le tableau 4.3 synthétise les données des esais d'adsorption en fonction du pH et du type de régulateur. Il spécifie les espèces superficielles organiques et inorganiques et les taux de recouvrement pour chaque domaine de conditionnement.

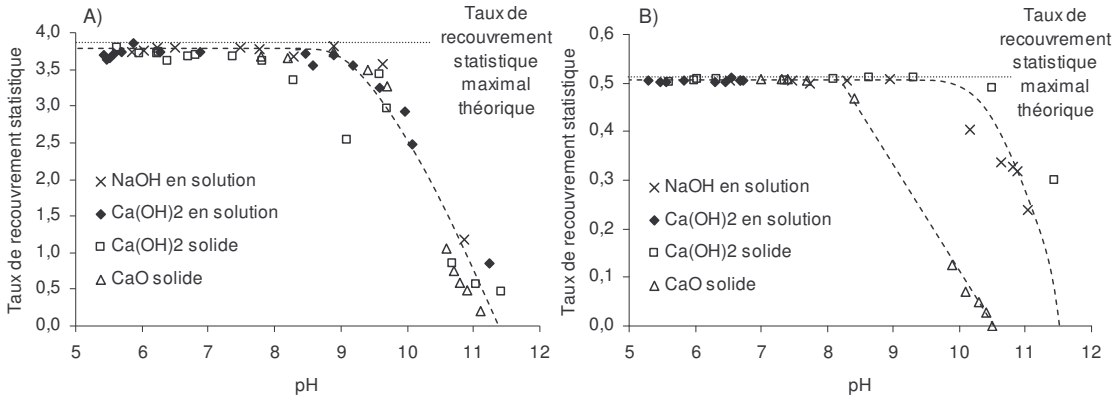


Figure 4.5 : Taux de recouvrement statistique en fonction du pH d'activation pour les deux fractions granulométriques de pyrite (A) 32-63 µm et (B) 0-150 µm, déprimées avec différents types de régulateur de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH cible et finalement conditionnées avec 2×10^{-4} mol/L d'isoamylxanthate de potassium.

Les courbes tiretées des graphiques indiquent les tendances issues des données. La droite pointillée indique la valeur du taux de recouvrement statistique maximal théorique selon la concentratio en xanthate utilisée

Les graphiques de la figure 4.5, présentant les variations des taux de recouvrement statistique (θ) en fonction du pH d'activation, ont montré deux domaines d'adsorption identifiables selon le pH d'activation. Dans la zone de pH alcalin (pH > 9), l'affinité du xanthate pour la surface de la pyrite est faible et l'adsorption est très dépendante du pH :

passant d'un taux de recouvrement nul autour de pH 11,5 à un taux de recouvrement presque maximal autour de pH 9. La figure 4.5-A montre que le taux de recouvrement est maximal en dessous de pH 9 pour la granulométrie cible 32-63 µm (θ = 3,7) et maximal en dessous de pH 8-9 pour la granulométrie globale 0-150 µm (θ = 0,5) (figure 4.5-B).

Le tableau 4.3 synthétise les informations sur les espèces superficielles issues des observations en infrarouge de la figure 4.4 et les taux de recouvrement statistique de la figure 4.5. Ainsi selon les analyses en infrarouge, deux principaux domaines de pH peuvent être identifiés : acide pour pH < 6 et alcalin pour pH > 10 avec une transition graduelle entre pH 6 et 9.

Tableau 4.3 : Synthèse des observations en infrarouge de la figure 4.4 et des quantifications des taux de recouvrement de la figure 4.5 pour les essais d'adsorption de xanthate après réactivation d'une pyrite déprimée par différents régulateurs de pH

A : Fraction granulométrique cible 32-63 µm, régulateurs NaOH et $Ca(OH)_2$ en solution

Régulateur	NaOH en solution			$Ca(OH)_2$ solution		
Domaine de pH	Acide <6	Neutre 6-9	Alcalin >10	Acide <6	Neutre 6-9	Alcalin >10
Phases oxydées inorganiques superficielles sulfatées	$FeSO_4$ $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$	$Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$	$FeSO_4$ $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé	$Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$
θ	3,7	3,7	< 1,5	3,7	3,7	< 1,5
Détection du xanthate (3000-2800 cm^{-1})	+++	+++	+	+++	+++	+
Complexe organo-métallique	X_2 Fe-X	Fe-X X_2	Fe-X ?	X_2 Fe-X	-	-

B : Fraction granulométrique cible 32-63 µm, régulateurs $Ca(OH)_2$ et CaO solide

Régulateur	$Ca(OH)_2$ solide			CaO solide		
Domaine de pH	Acide <6	Neutre 6-9	Alcalin >10	Acide <6	Neutre 6-9	Alcalin >10
Phases oxydées inorganiques superficielles	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $CaCO_3$?	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé $CaCO_3$	$Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$? $CaCO_3$	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ Ca incorporé ?	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé	$Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$?
θ	3,7	3,7-2,5	< 1,5	3,7	3,7	< 1,5
Détection du xanthate (3000-2800 cm^{-1})	+++	++	+	+++	+++	+
Complexe organo-métallique	X_2 Fe-X	-	-	X_2 Fe-X	Fe-X X_2	-

C : Fraction granulométrique globale 0-150 µm, régulateurs NaOH et $Ca(OH)_2$ en solution

Régulateur	NaOH en solution			$Ca(OH)_2$ solution		
Domaine de pH	Acide <6	Neutre 6-9	Alcalin >10	Acide <6	Neutre 6-9	Alcalin >10
Phases oxydées inorganiques superficielles	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$	$Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé	-
θ	0,5	0,5	< 0,4	0,5	-	-
Détection du xanthate (3000-2800 cm^{-1})	++	-	-	++	+	-
Complexe organo-métallique	-	-	-	-	-	-

D : Fraction granulométrique globale 0-150 µm, régulateurs $Ca(OH)_2$ et CaO solide

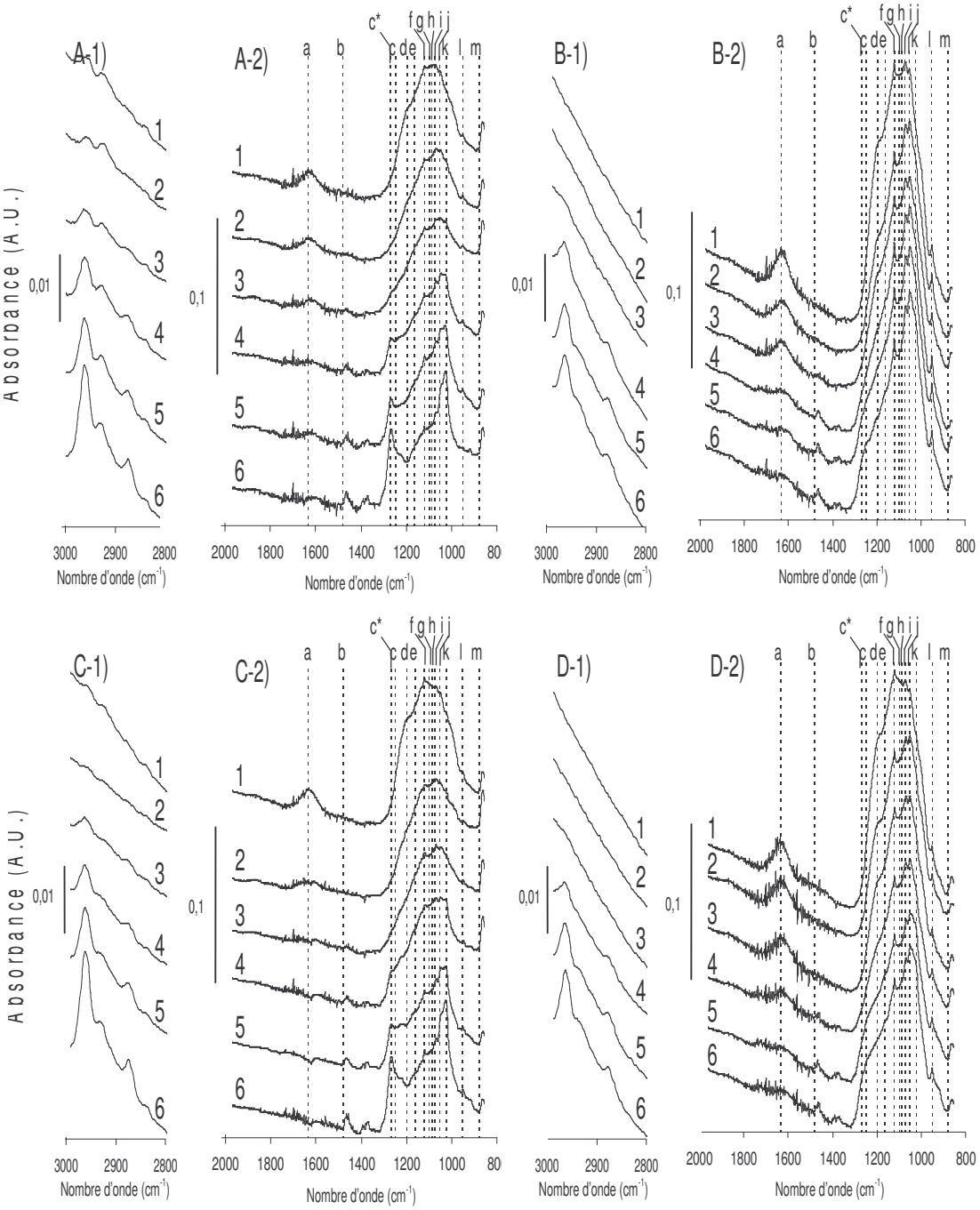
Régulateur	$Ca(OH)_2$ solide			CaO solide		
Domaine de pH	Acide <6	Neutre 6-9	Alcalin >10	Acide <6	Neutre 6-9	Alcalin >10
Phases oxydées inorganiques superficielles	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $CaCO_3$?	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé $CaCO_3$	$Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$? $CaCO_3$	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ Ca incorporé ?	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$ $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé	$Fe_x(SO_4)_y(OH)_z$ Ca incorporé $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$?
θ	0,5	0,5	< 0,5	0,5	0,5-0,3	< 0,1
Détection du xanthate (3000-2800 cm^{-1})	++	+	-	++	+	-
Complexe organo-métallique	-	-	-	-	-	-

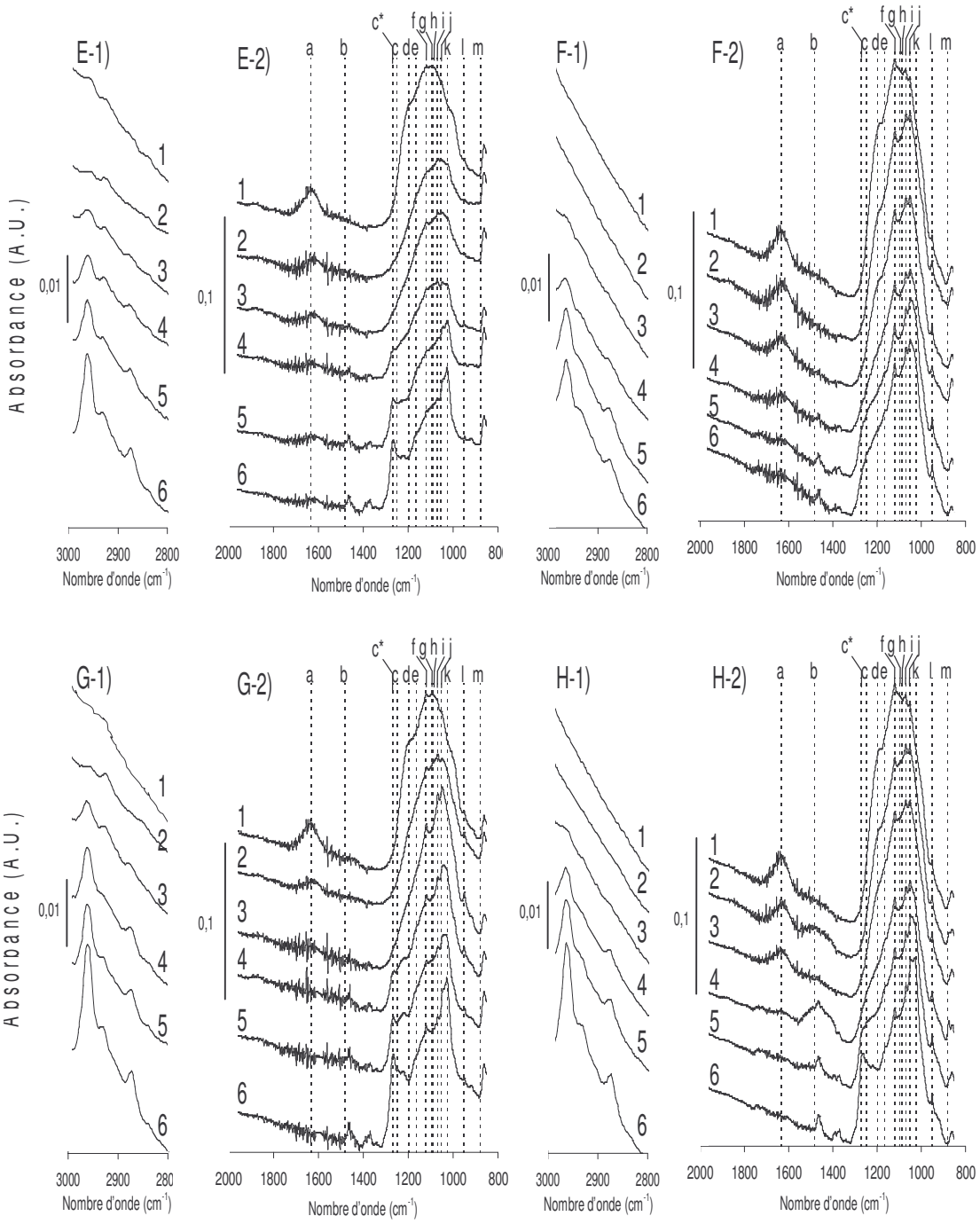
Dans le domaine alcalin, où les taux de recouvrement sont faibles, l'identification de la nature de la couche adsorbée a été difficile car il existe, dans la zone 1300-1200 cm^{-1}, un problème de recouvrement de bandes des phases organiques par celles des sulfates superficiels. Ainsi, comme nous sommes dans les premiers stades de l'adsorption, les faibles intensités des complexes métal-xanthate superficiels en cours de formation empêchent la différenciation des phases organiques avec les sulfates superficiels. La présence de xanthate adsorbé en surface de la pyrite a été observée, grâce à la queue alkyl du collecteur, pour des recouvrements supérieurs à 1 pour la granulométrie cible 32-63 µm (figure 4.5-A) et pour des recouvrements supérieurs à 0,5 pour la granulométrie globale 0-150 µm (figure 4.5-B). A pH acide et neutre (inférieur à 9) l'affinité du xanthate pour la surface de la pyrite est forte et l'adsorption du collecteur est maximale. Dans de telles conditions, le collecteur a été observé majoritairement sous forme de dixanthogène mais là encore, l'identification des espèces organiques n'a pu se faire qu'à des taux de recouvrement en collecteur supérieurs à 3 (fraction cible 32-63 µm

uniquement). La couche hydrophobe à pH acide serait donc préférentiellement constituée de dixanthogène adsorbé en multicouches tridimensionnelles.

4.3.4. Caractérisation de l'état de surface de la pyrite avec adsorption du xanthate à pH 6 selon la concentration en collecteur

Dans cette partie de l'étude, l'intérêt est porté sur les capacités d'adsorption dans le domaine acide (pH 6). La figure 4.6 rassemble les observations en infrarouge de l'état des surfaces de la pyrite déprimée à pH 11 avec les quatre types de régulateur, puis activée avec de l'acide sulfurique pour atteindre pH 6. Ici encore, la figure 4.6 présente différentes séries de spectres comme dans la figure 4.4. La référence pour l'adsorption est maintenant la pyrite conditionnée à pH naturel par simple immersion dans de l'eau ultra-pure (figure 4.6-A et B). Les différents régulateurs sont ensuite présentés : NaOH en solution (figure 4.6-C et D), $Ca(OH)_2$ en solution (figure 4.6-E et F), $Ca(OH)_2$ solide (figure 4.6-G et H), CaO solide (figure 4.6-I et J). Dans chaque série, le spectre numéroté 1 correspond au spectre après broyage à sec. Les spectres d'une même série sont ordonnés par concentration en collecteur croissante. Deux zones spectrales sont présentes dans la figure 4.6 : la zone 3000-2800 cm^{-1} est caractéristique des vibrations alkyls de la queue du collecteur, la zone 2000-800 cm^{-1} est caractéristique des espèces superficielles inorganiques mais aussi des vibrations de la tête du collecteur (zone 1300-1200 cm^{-1}) permettant l'identification de la nature des phases organiques adsorbées.


A-1)
A-2)
B-1)
B-2)
C-1)
C-2)
D-1)
D-2)
Absorbance (A.U.)
0,01
0,1
a b c* c d e f g h i j k l m
1 2 3 4 5 6
3000 2900 2800
2000 1800 1600 1400 1200 1000 800
Nombre d'onde (cm-1)


E-1)
E-2)
F-1)
F-2)
G-1)
G-2)
H-1)
H-2)
Absorbance (A.U.)
0,01
0,1
1
2
3
4
5
6
a
b
c*
c
d
e
f
g
h
i
j
k
l
m
3000
2900
2800
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
Nombre d'onde (cm-1)

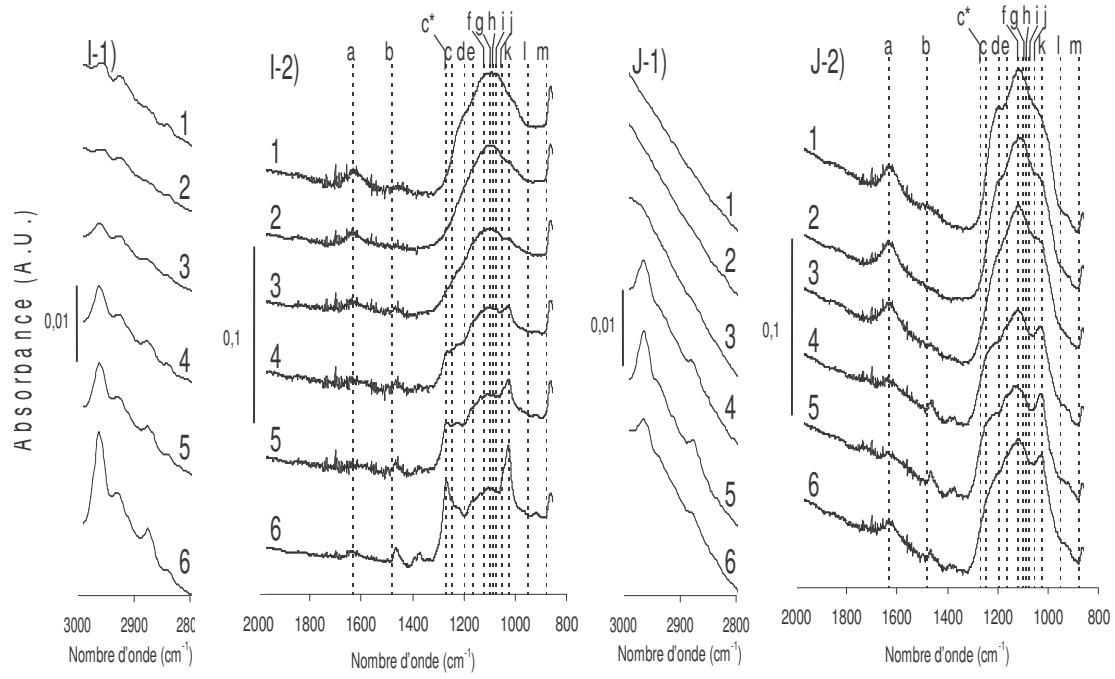


Figure 4.6 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des deux fractions de pyrite déprimées avec différents types de régulateurs de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH 6 et finalement conditionnées avec différentes concentrations d'isoamylxanthate de potassium (KiAX)

Les spectres correspondant à la zone infrarouge des alkyls (intervalle 3000-2800 cm^{-1}) sont indexés lettre-1). Les spectres correspondant à la zone infrarouge des carbonates-sulfates (intervalle 2000-800 cm^{-1}) sont indexés lettre-2)

Bandes principales : a : 1630 cm^{-1}; b : 1480 cm^{-1}; c* : 1266 cm^{-1}; c : 1245 cm^{-1}; d : 1195 cm^{-1}; e : 1160 cm^{-1}; f : 1120 cm^{-1}; g : 1095 cm^{-1}; h : 1083 cm^{-1}; i : 1070 cm^{-1}; j : 1050 cm^{-1}; k : 1020 cm^{-1}; l : 950 cm^{-1}; m : 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm à pH naturel avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7{,}2 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $1{,}8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $2{,}8 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $5{,}0 \times 10^{-4}$ M

B) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm à pH naturel avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7{,}2 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $2{,}8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $5{,}0 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $1{,}0 \times 10^{-3}$ M

C) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec

NaOH en solution, activée par de l'acide sulfurique à pH 6 et puis conditionnée avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7,3 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $1,8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $2,8 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $5,0 \times 10^{-4}$ M

D) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec NaOH en solution, activée par de l'acide sulfurique à pH 6 et puis conditionnée avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7,3 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $2,8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $5,0 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $1,0 \times 10^{-3}$ M

E) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ en solution, activée par de l'acide sulfurique à pH 6 et puis conditionnée avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7,3 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $1,9 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $2,8 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $5,0 \times 10^{-4}$ M

F) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ en solution, activée par de l'acide sulfurique à pH 6 et puis conditionnée avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7,3 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $2,8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $5,0 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $1,0 \times 10^{-3}$ M

G) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ solide, activée par de l'acide sulfurique à pH 6 et puis conditionnée avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7,8 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $1,8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $2,8 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $4,5 \times 10^{-4}$ M

H) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec $Ca(OH)_2$ solide, activée par de l'acide sulfurique à pH 6 et puis conditionnée avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7,3 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $2,8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $5,0 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $1,0 \times 10^{-3}$ M

I) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 32-63 µm précédemment déprimée avec CaO solide, activée par de l'acide sulfurique à pH 6 et puis conditionnée avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7,3 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $1,8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $2,8 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $5,0 \times 10^{-4}$ M

J) Spectres en infrarouge de la fraction de pyrite 0-150 µm précédemment déprimée avec CaO solide, activée par de l'acide sulfurique à pH 6 et puis conditionnée avec différentes concentrations en KiAX

1) Broyée à sec; 2) [KiAX] = 0 M; 3) [KiAX] = $7{,}3 \times 10^{-5}$ M; 4) [KiAX] = $2{,}8 \times 10^{-4}$ M; 5) [KiAX] = $5{,}0 \times 10^{-4}$ M; 6) [KiAX] = $1{,}0 \times 10^{-3}$ M

Les analyses des surfaces en spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse de la figure 4.6 montrent que les observations qui en résultent sont relativement identiques pour la référence à pH naturel et les quatre types de régulateur avec réactivation à pH 6. Ceci confirme la récupération des capacités d'adsorption de collecteur des surfaces réactivées qui ont subi un cycle dépression/réactivation.

L'étude du profil caractéristique de la queue du collecteur dans la zone des alkyls de la figure 4.6 montre qu'à pH 6 la quantité de collecteur, observée en surface de la pyrite, augmente avec la concentration initiale de collecteur ajouté (figure 4.6-A-1, B-1, C-1, D-1, E-1, F-1, G-1, H-1, I-1 et J-1). L'adsorption du collecteur a été observée dès la concentration $7{,}8 \times 10^{-5}$ mol/L ($\theta = 1$) pour la granulométrie cible 32-63 µm (figure 4.6-A-1, C-1, E-1, G-1 et I-1; spectre 3) et à partir de $2{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L ($\theta = 0{,}7$) pour la granulométrie globale 0-150 µm (figure 4.6-B-1, D-1, F-1, H-1 et J-1; spectre 3). L'observation de la nature du collecteur adsorbé est comme précédemment plus difficile à réaliser à cause de la superposition des vibrations de la tête du collecteur avec celles des sulfates superficiels. Cependant, il a été observé dans les résultats précédents, qu'à pH 6, la bande haute fréquence à 1245 cm^{-1} liée aux sulfates ferriques hydroxylés est absente. C'est encore le cas des résultats de la figure 4.6; on a donc ici une meilleure résolution des bandes caractéristiques des différents composés de xanthate dans la zone spectrale 1300-1200 cm^{-1}. La nature du xanthate adsorbé a commencé à être visible à $1{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L de concentration initiale ($\theta = 3$) pour la granulométrie cible 32-63 µm avec l'apparition des bandes à 1266 et 1245-1225 cm^{-1} (figure 4.6-A-1, C-2, E-2, G-2 et I-2; spectre 4; bandes c* et c). Pour la granulométrie globale 0-150 µm, l'identification

de la nature des xanthates superficiels n'a été possible qu'aux fortes concentrations, à partir de 5×10^{-4} mol/L ($\theta = 1,4$), sous forme d'un léger épaulement autour de 1245 cm^{-1} (figure 4.6-B-2, D-2, F-2, H-2 et J-2; spectres 4 et 5; bande c). Il a fallu atteindre 1×10^{-3} mol/L ($\theta = 2$ à 2,5) pour observer des bandes clairement définies notamment celle à 1266 cm^{-1}, caractéristique du dixanthogène, sur les pyrites conditionnées avec $Ca(OH)_2$ solide puis activées (figure 4.6-D-2; spectre 6; bande c*). Dans tous les cas, à forte concentration (supérieure à 5×10^{-4} mol/L), la phase prédominante a été le dixanthogène avec une bande à 1266 cm^{-1}.

Il existe deux origines possibles pour la bande d'adsorption à 1245 cm^{-1} : le complexe métal-xanthate et le dixanthogène, comme le montre le tableau synthétique de l'annexe A.5 de la thèse sur CD. Ce sont les intensités relatives des bandes à 1266 et 1245 cm^{-1} qui vont orienter le diagnostic vers la prédominance de telle ou telle espèce. Dans le cas des basses concentrations en collecteur, l'intensité de la bande 1245 cm^{-1} est légèrement supérieure à celle à 1266 cm^{-1}, un mélange complexe métal-xanthate et dixanthogène avec prédominance du métal-xanthate peut donc être proposé. À basse concentration en xanthate, un complexe métal-xanthate peut être suspecté, car on observe un équilibre entre les intensités relatives des bandes 1266 et 1245 cm^{-1} autour de $1,8 \times 10^{-4}$ mol/L pour la granulométrie cible 32-63 μm et entre $2,8 \times 10^{-4}$ à 5×10^{-4} mol/L pour la granulométrie globale 0-150 μm.

La figure 4.7 présente les taux de recouvrement statistique en fonction de la concentration initiale en xanthate. Les taux de recouvrement sont calculés à partir de l'équation 4.1 présentée dans la section 4.2.3. Les essais d'adsorption correspondent aux mêmes séries d'expérience que les analyses en infrarouge. On retrouve donc dans la figure 4.7 la référence d'une pyrite à pH naturel et les quatre types de régulateur utilisés dans ce chapitre. Le tableau 4.4 synthétise, tout comme le tableau 4.3, l'ensemble des données d'adsorption dans le domaine acide, associant les observations infrarouges avec les calculs de taux de recouvrement.

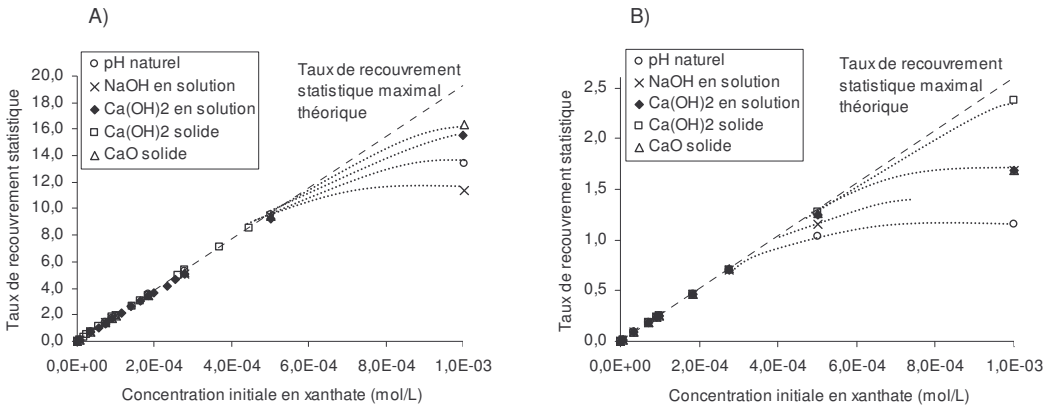


Figure 4.7 : Taux de recouvrement statistique en fonction de la concentration initiale en xanthate, pour les deux fractions granulométriques de pyrite (A) 32-63 µm et B) 0-150 µm) déprimées avec différents types de régulateurs de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH 6, et finalement conditionnées avec différentes concentrations d'isoamylxanthate de potassium.

La droite tiretée représente le taux de recouvrement statistique maximal théorique. Les courbes pointillées représentent les tendances issues des données

La figure 4.7 montre que l'évolution des taux de recouvrement statistique en fonction de la concentration initiale en collecteur est très proche du taux maximal d'adsorption. Ceci confirme la très grande affinité de la surface de la pyrite pour le xanthate à des concentrations initiales inférieures à 5×10^{-4} mol/L (figure 4.7-A et B). À forte concentration en xanthate comme 1×10^{-3} mol/L, la figure 4.7 montre que l'adsorption semble atteindre un plateau (courbes pointillées) pour lequel les taux de recouvrement sont nettement inférieurs au taux de recouvrement statistique maximal théorique (droite tiretée). Les taux à forte concentration en xanthate varient selon l'agent de dépression utilisé durant le conditionnement : entre $\theta = 10$ et 16 couches pour la granulométrie cible 32-63 µm (figure 4.7-A) et entre $\theta = 1$ et 2,4 couches pour la granulométrie globale 0-150 µm (figure 4.7-B).

La synthèse du tableau 4.4 permet de constater que trois, voire quatre domaines de concentrations initiales en xanthate peuvent être identifiés des figures 4.6 et 4.7. Les analyses en infrarouge (figure 4.6) permettaient d'observer la présence du collecteur en surface dès $7{,}8 \times 10^{-5}$ mol/L pour la granulométrie 32-63 µm, cette concentration correspondait à une monocouche statistique alors que l'identification de la nature du collecteur n'a pu être faite qu'à partir de $1{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L soit environ trois couches statistiques (tableau 4.4-A).

Tableau 4.4 : Synthèse des observations en infrarouge de la figure 4.6 et des quantifications des taux de recouvrement de la figure 4.7 pour les essais d'adsorption de xanthate, après réactivation à pH 6 d'une pyrite déprimée

A : Fraction granulométrique cible 32-63 µm

Domaine de concentration initiale en xanthate				
(mol/L)	< $7{,}8\times10^{-5}$	$7{,}8\times10^{-5}$ à $1{,}8\times10^{-4}$	$1{,}8\times10^{-4}$ à $5{,}0\times10^{-4}$	$5{,}0\times10^{-4}$ à $1{,}0\times10^{-3}$
(mg/g de pyrite)	< 0,20	0,20 à 0,49	0,49 à 1,35	1,35 à 2,69
Phases oxydées inorganiques superficielles sulfatées	$FeSO_4$ $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté	$FeSO_4$ $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté	$FeSO_4$ $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté	$FeSO_4$ $Fe_2(SO_4)_3$ hydraté
θ	< 1	1 à 3	3 à 9	9 à 16
θ maximal ?	oui	oui	oui	non, inférieur
Détection du xanthate (3000-2800 cm^{-1})	-	+	++	+++
Complexe organo-métallique	Fe-X ?	Fe-X X_2 ?	X_2 Fe-X	X_2 Fe-X

B : Fraction granulométrique globale 0-150 µm

Domaine de concentration initiale en xanthate			
(mol/L)	$< 2{,}8\times10^{-4}$	$2{,}8\times10^{-4}$ à 5×10^{-4}	$5{,}0\times10^{-4}$ à $1{,}0\times10^{-3}$
(mg/g de pyrite)	< 0,75	0,75 à 1,35	1,35 à 2,69
Phases oxydées inorganiques superficielles sulfatées	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$ hydraté $FeSO_4$
θ	< 0,7	0,7 à 1,4	1,4 à 2,3
θ maximal ?	oui	oui	non, inférieur
Détection du xanthate (3000-2800 cm^{-1})	-	+	++
Complexe organo-métallique	Fe-X ?	Fe-X ? X_2 ?	X_2 Fe-X

Pour la granulométrie globale 0-150 µm, le collecteur a été observé en infrarouge à partir d'environ 0,7 monocouche et sa nature a été déterminée au-delà de la monocouche (tableau 4.4-B). Il est donc probable que le xanthate était initialement adsorbé en surface sous forme de complexe fer-xanthate mais en quantité guère plus importante qu'une monocouche. Le xanthate s'adsorberait ensuite sous forme de dixanthogène. La structure de ce dernier serait de type multicouche tridimensionnelle pouvant atteindre 16 couches statistiques. Toutefois, il semble exister une limite de stabilité pour les hautes concentrations initiales en collecteur, empêchant de conserver un taux de recouvrement maximal.

4.3.5. Mécanismes d'adsorption du xanthate en surface de la pyrite : effet du pH d'activation

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent que le xanthate interagit avec les espèces superficielles de la pyrite, notamment les sulfates superficiels. Ainsi les interactions sont susceptibles de changer si les espèces superficielles changent, comme c'est le cas avec le pH. Les résultats présentés au chapitre 3 ont démontré le lien étroit entre le rapport Fe^{II}/Fe^{III} des sulfates superficiels et l'adsorption de xanthate en surface de la pyrite. L'adsorption du xanthate est largement favorisée dans le cas d'espèces superficielles présentant une quantité importante de sulfate ferreux. La confirmation a été obtenue avec l'évolution des taux de recouvrement en fonction du pH (figure 4.5). L'adsorption est maximale en deçà de pH 8 où les analyses des surfaces ont montré une diminution des sulfates ferriques superficiels. La stabilité des différentes espèces de sulfates superficiels pourrait expliquer les mécanismes d'interaction xanthate-sulfates superficiels. Il apparaît ainsi, selon le degré d'hydratation, que l'énergie libre de formation de Gibbs à 25 °C se situerait entre -1000 et -2000 kJ/mol pour les sulfates ferreux, entre -2000 et -4000 kJ/mol pour les sulfates ferriques, environ -10000 kJ/mol pour les sulfates ferriques hydroxylés et environ -15000 kJ/mol pour des sulfates ferriques hydroxylés avec cation associé (Hemingway *et al.,* 2002). Les sulfates ferreux sont donc nettement moins stables que les autres types de sulfates superficiels. Cette instabilité permettrait l'adsorption du xanthate en surface de la pyrite. Les sulfates ferriques pourraient ainsi être écartés des options de sites réactifs.

Proposer un modèle de mécanisme superficiel est difficile car les interactions pyrite-xanthate sont complexes. Dans ce chapitre, l'illustration des mécanismes d'interactions xanthate-pyrite en surface de la pyrite est proposée selon le modèle des piliers d'espèces superficielles développés par de Donato *et al.* (1991; 1993; 1998). Ce modèle a été utilisé dans les travaux précédents pour décrire l'état superficiel de la pyrite en fonction du pH et des différents réactifs de dépression (chapitre 3). La figure 4.8 synthétise les

illustrations schématiques de la surface d'une pyrite. Dans le modèle de pilier, en milieu acide-neutre (pH 5-6), les sulfates de fer recouvrent les hydroxydes et les oxyhydroxydes de fer formant le squelette. Ces hydroxydes et oxyhydroxydes apparaissent dans un intervalle de fréquences infrarouges qui n'est pas reporté dans les spectres de ce chapitre car ils ne présentaient aucune variation notable. Les sulfates ferreux sont prédominants à la base du pilier, tandis que les sulfates ferriques hydratés sont majoritairement localisés au sommet (figure 4.8-A).

Dans les conditions de pH proche de la neutralité, la prédominance du dixanthogène ainsi que l'abondance de sites réactifs de type sulfates ferreux ont permis de confirmer les mécanismes mis en avant par d'autres auteurs (Persson *et al.,* 1991; Valli *et al.,* 1991; Persson, 1992; Cases *et al.,* 1993). L'interaction du xanthate avec les sulfates ferreux aboutirait à la formation d'un intermédiaire de type complexe fer ferreux-xanthate (équation 4.2 et figure 4.8-B). Le complexe Fe(II)-xanthate est très instable (Wang *et al.,* 1989) et se transformerait rapidement en dixanthogène (équation 4.3 et figure 4.8-B). Cases *et al.* (1993) ont montré que la cinétique de la formation du dixanthogène à partir de xanthate ferreux était nettement plus rapide qu'à partir de xanthate ferrique notamment à des pH proches de 5 (Valli *et al.,* 1991). L'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III}, relativement rapide à des pH autour de 5-6, a été proposée en parallèle de la réaction de formation du dixanthogène (Valli *et al.,* 1991).

$$2X^- + Py\text{-}Fe^{II}SO_{4(surf)} = Py\text{-}Fe^{II}(X)_{2(surf)} + SO_4^{2-} \quad [4.2]$$

$$Py\text{-}Fe^{II}(X)_{2(surf)} = Py\text{-}Fe^{3+}{}_{(surf)} + X_2 + 3e^- \quad [4.3]$$

Une deuxième voie de formation de dixanthogène, plus traditionnelle, est aussi envisageable en parallèle selon l'équation 4.4.

$$2X^- = X_2 + 2e^- \quad [4.4]$$

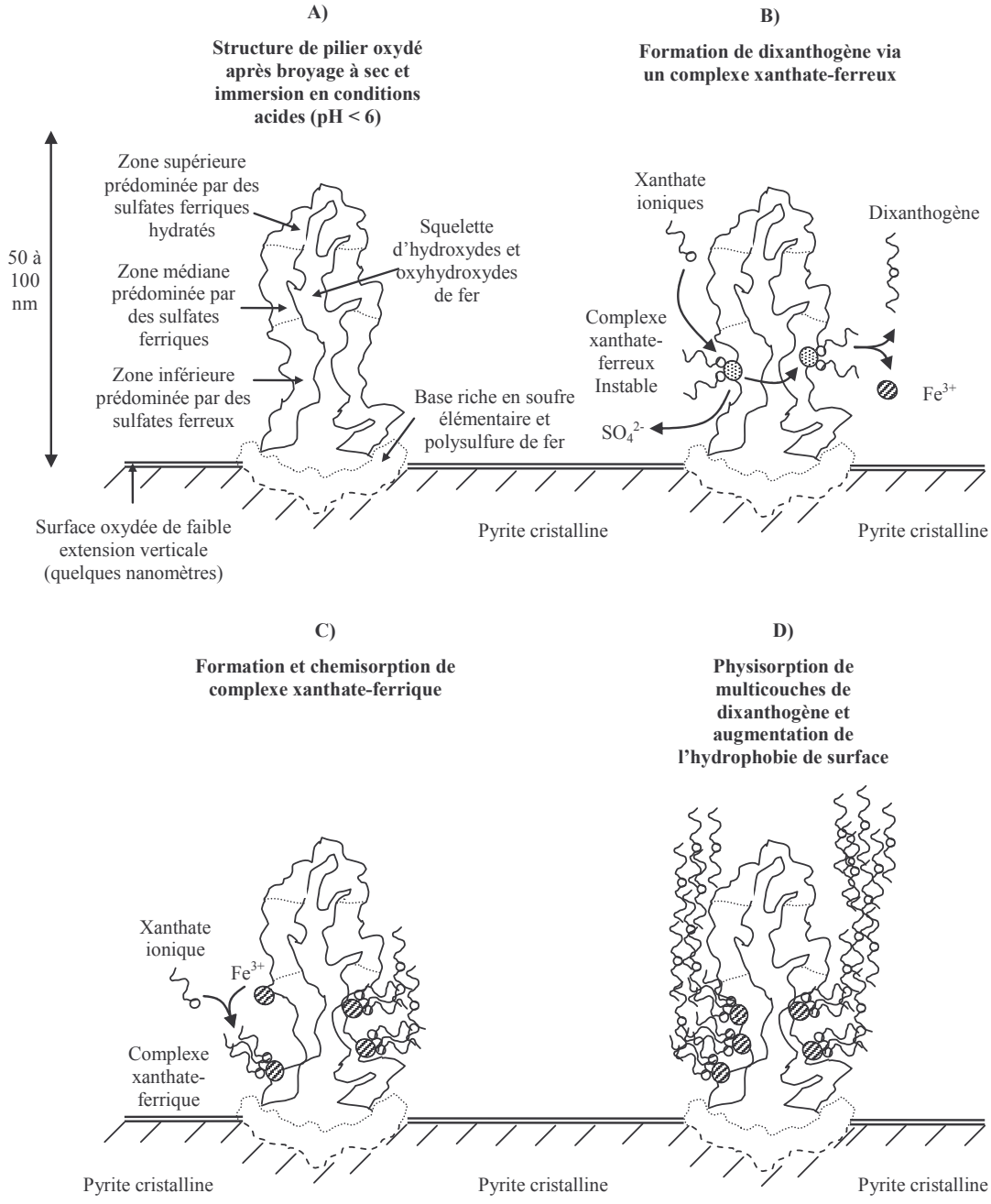


Figure 4.8 : Présentation schématique du modèle des interactions xanthate-pyrite localisées au niveau des piliers d'espèces oxydées en surface de la pyrite. Illustration des mécanismes en conditions acides-neutres (pH 5-6)

Parallèlement, la formation de fer ferrique (équation 4.3), pendant la formation de dixanthogène permet la formation de complexe xanthate ferrique (équation 4.5 et figure 4.8-C). Ce complexe serait du type $Fe(OH)X_2$ dans les conditions proches de la neutralité, comme l'ont suggéré Wang *et al.,* (1989; 1991).

$$Py\text{-}Fe^{3+}_{(surf)} + 3X^- = Py\text{-}Fe^{III}(OH)X_{2(surf)} \qquad [4.5]$$

Cette complexion serait vite limitée, car le dixanthogène est la phase majoritairement observée quand la concentration en xanthate augmente. Cette limite aurait pour conséquence l'éventuelle libération du fer ferrique dans la solution comme observé au chapitre 6. La physisorption du dixanthogène serait ensuite favorisée par la présence du complexe fer-xanthate (équation 4.6 et figure 4.8-D).

$$Py\text{-}Fe^{III}(OH)X_{2(surf)} + X_2 = Py\text{-}Fe^{III}(OH)X_{2(surf)}\cdots X_{2(ads)} \qquad [4.6]$$

Le mécanisme proposé abouti donc à la formation de dixanthogène par dégradation du sulfate ferreux (équation 4.2). Malheureusement, la superposition des vibrations infrarouges de ces deux composés ne permet pas de confirmer la diminution des sulfates ferreux superficiels. Des traitements spectraux de déconvolution du massif M_1 devraient être appliqués dans le cadre d'une suite à ces travaux. Il est probable aussi que des ions ferreux de la solution puissent être aussi impliqués dans la formation du dixanthogène via une réaction similaire aux équations 4.2 et 4.3. Une diminution du fer ferreux en solution, reportée dans les travaux sur rejet réel dans le chapitre 6, confirme la participation des ions ferreux dans l'adsorption du collecteur.

La localisation des sulfates ferreux à la base de pilier tendrait à expliquer la faible hydrophobie des surfaces de la pyrite observée avec des complexes fer-xanthate. En effet, du fait de leur faible extension (moins d'une monocouche statistique), l'hydrophobie induite par le complexe fer-xanthate est contrebalancée par l'hydrophilie

des sulfates ferriques hydratés présents dans le pilier. Un composé plus hydrophobe, et avec une extension verticale plus importante, serait donc requis pour une bonne flottabilité de la pyrite. Ceci expliquerait l'observation principale du dixanthogène dans les cas de flottation de la pyrite. La réaction de formation du dixanthogène à partir du complexe xanthate-ferreux constitue une double oxydation (don d'électrons) du xanthate en dixanthogène et du fer ferreux en fer ferrique. La nature de l'oxydant (accepteur d'électrons) impliqué dans la réaction associée reste pour le moment mal identifiée. Le fer ferrique aqueux ou superficiel a été écarté par de nombreux auteurs (Persson *et al.*, 1991; Valli *et al.,* 1991), et semble pouvoir l'être aussi dans le cas présent par des conditions pH-Eh de dominance du fer ferreux (chapitre 3), et par les observations récentes d'augmentation du fer ferrique en solution lors de l'interaction xanthate-pyrite (chapitre 6). L'oxygène est souvent proposé, notamment sa forme adsorbée. Cependant, il est suggéré dans ce chapitre que la pyrite pourrait être suffisamment réactive pour avoir consommé la plupart de l'oxygène présent dans le réacteur fermé avant l'ajout du collecteur. De nombreux auteurs ont observé la formation du dixanthogène en absence d'oxygène (Persson, 1992; Valli *et al.,* 1991). Ainsi, la proposition d'un oxydant issu de la surface de la pyrite même, comme le persulfate $S_2O_8^{2-}{}_{(ads)}$, serait un candidat intéressant (Valli *et al.,* 1991; Cases *et al.,* 1993). Sa présence n'a cependant jamais pu être identifiée en surface de la pyrite. En effet, la zone de stabilité thermodynamique du persulfate en solution se trouve dans un domaine de potentiel d'oxydoréduction nettement supérieur à la zone de stabilité des sulfates – le potentiel standard d'oxydoréduction du couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ est d'environ 2,0 V (Pourbaix, 1963). De tels potentiels nécessitent un oxydant puissant pour former du persulfate à partir de sulfates, comme par exemple le radical hydroxyle – le potentiel standard d'oxydoréduction du couple $^{\bullet}OH/H_2O$ est d'environ 2,7 V en conditions acides (Buxton *et al.,* 1988). Le radical hydroxyle a été proposé comme composé intermédiaire pendant l'oxydation de la pyrite en absence d'oxygène dans de récentes publications (Borda *et al.,* 2001; 2003a; Rimstidt et Vaughan, 2003). Bien que la présence de persulfate superficiel n'ait pas été confirmée, son existence en surface de la pyrite est donc chimiquement réaliste.

4.3.6. Relation entre les observations de l'analyse en infrarouge en mode réflexion diffuse et le taux de recouvrement statistique : aspects quantitatifs et effet de la granulométrie

Dans cette partie, on propose de mettre en relation les observations en infrarouge du collecteur adsorbé en surface de la pyrite avec le taux de recouvrement statistique tel que calculé avec l'équation 4.1. Les essais d'adsorption des pyrites déprimées/réactivées à pH 6 et la référence à pH naturel ont été utilisés pour la corrélation. La quantification des observations en infrarouge a été réalisée en calculant l'aire sous la courbe au niveau de la zone des alkyls. Une ligne de base rectiligne a été prise aux bornes 3000 et 2800 cm^{-1}. La figure 4.9 présente la relation entre les deux types de quantification du xanthate adsorbé : les observations en infrarouge avec l'aire de la zone des alkyls en fonction des taux de recouvrement statistique. Les deux granulométries étudiées dans ce chapitre sont présentées dans la figure 4.9 : la fraction cible 32-63 µm (figure 4.9-A et C) et la fraction globale 0-150 µm (figure 4.9-B et D). Les données des différents régulateurs de pH et de la pyrite à pH naturel ont été présentés séparément dans un premier temps (figure 4.9-A et B), puis rassemblées pour donner une meilleure courbe de corrélation (figure 4.9-C et D).

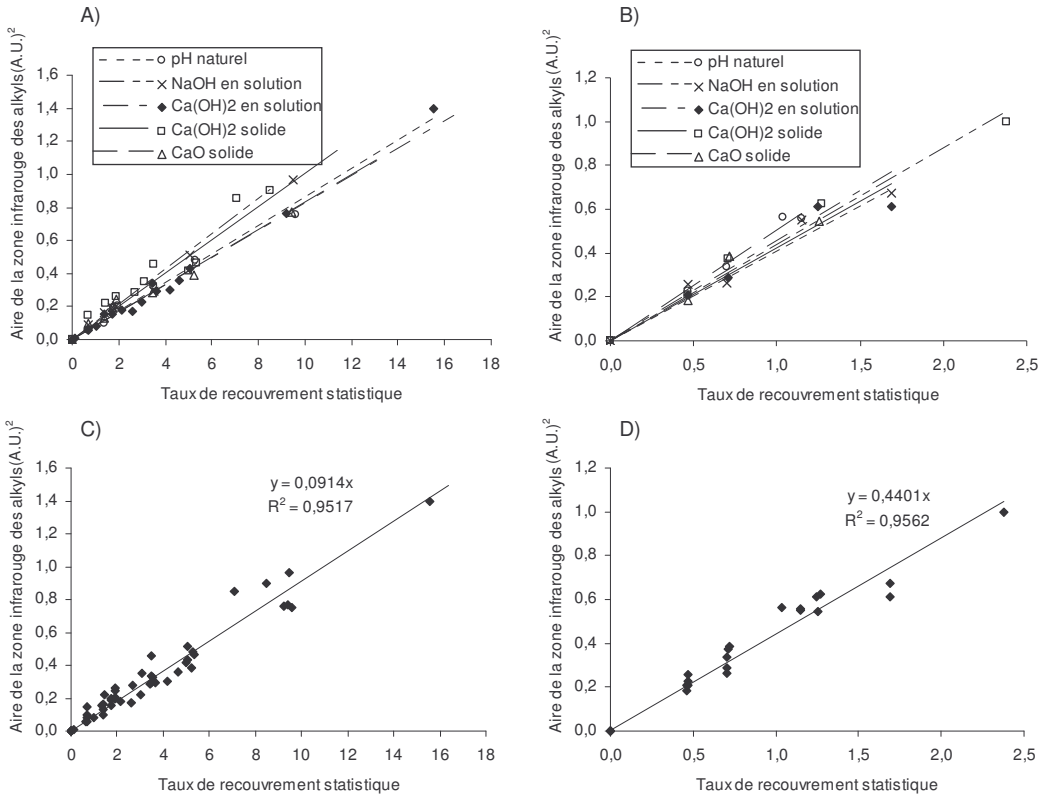


Figure 4.9 : Courbe de corrélation entre l'aire des alkyls des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse et les taux de recouvrement statistique, pour les deux fractions granulométriques de pyrite déprimées avec différents types de régulateurs de pH, puis activées par ajout d'acide sulfurique pour atteindre un pH 6, et finalement conditionnées avec différentes concentrations d'isoamylxanthate de potassium

A) Aires des alkyls en fonction du taux de recouvrement statistique de la fraction de pyrite 32-63 µm

B) Aires des alkyls en fonction du taux de recouvrement statistique de la fraction de pyrite 0-150 µm

C) Aires des alkyls en fonction du taux de recouvrement statistique de la fraction de pyrite 32-63 µm, tous types de régulateurs confondus

D) Aires des alkyls en fonction du taux de recouvrement statistique de la fraction de pyrite 0-150 µm, tous types de régulateurs confondus

L'observation des phases superficielles organiques de la pyrite, par les vibrations infrarouges de la zone des alkyls notamment, a été très différente d'une fraction granulométrique à l'autre comme l'ont montré les figures 4.4 et 4.6. Cependant, la figure 4.9 montre que, pour chaque fraction granulométrique, la réponse en infrarouge a toujours été proportionnelle à la quantité de collecteur adsorbé. Les figures 4.9-A et 4.9-B montrent que les corrélations entre l'aire des alkyls et les taux de recouvrement sont très grandes, quel que soit le régulateur utilisé durant le conditionnement. Le rassemblement des mesures a abouti à une pente moyenne, aire versus taux de recouvrement, d'environ 0,09 pour la granulométrie 32-63 µm et 0,44 pour la granulométrie 0-150 µm. Des données publiées par Kongolo *et al.* (2004) ont montré, une fois la quantité adsorbé convertie en taux de recouvrement, des résultats similaires avec une pente d'environ 0,26 pour une granulométrie intermédiaire 0-80 µm de pyrite conditionnée à pH naturel. Il serait donc possible d'estimer le taux de recouvrement statistique θ à partir des analyses en infrarouge via l'aire des alkyls (équations 4.7, 4.8 et 4.9).

Granulométrie 32-63 µm : $A_A = 0{,}09 * \theta$ [4.7] (dans cette étude)

Granulométrie 0-150 µm : $A_A = 0{,}44 * \theta$ [4.8] (dans cette étude)

Granulométrie 0-80 µm : $A_A = 0{,}26 * \theta$ [4.9] (Kongolo *et al.*, 2004)

où : θ est le taux de recouvrement statistique en xanthate (en nombre de monocouche);
A_A est l'aire de la zone des alkyls (3000-2800 cm^{-1}) (en unité d'absorbance au carré $(A.U.)^2$).

En réflexion diffuse, la relation entre la quantité d'un composé et le signal infrarouge émis par l'échantillon dépend d'au moins deux paramètres intrinsèques au système : le coefficient d'absorption ou d'extinction molaire (K_a) et le coefficient de diffusion (K_d) de la particule. L'équation de Kubelka-Munk (1931 et voir annexe A.2 de la thèse sur CD) relie linéairement la réflexion de Kubelka-Munk, et non l'absorbance, avec la

concentration d'un composé. Or, il a été observé que, dans le cas des taux de recouvrement, la linéarité de cette relation n'est plus réalisée (de Donato, 1987; Kongolo, 1991). Les spectres en infrarouge ont donc été acquis selon l'absorbance de l'échantillon plutôt que la réflexion de Kubelka-Munk. Une relation linéraire entre les observations en infrarouge en échelle d'absorbance et les taux de recouvrement a déjà été faite par Sivamohan *et al.* (1990) dans le cadre du système de l'adsorption d'oléate sur de la fluorite. Leurs travaux ont montré que la pente de la droite absorbance en fonction des taux de recouvrement est positive pour les faibles taux de recouvrement ($\theta < 2$). Elle change ensuite pour devenir négative dans le domaine des forts taux de recouvrement ($\theta > 2$). Dans les résultats de la figure 4.9, les domaines de θ ne semblent pas correspondre au système oléate/fluorite car la linéarité est respectée sur tout l'intervalle des taux de recouvrement ($\theta = 0$ à 16 pour la fraction 32-63 μm et $\theta = 0$ à 2,5 pour la fraction 0-150 μm).

Dans le système xanthate-pyrite et selon les résultats des analyses en infrarouge précédemment discutés, les mécanismes d'interaction et d'adsorption du xanthate en surface de la pyrite semblent identiques quelle que soit la granulométrie des particules de pyrite. Le coefficient d'absorption K_a est donc identique pour les deux granulométries. Par contre, le coefficient de dispersion K_d de la poudre de pyrite, lui, peut varier et expliquer les différences de pente selon la granulométrie. En effet, K_d est plus complexe car il dépend, entre autre, de l'organisation de la couche adsorbée (propriétés texturales, extension verticale, compacité…). On peut donc avoir une même espèce chimique (donc même K_a apparent) mais organisée différemment (donc K_d différent) ce qui se traduit finalement par des pentes différentes. Il faut rappeler, cependant, que l'organisation des couches superficielles peut, dans certains cas, modifier aussi la valeur de K_a (Sivamohan *et al.*, 1990).

Si l'on suppose une relation linéraire, analogue à l'équation de Kubelka-Munk, du type de l'équation 4.10 :

$$A_A = \frac{K_a}{K_d}\theta \qquad [4.10]$$

Si l'on suppose aussi un coefficient d'absorption K_a identique selon la taille des particules, on obtient, pour les particules grossières dont la pente est la plus faible, un coefficient de diffusion K_d plus élevé que pour des particules fines. Une organisation en multicouches tridimensionnelles tend à se former préférentiellement sur les particules grossières, car elles présentent beaucoup moins de surface d'exposition que les particules fines, comme le montrent les valeurs de surface spécifique du tableau 4.2. Cette organisation tridimensionnelle causerait l'augmentation du coefficient de diffusion.

4.3.7. Application de la régulation du pH à la désulfuration : aspects pratiques

Dans cette partie, les travaux fondamentaux présentés précédemment vont être reliés à certains aspects pratiques de la désulfuration, notamment, ceux liés à la réactivation d'une pyrite déprimée par un régulateur de pH. La figure 4.10 présente les variations du pH et du potentiel d'oxydoréduction en fonction des quantités d'acide sulfurique ajoutées pour la réactivation d'une pyrite déprimée. La dépression de la pyrite est obtenue par conditionnement à pH 11 avec les différents types de régulateur étudiés dans ce chapitre (NaOH en solution, $Ca(OH)_2$ en solution, $Ca(OH)_2$ solide et CaO solide). La figure 4.11 présente l'évolution du potentiel d'oxydoréduction en fonction du pH en superposition du diagramme de stabilité des espèces chimiques du système Fe-S-H_2O inspiré de Kocabag *et al.* (1990).

La figure 4.10 montre des évolutions nettement différentes du pH et du Eh selon le type de régulateur de pH utilisé. En effet, les régulateurs solides de type CaO ou $Ca(OH)_2$ ont nécessité beaucoup plus d'acide que les régulateurs liquides de type $Ca(OH)_2$ et NaOH pour atteindre des pH neutres et ceci, quelle que soit la fraction granulométrique utilisée

(figure 10-A et B). Il a fallu un peu moins de 2×10^{-2} mol/g (mole de H^+ équivalent par gramme de pyrite) pour atteindre pH 6 avec les régulateurs en solution alors qu'il a requis près de 6 à 8×10^{-2} mol/g de H^+ équivalent pour diminuer le pH des solutions déprimées avec CaO ou $Ca(OH)_2$ solide pour la fraction cible 32-63 µm (figure 10-A). La fraction de granulométrie globale 0-150 µm a requis encore plus d'acide : de 8 à 10×10^{-2} mol/g. Les solutions issues des pyrites déprimées avec CaO ou $Ca(OH)_2$ solide ont semblé être tamponnées aux pH alcalins. Le régulateur $Ca(OH)_2$ utilisé dans l'industrie contient du carbonate de calcium. Ce dernier pourrait jouer le rôle de tampon par consommation et neutralisation de l'acide ($CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$). Par contre, dans le cas du CaO, l'explication pourrait se retrouver dans la solubilisation du solide qui resterait en suspension jusqu'à pH 9 (figure 10-A et B, courbe avec cercles vides), avant d'entamer une chute plus marquée au-delà de 6×10^{-2} mol/g. En comparaison avec les résultats de dépression (chapitre 3), il a fallu plus d'acide pour atteindre un pH proche du pH naturel (ordre de grandeur de 10^{-2} mol H^+/g) qu'il n'a fallu de régulateur pour passer du pH naturel à pH 11 (ordre de grandeur de 10^{-4} mol OH^-/g).

D'un point de vue pratique, l'utilisation de régulateurs liquides diminue environ trois à quatre fois le coût de la réactivation par ajout d'acide sulfurique. Or, en industrie, l'utilisation de régulateurs liquides rend le contrôle de pH du procédé moins facile comme le montre la figure 4.10. Des chutes de pH peuvent par exemple se produire si la teneur en sulfures du minerai d'alimentation augmente. L'utilisation de régulateurs sous forme solide, généralement en excès, est donc choisie pour la dépression des sulfures de fer et pour la flottation des sulfures de cuivre et de zinc. Elle peut, cependant, quadrupler les quantités d'acide nécessaire pour réactiver la pyrite et désulfurer le résidu de concentrateur, avant l'entreposage au parc. L'emploi d'un régulateur de type liquide requérerait, sans doute, un contrôle plus régulier du pH le long de la chaîne de traitement.

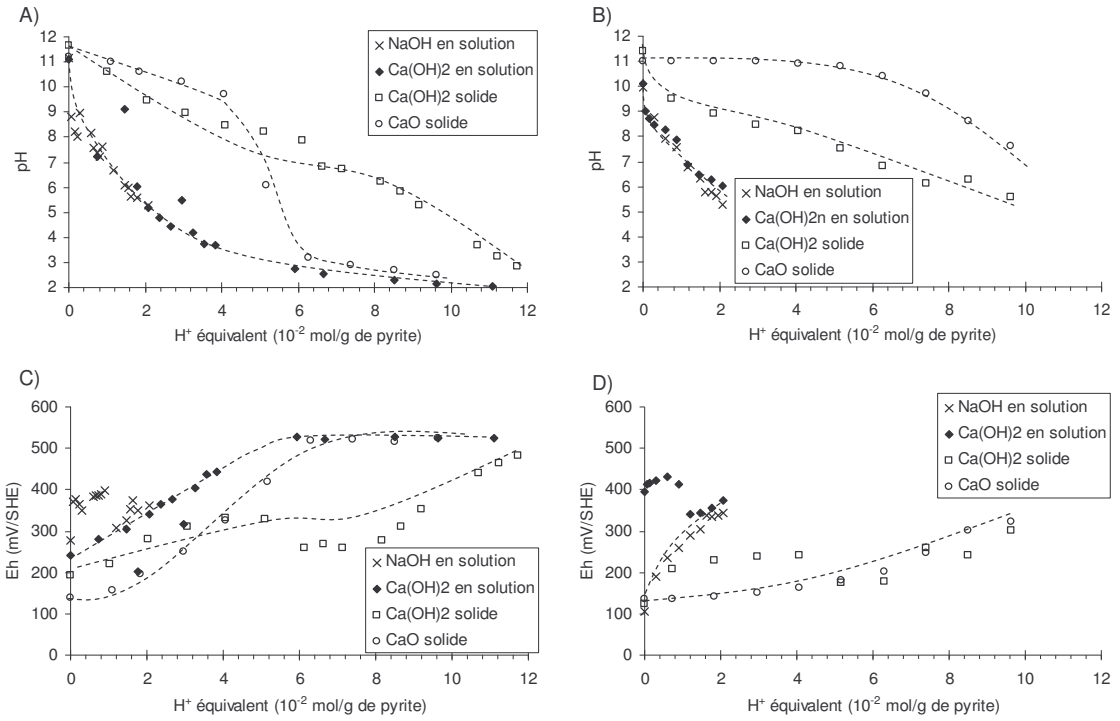


Figure 4.10 : Caractéristiques chimiques des phases liquides issues du conditionnement de la pyrite avec différents types de régulateurs à pH 11 et des quantités croissantes d'acide sulfurique.

A) Évolution du pH pour la fraction cible 32-63 µm

B) Évolution du pH pour la fraction fine 0-150 µm

C) Évolution du Eh pour la fraction cible 32-63 µm

D) Évolution du Eh pour la fraction fine 0-150 µm

Les valeurs du potentiel d'oxydoréduction mesurées pendant le conditionnement avec l'acide ont reflété l'effet des différents régulateurs observé précédemment pour le pH. L'ajout d'acide a, dans tous les cas, provoqué une légère augmentation du potentiel, passant d'environ 100-200 mV à près de 300 mV pour les pH neutres correspondants (figure 4.10-C et D). La montée du potentiel a été plus faible pour les régulateurs solides que dans les conditionnements avec les régulateurs liquides. Elle a donc nécessité nettement plus d'acide pour atteindre les mêmes valeurs de potentiel comme cela a été le cas pour le pH.

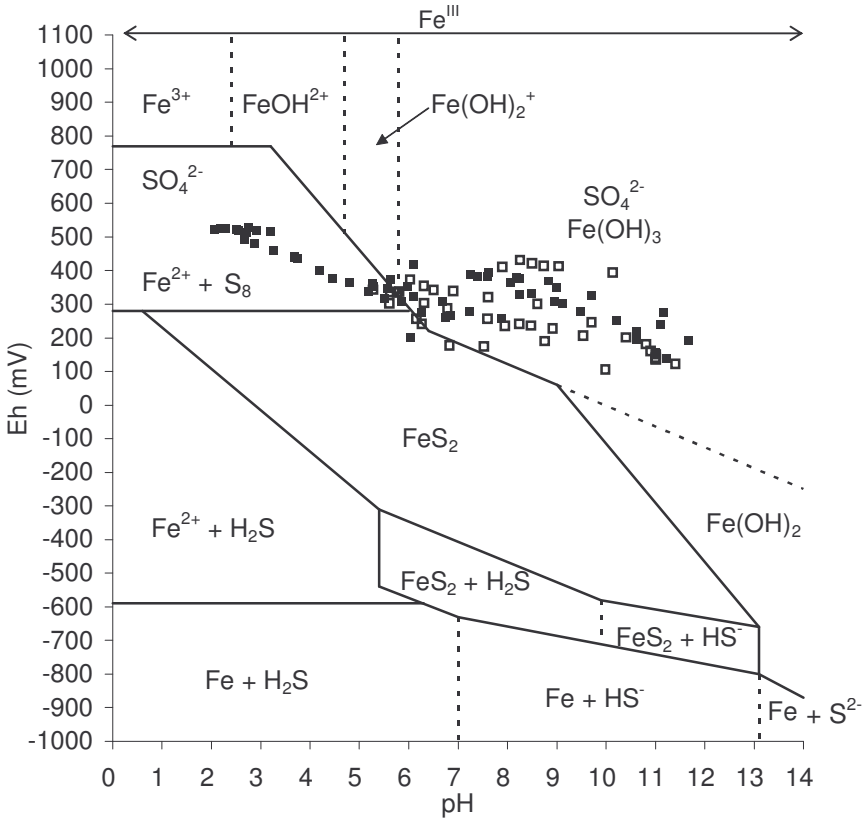


Figure 4.11 : Diagramme Eh-pH du système Fe-S-H_2O à 298 K et 10^{-5} mol/L (adapté de Kocabag *et al.* 1990) avec les données Eh-pH extraites de la figure 4.10 pour les deux fractions granulométriques de pyrite : 32-63 µm (carré plein) et 0-150 µm (carré vide), tous régulateurs confondus

La figure 4.11 présente les valeurs mesurées des pH et Eh de la figure 4.10, tous les régulateurs confondus, dans un diagramme Eh-pH du système Fe-S-H_2O inspiré de Kocabag *et al.* (1990). Elle montre que le type de régulateur n'a pas d'effet sur la relation Eh-pH. Les données ont montré des valeurs du Eh supérieures à la zone de stabilité de la pyrite (figure 4.11-FeS_2). L'ajout d'acide a baissé le pH de 11 à 6, voire 2 pour certains essais avec la fraction 32-63 µm (figure 4.10-A), en faisant augmenter légèrement le potentiel d'oxydoréduction de la solution. Les données se sont réparties

dans deux domaines distincts de spéciation du fer : un domaine alcalin présentant la stabilité du fer sous forme $Fe(OH)_3$ et un domaine de pH neutre à acide où le fer est préférentiellement stabilisé sous la forme soluble Fe^{2+}. La réactivation de la pyrite par diminution du pH à l'aide de l'acide sulfurique permettrait donc le passage d'un domaine de stabilité du fer ferrique vers un domaine de stabilité du fer ferreux autour d'un pH de réactivation de 6. Ces résultats confirment la spéciation superficielle observée pour les espèces sulfatées en surface de la pyrite. Le pH de transition Fe^{II}-Fe^{III} n'est toutefois pas le même. Il est à pH 6 dans le diagramme des phases (figure 4.11) et autour de pH 9 pour la spéciation des sulfates superficiels. Cette différence de pH de spéciation tendrait à mettre en évidence les grandes précautions requises pour l'interprétation superficielle de diagramme de phases en solution aqueuse, comme cela a été discuté dans le chapitre 3. Par contre, l'évolution de la relation Eh-pH suit exactement la même tendance que lors de la dépression par ajout des régulateurs de pH seuls (chapitre 3; figure 3.3) confirmant la réversibilité des processus de dépression/réactivation.

4.4. Conclusions

L'étude de l'état chimique superficiel de la pyrite après un cycle dépression/réactivation par différents régulateurs de pH et l'étude de l'adsorption de xanthate dans ces conditions a conduit aux principales conclusions suivantes :

i) La production d'espèces chimiques en surface de la pyrite par oxydation a été présentée comme un phénomène réversible. La dépression de la pyrite appliquée au broyage n'est pérenne que si les conditions physicochimiques de la pulpe ne changent pas. Un cycle dépression/réactivation permet malgré tout de récupérer la complète réactivité des surfaces de la pyrite face à l'adsorption de collecteur de type xanthate;

ii) La nature du réactif utilisé pour la dépression n'influence pas l'état réactivé;

iii) L'utilisation de réactif solide influence cependant le coût de la réactivation. Il

consommerait de trois à quatre fois plus d'acide en raison d'un effet tampon neutralisant l'acide ajouté;

iv) Les mécanismes d'adsorption du xanthate en surface de la pyrite ont été démontrés comme très différents selon le pH. En conditions neutres, le xanthate s'adsorberait à la base des piliers d'oxydation sur des sites réactifs de sulfate ferreux. La formation de dixanthogène et de complexe xanthate-ferrique mettrait en jeu un complexe intermédiaire de type Fe(II)-xanthate;

v) Les observations en infrarouge permettent de quantifier la phase organique superficielle (par l'obtention d'un taux de recouvrement statistique) par mesure de l'aire sous la courbe au niveau de la zone des alkyls. Cette relation dépend, cependant, de la granulométrie des particules de pyrite et de l'organisation de la phase adsorbée en surface de la pyrite.

CHAPITRE 5

FLOTTATION DE LA PYRITE AVEC DU XANTHATE EN CONDITIONS ALCALINES : APPLICATION À LA DÉSULFURATION ENVIRONNEMENTALE

Les deux chapitres précédents ont mis en évidence les espèces superficielles responsables de la dépression de la pyrite en milieu alcalin, en terme d'adsorption de collecteur. Toutefois, la dépression de la pyrite lors de la flottation ne peut être définitive qu'après des tests de flottation aux conditions étudiées. Le présent chapitre se propose d'étudier les mécanismes superficiels de la ségrégation qui opèrent à forte concentration en xanthate pendant la flottation en milieu alcalin (pH 11) en présence de chaux. Ces travaux ont été l'objet d'un article accepté pour une présentation orale (en anglais) à la conférence internationale : Centenary of Flotation Symposium (voir Mermillod-Blondin *et al.*, 2005a).

Résumé de l'article

La littérature abondante sur la flottation des sulfures indique que la pyrite ne flotte que faiblement en milieu alcalin. La concentration en xanthate a un effet positif sur la flottation de la pyrite, cependant au-delà d'un pH 11, la pyrite semble fortement déprimée indépendamment de la concentration en xanthate. Dans cette étude, les effets de l'aération et de la concentration en xanthate ont été abordés dans le cadre de la flottation d'une pyrite conditionnée à pH 11 avec de la chaux. Les résultats présentés comprennent des analyses des surfaces de la pyrite en infrarouge et des mesures de la chimie de la pulpe. Ils ont montré que l'aération avait un double effet sur la flottation de la pyrite. Elle contribue à l'activation des surfaces grâce à l'oxygène et à l'oxydation du

fer ferreux et à la formation d'hydroxydes et oxyhydroxydes de fer ferrique. Elle favorise aussi la solubilisation du CO_2, aboutissant à la précipitation de calcite et à son adsorption en surface de la pyrite. Dans les deux cas, la solubilisation du CO_2 ou l'oxydation du fer ferreux ont généré des protons et diminué le pH de la pulpe. L'efficacité de la flottation de la pyrite a été constatée avec un taux de recouvrement statistique d'une monocouche de xanthate qui a pu s'adsorber sous forme d'un mélange de dixanthogène et d'un complexe métal-xanthate. Les fractions non flottées contenaient une forte quantité de carbonate, ainsi que des sulfates ferriques hydroxylés ($Fe^{III}_n(OH)_m(SO_4)_p,xH_2O$) qui ont inhibé l'hydrophobie du xanthate adsorbé. La désulfuration environnementale pourrait être améliorée en contrôlant l'aération et par là-même, l'oxydation de la pyrite et la chute du pH pour atteindre des conditions optimales de flottation avec relativement peu de collecteur type xanthate.

Mots clés

Rejet de concentrateur; pyrite; xanthate; flottation; chimie de surface; activation; dépression; aération; carbonates.

5.1. Introduction

La pyrite est le minéral sulfuré le plus commun. Elle est souvent associée avec des sulfures de métaux de base ainsi qu'avec le charbon. La pyrite est généralement considérée comme un minéral non économique. Elle se trouve donc concentrée dans les rejets de concentrateur à la sortie du traitement métalurgique. Cependant, la pyrite est fortement oxydable et génère, par altération dans les parcs d'entreposage des résidus, du drainage minier acide (DMA) ainsi que du fer en solution (e.g. Ritcey, 1989; Aubertin *et al.,* 2002a). Pour limiter la génération de DMA, les compagnies minières doivent appliquer des stratégies de contrôle avec pour objectif d'empêcher l'oxydation de la pyrite, par exemple, en réduisant la présence de l'oxygène et/ou de l'eau. Une méthode de gestion des rejets de concentrateur appelée désulfuration est proposée depuis une dizaine d'années pour limiter la production de DMA à partir de rejets pyriteux (Leppinen et Palosaari, 1995; Leppinen *et al.,* 1997; Bussière *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.,* 2000a; Bussière *et al.,* 2004). Elle consiste à appliquer la technique de traitement des minerais par flottation aux rejets de concentrateur, directement après le procédé de concentration et avant son transport et son entreposage dans le parc à résidus. Il est ensuite possible de gérer séparément les deux fractions produites. On a démontré que la désulfuration peut s'avérer une technique économique et efficace du point de vue environnemental, diminuant le potentiel de génération d'acide d'un rejet de concentrateur (Bussière *et al.*, 1998; Bois *et al.,* 2005).

Le procédé de désulfuration engendre différents défis dans le domaine du traitement minéral. Le défi le plus sensible est relié à la difficulté de flotter une pyrite de rejet résultant d'un circuit de flottation des métaux de base où la pyrite a été déprimée. Les schémas traditionnels de traitement des minerais consistent à broyer un minerai riche en sulfure à haut pH (au-dessus de pH 10), en utilisant la chaux (CaO) ou la soude caustique (NaOH). Dans de telles conditions alcalines, il est couramment accepté que les surfaces exposées de la pyrite sont principalement recouvertes d'oxydes et d'hydroxydes

de fer : $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ou FeOOH (Janetski *et al.,* 1977; Hamilton et Woods, 1981; Fuerstenau, 1984; Buckley et Woods, 1987; Wang, 1989; Ahlberg *et al.,* 1990; Chander, 1991; Fornasiero et Ralston, 1992; Cases *et al.,* 1993; Chander *et al.,* 1993; Woods, 1994; Kelsall *et al.,* 1999). Cependant, il a aussi été démontré que les sulfates constituaient une part non négligeable des espèces superficielles en milieu alcalin, avec $Fe^{III}_2(SO_4)_3.9H_2O$, et $Fe^{II}SO_4$ ou $Fe^{II}SO_4.7H_2O$ souvent retrouvés en surface de la pyrite (e.g. Buckley et Woods, 1987; Cases *et al.,* 1990a; Cases *et al.,* 1993; de Donato *et al.,* 1993; Godocíková *et al.,* 2002; Monte *et al.,* 2002). La chaux est très souvent utilisée comme déprimant de la pyrite en conditions alcalines (Wills, 1997; Pearse, 2005). Depuis plusieurs décennies, l'adsorption du calcium sur la pyrite a été démontrée (Gaudin et Charles, 1953), mais la nature des espèces superficielles porteuses du calcium n'a pas encore été clairement identifiée (Persson, 1992; Abraitis *et al.,* 2000). Néanmoins, quelques espèces porteuses de calcium ont été proposées : $Ca(OH)_2$ (Buckley et Woods, 1987), $CaSO_4$ (Cases *et al.,* 1993), CaO (Xiaojun et Kelebek, 2000), $CaCO_3$ (Caldeira *et al.,* 2003).

De Donato *et al.* (1991; 1993; 1998) ont étudié la distribution spatiale des espèces oxydées superficielles d'une poudre de pyrite préparée dans différentes conditions. Les espèces superficielles sont distribuées en piliers de sulfates de fer avec un squelette d'hydroxydes ou d'oxydes de fer hydratés. Le pilier possède une base de polysulfures (S_5S^{2-}) et de soufre élémentaire (S_8), avec une prédominance de sulfates ferreux hydratés à la base et de sulfates ferriques hydratés au sommet (de Donato *et al.,* 1998). Plusieurs observations en microscopie à force atomique et microscopie à effet tunnel ont illustré la croissance d'espèces superficielles en pilier dans des zones préférentielles d'oxydation (Eggleston et Hochella, 1990; Eggleston *et al.,* 1996; Abraitis *et al.,* 2000; Miller *et al.,* 2002; Smart *et al.,* 2003).

Toutes ces espèces oxydées, adsorbées en surface de la pyrite, affectent le comportement du minéral lors de la flottation, selon les conditions de pH et de Eh. La flottation de la

pyrite nécessite l'amélioration des propriétés hydrophobes par l'ajout de collecteurs organiques. Parmi ceux-là, les xanthates sont les plus couramment utilisés (Wang et Forssberg, 1991; Wills, 1997). Dans les dernières décennies, les trois principaux composés superficiels dérivés des xanthates : xanthate ionique ($R\text{-}O\text{-}CSS^-$, où R est un radical hydrocarboné du type C_nH_{2n}, le xanthate ionique est aussi noté X^-), complexe fer-xanthate ($Fe_n(OH)_m(R\text{-}O\text{-}CSS)_p$), et dixanthogène ($R\text{-}O\text{-}CS\text{-}S\text{=}S\text{-}CS\text{-}O\text{-}R$, noté aussi X_2) ont été proposés pour expliquer les mécanismes de flottation de la pyrite. Une combinaison de ces espèces superficielles semble être impliquée dans les interactions pyrite-xanthate à pH proche de la neutralité (Wang, 1995). Dans un premier temps, la charge négative du xanthate ionique est préférentiellement attirée par la charge positive des surfaces de la pyrite. À pH 6, les études du potentiel Zeta de Fornasiero et Ralston (1992) ont démontré la charge positive des surfaces de la pyrite. Puis, un complexe métal-xanthate se forme sur les surfaces par un mécanisme d'échange ionique. Le complexe xanthate ferrique dihydroxylé est thermodynamiquement stable (Wang *et al.,* 1989; Wang et Forssberg, 1991; Fornasiero et Ralston, 1992). Finalement, si le potentiel rédox est suffisant, l'ion xanthate ou le complexe fer-xanthate peuvent s'oxyder en surface de la pyrite pour aboutir à du dixanthogène physisorbé sur la couche de complexes de xanthate de fer précédemment formée (Mielczarski, 1986; Wang et Forssberg, 1991; Cases *et al.,* 1993). La formation de dixanthogène dépend du potentiel d'équilibre (E_{eq}) du couple dixanthogène/xanthate (X_2/X^-): $E_{eq} = E_0 - 0{,}059[X^-]$, selon l'équation de *Nernst* et avec un potentiel rédox standard (E_0) de -0,158 V/SHE pour l'amylxanthate (Winter et Woods, 1973; Miller *et al.,* 2002). La zone de stabilisation du dixanthogène ($Eh > E_{eq}$) est plus large avec les fortes concentrations en xanthate. La précipitation du dixanthogène aboutit à des couches tridimensionnelles, expliquant la vaste zone de flottation de la pyrite entre pH 2 et 10 pour de fortes concentrations en xanthate (de Donato *et al.*, 1989a; Cases *et al.,* 1989a; Cases *et al.,* 1990a; Kongolo, 1991; Cases *et al.,* 1993). La formation de dixanthogène est un point critique de la flottation de la pyrite car c'est un composé hautement hydrophobe, alors que les complexes fer-xanthate ont des propriétés hydrophobes relativement faibles (Wang et

Forssberg, 1991; Pang et Chander, 1993; Chander et Khan, 2000). Pour un potentiel d'oxydoréduction en dessous du potentiel d'équilibre du couple X_2/X^-, c'est alors l'ion xanthate qui pourrait s'adsorber sur le complexe métal-xanthate et augmenter l'hydrophobicité de la surface de la pyrite (Trahar, 1984).

Ce chapitre aborde plus spécifiquement les mécanismes de flottation de la pyrite en conditions alcalines. Ces conditions sont celles des rejets de concentrateur au sortir des concentrateurs des mines de métaux de base. Les effets de l'aération avant et durant la flottation de la pyrite ont été particulièrement approfondis. Des analyses en spectrométrie infrarouge en mode réflexion diffuse des particules de pyrite flottées et non flottées ont été utilisées pour décrire les mécanismes superficiels de flottation. La formation d'espèces oxydées de la pyrite et la précipitation de carbonates en milieu alcalin ont été identifiées, suggérant de nouvelles conditions de traitement pour la désulfuration environnementale d'un rejet de concentrateur pyriteux.

5.2. Matériel et méthodes

5.2.1. Matériel

La pyrite utilisée dans cette étude provient de la mine Pb-Zn de Huanzala, Pérou, un gisement de type skarn à adulaire-séricite avec pyrite. Le tableau 5.1 synthétise les analyses minéralogiques et chimiques de l'échantillon étudié. Il montre une grande pureté de l'échantillon de pyrite (tableau 5.1). Les analyses ont été pratiquées respectivement avec un diffractomètre des rayons X (*Bruker AXS* modèle D8 Advanced) et une microsonde électronique (*Cameca* modèle SX100) équipée de quatre spectromètres à dispersion des longueurs d'onde. L'échantillon de pyrite a été broyé à sec avec un vibrobroyeur à anneaux en carbure de tungstène (*Retsch* modèle Mill RS 100) puis tamisé pour concentrer la fraction 32 à 63 µm. La distribution granulométrique a été analysée par diffraction laser (*Malvern* modèle Mastersizer S) et une surface

spécifique de 0,12 m^2/g a été déterminée par adsorption à l'azote et par la méthode BET (*Micromeritics-Folio Instruments* modèle Gimini III 2375).

Tableau 5.1 : Analyses minéralogiques (DRX) de l'échantillon de pyrite du Pérou (A) et chimiques (EPMA) des grains de pyrite du Pérou (B)

A) Analyses minéralogiques (DRX) de l'échantillon de pyrite du Pérou

Minéral	Composition (% poids)
Pyrite	99,3 ± 0,2
Sphalérite	0,4 ± 0,2
Quartz	0,3 ± 0,2

Conditions analytiques DRX : Quantification avec la méthode Rietveld via le logiciel *Topas*

B) Analyses chimiques (EPMA) des grains de pyrite du Pérou

Elément	Composition
Fe	47,2 ± 0,5 % poids
S	52,7 ± 0,7 % poids
Co	250 ± 50 ppm
Cu	< 56 ppm
Ni	< 80 ppm
Zn	< 113 ppm
As	< 95 ppm
Au	< 205 ppm
Sb	< 209 ppm
Pb	< 680 ppm
Bi	< 387 ppm
Mo	< 331 ppm

Conditions analytiques EPMA : Voltage: 20 kV; Temps de comptage : 60 s; Courant : 200 nA (Fe et S) et 20 nA (autres éléments)

L'acide sulfurique utilisé pour la diminution du pH était chimiquement pur (*Aldrich Chemicals*). La chaux a été fournie par une mine de métaux de base (Mine Louvicourt, Québec, Canada). Les analyses chimiques ont une pureté de 90 % poids avec de l'eau et du carbonate de calcium en impureté. Le collecteur est de l'isoamylxanthate de

potassium (qui sera noté KiAX dans la suite des travaux). La pureté technique du collecteur variait entre 60-70 % poids (*Cytec Chemicals*). Toutes les concentrations de xanthate présentées dans ce chapitre ont été ajustées selon la pureté réelle en xanthate à partir des analyses en spectrophotométrie UV-visible (Kongolo *et al.,* 2004).

5.2.2. Méthodes expérimentales et analytiques

Les essais de flottation de la pyrite ont été réalisés avec une cellule Denver de 150 mL, avec agitation à 1 000 tours par minute et aération naturelle. Aucun contrôle ou mesure de la température ou de la composition du gaz d'aération n'a été réalisé dans les essais de flottation. Pour chaque essai de flottation, une quantité de pyrite de 47 g a été utilisée avec 140 mL d'eau déionisée (%solide = 25 % poids). Pour chaque expérience, la première étape a toujours été la dépression de la pyrite. Le pH a été fixé à 11 avec du CaO et la pulpe a été agitée dans la cellule de flottation pendant 30 min. Deux types d'expérience ont été réalisés par la suite.

5.2.2.1. Expérience 1: Flottation de la pyrite sans aération durant le conditionnement

Dans une première expérience, le pH de la pulpe a été réduit avec de l'acide sulfurique de pH 11 au pH cible. La pulpe a été agitée dans la cellule de flottation sans aération au pH cible pendant 30 minutes. La pulpe a été conditionnée avec de l'isoamylxanthate de potassium pendant dix minutes. La flottation a suivi pendant cinq minutes. L'addition de moussant n'a pas été nécessaire dans ces expériences.

5.2.2.2. Expérience 2 : Flottation de la pyrite avec aération durant le conditionnement

Dans une seconde expérience, une aération de la pulpe a été réalisée pendant cinq minutes, juste après les trente minutes de conditionnement de la pulpe à pH 11. Le pH

de la pulpe a été ensuite ajusté avec de l'acide sulfurique ou de la chaux pour atteindre le pH cible. Immédiatement après, la pulpe a été conditionnée avec de l'isoamylxanthate de potassium pendant dix minutes. La flottation a suivi pendant cinq minutes. L'addition de moussant n'a pas été nécessaire dans ces expériences.

5.2.2.3. Méthodes analytiques

Pour toutes les expériences, des analyses en infrarouge ont été réalisées par spectrométrie à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse (*Bruker AXS* modèle IFS 55 équipé d'un accessoire de réflexion diffuse Praying Mantis de *Harrick Corporation*). Les produits de flottation (concentré et résidu) ont été filtrés puis séchés à l'air sur un papier filtre à température ambiante pendant quelques minutes avant d'être analysés en infrarouge. L'échantillon de référence était une poudre de KBr et chaque échantillon a été dilué à 15 % poids avec du KBr. Les spectres des surfaces de la pyrite ont été corrigés de manière numérique pour les pollutions en H_2O et CO_2 atmosphérique par soustraction des spectres purs.

Le taux de recouvrement statistique a été estimé par deux méthodes. Une méthode de calcul utilisant la formule présentée par de nombreux auteurs (Cases *et al.*, 1975; Finkelstein *et al.*, 1975; Cases *et al.,* 1989a; Kongolo *et al.*, 2004; voir chapitre 4, équation 4.1). La formule nécessite la mesure de la concentration de xanthate à l'équilibre généralement obtenue par analyses en spectrophotométrie UV-visible. Le calcul indique le taux de recouvrement théorique maximal statistique pour la masse totale de pyrite conditionnée.

Une autre valeur du taux de recouvrement a été estimée à partir des observations en infrarouge et de l'absorbance de la zone des alkyls du spectre (3000-2800 cm^{-1}). Un calcul du taux de recouvrement statistique a été possible en utilisant l'aire d'absorption de la zone des alkyls et les courbes de calibration établies dans des travaux précédents

(chapitre 4, Figure 4.9). La notion de taux de recouvrement statistique est calculée pour une surface massique des particules (surface spécifique en adsorption d'azote et méthode BET).

Puisque l'adsorption du xanthate est limitée à certaines zones oxydées des surfaces de la pyrite, le taux de recouvrement statistique est un paramètre de comparaison et non une valeur absolue du recouvrement en collecteur (Cases *et al.,* 1990a). Les deux méthodes de calcul seront comparées à la figure 5.10, détaillant les taux de recouvrement statistique en fonction des fractions de pyrite flottées ou non flottées.

La chimie de la solution a été analysée pour le pH et le potentiel d'oxydoréduction en utilisant une électrode de platine avec une référence au calomel ($E_{0\ Hg/Hg2Cl2}$ = 241,5 mV). Les valeurs du potentiel d'oxydoréduction ont été converties par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (SHE).

5.3. Résultats

5.3.1. Expérience 1: Flottation de la pyrite sans aération durant le conditionnement

5.3.1.1. Effet du pH

La figure 5.1 présente la courbe des récupérations de pyrite en fonction du pH de flottation. Cette courbe a été obtenue avec des essais de flottation pratiqués avec peu de KiAX (5×10^{-4} mol/L). Ces essais ont été réalisés afin de confirmer le comportement de flottation de la pyrite à différents pH. La figure 5.1 montre une récupération de la pyrite très élevée à pH 6. La récupération chute rapidement pour les pH plus basiques (8 à 11) pour approcher la valeur de l'entraînement (environ 10 % poids). Ces résultats confirment le comportement bien connu de la pyrite (Fuerstenau *et al.,* 1968, Fuerstenau

et Mishra, 1982; Jiang *et al.,* 1998; Bulut *et al.,* 2004), dont la flottation est plus efficace en deçà de pH 6.

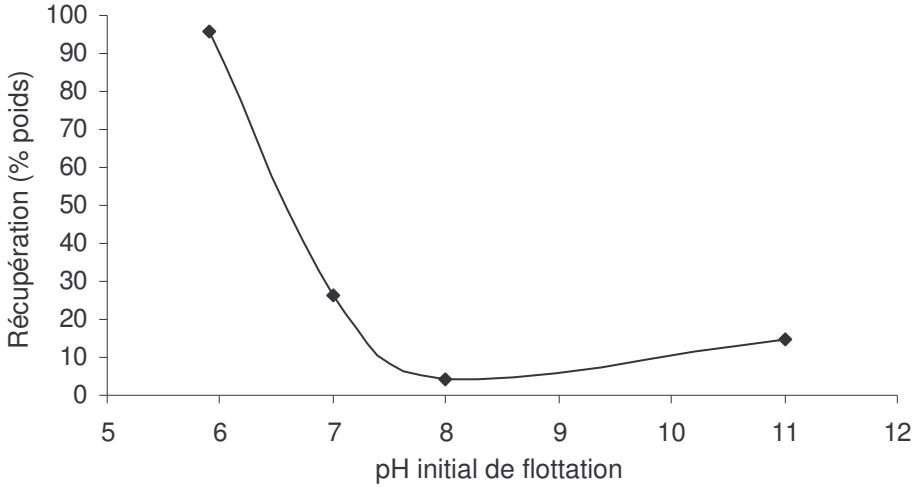


Figure 5.1 : Récupération de pyrite en fonction du pH d'activation à 5×10^{-4} mol/L de concentration initiale en xanthate, dépression initiale à pH 11 avec CaO, pH ajusté avec acide sulfurique, sans aération

5.3.1.2. Effet de la concentration en xanthate à pH 11

La figure 5.2 rassemble les proportions massiques finales des deux fractions de pyrite issues des essais de flottation à pH 11, selon le type d'expérience 1 et en faisant varier la concentration initiale en collecteur. La figure 5.2-A montre qu'à pH 11 et 5×10^{-4} mol/L de xanthate, la récupération par flottation est très faible : la fraction flottée représente seulement 10 % poids. L'analyse des surfaces par spectrométrie infrarouge en mode réflexion diffuse a permis l'acquisition des spectres de la figure 5.3. Cette figure présente deux intervalles de fréquences : le graphique annoté A présente la zone 3200-2800 cm^{-1} correspondant à la zone de vibration des alkyls (queue du collecteur) et le graphique B, la zone 2000-800 cm^{-1} permettant l'observation des espèces superficielles de type carbonates, sulfates et collecteur. Les spectres en infrarouge de la pyrite avant flottation ainsi que les concentrés et résidus des flottations présentés à la figure 5.2 sont reportés sur la figure 5.3. Les spectres 2 et 3 de la figure 5.3-A ont montré la présence de

phases organiques en surface des particules flottées. À basse concentration en collecteur (figure 5.3-A; spectre 2), le profil d'absorption en infrarouge de la zone des alkyls ne correspond pas à celui de la chaîne carbonée de l'isoamylxanthate. Ce profil est clairement visible dans les spectres 3 et 5 de la figure 5.3-A. Aucun xanthate n'a été observé sur la pyrite non flottée à basse concentration (figure 5.3-A; spectre 4). Ceci suggère de très faibles interactions entre le xanthate et la pyrite dans les conditions de pH 11 et 5×10^{-4} mol/L de xanthate et confirme les faibles récupérations observées à la figure 5.2-A.

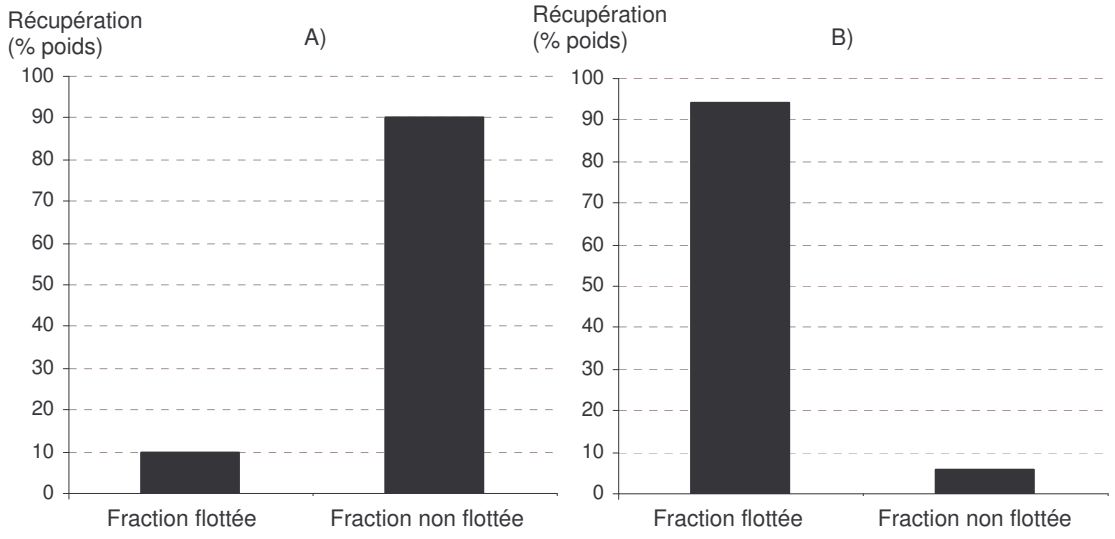


Figure 5.2 : Récupération de pyrite en fonction de différentes concentrations en xanthate (A: 5×10^{-4} et B: $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L), pH 11 avec CaO et sans aération

La figure 5.2-B présente la récupération de la pyrite flottée avec $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L de xanthate. En doublant la concentration en xanthate par rapport aux résultats de la figure 5.2-A, la récupération a augmenté de 10 à 90 % poids. On ne peut donc plus parler de dépression à $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L de xanthate. À forte concentration, les surfaces de la fraction flottée ont montré la présence de xanthate (figure 5.3-A; spectre 3); le dixanthogène a été identifié avec la bande de vibration à 1266 cm^{-1} (figure 5.3-B; spectre

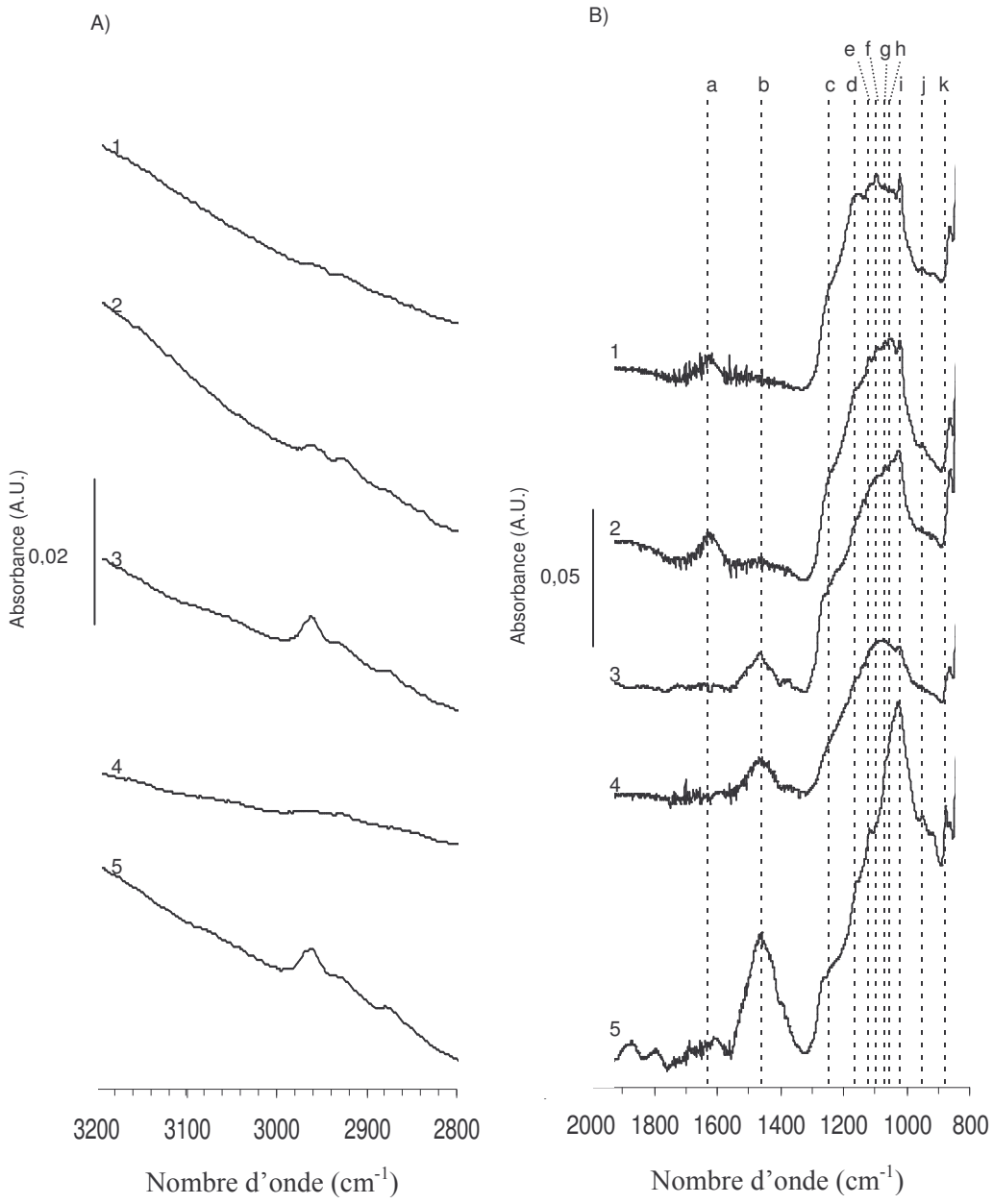


Figure 5.3 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse de pyrite flottées à pH 11 avec CaO et différentes concentrations en xanthate (5×10^{-4} et $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L), intervalle de vibration 3200-2800 et 2000-800 cm^{-1}

Bandes de références: a: 1630 cm^{-1}; b: 1460 cm^{-1}; c: 1245 cm^{-1}; d: 1160 cm^{-1}; e: 1120 cm^{-1}; f: 1095 cm^{-1}; g: 1070 cm^{-1}; h: 1050 cm^{-1}; i: 1020 cm^{-1}; j: 950 cm^{-1}; k: 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de pyrite dans l'intervalle de vibration 3200-2800 cm^{-1}

1) pH 11 avec CaO; 2) Fraction flottée à 5×10^{-4} mol/L; 3) Fraction flottée à $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L; 4) Fraction non flottée à 5×10^{-4} mol/L; 5) Fraction non flottée à $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L

B) Spectres en infrarouge de pyrite dans l'intervalle de vibration 2000-800 cm^{-1}

1) pH 11 avec CaO; 2) Fraction flottée à 5×10^{-4} mol/L; 3) Fraction flottée à $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L; 4) Fraction non flottée à 5×10^{-4} mol/L; 5) Fraction non flottée à $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L

3; bande c). Les complexes de fer-xanthate pourraient être suspectés mais ils n'ont pas été clairement identifiés. La bande caractéristique des complexes fer-xanthate à 1245 cm^{-1} est masquée par les vibrations des espèces sulfatées. Cases *et al.* (1989a) ont montré que de telles absorbances en infrarouge correspondent à une ou deux monocouches de xanthate en surface de la pyrite. Une petite quantité de carbonates est aussi visible sur la fraction flottée avec la bande de vibration à 1460 cm^{-1} (figure 5.3-B; spectre 3; bande b).

Dans les essais à forte concentration en xanthate ($1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L), le spectre en infrarouge de la fraction non flottée était aussi indicatif de l'adsorption de dixanthogène en quantité non négligeable (figure 5.3-B; spectre 5; bande c). Une grande quantité de carbonate de calcium (bande à 1460 et 876 cm^{-1}) a été également observée (figure 5.3-B; spectre 5; bandes b et k). La bande de vibration des sulfates montre une augmentation dans les faibles fréquences à 1020 cm^{-1}, caractéristique de sulfates ferriques hydroxylés ($Fe^{III}_n(OH)_m(SO_4)_p.xH_2O$).

5.3.2. Expérience 2: Flottation de la pyrite avec aération pendant le conditionnement

5.3.2.1. Effet du temps d'aération

La figure 5.4 présente l'effet du temps d'aération sur les variations physico-chimiques

d'une pulpe de pyrite conditionnée à pH 11 avec de la chaux seule, sans ajout de collecteur ni flottation. La figure 5.4 montre bien que l'aération de la pulpe produit deux effets majeurs : une modification des paramètres physico-chimiques et l'apparition de nouvelles espèces superficielles sur la pyrite. Concenrnant l'effet pysico-chimique, dans les dix premières secondes de l'aération, le potentiel d'oxydoréduction a augmenté de près de 100 mV, puis l'augmentation a continué plus lentement en ajoutant 100 mV de plus au bout de cinq minutes (figure 5.4).

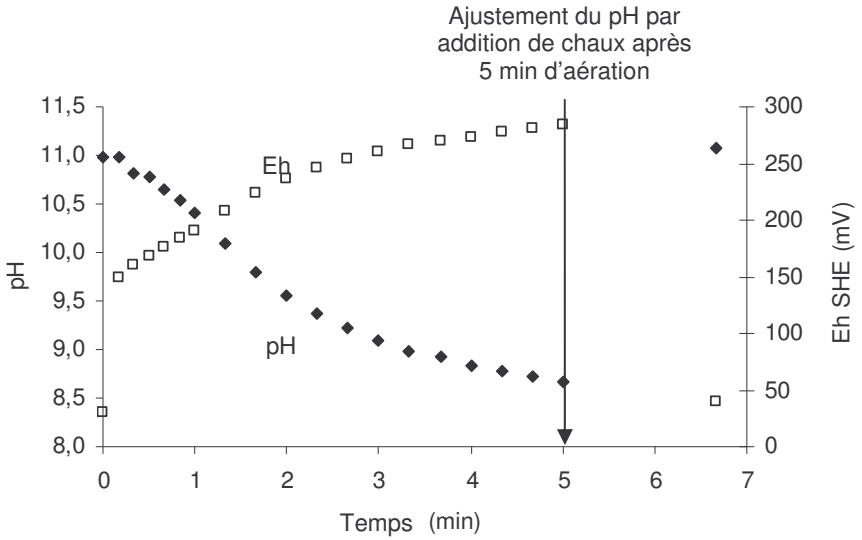


Figure 5.4 : Variation du pH et du Eh en fonction du temps d'aération pour une pulpe de pyrite initialement conditionnée à pH 11 avec CaO

Dans le même temps, le pH a diminué lentement de 11 à environ 9, alors qu'il n'y eu aucun ajout de chaux pour maintenir le pH (figure 5.4). L'évolution du potentiel d'oxydoréduction a été corrélée avec le couple rédox O_2/H_2O (Chander, 2003) en utilisant la réaction suivante :

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O \qquad [5.1]$$

Le potentiel d'équilibre est calculé à partir de l'équation de *Nernst* (1921) :

$$E = E_0 + 0{,}012 \log(PpO_2) - 0{,}059\ pH \qquad [5.2]$$

où : E est le potentiel d'oxydoréduction à l'équilibre (en V);
E_0 est le potentiel d'oxydoréduction standard du couple O_2/H_2O (en V);
PpO_2 est la pression partielle relative en oxygène (sans unité);
pH est l'opposé du logarithme de la concentration de proton en solution (sans unité)

L'équation de *Nernst* du couple O_2/H_2O (équation 5.2) montre que le potentiel d'oxydoréduction augmente quand la pression partielle en oxygène PpO_2 augmente, et que le pH diminue.

Parallèlement, des analyses de surface en spectrométrie infrarouge en mode réflexion diffuse de la pyrite ont été réalisées. La figure 5.5 rassemble les spectres en infrarouge de pyrite conditionnée à pH 11 avec CaO au temps t = 0 min puis prélevé toute les minutes. Le deuxième effet de l'aération est alors bien visible. L'apport de CO_2 pendant l'aération a augmenté la quantité de carbonate superficiel, observé par la bande de vibration à 1460 cm^{-1} (figure 5.5). Le carbonate a été identifié comme du $CaCO_3$ de type calcite par la bande de vibration à 876 cm^{-1} (van der Marel, 1976). Un léger changement dans la région des hydroxyles a suggéré l'augmentation des espèces d'hydroxyde et d'oxyhydroxydes en surface de la pyrite (large bande centrée à 3300 cm^{-1}, non présentée dans les spectres). Les cinq minutes d'aération n'ont pas produit de changement dans les sulfates superficiels de la pyrite (figure 5.5; massif M_1 entre 1300-900 cm^{-1}).

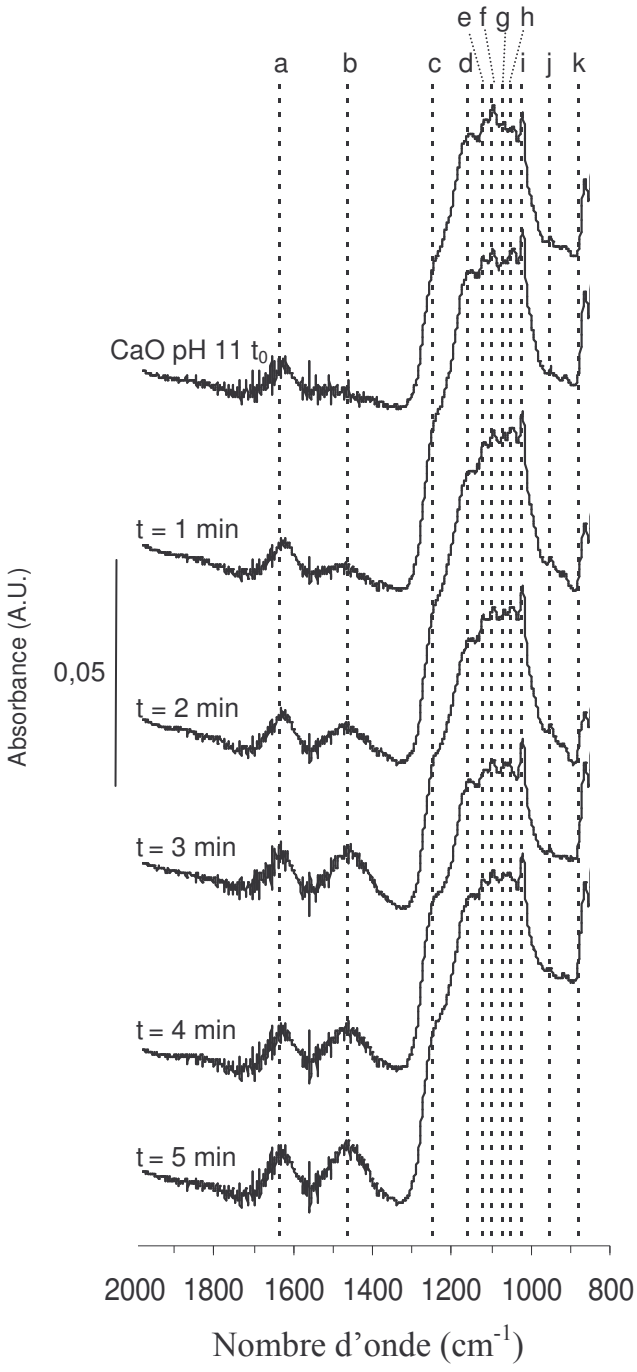


Figure 5.5 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse de pyrite pour différents temps d'aération (t) (pulpe initialement conditionnée à pH 11 avec CaO)

Bandes de références: a: 1630 cm^{-1}; b: 1460 cm^{-1}; c: 1245 cm^{-1}; d: 1160 cm^{-1}; e: 1120 cm^{-1}; f: 1095 cm^{-1}; g: 1070 cm^{-1}; h: 1050 cm^{-1}; i: 1020 cm^{-1}; j: 950 cm^{-1}; k: 876 cm^{-1}

5.3.2.2. Effet de la concentration en xanthate à pH 11

La figure 5.6 présente les proportions massiques finales des deux fractions de pyrite issues des expériences de flottation avec aération pendant le conditionnement à pH 11 avec CaO. La figure 5.6 montre clairement que les trois essais de flottation ont abouti à de fortes récupérations de pyrite lorsqu'un conditionnement par aération de la pulpe a été pratiqué : les récupérations massiques étaient de 90, 94 et 96 % poids pour respectivement 5×10^{-4}, 7×10^{-4} et $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L de concentration initiale en xanthate (figure 5.6).

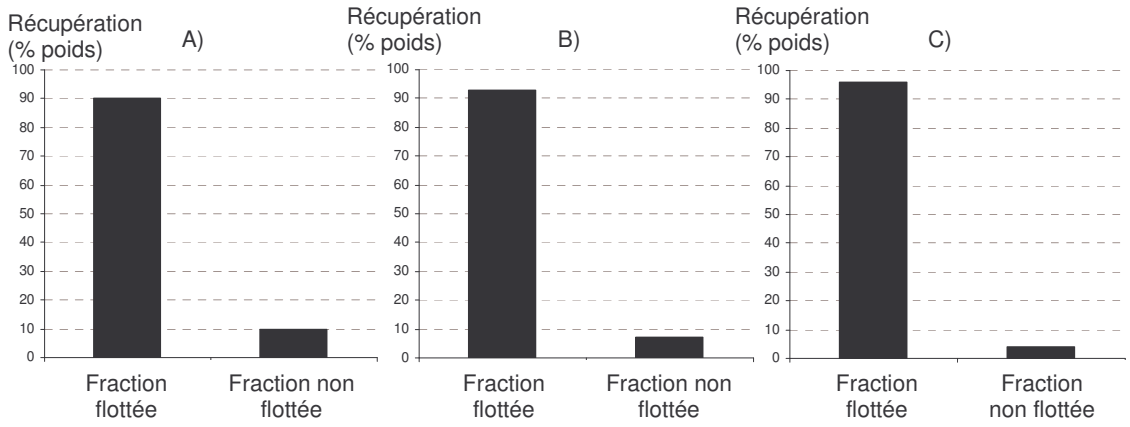


Figure 5.6 : Récupération en pyrite à différentes concentrations en xanthate (A: 5×10^{-4}, B: 7×10^{-4} et C: $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L), pH 11 avec CaO et avec aération (t = 5 min)

Les observations des surfaces pour les six produits de flottation (concentrés et résidus avec les trois concentrations en collecteur : 5×10^{-4}, 7×10^{-4} et $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L) sont rassemblées à la figure 5.7 avec le spectre de référence des surfaces de la pyrite conditionnées à pH 11. Les spectres 2, 3 et 4 de la figure 5.7 correspondent aux trois concentrés de flottation et montre des quantités similaires de collecteur. La

différenciation entre le dixanthogène et le complexe métal-xanthate sur les particules flottées a été plus difficile dans le cas avec aération pendant le conditionnement que lors de l'expérience précédente sans aération. La quantité de phase absorbée est plus faible comme le montrent les vibrations alkyls des spectres 2, 3 et 4 de la figure 5.7-A comparativement au spectre 3 de la figure 5.3-A. En effet, la zone spectrale 1200-1300 cm^{-1} présente un problème d'interférence de bandes. Ce problème se pose, en particulier, pour les très faibles valeurs de taux de recouvrement statistique (Cases *et al.*, 1993). Les bandes caractéristiques des complexes organiques de surface sont alors moins intenses, et donc facilement masquables par les vibrations de valence des groupements sulfates. Néanmoins, le profil infrarouge dans l'intervalle 1300-1200 cm^{-1} apparaît plus caractéristique du complexe fer-xanthate (bande c à 1245 cm^{-1}) que du dixanthogène. L'épaulement à 1266 cm^{-1}, caractéristique du dixanthogène, n'est pas clairement apparu. Toutes les fractions flottées ont montré une quantité relativement importante de carbonate de calcium (figure 5.7-B; spectres 2, 3 et 4; bande b).

Les spectres 5, 6 et 7 présentés à la figure 5.7-A montrent que les fractions non flottées possèdent des quantités plus importantes de xanthate que les surfaces des fractions flottées. Les profils des bandes de vibrations 1266-1245 cm^{-1} ont donné une bonne résolution pour identifier le dixanthogène (bandes à 1266 et 1025 cm^{-1}) et le complexe fer-xanthate (bande à 1245 cm^{-1}). L'augmentation de la concentration en xanthate a abouti à une augmentation de l'adsorption sous forme de dixanthogène sur les surfaces de pyrite non flottées (figure 5.7-; spectres 5,6 et 7; bande à 1266 cm^{-1}). Par ailleurs, les intensités du massif de vibration des carbonates sont nettement plus importantes pour les particules non flottées que pour les particules flottées (figure 5.7-B; spectres 5,6 et 7; bande b à 1460 cm^{-1}). La bande à 1025-1020 cm^{-1} est aussi très apparente. Elle ne peut pas être uniquement attrribuable à la présence de dixanthogène car généralement les deux pics 1266 et 1025 cm^{-1} sont d'intensités relatives similaires (Kongolo, 1991). La forte intensité de la bande 1025-1020 cm^{-1} suggère donc la présence abondante de sulfates ferriques hydroxylés dans les particules non flottées.

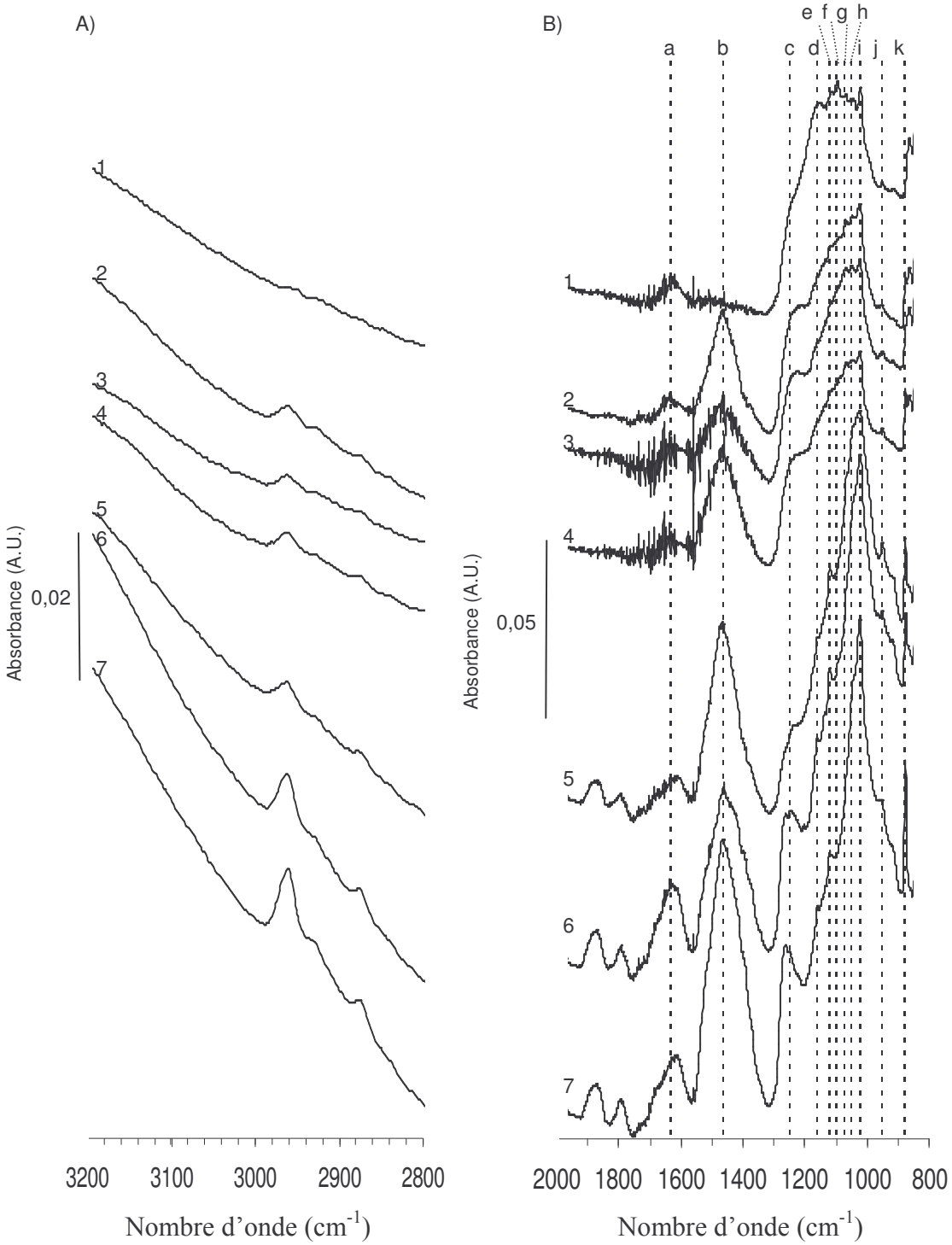


Figure 5.7 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse de pyrite flottée à pH 11 avec CaO et avec différentes concentrations de xanthate (5×10^{-4} et $1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L), et avec aération (t = 5 min), dans l'intervalle de vibration 3200-2800 et 2000-

800 cm^{-1}

Bandes de références: a: 1630 cm^{-1}; b: 1460 cm^{-1}; c: 1245 cm^{-1}; d: 1160 cm^{-1}; e: 1120 cm^{-1}; f: 1095 cm^{-1}; g: 1070 cm^{-1}; h: 1050 cm^{-1}; i: 1020 cm^{-1}; j: 950 cm^{-1}; k: 876 cm^{-1}

A) Spectres en infrarouge de pyrite dans l'intervalle de vibration 3200-2800 cm^{-1}

1) pH 11 avec CaO; 2) Fraction flottée à 5×10^{-4} mol/L; 3) Fraction flottée à 7×10^{-4} mol/L; 4) Fraction flottée à $1{,}1\times10^{-3}$ mol/L; 5) Fraction non flottée à 5×10^{-4} mol/L; 6) Fraction non flottée à 7×10^{-4} mol/L; 7) Fraction non flottée à $1{,}1\times10^{-3}$ mol/L

B) Spectres en infrarouge de pyrite dans l'intervalle de vibration 2000-800 cm^{-1}

1) pH 11 avec CaO; 2) Fraction flottée à 5×10^{-4} mol/L; 3) Fraction flottée à 7×10^{-4} mol/L; 4) Fraction flottée à $1{,}1\times10^{-3}$ mol/L; 5) Fraction non flottée à 5×10^{-4} mol/L; 6) Fraction non flottée à 7×10^{-4} mol/L; 7) Fraction non flottée à $1{,}1\times10^{-3}$ mol/L

La figure 5.8 présente une comparaison des taux de recouvrement statistique estimés par les deux méthodes de calcul présentées dans la section « matériel et méthodes » de ce chapitre. Le taux de recouvrement statistique maximal théorique a été calculé à partir de l'équation 4.1 en supposant une adsorption totale du collecteur. Les taux de recouvrement réels ont été estimés pour chaque fraction de pyrite (flottées et non flottées) à partir des observations en infrarouge.

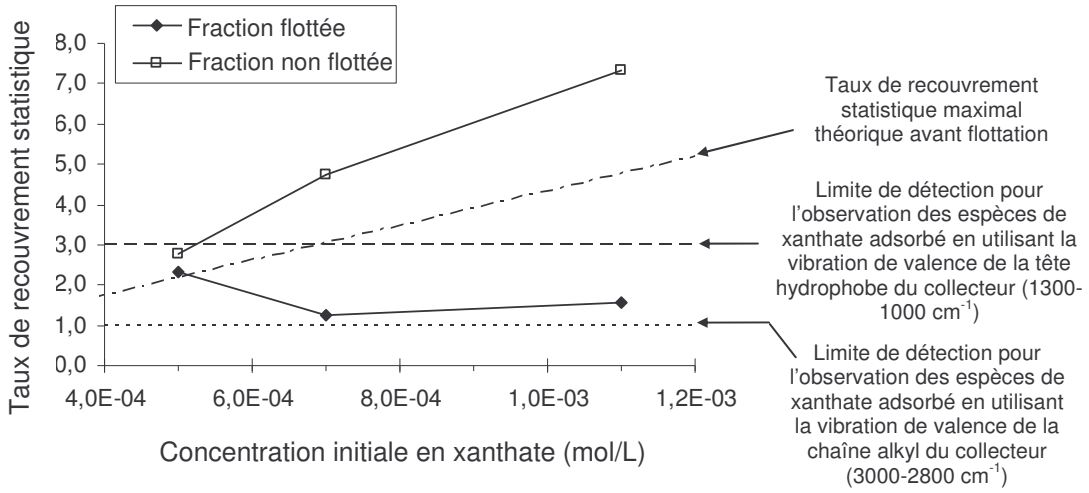


Figure 5.8 : Taux de recouvrement statistique du xanthate calculé à partir de l'aire de l'absorption infrarouge de la chaîne alkyl en fonction de la concentration en xanthate pour les fractions flottées et non flottées de pyrite (essais de flottation à pH 11 avec CaO et avec aération pendant 5 min)

Ces calculs ont abouti à des taux de recouvrement de une à deux couches de xanthate adsorbé sur les fractions flottées (figure 5.8). Ces taux de recouvrement sont nettement inférieurs au taux de recouvrement théorique maximal à de telles concentrations initiales. Cependant, ces taux sont suffisants pour une bonne récupération (figure 5.6) ce qui suggère que l'adsorption du collecteur, en surface des particules flottées, est un mélange de complexe fer-xanthate et de dixanthogène.

La figure 5.8 montre aussi que les taux de recouvrement statistiques, pour les fractions non flottées, sont très élevés (entre trois et sept couches). Ces taux de recouvrement sont nettement supérieurs à ceux des particules flottées, mais aussi au taux de recouvrement théorique maximal. Le xanthate résiduel non adsorbé sur les particules flottées s'est donc accumulé en surface des particules non flottées. Les spectres en infrarouge ont montré que les couches supplémentaires de collecteur sont attribuables à l'adsorption de dixanthogène. Pourquoi ces particules n'ont-elles pas flotté alors qu'elles présentent de grandes quantités de dixanthogène sur leurs surfaces ? Les abondantes quantités de carbonate de calcium observées sur les fractions non flottées pourraient expliquer la dépression de ces particules, confirmant ainsi les observations des spectres de la figure 5.3. De plus, la présence de sulfates ferriques hydroxylés en grande quantité (bande à 1020 cm^{-1}, prédominante chez les particules non flottées) pourrait aussi augmenter l'hydrophilie des surfaces de la pyrite. Les quantités de xanthate adsorbé, malgré des taux de recouvrement de sept couches, n'ont pas été suffisante pour contrebalancer l'hydrophilie induite par les carbonates de calcium et les sulfates ferriques hydroxylés.

Le tableau 5.2 présente les variations des caractéristiques physico-chimiques (pH et Eh) des produits de flottation. Ces caractéristiques ont changé durant l'aération de la flottation. Une diminution non négligeable du pH de la pulpe a été observée (tableau 5.2-B). Les fractions flottées ont montré des pH plus proches de 11 que les fractions non flottées.

Il est à noter que les fractions flottées rassemblent des particules de pyrite qui se sont concentrées par flottation très rapidement. Aucune cinétique de flottation n'est présentée dans ce chapitre. On peut néanmoins mentionner que près de 90 % poids de la pyrite du concentré de flottation avait flotté dans les deux premières minutes. Ainsi, la durée de l'aération des fractions flottées (environ deux minutes) est plus courte que celle des fractions non flottées (cinq minutes). L'extraction rapide des particules flottées peut donc expliquer les variations des caractéristiques physico-chimiques décrites dans le tableau 5.2 entre les produits de flottation. Ces variations sont en accords avec les effets de l'aération décrits à la figure 5.4.

Tableau 5.2 : Caractéristiques chimiques (pH et Eh) des fractions de pyrite flottées et non flottées à pH 11 avec CaO et différentes concentrations initiale en collecteur
A) sans aération de la pulpe, B) avec aération de la pulpe

A) Sans aération de la pulpe

Concentration initiale en xanthate (mol/L)	Avant flottation		Fraction flottée		Fraction non flottée	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
5×10^{-4}	11,0	62	8,0	298	7,3	361
$1,1\times10^{-3}$	11,0	15	9,1	282	7,7	340

B) Avec aération de la pulpe

Concentration initiale en xanthate (mol/L)	Avant flottation		Fraction flottée		Fraction non flottée	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
5×10^{-4}	11,0	65	9,7	182	8,7	238
7×10^{-4}	11,0	85	9,3	189	8,5	232
$1,1\times10^{-3}$	11,0	55	9,8	154	8,7	173

Il est aussi intéressant de remarquer que l'aération pendant la flottation semble avoir eu un effet significatif sur la chimie de la pulpe. Après flottation, le pH plus est bas et le Eh plus élevé pour les essais de flottation sans aération pendant le conditionnement. Dans le cas des essais de flottation avec aération, le pH a été réajusté à 11 par ajout de CaO juste après l'étape de conditionnnement du pH, avant l'ajout de collecteur. Ainsi, bien que l'aération ait rendu les surfaces de la pyrite plus réactive vis-à-vis de l'adsorption de collecteur, elle semble aussi avoir rendu les surfaces moins réactives vis-à-vis d'une seconde aération (celle durant la flottation). L'oxydation de la pyrite pourrait donc diminuer avec le degré d'oxydation des surfaces de la pyrite. Ce phénomène est connu sous le nom de passivation ou d'enrobage des grains de pyrite. À long terme, il aboutit à la formation d'une couche d'oxydes et d'hydroxydes de fer de plusieurs microns d'épaisseur en surface des grains de pyrite (Evangelou, 1995).

Tous les spectres de flottation des figures 5.3 et 5.7 montrent la disparition de la bande de vibration à 1160 cm^{-1} observée pendant le conditionnement à la chaux. Cette bande correspondrait à du $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$ (Farmer, 1974; Baláž, 2000; Godocíková *et al.,* 2002) ou à des sulfates ferriques hydroxylés (van der Marel et Beutelspacher, 1976). Aucun changement dans l'état des sulfates superficiels n'a été observé par simple aération comme le montre la figure 5.5. Les interactions xanthate-pyrite pourraient être responsables de la désorption/dégradation du $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$ et des sulfates de fer hydroxylés après flottation.

5.4. Discussion

Suite aux résultats présentés, plusieurs points sont discutés, notamment : les mécanismes de production du carbonate de calcium et son rôle de déprimant; les interactions pyrite-oxygène pendant l'aération de la pulpe, aboutissant à la production de sites réactifs ferriques sur les surfaces de la pyrite et, enfin, la nature des couches de xanthate adsorbées. Un modèle illustratif de l'adsorption du xanthate sur les surfaces de la pyrite est suggéré. L'application à la désulfuration environnementale termine la discussion.

5.4.1. Rôle des carbonates: formation et effet déprimant

La présence de carbonates de calcium sur les surfaces de la pyrite et la diminution du pH avec l'aération ont démontré que l'aération avait un effet important sur la chimie de la pulpe par interaction entre les gaz et la solution (Evangelou et Huang, 1994; Caldeira *et al.,* 2003). La présence de $CaCO_3$ de type calcite a confirmé la formation aqueuse de CO_3^{2-} à partir du CO_2 du gaz d'aération, ce qui a précipité rapidement du $CaCO_3$ à cause de la forte quantité de Ca^{2+} fournie par la chaux (équations 5.3 et 5.4). Ces équations montrent aussi que des protons sont produits et que la dissolution du CO_2 implique une diminution du pH, confirmé par le graphique de la figure 5.4.

$$CO_{2\,(g)} + 2\ OH^-_{(aq)} = CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_2O \qquad [5.3]$$

$$CO_3^{2-}{}_{(aq)} + Ca^{2+}{}_{(aq)} = CaCO_{3\,(s)} \qquad [5.4]$$

Lors des essais de flottation avec aération pendant le conditionnement, les fractions non flottées, représentant quelques pourcents poids seulement, ont montré des quantités de xanthate élevées en surface de la pyrite. L'hypothèse suivante est donc avancée : l'hydrophobie induite par le xanthate adsorbé a été contrebalancée par la précipitation de carbonate de calcium. Dans de telles conditions, le carbonate de calcium jouerait le rôle d'un déprimant pour la flottation de la pyrite en dépit des fortes quantités de collecteur.

Ce phénomène est relié à la quantité de carbonate présent dans le système. Dans les fractions flottées, l'hydrophobie issue de l'adsorption de xanthate était encore prédominante par rapport aux faibles quantités de calcite formées et a favorisé la flottation des particules de pyrite. La pyrite a été extraite du système, montrant une quantité suffisante de xanthate à la surface (une à deux couches) mais aussi une quantité limitée de carbonate. Avec le temps d'aération, la précipitation de carbonate et/ou son adsorption ont été augmentées comme l'a montré la figure 5.5 par l'augmentation de la bande b à 1460 cm^{-1}. De récentes études ont démontré l'adsorption de carbonates sur des surfaces d'hématite ou de goethite contaminées avec du plomb ou de l'uranium (Bargar *et al.,* 2000; Ostergren *et al.,* 2000; Hiemstra *et al.,* 2004; Lefèvre, 2004; Bargar *et al.,* 2005). Gaudin et Charles (1953) ont démontré l'adsorption de calcium sur les surfaces de la pyrite. Dans les résultats du chapitre 3, des interactions entre le calcium et les sulfates ferriques hydroxylés en surface de la pyrite ont été proposées. Ces interactions pourraient jouer un rôle important dans la formation et l'adsorption du carbonate de calcium en surface de la pyrite. Des tests avec du NaOH comme modificateur de pH ou un gaz d'aération avec contrôle de la teneur en CO_2 permettraient de clarifier les mécanismes de dépression du carbonate de calcium. Un rapport hydrophobie/hydrophilie pourrait être estimé pour identifier l'état superficiel menant à la flottation de la pyrite en conditions alcalines.

5.4.2. Interactions pyrite-oxygène : production de sites actifs

Les concentrations croissantes des espèces d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes avec le temps d'aération ont mis en évidence le rôle de l'oxygène dans l'oxydation des surfaces de la pyrite. L'oxygène dissous interagit avec les espèces superficielles de la pyrite par oxydation du fer ferreux superficiel plutôt que la production de sulfates (Lowson, 1982; Moses *et al.,* 1987; Guevremont *et al.,* 1998; Rimstidt et Vaughan, 2003; Borda *et al.,* 2004). La formation de sulfates nécessite un temps d'oxydation plus long. Ceci explique pourquoi aucun changement n'a été observé dans la bande de vibration des sulfates

(figure 5.5: région 1300-900 cm^{-1}). De plus, en conditions alcalines, les processus d'oxydation sont contrôlés par la stabilité des hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer ferrique (Bonnissel-Gissinger *et al.,* 1998; Todd *et al.,* 2003; Abraitis *et al.,* 2000). Les équations 5.5 et 5.6 montrent que des protons sont aussi produits dans ce processus d'oxydation de la pyrite.

$$FeS_2\text{-}Fe^{2+}_{(surf)} + ¼\ O_{2\,(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} + 0{,}5\ H_2O = FeS_2\text{-}Fe(OH)_{3\,(surf)} \qquad [5.5]$$

$$FeS_2\text{-}Fe^{2+}_{(surf)} + ¼\ O_{2\,(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} = FeS_2\text{-}FeOOH_{\,(surf)} + 0{,}5\ H_2O \qquad [5.6]$$

Dans le même temps, l'oxydation des sites sulfurés mène à la formation de polysulfures ou de soufre élémentaire. Seule cette dernière espèce augmenterait l'hydrophobie des surfaces de la pyrite. Cependant, la présence de soufre élémentaire (S_8) n'a pu être confirmée, car les bandes de vibration du soufre n'appartiennent pas à l'intervalle de fréquence des spectres en infrarouge.

À basse concentration en xanthate (5×10^{-4} mol/L) et lors des essais avec aération pendant le conditionnement du pH, la forte augmentation de la récupération de la pyrite était attribuable à la production de sites actifs. De nombreux auteurs ont suggéré des sites actifs du type fer ferrique superficiel (Fuerstenau *et al.,* 1968; Fuerstenau et Mishra, 1982; Wang et Forssberg, 1991; Wang, 1995; Jiang *et al.,* 1998, Smart *et al.,* 2003). De tels sites ferriques superficiels seraient produits lors de l'aération, conformément aux équations 5.5 et 5.6. La production de protons a contribué à la chute du pH en dessous de 10 (pH en dessous duquel le dixanthogène est plus stable), notamment pour les fortes concentrations en xanthate (de Donato *et al.,* 1989b; Cases *et al.,* 1993; Kongolo, 1991). Les fractions flottées ont montré un pH autour de 9,5 ce qui correspond au pH lors de la flottation des particules et de leur extraction de la pulpe. Au-dessus de pH 10, les surfaces de la pyrite sont principalement constituées de grandes quantités de fer ferrique, mais aussi de sulfates ferriques hydroxylés qui ralentissent ou empêchent les interactions du xanthate avec la pyrite : elle est donc déprimée.

5.4.3. Adsorption de xanthate : nature des couches adsorbées

Le tableau 5.3 synthétise le potentiel d'équilibre du couple rédox X_2/X^- calculé pour les différentes concentrations initiales en xanthate, selon les données présentées en introduction de ce chapitre. Le tableau 5.3 montre que le potentiel d'oxydoréduction était suffisant pour la formation du dixanthogène à tout moment de l'étape de flottation, car il était supérieur au potentiel d'équilibre du couple X_2/X^-.

Tableau 5.3 : Potentiel d'équilibre du couple rédox X_2/X^- à différentes concentrations initiales en xanthate

Concentration initiale en xanthate (mol/L)	Concentration initiale en xanthate (mg/g)	Potentiel d'équilibre du couple rédox X_2/X^- (mV)
5×10^{-4}	0,30	37
7×10^{-4}	0,42	28
$1,1\times10^{-3}$	0,66	17

Les spectres en infrarouge des fractions flottées avec aération (figure 5.7) n'ont pas fourni une identification claire de la nature des espèces de xanthate responsables de la flottation de la pyrite. Les taux de recouvrement statistique étaient en deçà du seuil de détection et la bande de vibration caractéristique de la nature du collecteur adsorbé a été masquée par les bandes de vibration des sulfates. (Kongolo *et al.,* 2004; chapitre 3). Cependant, un mélange complexe fer-xanthate et dixanthogène pourrait être suggéré en se basant sur les profils infrarouges des fractions non flottées dans lesquelles le complexe fer-xanthate (bande à 1245 cm^{-1}) et le dixanthogène (bande à 1266 cm^{-1}) ont été observés (figure 5.7; spectres 6 et 7; bande c). De plus, le taux de recouvrement statistique en xanthate des fractions flottées était légèrement supérieur à la monocouche, ce qui est suffisant pour une bonne flottation selon les conclusions de Cases *et al.*

(1993). Dans ce chapitre, il est suggéré que la formation de complexes fer-xanthate sur les surfaces de la pyrite est limitée à une monocouche. De plus, une légère quantité de dixanthogène conférerait de fortes propriétés hydrophobes aux surfaces de pyrite et améliorerait par conséquent, la flottation. Les taux de recouvrement statistique des fractions non flottées ont surpassé la bicouche et l'adsorption excessive du collecteur a abouti à la formation de couches tridimensionnelles de dixanthogène (comme l'indique la croissance de la bande de vibration à 1266 cm^{-1}) suivant ainsi l'augmentation de la concentration initiale en xanthate. La présence de fortes quantités de carbonates et de sulfates de fer hydroxylés a augmenté l'hydrophilie des surfaces des pyrites non flottées, limitant les propriétés hydrophobes du dixanthogène tridimensionnel. Des essais de flottation complémentaires ont été réalisés avec du NaOH comme régulateur de pH pour limiter les interférences des vibrations S-O des sulfates et diminuer le seuil de détection du complexe métal-xanthate en spectrométrie infrarouge à réflexion diffuse. Les comparaisons des résultats d'essais avec le NaOH et les résultats présentés dans ce chapitre (CaO) ont confirmé les interactions d'un système à quatre composantes : complexe fer-xanthate, dixanthogène, carbonate de calcium et sulfate de fer hydroxylé impliqué dans la flottation de la pyrite en conditions alcalines. Les essais avec le NaOH et l'étude quantitative de ce système à quatre composantes ne sont pas présentés dans la thèse (mais ils feront l'objet d'une publication future).

5.4.4. Modèle d'adsorption de xanthate

Proposer un modèle de phénomènes superficiels aussi complexes est hasardeux. Les figures 5.9 et 5.10 proposent un modèle conceptuel donnant une vue globale de l'état superficiel de la pyrite, de ses modifications et de l'adsorption du xanthate en conditions alcalines. Ce modèle illustratif est basé sur la distribution spatiale des espèces oxydées proposée par de Donato *et al.* (1991; 1993; 1998) et décrite en introduction de ce chapitre.

Lors de l'étude sur la réactivation (chapitre 4), les sulfates ferreux ont été validés comme étant les composés réactifs à l'adsorption du xanthate et à la formation du dixanthogène en conditions acides-neutres (pH 5-6). Il a aussi été démontré que la proportion de sulfates ferreux superficiels tend à diminuer fortement avec l'augmentation du pH. Dans les conditions alcalines (pH 9-11), la faible proportion de sulfate ferreux expliquerait l'absence d'adsorption du xanthate pendant l'étape de conditionnement en collecteur, bien que le potentiel d'oxydoréduction soit suffisant pour la formation du dixanthogène. Les sulfates ferriques, majoritaires, notamment ceux hydroxylés, empêcheraient l'adsorption de xanthate sous forme de complexe fer-xanthate (figure 5.9-A). Il faut alors des concentrations en xanthate très élevées pour permettre l'adsorption du collecteur. Ce point est confirmé par les résultats présentés aux figures 5.2 et 5.3. Ces figures montrent que sans aération pendant le conditionnement, une grande quantité de xanthate est nécessaire pour interagir avec les sites actifs et former les complexes fer-xanthate. Alors qu'avec aération pendant conditionnement du pH, une petite quantité de xanthate a été suffisante pour aboutir à de bonnes récupérations de flottation (90 % poids à la Figure 5.6-A).

Un mécanisme d'adsorption du xanthate en conditions alcalines différent de celui présenté au chapitre 4 pour les conditions acides-neutres a été proposé. L'oxygène provenant de l'aération de la flottation serait à l'origine de la croissance d'espèces d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer formant le squelette des piliers (figure 5.9-B), soit en sommet de pilier, soit sur d'autres zones réactives. Ainsi, en surface d'une pyrite aérée, les hydroxydes et oxyhydroxydes de fer situés au sommet des piliers pourraient être les sites réactifs pour l'adsorption de xanthate à pH alcalins (figure 5.9-C). Cette adsorption se ferait sous forme de chemisorption de complexe Fe(III)-xanthate plus stable thermodynamiquement (Wang et Forssberg, 1991; Woods, 1996; Buckley *et al.,* 2003). Le dixanthogène se formerait ensuite, en place, par oxydation directe du xanthate ionique ou via les complexes xanthate-ferriques (figure 5.9-D). L'oxydant pour la formation du dixanthogène dans de telles conditions serait l'oxygène.

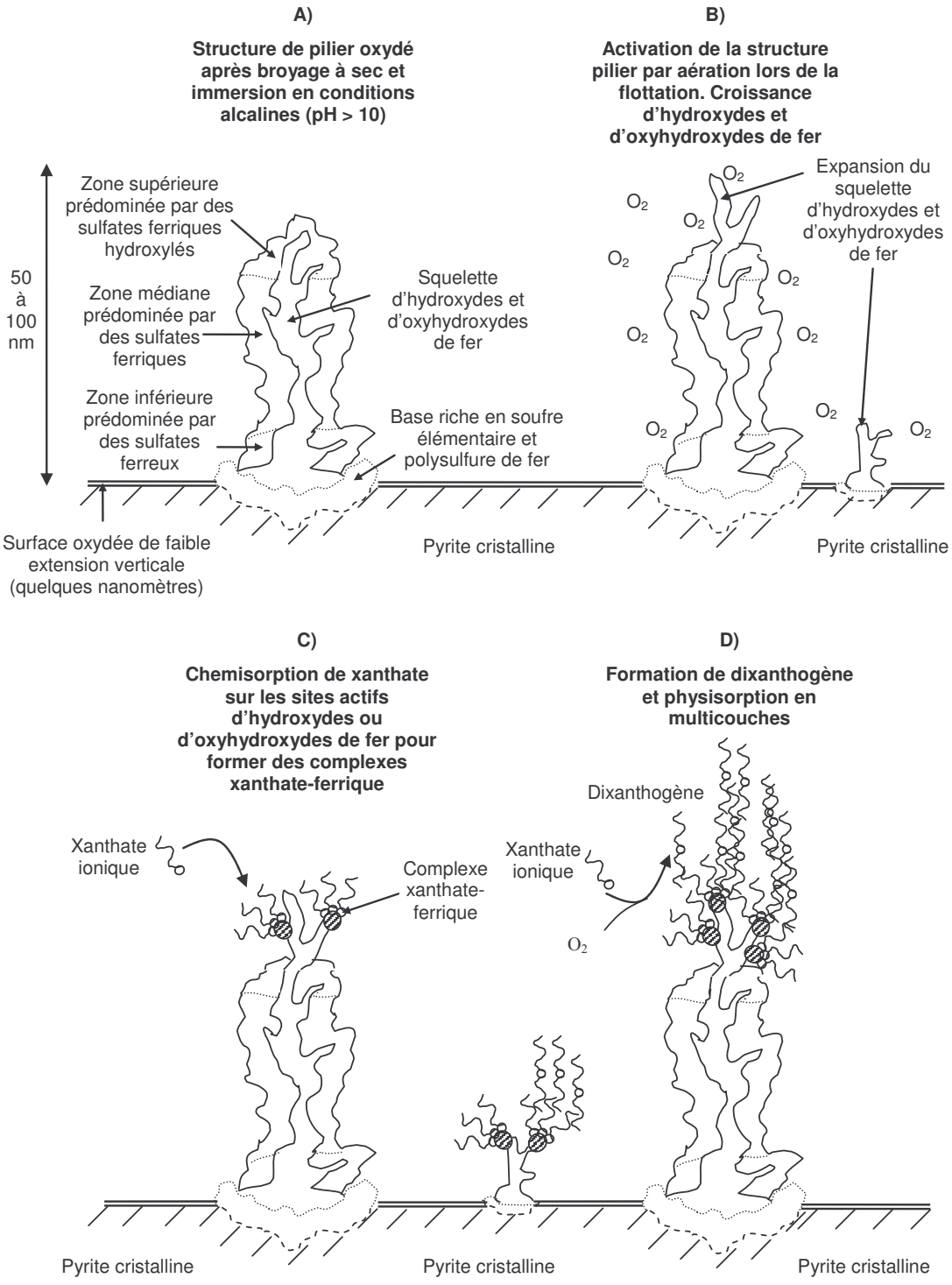


Figure 5.9 : Présentation schématique du modèle des interactions xanthate-pyrite localisées au niveau des piliers d'espèces oxydées en surface de la pyrite. Illustration des mécanismes en conditions alcalines

Les résultats des analyses en infrarouge ont montré qu'aucune augmentation sensible de la bande de vibration des sulfates n'a été notée après aération. Par conséquent, en conditions alcalines, les sulfates n'ont pas semblé essentiels dans la réactivité des sites et l'interaction du xanthate avec les surface de la pyrite, contrairement aux mécanismes proposés en conditions acides-neutres (pH 5-6, Chapitre 6). Ceci pourrait indiquer que seule une part limitée des sulfates du pilier a été impliquée dans la complexion du métal-xanthate. Cependant, de nombreuses études ont mis en évidence l'augmentation du sulfate en solution après adsorption de xanthate (Baltrus et Proctor, 1990; Khan *et al.*, 1991; Wang, 1995). La figure 5.7 montre, d'ailleurs, la diminution de $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$ et des sulfates de fer hydroxylés entre le spectre de la pyrite conditionnée à pH 11 avec aération et celui de la pyrite flottée avec du xanthate. Ces espèces ont été localisées au sommet de la structure pilier des espèces oxydées en surface de la pyrite. Il est suggéré dans cette partie que la formation de complexes du xanthate avec le fer ferrique pourrait être associée avec une dégradation du pilier comme décrit dans la littérature (de Donato *et al.,* 1993, Miller *et al.,* 2002). La dissolution de sulfates de fer localisés en sommet de pilier entraînerait la libération des sites ferriques sous-jacents intéragissant avec le xanthate (figure 5.9-B). Le conditionnement d'aération a réduit la dégradation du pilier en augmentant le squelette d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer et a diminué, par conséquent, la quantité de xanthate nécessaire à la dégradation du pilier.

Les mécanismes proposés décrivent l'aspect de la collection, c'est-à-dire de l'adsorption de xanthate en surface de la pyrite. L'aspect flottation des particules de pyrite met en balance les espèces organiques, formées par l'adsorption du collecteur, avec les espèces superficielles hydrophiles résiduelles (hydroxydes et oxyhydroxydes de fer n'ayant pas réagi, sulfates ferriques hydratés non lixiviés). Par ailleurs, les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que des espèces carbonatées peuvent être fixées en surface de la pyrite. La présence de carbonates superficiels est en relation avec la dépression à la chaux. En effet, l'ion carbonate s'associerait aux ions calcium adsorbés sur la structure de pilier pour former un carbonate de calcium. Ainsi, les quantités de complexe fer-

xanthate et de dixanthogène contrebalancés par les quantités de carbonates et de sulfates de fer hydroxylés contrôleraient la flottation des particules de pyrite. La figure 5.10 illustre, selon le même modèle de pilier, les différents états superficiels des particules de pyrite selon la qualité de leur flottabilité.

Les particules non aérées qui ont flotté présenteraient des xanthates adsorbés en faible quantité, bien que la concentration initiale était élevée (figure 5.10-B). Les particules aérées qui ont flotté présenteraient une quantité importante de xanthate adsorbé, même avec des basses concentrations initiales en xanthate (figure 5.10-C). Dans tous les cas, les particules qui n'ont pas flotté présenteraient des espèces superficielles hydrophiles comme les sulfates ferriques hydroxylés ou les carbonates en plus grande quantité que les espèces de xanthates adsorbées (figure 5.10-D).

Les résultats actuels ne nous permettent pas d'expliquer l'existence d'un domaine intermédiaire entre pH 6 et 8 qui présente, traditionnellement, une plus faible flottabilité. Les études sur le sujet ont relié cet intervalle avec la stabilité du complexe fer-xanthate doublement hydroxylé qui serait faiblement hydrophobe (Wang et Forssberg, 1991; Fornasiero et Ralston, 1992; Wang, 1995).

Dans ce chapitre, l'aération durant la flottation a été considérée uniquement sous l'angle chimique. Cependant, certains effets physiques, comme l'augmentation des conditions d'agitation du système, pourraient être envisagés (Engel *et al.*, 1997). L'addition de bulles dans un système en agitation régulière pourrait perturber fortement les conditions hydrodynamiques. Les films d'eau liée en surface des minéraux pourraient être déstabilisés implicant une modification des conditions physico-chimiques proches de la surface ainsi que des espèces superficielles des minéraux.

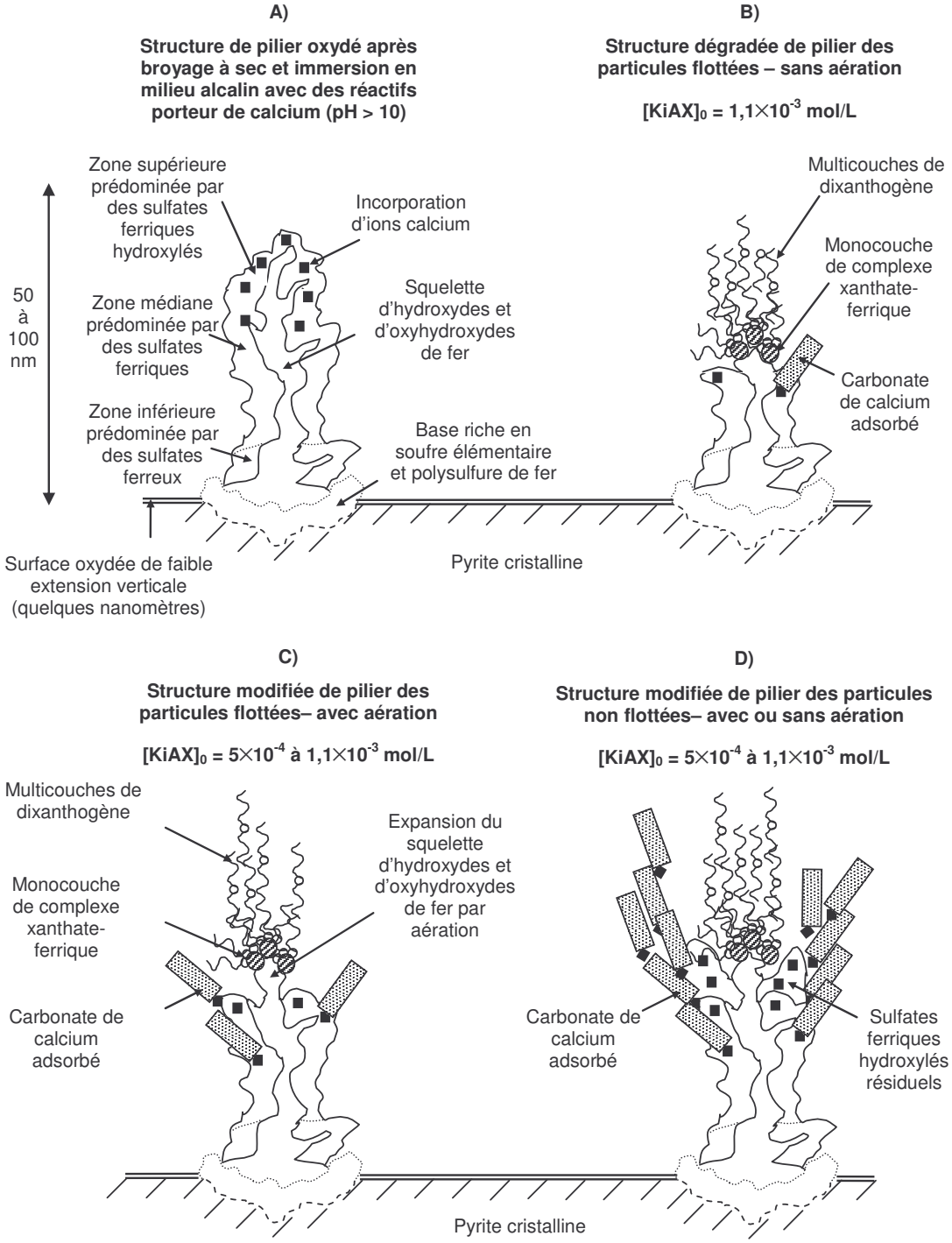


Figure 5.10 : Présentation schématique du modèle des interactions xanthate-pyrite localisées au niveau des piliers d'espèces oxydées en surface de la pyrite. Illustration de l'effet de l'aération en conditions alcalines et de l'état de surface des différentes particules de pyrite, flottées et non flottées

5.4.5. Application à la désulfuration environnementale

Les essais de flottation de la pyrite avec aération préliminaire au conditionnement en collecteur étaient très proches des conditions industrielles dans lesquelles un rejet de concentrateur subit plusieurs étapes de flottation des minéraux de valeur avant de sortir du concentrateur minier. La maîtrise de l'aération et de la nature des gaz utilisés pourrait servir au contrôle des conditions d'oxydation de la pulpe (Berglund, 1991) et au contrôle d'une partie de la dépression liée à la précipitation de carbonate de calcium, comme suggéré dans ce chapitre. Le contrôle des gaz d'aération serait un moyen de contrôler la désulfuration d'un rejet de concentrateur. Les taux de recouvrement statistique calculés à la figure 5.8 ont montré que les concentrations en collecteur n'ont pas été utilisées efficacement, car une seule monocouche de xanthate était suffisante à la flottation de la pyrite. Le xanthate résiduel a été oxydé en dixanthogène à la surface de la pyrite non flottées. Selon la figure 5.8, la concentration optimale de xanthate serait 5×10^{-4} mol/L puisque les fractions flottées et non flottées ont présenté le même taux de recouvrement statistique de xanthate. En prenant en compte la quantité de pyrite utilisée pour les essais de flottation, la concentration optimale de 5×10^{-4} mol/L correspond à 0,30 mg/g (milligramme de xanthate par gramme de pyrite). La concentration de 0,30 mg/g de sulfure est similaire à celles utilisées en industrie pour la flottation de la chalcopyrite ou de la sphalérite. Cependant, puisque qu'un rejet de concentrateur possède une teneur importante en pyrite, la concentration optimale approcherait les 100 g/t (gramme de xanthate par tonne de minerai solide) pour un rejet de concentrateur à 30 % poids de pyrite et une pulpe de 25 % poids de proportion solide. Les coûts relatifs, les taux de récupération, le devenir du xanthate et les implications environnementales de la désulfuration seront abordés dans le chapitre suivant.

5.5. Conclusions

Les résultats des essais de flottation de pyrite conditionnée à pH 11 avec de la chaux ont abouti aux conclusions suivantes :

i) La solubilisation de O_2 et CO_2 pendant l'aération de flottation a eu des effets antagonistes. L'oxygène a activé les surfaces de la pyrite en augmentant l'oxydation de fer ferreux superficiel et la formation d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer tout en diminuant le pH de la pulpe. D'un autre coté, le dioxyde de carbone a précipité du carbonate de calcium, molécule hydrophile, qui s'est adsorbé en surface de la pyrite;

ii) La flottation de la pyrite était efficace avec une monocouche statistique de collecteur absorbé. Les espèces de xanthate responsables de la flottation de la pyrite en milieu alcalin étaient un mélange de complexes Fe(III)-xanthate superposés à du dixanthogène;

iii) En conditions alcalines, la surface de la pyrite serait fortement déprimée, et nécessiterait une activation par aération lors de la flottation. Le collecteur s'adsorberait alors sur des sites réactifs d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer développés en sommet de pilier d'oxydation. La formation de dixanthogène par oxydation de l'oxygène ferait suite à la mise en place d'un complexe xanthate-ferrique;

iv) Les propriétés hydrophobes des surfaces de la pyrite par adsorption de xanthate ont été pénalisées par l'adsorption de carbonate de calcium et la présence de sulfates ferriques hydroxylés. Un rapport seuil (complexe Fe(III)-xanthate + dixanthogène)/(carbonates + sulfates ferriques hydroxylés hydratés) pourrait contrôler le fractionnement entre les particules de pyrite qui flottent et celles qui ne flottent pas;

v) La désulfuration environnementale d'un rejet riche en pyrite pourrait être pratiquée par contrôle de l'aération, ce qui impliquerait une oxydation des surfaces de la pyrite favorable à l'apparition de sites réactifs et une chute du pH. Une concentration relativement faible de collecteur pourrait être alors efficace.

CHAPITRE 6

DÉSULFURATION D'UN RÉSIDU MINIER PYRITEUX : EFFET DU PH DE FLOTTATION ET DE LA CONCENTRATION EN COLLECTEUR

Dans ce chapitre, les mécanismes fondamentaux mis en évidence dans les chapitres 3, 4 et 5 sont validés par une approche appliquée. Un rejet de concentrateur réel a été reconstitué en laboratoire par broyage en condition humide à pH 11 avec de la chaux et un conditionnement de la pulpe en cellule de flottation. La désulfuration environnementale de ce rejet a permis de confirmer l'ensemble des conclusions fondamentales et d'aborder l'estimation de l'efficacité et des coûts relatifs de cette méthode de gestion des rejets générateurs de drainage minier acide.

Résumé de l'article

La génération de drainage minier acide (DMA) est une des principales préoccupations environnementales de l'industrie minière. Ce chapitre présente une mise à jour sur les travaux visant à inclure la désulfuration environnementale dans un mode de gestion intégrée des rejets de concentrateur. Un montage de broyage/flottation a permis de simuler et de comprendre les mécanismes impliqués pour la désulfuration environnementale. Les résultats obtenus avec ce modèle sont discutés des points de vue de la cinétique de flottation, du comportement du collecteur, de la chimie des surfaces et de la chimie de la pulpe. Les mécanismes d'adsorption du collecteur précédemment abordés lors d'études fondamentales ont été confirmés. Les effets du pH et de la concentration en collecteur de type xanthate ont été abordés. Deux zones de flottation ont été mis en évidence : à pH acide (pH 5-6), la flottation est favorisée par l'adsorption du xanthate pendant le conditionnement en collecteur; à pH alcalin (pH 9-11),

l’adsorption du collecteur est activée durant l’aération de la flottation et la présence du carbonate de calcium conditionne le taux de récupération de la flottation. La zone de pH intermédiaire (pH 6 à 9) présente de mauvaises récupérations qui seraient attribuable à la formation de complexes Fe(III)-xanthate hydroxylés faiblement hydrophobes.

Mots clés

Rejet de concentrateur; pyrite; minerai sulfuré; désulfuration; drainage minier acide; flottation; xanthate; cinétique de flottation; chimie d’une pulpe minérale; potentiel d’acidité; potentiel de neutralisation.

6.1. Introduction

Dans certaines conditions, les rejets miniers sulfurés peuvent produire de l'acidité et des métaux solubles, phénomène bien connu sous le nom de drainage minier acide ou DMA (Ritcey, 1989; Evangelou, 1995; Aubertin *et al.,* 2002a; García *et al.,* 2005). Pour limiter la génération de DMA, les compagnies minières doivent mettre en place des stratégies de contrôle ayant pour objectif principal de prévenir l'oxydation des sulfures en réduisant la présence de l'oxygène et/ou de l'eau. Pour ce faire, la plupart des techniques consistent à placer des couvertures sur les rejets générateurs d'acide (Aubertin *et al*., 2002a). Une autre option pour la gestion des rejets de concentrateur, a été récemment proposée. Elle se base sur l'application des techniques de traitement des minerais pour limiter la production de DMA de rejets de concentrateur sulfurés (Bussière *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.*, 2000a; Bois *et al.*, 2005). Le procédé en question consiste ainsi à appliquer une flottation aux rejets de concentrateur avant leur sortie du circuit de concentration. La flottation permet de retirer les sulfures de façon sélective à partir du rejet de concentrateur et ensuite de gérer séparément les deux fractions produites (Leppinen et Palosaari, 1995; Benzaazoua *et al.,* 1998; Bussière *et al*., 1998; Benzaazoua *et al.,* 2000a; Bussière *et al.,* 2004). De plus, il est possible d'utiliser la fraction désulfurée comme matériau de recouvrement pour la restauration des sites miniers générateurs de DMA (Aubertin, 1991; Bussière *et al*., 1995; Aubertin *et al.*, 1997; Aubertin *et al.*, 2002b; Mermillod-Blondin *et al*., 2005b). Cette façon de faire est baptisée désulfuration, mais elle diffère de la désulfuration communément pratiquée dans les traitements des émissions gazeuses qui extrait les formes oxydées du soufre. La désulfuration d'un rejet de concentrateur est plus proche de la désulfuration pratiquée dans l'industrie du charbon, consistant à l'extraction de tous les minéraux soufrés (Attia et Fung, 1993; Clark et Olson, 1993; Komnitsas *et al.,* 2001; Jorjani *et al.,* 2004). L'expression désulfuration environnementale a été introduite pour la flottation non sélective des sulfures de rejets de concentrateur (Bussière *et al*., 1998; Benzaazoua *et al.,* 2000a; Benzaazoua et Kongolo, 2003; Yalcin *et al.,* 2004). Le terme dépyritisation, plus

spécifique, a été aussi proposé dans la littérature (Clark et Olson, 1993; Rasmussen *et al.,* 2004). La désulfuration environnementale a récemment été proposée comme une technique économique et efficace du point de vue environnemental pour la diminution de la génération d'acide des rejets de concentrateur (Bois *et al.,* 2005).

La pyrite est le principal sulfure présent dans les rejets de concentrateur. Elle est souvent associée à une gangue silicatée, à des sulfures sans valeur économique (pyrrhotite et arsénopyrite) et à des sulfures contenant des métaux de base à faibles teneurs non flottés (chalcopyrite, sphalérite, galène, pentlandite non flottés). La pyrite, fréquente aussi dans les rejets de charbon, est considérée généralement comme un minéral non économique, ce qui explique sa concentration dans les rejets produits par les concentrateurs de minerais polymétalliques. En présence d'eau et d'oxygène, elle peut s'oxyder et générer de l'acide et du fer soluble en plus ou moins grande quantité. L'activité biologique (comme les Thiobacilles) est un catalyseur connu pour la génération du DMA, intervenant principalement en conditions acides.

Par ailleurs, beaucoup d'auteurs ont déjà travaillé sur la flottation de la pyrite et l'interaction des collecteurs avec le minéral. Ces études ont été menées sous différentes conditions comme le type de broyage, le type de corps broyant, la granulométrie, le pH, le potentiel d'oxydoréduction, les réactifs, les collecteurs, etc. (Cases *et al.,* 1989a; Cases *et al.,* 1989b; Cases *et al.,* 1989c; Wang *et al.*, 1989; Cases *et al.,* 1990b; de Donato *et al.,* 1989a; Cases *et al.*, 1991a; Kongolo, 1991; Fornasiero et Ralston, 1992; Cases *et al.,* 1993; Wang, 1995; Benzaazoua *et al.*, 2000b; Baláž, 2004; Kongolo *et al.,* 2004, López Valdivieso *et al.*, 2005). Il ressort que tous ces paramètres affectent la physico-chimie des surfaces de la pyrite et, par conséquent, son comportement durant le procédé de flottation. Les diverses espèces superficielles identifiées en surface de la pyrite ont été synthétisées dans les travaux du chapitre 3. Les mécanismes de flottation de la pyrite, dans les conditions de désulfuration, avec le collecteur prépondérant qu'est le xanthate, ont été approfondis dans les chapitres précédents, traitant particulièrement

du procédé de réactivation d'une pyrite déprimée (chapitre 4) et de la flottation de la pyrite en milieu alcalin (chapitre 5).

Des développements importants dans la compréhension du conditionnement superficiel des sulfures, pendant la flottation, ont été réalisés récemment. Cela tient surtout à l'utilisation d'équipements de laboratoire qui reflètent de mieux en mieux les conditions industrielles. Ainsi, un broyeur de laboratoire permettant un contrôle continu de la pulpe a été utilisé dans les études de Cases *et al.* (1990b) et Kongolo (1991). Un équipement identique a été récemment utilisé pour l'étude du broyage de la chalcopyrite (Peng *et al.,* 2003a), de la galène (Peng *et al.,* 2002; Peng *et al.,* 2003b; Peng *et al.,* 2003c) et de la pyrite (Huang et Grano, 2005), ainsi que pour l'étude des effets du broyage sur la flottation. Des améliorations ont été apportées à ce type de broyeur pour contrôler le potentiel d'oxydoréduction pendant le broyage (Greet *et al.,* 2003; Greet *et al.,* 2004a). La combinaison broyeur et cellule de flottation à l'échelle du laboratoire a montré de bonnes corrélations avec le procédé industriel, tant du point de vue de la sélectivité minérale, que des paramètres physicochimiques et des états de surface (Pietrobon *et al.,* 2004). De nombreux paramètres physico-chimiques de la pulpe peuvent être suivis pour le contrôle de la chaîne de traitement du minerai. Plusieurs études ont démontré l'importance du pH et du potentiel d'oxydoréduction dans l'optimisation des rendements de la flottation (Gaudin *et al.,* 1956; Woods, 1976; Jones et Woodcock, 1984; Ekmerçi et Hassoy, 2000; Chander, 2003; Woods, 2003). La concentration en oxygène dissous a été suivie par plusieurs auteurs pour compléter les informations au sujet des conditions d'oxydation durant le procédé (Houot et Duhamet, 1990; Berglund, 1991; Kuopanportti *et al.,* 1997). De plus, la variation de la concentration en oxygène dissous en fonction du temps, assimilée couramment à la demande en oxygène de la pulpe, apporte des informations sur la réactivité de la pulpe (Spira et Rosenblum, 1974; Greet *et al.,* 2004b). Différents types d'électrodes (acier doux, minéral pur, platine) ont tout récemment été utilisés pour étudier les interactions galvaniques entre les matériaux constitutifs d'un système minéral pendant le broyage (Huang et Grano, 2005).

Une approche similaire a été mise en œuvre dans cette étude, comprenant une combinaison d'un broyage et d'une cellule de flottation à l'échelle du laboratoire avec un suivi du pH, Eh et de la concentration en oxygène dissous. Ces équipements ont été utilisés pour reproduire une pulpe minérale proche d'un rejet de concentrateur. Le vieillissement d'un résidu est un phénomène très rapide qui modifie fortement les propriétés superficielles des sulfures et par conséquent leur flottation (Benzaazoua et Kongolo, 2003). Un broyage journalier d'un même lot de minerai, suivi instantanément par une étape de flottation, permet d'éviter les problèmes du vieillissement de la pulpe. Une description complète du protocole et des équipements est présentée dans ce chapitre. La récupération cinétique de la désulfuration sous différentes conditions est mise en évidence et discutée. Les paramètres physicochimiques et géochimiques ainsi que le comportement du xanthate ont été suivis pour mettre en évidence l'effet du pH de réactivation et l'effet de la concentration initiale en collecteur sur le procédé de désulfuration. Le point de vue environnemental est abordé dans la dernière partie de cette étude sur la désulfuration.

6.2. Matériel et méthodes

6.2.1. Matériel

L'étude de la désulfuration environnementale n'a pas pu se faire sur un rejet de concentrateur sorti d'usine à cause, principalement, de l'évolution rapide de la pulpe lors d'un entreposage de plusieurs jours (Benzaazoua et Kongolo, 2003). Un échantillonnage journalier ou des essais in situ n'étaient pas réalisables non plus. Il a donc été décidé de reconstituer en laboratoire un rejet représentatif des résidus de concentrateur. L'objectif de l'étude est donc de travailler sur un échantillon de roche contenant une forte proportion de pyrite et une faible proportion de sphalérite et de chalcopyrite. Les échantillons ont ainsi été prélevés sur une halde à stérile de la mine Laronde (référée

sous le nom de mine AT dans ce chapitre) qui exploite un gisement de sulfures polymétalliques Cu-Zn-Au-Ag situé en contexte volcano-sédimentaire dans la ceinture abitibienne, Québec, Canada (Poulsen et Hannington; 1995). Deux types de roches ont été échantillonnés : une fraction riche en pyrite (80 % poids), l'autre pauvre en pyrite (environ 1 % poids). Les deux fractions ont été concassées dans un concasseur à mâchoire, tamisées entre 1 et 10 mm pour faciliter le broyage, puis le tout a été homogénéisé. L'échantillon utilisé pour chacun des essais (broyage/flottation) ont été préparés en mélangeant 40 % poids de stérile riche en pyrite avec 60 % poids de stérile pauvre en pyrite, pour atteindre 1125 g de matériel. Le tableau 6.1 présente les caractéristiques minéralogiques de chaque fraction, analysée par diffraction des rayons X. La comparaison des compositions minéralogiques du matériel étudié avec le résidu de la mine AT montre qu'ils sont similaires; seule la répartition des silicates varie quelque peu (tableau 6.1). La figure 6.1 présente la granulométrie du matériel après broyage en milieu humide dans le broyeur à barres de laboratoire décrit plus loin. La figure 6.1 montre que la granulométrie du matériel étudié est identique à celle du résidu de la mine AT. Comme les roches prélevées sur la halde à stériles sont de bonne taille (entre 10 et 20 cm), l'oxydation partielle entamée est négligeable par rapport à la quantité de surface nouvellement créée par concassage et broyage (taille des particules finales inférieure à 100 μm). La surface d'exposition initiale sur la halde correspond alors à environ un millionième de la surface totale finale pour une même masse de matériel.

Tableau 6.1 : Caractérisation minéralogique par DRX des fractions de stérile minier, du matériel étudié et du rejet de concentrateur de référence

Minéral (% poids)	Stérile riche en pyrite	Stérile pauvre en pyrite	Matériel étudié	Rejet de concentrateur de référence
Quartz	6	38	25	20
Albite	0	36	23	6
Muscovite	1	14	9	22
Chlorite	3	4	3	10
Actinolite	8	6	7	3
Pyrite	80	1	32	39
Chalcopyrite	2	1	1	Tr

6.2.2. Protocole expérimental

Pour chaque test, le matériel concassé est placé dans un broyeur à barres de laboratoire et broyé avec 2625 mL d'eau déionisée pour atteindre un pourcentage solide de 30 % poids. Le matériel est broyé pendant 30 min à 50 tours par minute avec 24 barres. Les barres utilisées sont en acier inoxydable de *Magotteaux* 304 L (12,5 % poids en Cr et 5,5 % poids en Ni). La figure 6.2 présente un schéma du broyeur à barres de laboratoire, construit à l'université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.

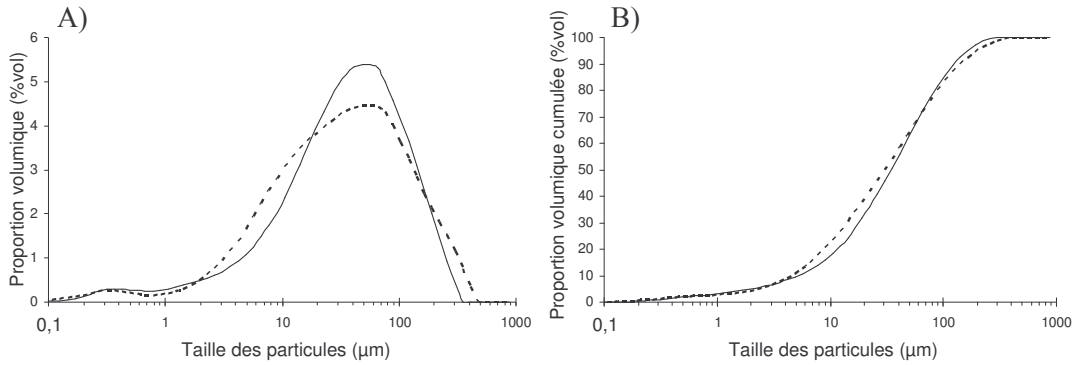


Figure 6.1 : Distribution granulométrique du matériel étudié (courbe pleine) et du rejet de concentrateur de référence (courbe hachurée) : histogramme (A) et courbe cumulée (B)

Le broyeur construit dans le cadre de ce projet est basé sur le modèle du Laboratoire en environnement et minéralurgie de Nancy en France (Cases *et al.,* 1990c; Kongolo, 1991). Le broyeur est composé d'un cylindre en acier inoxydable, type 316. Il est constitué de deux chambres : une large chambre de broyage où sont placés le matériel et les barres et une petite chambre où se fait l'échantillonnage de la pulpe à l'aide d'une pompe péristaltique. Une plaque trouée en acier inoxydable (type 316) sépare les deux chambres. La pulpe échantillonnée passe dans une cellule de mesure des paramètres de pulpe : pH, Eh et concentration en oxygène dissous. Ensuite, la pulpe transite dans une seconde cellule, pour le conditionnement à la chaux et le contrôle du pH. Finalement, l'échantillon de pulpe est retourné dans la chambre de broyage. L'atmosphère de

broyage et la température n'ont pas été contrôlées dans cette étude. La chambre de broyage était ouverte à l'air ambiant.

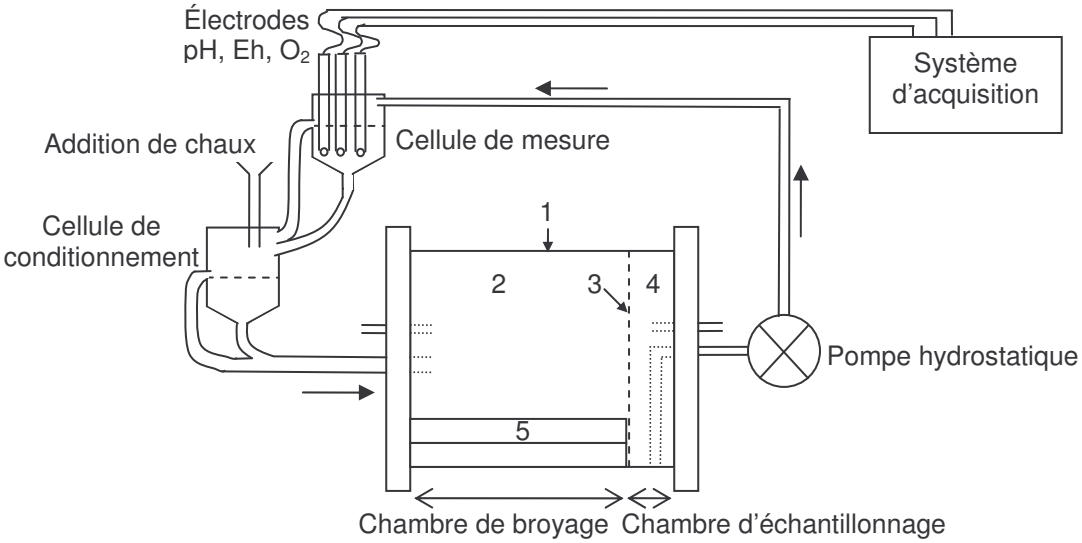


Figure 6.2 : Schéma du broyeur instrumenté de laboratoire utilisé dans la présente étude
Caractéristiques : (1) Tambour : longueur = 360 mm, diamètre = 370 mm; (2) Chambre de broyage : longueur = 300 mm, diamètre intérieur = 340 mm; (3) Plaque de séparation : diamètre = 340 mm, épaisseur = 6 mm, diamètres des trous = 3,2 mm (trous coniques ouverts vers la chambre d'échantillonnage); (4) Chambre d'échantillonnage : longueur = 30 mm, diamètre = 340 mm; (5) Barres : longueur = 279 mm, diamètre = 16 mm

À la fin du broyage, la pulpe est échantillonnée directement à partir du broyeur, tamisée à 600 µm pour retirer les particules grossières qui n'auraient pas été broyées, et placée dans une cellule de flottation. La figure 6.3 illustre la cellule de flottation utilisée dans cette étude. Les tests de flottation sont effectués avec une machine de flottation type Denver D-12 de laboratoire. Le volume de la cellule est de 2,5 L. La vitesse d'agitation est ajustée à 1200 tours par minute, avec un débit d'air fixé à 2,5 L/min. Afin d'améliorer la reproductibilité des tests de flottation, la mousse est récupérée au moyen d'une palette automatisée (30 coups par minute) et le niveau de mousse est ajusté par ajout d'eau déionisée durant la flottation.

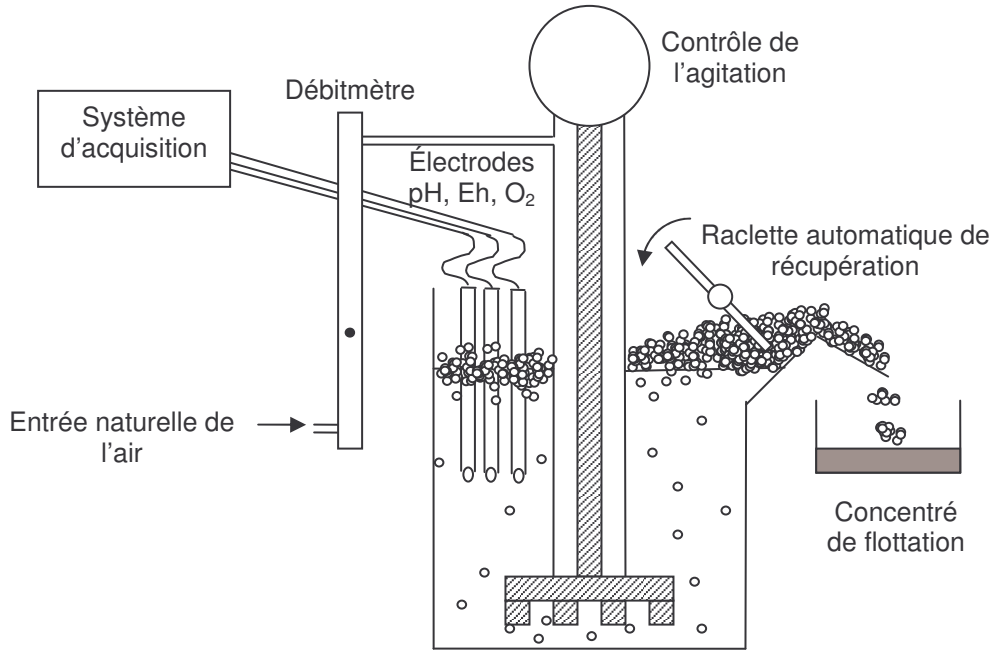


Figure 6.3 : Schéma du dispositif de flottation utilisé dans la présente étude

La figure 6.4 schématise la procédure complète des essais de broyage/flottation. Les étapes de conditionnement précédant la flottation sont réalisées dans la cellule de flottation et sous agitation à 1200 tours par minute. Une première étape de stabilisation de la pulpe est effectuée pendant 20 min. Une deuxième étape de conditionnement du pH est réalisée durant 10 minutes, par ajout d'acide sulfurique dilué (H_2SO_4) pour l'acidification ou de la chaux en poudre (CaO) pour augmenter le pH. Une troisième étape de 10 minutes sert au conditionnement du collecteur. Le moussant est ajouté à la huitième minute de conditionnement du collecteur. Le pH, Eh et la concentration en oxygène dissous sont mesurés avec des sondes de *GLI Internationale*. Ils sont enregistrés automatiquement durant les trois étapes de conditionnement (une mesure toutes les dix secondes). Le potentiel d'oxydoréduction est mesuré à l'aide d'une électrode de platine et une référence d'argent/chlorure d'argent. Tous les potentiels sont

reportés par rapport à l'électrode normale à hydrogène par addition de 0,2223 V. Les électrodes sont retirées avant le commencement de la flottation. Le test de flottation dure douze minutes. Quatre concentrés de flottation sont récupérés après 1, 3, 6 et 12 minutes de flottation (indexés respectivement C1, C2, C3 et C4). Les concentrés et le résidu sont analysés pour les pH, Eh, concentration en oxygène dissous et pesés avant séchage pour évaluer la quantité d'eau de chaque fraction. Ils sont ensuite séchés dans une étuve à 40℃, pesés puis homogénéisés.

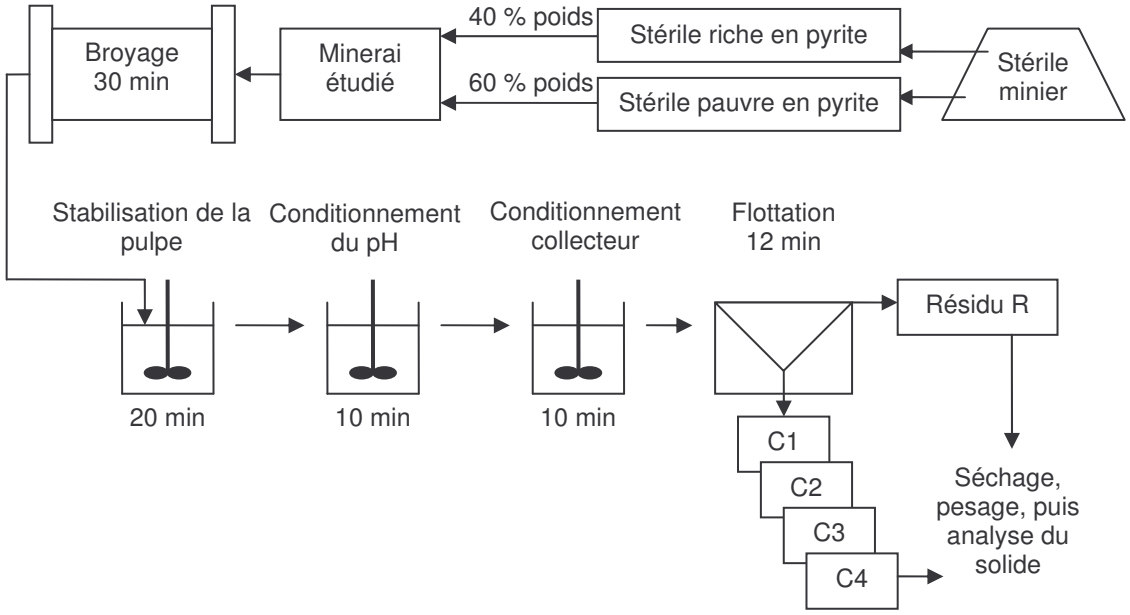


Figure 6.4 : Représentation schématique de la procédure expérimentale des essais de broyage – flottation réalisés

6.2.3. Réactifs

La flottation requiert différents types de réactifs pour modifier les caractéristiques de la pulpe, adapter la chimie de surface des minéraux cibles au collecteur (collection) et favoriser la formation de mousse. Les choix du collecteur et du moussant ont été basés sur des travaux antérieurs (e.g. Benzaazoua *et al.,* 2000a) ainsi que sur une revue détaillée de la littérature. Les caractéristiques techniques des réactifs utilisés pour les expériences de désulfuration par flottation sont les suivantes :

- Collecteur KAX-51: isoamylxanthate de potassium ($(CH_3)_2$-CH-CH_2-CH_2-O-CS_2K) ayant une pureté de 80 % poids et une masse molaire moléculaire 202,3 g/mol, de *Prospec Chemicals*;
- Moussant F-507: mélange de polyglicols, de *Oreprep*;
- Régulateurs de pH : acide sulfurique dilué à 10 % volumique ayant une pureté de 95-98 % poids, de *Anachemia* et chaux solide ayant une pureté de 99 % poids, de *J.T. Baker*.

Les mesures des concentrations de fer ferreux et ferrique en solution nécessitent les réactifs suivants : 1,10-phénanthroline hydratée (pureté de 99,5 % poids) de *BDH Chemicals*; acétate de sodium trihydraté (pureté de 99 % poids, de *EM Science*); sulfate d'ammonium ferreux hexahydraté (pureté de 98,5 % poids,; de *Northwest*); tiron (pureté de 98 % poids, de *Laboratoire MAT*); acide sulfurique (pureté de 95-98 % poids, de *Anachemia*); sulfate d'ammonium ferrique dodecahydraté (pureté de 98,5 % poids, de *Northwest*).

L'eau est toujours ultra-pure (18,2 MΩ.cm à 25 °C). Elle a été déminéralisée par distillation puis déionisée avec un système de cartouches sous pression B-pure de *Barnstead* couplé à un système de filtration E-Pure à 3 filtres.

6.2.4. Méthodes d'analyse

Une approche multidisciplinaire est appliquée aux échantillons broyés, aux concentrés et aux résidus de flottation. La phase solide a été analysée pour la composition chimique par plasma inductivement couplé et par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) avec un instrument *Perkin Elmer* Optima 3100 RL. La masse volumique a été mesurée avec un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de *Micromeritics-Folio Instruments*. Les informations minéralogiques ont été obtenues par trois techniques : i) diffraction des rayons X (D8 Advanced series 2 de *Bruker AXS*); ii) microscopie optique à lumière réfléchie (*Nikon* Optiphot); iii) microscopie électronique à balayage (*Hitachi* S-3500N à pression variable) avec spectroscopie à dispersion des énergies des rayons X (Link ISIS series 300 de *Oxford Instruments*) couplée à une analyse d'images. La granulométrie a été analysée par diffraction laser avec un granulomètre standard *Malvern* Mastersizer. Toute cette méthodologie a été décrite en détail dans d'autres travaux (Mermillod-Blondin *et al.,* 2003; chapitre 2 et annexe A.2 de la thèse sur CD).

Concernant le potentiel de génération d'acide, aucun essai de flottation n'a été interrompu avant 12 min de flottation. Par conséquent, la pulpe résiduelle n'était pas accessible pour faire une détermination du PN chimique au cours d'un essai selon la méthode de Lawrence et Wang (1997) (test de Sobek modifié). L'alimentation, les quatre concentrés et le résidu final étaient seuls accessibles à la mesure. Le potentiel de neutralisation (PN) n'a donc pas été mesuré directement, mais calculé en prenant en compte la composition minéralogique résiduelle. Cette dernière est obtenue en soustrayant la composition de chaque concentré à la minéralogie de l'alimentation. L'équation de Lawrence et Scheske (1997) (équation 6.1) a été utilisée pour calculer un potentiel de neutralisation minéralogique.

$$PN = 1000 kg/t . M_{CaCO_3} \sum_{i=1}^{nb} \frac{C_{M_i} R_{M_i}}{M_{M_i}} \qquad [6.1]$$

où : PN est le potentiel de neutralisation (en kg $CaCO_3$/t);

M_{CaCO3} est la masse molaire de $CaCO_3$ (en g/mol);

M_{Mi} est la masse molaire du minéral Mi (en g/mol);

C_{Mi} est la proportion massique du minéral Mi (en % poids);

R_{Mi} est le facteur de réactivité relative du minéral Mi selon le tableau 1 de Kwong (1993) (sans unité);

nb est le nombre total de minéraux neutralisant dans l'échantillon (nb = 5 dans le cas étudié : quartz, albite, muscovite, chlorite et actinolite).

Cependant, le potentiel de neutralisation minéralogique peut ne pas correspondre parfaitement avec le PN chimique directement mesuré par la méthode de Sobek modifié (Lawrence et Wang, 1997) qui est la plus couramment utilisée (Plante, 2004). Un essai comparatif des deux PN (PN chimique mesuré selon Sobek modifié et PN minéralogique calculé selon l'équation 6.1) pour les six échantillons issus d'un essai (soit l'alimentation, les quatre concentrés et le résidu final) a permis d'obtenir une équation de correction. La figure 6.5 présente le graphique établissant la comparaison du PN chimique en fonction du PN minéralogique. L'équation de correction de la figure 6.5 a été établie pour corréler les valeurs mesurées et calculées du potentiel de neutralisation.

Le potentiel d'acidité est directement calculé à partir de la composition en soufre résiduel de l'alimentation et des différents produits de la flottation. Cette méthode suppose que la pyrite est le principal minéral générateur d'acide (équation 6.2).

$$PA = \%S_{pyrite} \times 31{,}25 \qquad [6.2]$$

où : PA est le potentiel d'acidité (en kg $CaCO_3$/t);

$\%S_{pyrite}$ est la teneur en soufre de l'échantillon provenant de la pyrite (en % poids).

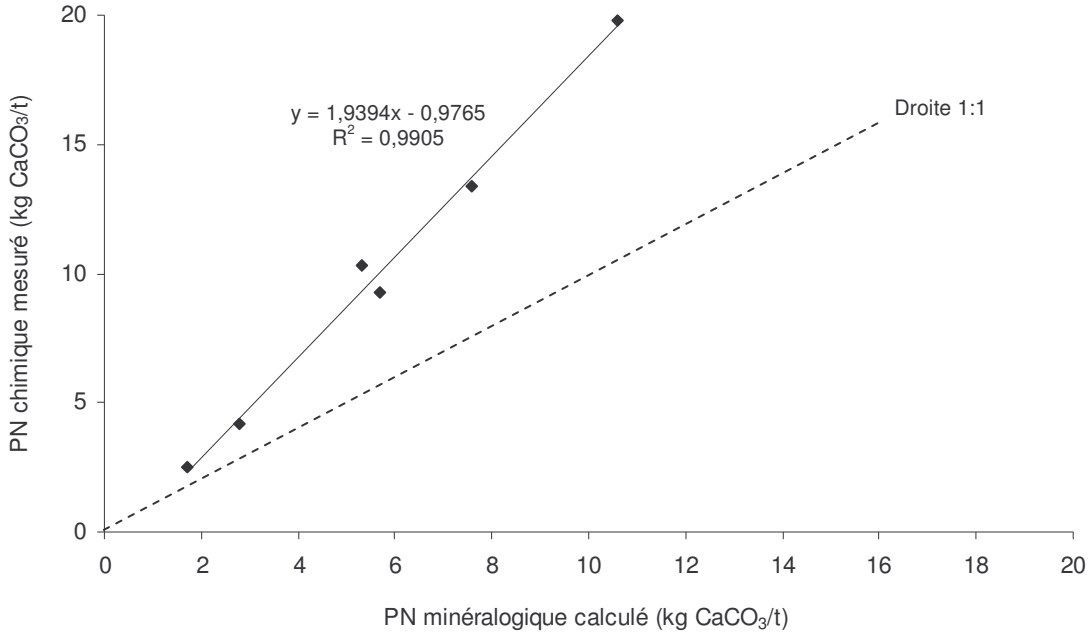


Figure 6.5 : Courbe de corrélation entre le PN chimique mesuré et le PN minéralogique calculé
Elle a été obtenue pour des échantillons d'un essai de flottation à pH 6 avec 100 g/t de xanthate (alimentation, quatre concentrés et résidu final)

La phase liquide (après filtration utilisant un filtre de porosité 0,45 µm) a été analysée avec un spectrophotomètre UV-Visible Ultraspec 2100 pro de *Biochrom*, dans le but de mesurer la concentration en collecteur dans le domaine de l'UV. Une seule forme de xanthate a été observée : le xanthate ionique libre en solution dont le pic caractéristique se positionne à 301 nm et qui a permis l'estimation de la pureté du collecteur utilisé (Kongolo, 1991; Kongolo *et al.,* 2004). Les concentrations en fers ferreux et ferrique en solution ont aussi été dosées dans le cas d'un essai de flottation à pH neutre. Ces dosages sont fait par complexion suivie d'une colorimétrie en utilisant le spectrophotomètre dans le domaine du visible. Toutes les étapes de complexion et d'analyses spectrophotométriques ont été pratiquées en l'absence d'oxygène dans une chambre à atmosphère contrôlée purgée à l'azote. L'eau déionisée utilisée pour préparer les différentes solutions a été préalablement désoxygénée par un barbotage à l'azote gaseux

pendant deux heures. Les détails sur la méthode de dosage de la concentration en fer ferreux avec de la 1,10-phénanthroline peuvent être retrouvés dans la littérature (Christian, 1994). La limite de détection du fer ferreux était de 0,01 mg/L. Les détails de la méthode de dosage du fer ferrique avec du tiron se retrouve dans Mulaudzi *et al.* (2002). La limite de détection du fer ferrique était 0,05 mg/L. Quelques fractions liquides ont aussi été analysées en ICP-AES pour la composition chimique.

Les surfaces minérales ont été analysées avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Tensor 27 de *Bruker AXS*) fonctionnant sous réflexion diffuse avec un accessoire EasiDiff de *Pike*. La référence était une poudre de KBr de *Pike*. Le détecteur infrarouge était un détecteur DLATGS (sulfate triglycène dopé au deutérium et à la L-alanine) stable à température ambiante. La source infrarouge était une source MIR préalignée et refroidie à l'air, modèle Q328/7 de *Bruker AXS*.

6.2.5. Analyses minéralogiques

La pyrite est le sulfure majoritaire du matériel étudié. La composition en pyrite a été estimée avec trois méthodes différentes : la mesure de la masse volumique, la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse chimique de la composition en soufre. Comme décrit dans d'autres travaux (chapitre 2), la composition en pyrite peut être calculée à partir de la mesure de la masse volumique du matériel à condition d'être dans un système « biphasé » (pyrite + minéraux de la gangue, ce qui est le cas présent), de considérer qu'il n'y a pas de flottation sélective des minéraux de la gangue et de connaître la masse volumique des deux phases en présence (4,95 g/cm^3 pour la pyrite et 2,79 g/cm^3 pour l'ensemble des minéraux de la gangue mesurés par pycnométrie) (équation 6.3).

$$\%Py_{MV} = \frac{\frac{1}{\rho_{Ech}} - \frac{1}{\rho_G}}{\frac{1}{\rho_{Py}} - \frac{1}{\rho_G}}.100 \qquad [6.3]$$

où : ρ_{Ech} est la masse volumique de l'échantillon (en g/cm^3);
ρ_{Py} est la masse volumique de la pyrite pure (en g/cm^3);
ρ_G est la masse volumique de l'ensemble des minéraux de la gangue (en g/cm^3).

La composition en pyrite par diffraction des rayons X a été quantifiée par la méthode Rietveld (Rietveld, 1993) sur les spectres DRX obtenus. La composition en pyrite par ICP-AES a été calculée à partir des teneurs en soufre en considérant l'absence de composés sulfatés et une teneur en soufre de la pyrite de 53,45 % poids (équation 6.4).

$$\%Py_{ICP-AES} = \frac{\%S_{ICP-AES}}{0{,}5345} \qquad [6.4]$$

où : $\%S_{ICP\text{-}AES}$ est la composition en soufre de l'échantillon par analyse en ICP-AES (en % poids).
0,5345 est la composition de soufre selon la stœchiométrie FeS_2 de la pyrite (en décimale)

La figure 6.6 présente les résultats des trois méthodes d'analyse de la composition en pyrite (DRX, masse volumique et ICP-AES) appliquées sur les alimentations et les produits de flottation (concentrés et résidus) issus de plusieurs essais de désulfuration. Les trois méthodes ont donné des résultats semblables pour les faibles teneurs en pyrite (figure 6.6). Pour les compositions élevées en pyrite, les estimations par mesure de la masse volumique et par analyse en diffraction des rayons X ont abouti à des résultats similaires. Par contre, les analyses ICP-AES ont montré une nette sous-estimation pour les hautes teneurs. La raison de cette sous-estimation des fortes teneurs en soufre est

encore inconnue. Des problèmes systématiques de dissolution pourraient être liés aux fortes teneurs. Cependant, il semblerait, selon des récents essais avec de la pyrite et du quartz purs, que lorsque le soufre est sous-estimé, le fer est, quant à lui, surestimé en proportion similaire à la sous-estimation du soufre. Or, ces deux éléments sont analysés à des longueurs d'ondes bien distinctes par le spectromètre à émission atomique, soit 181 nm pour le soufre et 260 nm pour le fer. L'estimation de la composition en pyrite par mesure de la masse volumique a donc été choisie dans cette étude pour sa rapidité et sa précision.

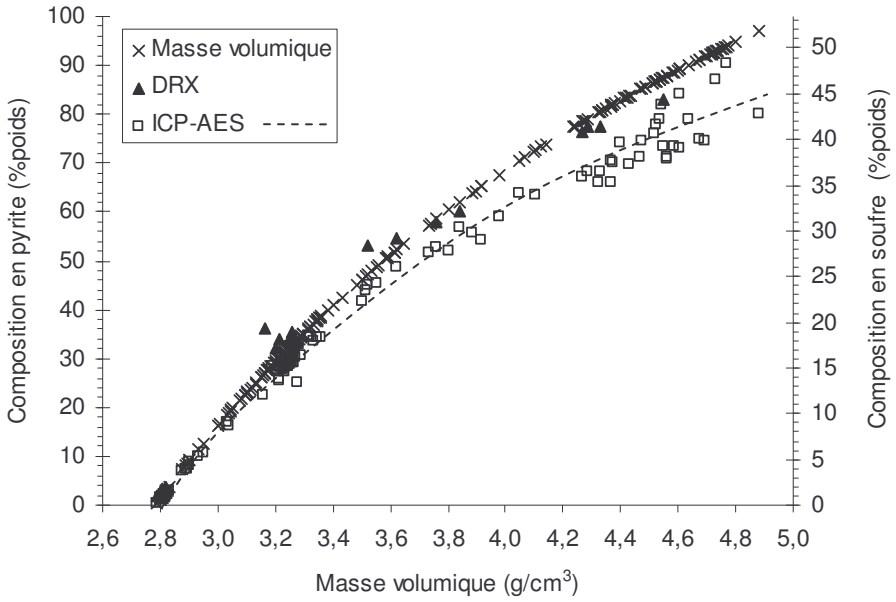


Figure 6.6 : Comparaison des résultats des analyses minéralogiques de trois méthodes (masse volumique, diffraction des rayons X et analyse chimique par ICP-AES) pour les différents échantillons issus des essais de désulfuration

6.3. Résultats

6.3.1. Effet du pH de réactivation

Le pH de flottation (entre 6 et 10 suivant le test) a été ajusté pendant l'étape de conditionnement du pH par l'ajout d'acide sulfurique (figure 6.4). Seuls les tests à pH 11 et 12 n'on pas nécessité d'ajout d'acide car le broyage a directement été fait à ces pH. L'effet du pH de réactivation a été étudié selon trois approches différentes : i) la quantification de la récupération par flottation ainsi que l'estimation de la cinétique et de l'efficacité de la désulfuration; ii) l'étude de l'évolution de la teneur xanthate pour informer sur la consommation en collecteur lors de la désulfuration; iii) l'analyse de la chimie du système pour valider les mécanismes du procédé de désulfuration proposés dans les chapitres précédents (chapitres 3, 4 et 5).

6.3.1.1. Cinétique et efficacité de la désulfuration

La cinétique de flottation et celle de l'épuisement du soufre résiduel à différents pH (de 6,1 à 11,5) de flottation (identique au pH de réactivation) ont été tracées en fonction des quatre temps de flottation et rassemblées à la figure 6.7 pour deux concentrations initiales en xanthate différentes. À basse concentration en collecteur (25g/t), la cinétique de flottation est très dépendante du pH de flottation (figure 6.7-A).

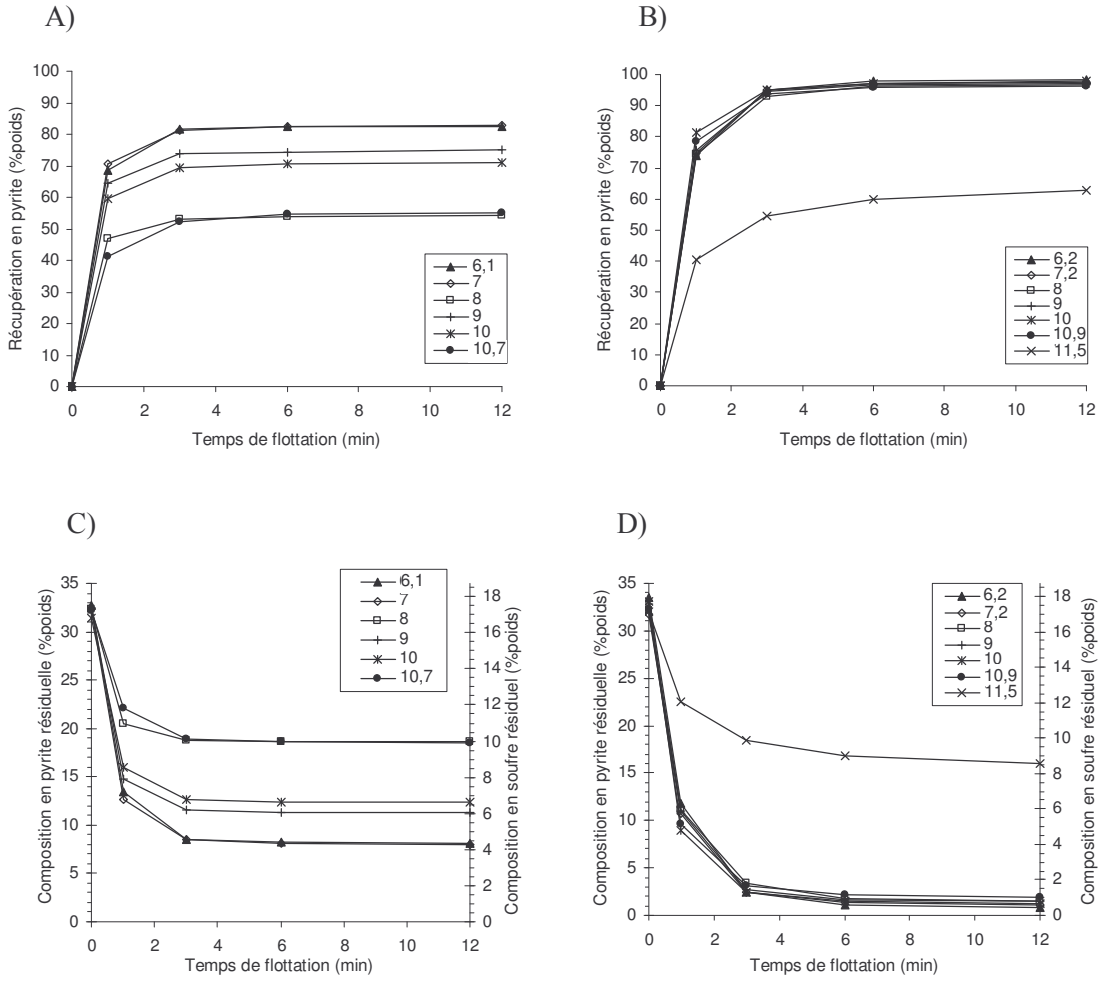


Figure 6.7 : Récupération de pyrite en fonction du temps de flottation pour divers pH de flottation (6,1-6,2, 7-7,2, 8, 9, 10 , 10,7-10,9 et 11,5, A : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, B : 100 g/t de concentration initiale en xanthate) et composition en pyrite ou soufre résiduel en fonction du temps de flottation pour divers pH de flottation (C : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, D : 100 g/t de concentration initiale en xanthate)

La récupération finale maximale a été obtenue au pH de flottation 6,1 et 7 (avec R_{max} = 83 % poids) alors que les flottations les moins efficaces ont été pratiquées à pH 8 et 10,7. Quel que soit le pH de flottation, la récupération finale a été rapidement atteinte après trois minutes de flottation. À forte concentration en collecteur (100g/t), l'effet du

pH semble disparaître. Les cinétiques de flottation ont été rapides avec une récupération finale très élevée (entre 96 et 98 % poids), excepté pour le test à pH 11,5 (figure 6.7-B). La composition en pyrite résiduelle a montré le même comportement selon le pH. À basse concentration, les teneurs minimales en soufre étaient de 4 % poids pour les pH 6,1 et 7 (figure 6.7-C) alors qu'à forte concentration en collecteur, les teneurs résiduelles en soufre étaient très basses (avoisinant 0,5 % poids) caractéristiques d'une désulfuration réussie (figure 6.7-D).

Parmi les modèles de cinétique de flottation trouvés dans la littérature, le plus commode et le plus utilisé pour représenter la cinétique de récupération est basé sur une cinétique de premier ordre (Garcia-Zuniga, 1935). Ce modèle a été modifié dans les années 1970 (Huber-Panu *et al.,* 1976; Klimpel, 1980) pour inclure une distribution rectangulaire des constantes de flottation (équation 6.5). Ce modèle empirique a été utilisé par de nombreux autres auteurs (e.g. Lynch *et al.,* 1981; Ross, 1990; Yuan *et al.,* 1996; Klimpel, 1997; Benzaazoua *et al.,* 2000a; Benzaazoua *et al.,* 2000b; Kuopanportti *et al.,* 2000; Cherevaty et Agar, 2004). Les courbes cinétiques expérimentales ont été modélisées avec cette équation mathématique pour déterminer les valeurs des deux paramètres du modèle; à savoir la récupération ultime « R_∞ » à très long terme et la constante de flottation « k ».

$$R(t) = R_\infty \left\{ 1 - \frac{1}{kt}\left[1 - \exp(-kt)\right] \right\} \qquad [6.5]$$

où : R(t) est la récupération en pyrite au temps t (en % poids);
t est le temps de flottation (en min);
k est la constante de flottation (en min^{-1});
R_∞ est la récupération ultime (en % poids).

Les figures 6.8-A et 6.8-B présentent l'effet du pH en considérant les paramètres de

cinétique de flottation k et R_∞ pour les deux concentrations initiales en xanthate. À basse concentration en collecteur (25 g/t), le test de flottation à pH 8 indique clairement un état de dépression de la pyrite, comme cela a déjà été observé dans des études précédentes (Fuerstenau *et al.,* 1968; López Valdivieso *et al.*, 2005). À pH 8, la récupération ultime (R_∞) a atteint 55 % poids, alors que pour les tests à pH 6, 7, 9 et 10, les R_∞ étaient tous au-dessus de 70 % poids. Les figures 6.8-A et 6.8-B présentent des constantes de flottation relativement élevées, avoisinant 4 à 7 min^{-1}. Elles sont caractéristiques d'une flottation rapide. La figure 6.8-A montre que la flottation la plus rapide ($k = 7\ min^{-1}$) a été obtenue à pH 8, c'est-à-dire qu'à pH 8, le plateau de récupération a été atteint le plus rapidement, alors que c'est à ce pH que le plateau de récupération a été le moins élevé (R_∞ = 55 % poids). À 100 g/t de collecteur (figure 6.8-B), presque toutes les valeurs de récupération ultime sont très élevées (égales à 100 % poids) confirmant la disparition de l'effet du pH entre 6 et 11. Au-delà de 11, la dépression de la pyrite apparaît de nouveau, malgré les fortes teneurs en collecteur (100 g/t). La figure 6.8-B montre aussi que les constantes de flottation à 100 g/t sont légèrement plus faibles que celles observées pour les cinétiques à basse concentration en collecteur. Elles ont augmenté de 3,5 à 6 min^{-1} pour l'intervalle de pH de 6 à 11 alors que pour 25 g/t de collecteur, les constantes de flottation ont augmenté de 4 à 7 min^{-1} pour le même intervalle de pH.

Cette variation des constantes de flottation pourrait être corrélée avec les observations faites pendant les tests. À une concentration initiale en collecteur de 100 g/t et en conditions de pH neutres (pH 6 et 7), la mousse est montée doucement en formant de grosses bulles jaunes et chargées en pyrite. Elles ont eu tendance à s'agglomérer avant la décharge de la cellule. La mousse a semblé dense et visqueuse lors de la décharge. Pour la même concentration en collecteur mais en conditions alcalines (pH entre 9 et 11), la mousse est montée rapidement avec de petites bulles brunes faiblement chargées en pyrite. Elles ont été évacuées de la cellule sous forme d'un flux continu et fluide. Ces observations étaient moins visibles à basse concentration en xanthate.

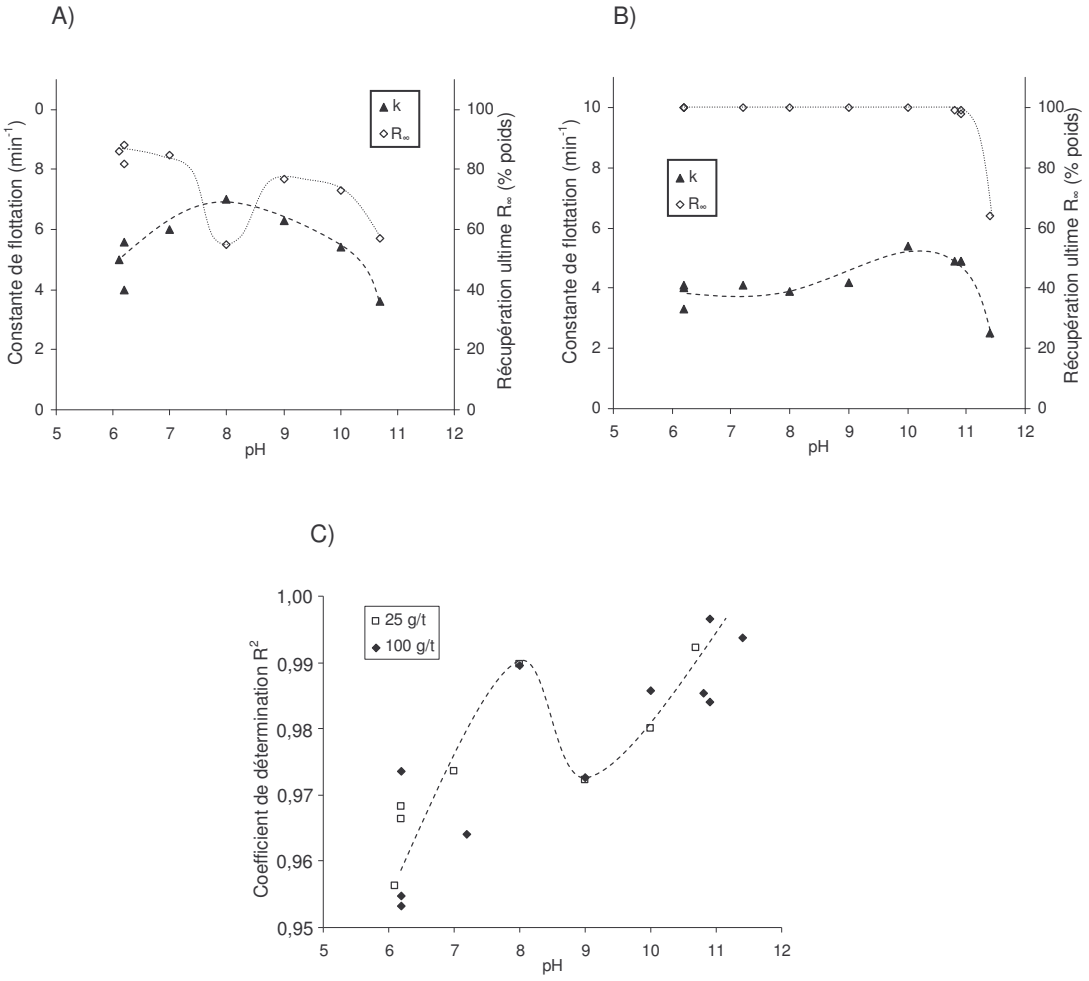


Figure 6.8 : Constante de flottation et récupération ultime, paramètres du lissage de la cinétique de flottation en fonction du pH de désulfuration (A : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, B : 100 g/t de concentration initiale en xanthate) et coefficient de détermination du lissage de la cinétique de flottation en fonction du pH de flottation pour deux concentrations initiales en xanthate (C)

La qualité de la modélisation de la cinétique de flottation, et donc de la crédibilité des paramètres de flottation (k et R_∞), a été évaluée en calculant un coefficient de détermination. Le coefficient de détermination (R^2), qui est obtenu lors des lissages des cinétiques de flottation avec le modèle de l'équation 6.5, a été calculé à partir des

équations suivantes (équations 6.6, 6.7 et 6.8).

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \qquad [6.6]$$

$$SSE = \sum_t \left[R_t - R(t)\right]^2 \qquad [6.7]$$

$$SST = \sum_t \left(R_t\right)^2 - \frac{\left(\sum_t R_t\right)^2}{nbp} \qquad [6.8]$$

où : R^2 est le coefficient de détermination

R_t est la récupération expérimentale au temps t de l'essai de flottation (en % poids);

R(t) est la récupération théorique au temps t selon le modèle de l'équation 6.5 (en % poids);

t est le temps au moment de la récupération des concentrés (t = 1, 3, 6 et 12 min dans le cas présent);

nbp est le nombre de points expérimentaux (n = 4 dans le cas présent);

SSE est la somme des carrés des écarts;

SST est la somme des carrés totaux.

La figure 6.8-C montre que les valeurs du coefficient de détermination en fonction du pH de flottation étaient identiques quelle que soit la concentration initiale en collecteur. Le coefficient de détermination a augmenté légèrement de pH 6 à 11 avec un pic à pH 8. Même si la variation globale reste relativement faible – entre 0,95 et 1,00 – le modèle de cinétique de flottation a semblé mieux adapté aux flottations en milieu alcalin et à la flottation en état déprimé à pH 8, plutôt qu'aux flottations en milieu à pH neutre. Le coefficient de détermination sera utilisé plus loin comme moyen de quantification du comportement de la pulpe durant la flottation à différent pH.

La figure 6.9 rassemble les données relatives à la sélectivité de la flottation en fonction du pH de réactivation. Les figures 6.9-A et B montrent les récupérations maximales en pyrite ainsi que les récupérations massiques maximales, c'est-à-dire au bout de 12 minutes de flottation. Les comportements des deux paramètres sont relativement identiques, laissant penser que la flottation de la pyrite se fait de manière très sélective. Les figures 6.9-C et D renseignent davantage sur la sélectivité de la flottation. Ces figures présentent les courbes de pureté du concentré en pyrite en fonction de la récupération en pyrite. Chaque courbe représente un pH de flottation. Chaque point d'une courbe représente un temps de flottation. Le point le plus à gauche correspond à 1 min de flottation et le point le plus à droite de la courbe correspond à 12 min de flottation. Ainsi on peut constater que les concentrés présentent une très grande pureté (variant de 80 à 95 % poids). Il est intéressant de constater que la plus grande sélectivité se retrouve corrélée avec la plus grande récupération soit aux pH de flottation acide-neutre 6 et 7 (figure 6.9-C et D). La pureté du concentré chute légèrement au-delà de 3 min de flottation. Parallèlement, la récupération en pyrite augmente aussi très faiblement au-delà de 3 min. Ceci indique que la flottation entraîne majoritairement des minéraux de la gangue entre 3 et 12 min. La figure 6.9-D montre qu'à de forte concentration en collecteur, même si les récupérations sont relativement similaires, la sélectivité est plus importante à pH acide-neutre car la pureté du concentré est toujours supérieure à celles pour des flottations à pH alcalin.

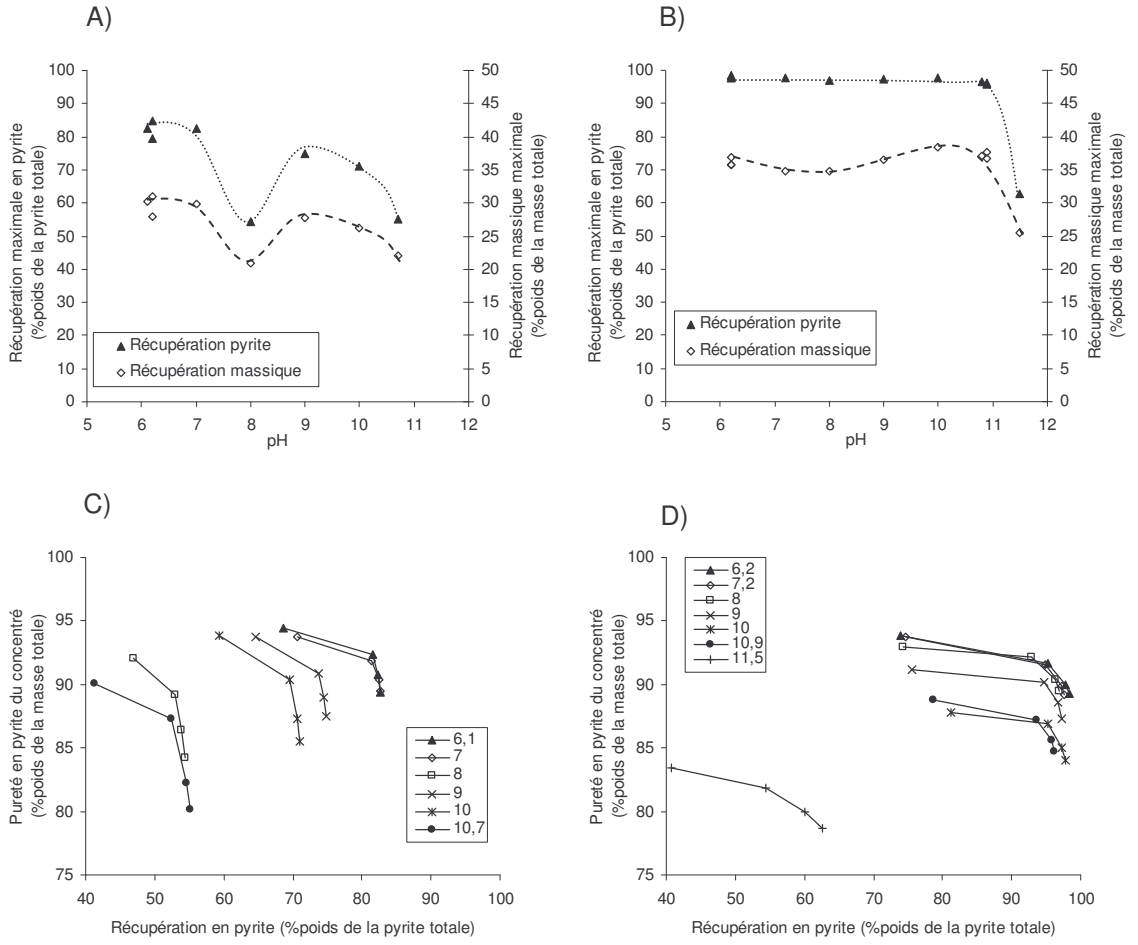


Figure 6.9 : Récupération maximale en pyrite et récupération massique maximale en fonction du pH de flottation (A : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, B : 100 g/t de concentration initiale en xanthate) et courbe de la pureté du concentré en pyrite en fonction de la récupération en pyrite selon les différents pH de flottation (C : 25 g/t de concentration initiale en xanthate, D : 100 g/t de concentration initiale en xanthate)

6.3.1.2. Adsorption de xanthate sur les sulfures

L'effet du pH peut être aussi expliqué par l'évaluation de l'adsorption du xanthate sur les surfaces des minéraux (principalement les sulfures). La mesure du xanthate résiduel a été pratiquée par spectrophotométrie UV, après l'étape de conditionnement du

collecteur, juste avant l'étape de flottation. Deux figures illustrent ces mesures :

- La figure 6.10-A présente l'estimation par calcul de la quantité de xanthate adsorbé sur la surface des minéraux (normalement sur la pyrite). Ce calcul suppose l'absence de dégradation du collecteur et l'adsorption de tout le collecteur manquant par rapport à la concentration initiale de xanthate. Cela peut être le cas, par exemple, du dixanthogène, connu pour être insoluble dans l'eau (Rao, 1971);
- La figure 6.10-B montre la quantification du xanthate résiduel dans la solution en terme de proportion de la concentration initiale en xanthate. Aucun autre composé dérivé du xanthate n'a été observé en spectrophotométrie UV-visible dans les solutions analysées. Seul le pic à 301 nm était clairement visible.

La figure 6.10-A met en évidence deux domaines de comportement du xanthate. Aux pH neutres (6, 7 et 8), la quantité de xanthate adsorbé a atteint l'adsorption maximale pour les deux concentrations initiales en xanthate. Puis au-delà de pH 8 pour 100 g/t et pH 9 pour 25 g/t, la quantité de xanthate adsorbé est clairement plus faible (figure 6.10-A). Elle diminue pour atteindre une même valeur autour de 3×10^{-7} mol/g de sulfure aux pH 10,7 et 11,5 respectivement pour 25 et 100 g/t de collecteur. Les récupérations maximales pour ces conditions étaient très similaires (autour de 60 % poids; figure 6.8-A et B). Des adsorptions légèrement supérieures (autour de 4×10^{-7} mol/g de sulfure) ont été observés pour les pH neutres, avec des récupérations nettement meilleures. Il existerait ainsi une quantité minimale de xanthate adsorbé (4×10^{-7} mol/g) au-delà de laquelle les récupérations de flottation seraient biens meilleures. L'existence d'une quantité minimale de collecteur adsorbée est confirmée par l'observation des récupérations maximales pour les pH 10,9 et 11,5, à 100 g/t de collecteur. Les récupérations sont très différentes (96 % poids pour un pH 10,9 et 60 % poids pour un pH 11,5; figure 6.7-B) alors que les pH sont très proches. Le calcul de la quantité de xanthate adsorbé a donné 3×10^{-7} mol/g de sulfure pour le pH 11,5 et 6×10^{-7} mol/g de sulfure pour pH 10,9 (figure 6.10-A), soit nettement au-dessus de la quantité mininale

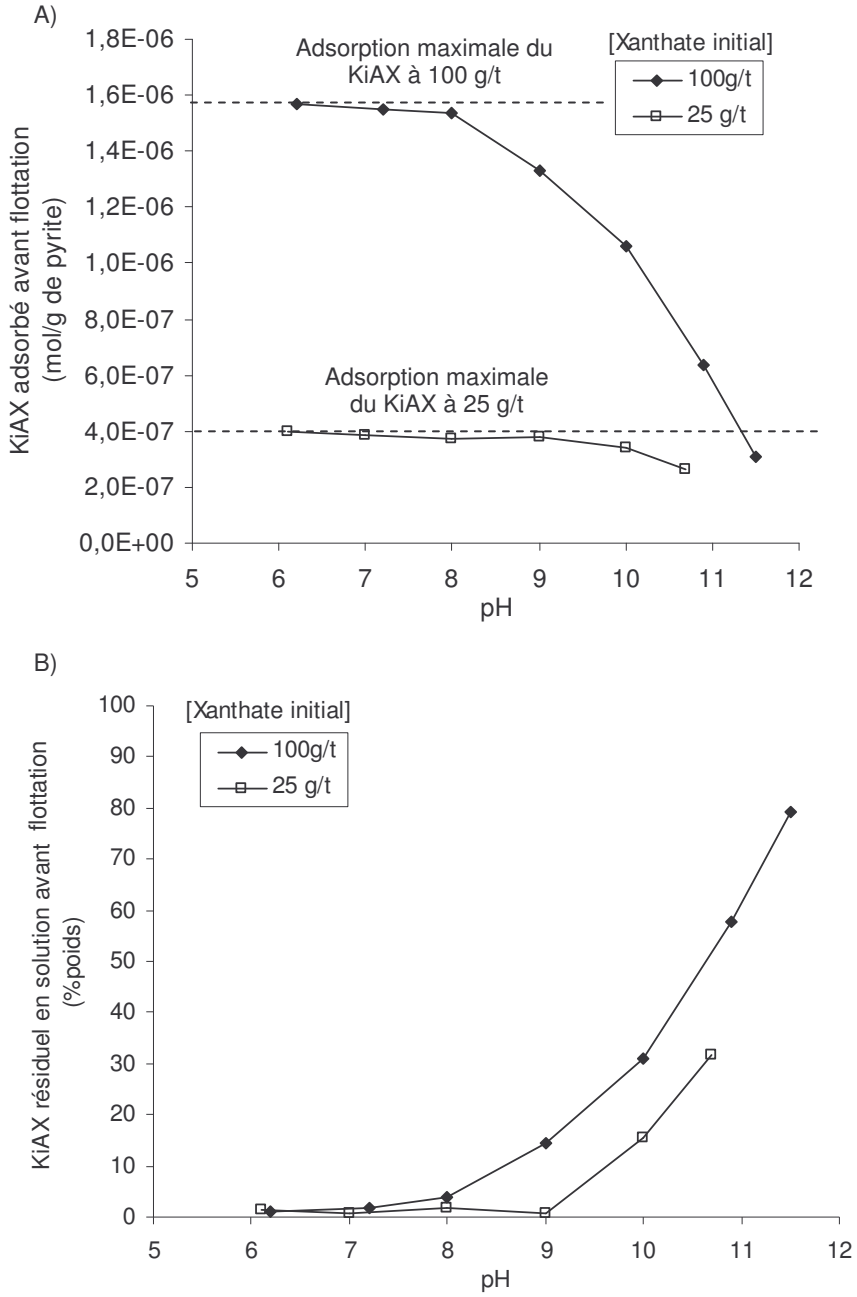


Figure 6.10 : Comportement du xanthate (KiAX) à la fin de l'étape de conditionnement en collecteur en fonction du pH de flottation à différentes concentrations initiales en xanthate
(A : Quantité de xanthate adsorbé sur la pyrite; B : Proportion résiduelle de xanthate initial en solution)

requise pour une bonne flottation (estimée à 4×10^{-7} mol/g de sulfure). Les pH supérieurs à 11 présentent un caractère déprimant supplémentaire que ne parvient pas à compenser la forte concentration initiale en collecteur.

Cependant, à 25 g/t de xanthate, la flottation à pH 8 a présenté une adsorption de xanthate maximale, légèrement supérieure à 4×10^{-7} mol/g de sulfure et donc, presque identique à celle des pH acides-neutres (6-7). La faible récupération observée à la figure 6.8-A ne serait donc pas attribuable à une faible adsorption de xanthate, mais peut-être à la nature de la phase adsorbé comme l'ont suggeré plusieurs auteurs (Wang et Forssberg, 1991; Fornasiero et Ralston, 1992; Wang, 1995). Le xanthate adsorbé pourrait se trouver sous forme de complexe Fe(III)-xanthate doublement hydroxylé ($Fe(OH)_2X$). Ce complexe est connu pour avoir de faibles propriétés hydrophobes (Wang et Forssberg, 1991; Wang, 1995).

Le suivi de la proportion résiduelle de xanthate présente deux domaines d'adsorption du collecteur. En deça de pH 8, il n'y a plus de collecteur résiduel dans la solution. Au-delà, le xanthate libre en solution après la période de conditionnement en collecteur devient mesurable. Les augmentations de la proportion en xanthate résiduel, ont semblé suivre la même tendance pour les deux concentrations initiales, montrant la difficulté du xanthate à s'adsorber en conditions alcalines quelle que soit sa concentration initiale.

De la même manière que pour l'étape de conditionnement du collecteur, l'adsorption de xanthate a été étudiée durant l'étape de flottation. À pH neutre, tout le xanthate initial est adsorbé à la fin de l'étape du conditionnement en collecteur. Ainsi, aucun collecteur résiduel n'a pu être analysé pendant la flottation. Seuls les tests aux pH alcalins ont été étudiés. La figure 6.11 synthétise le bilan complet du xanthate en solution, pratiqué par mesure de la concentration en xanthate dans les quatre concentrés, en même temps que dans la pulpe résiduelle pour les quatre temps de flottation. La proportion de xanthate soluble a diminué de manière significative durant l'étape de flottation à pH alcalin.

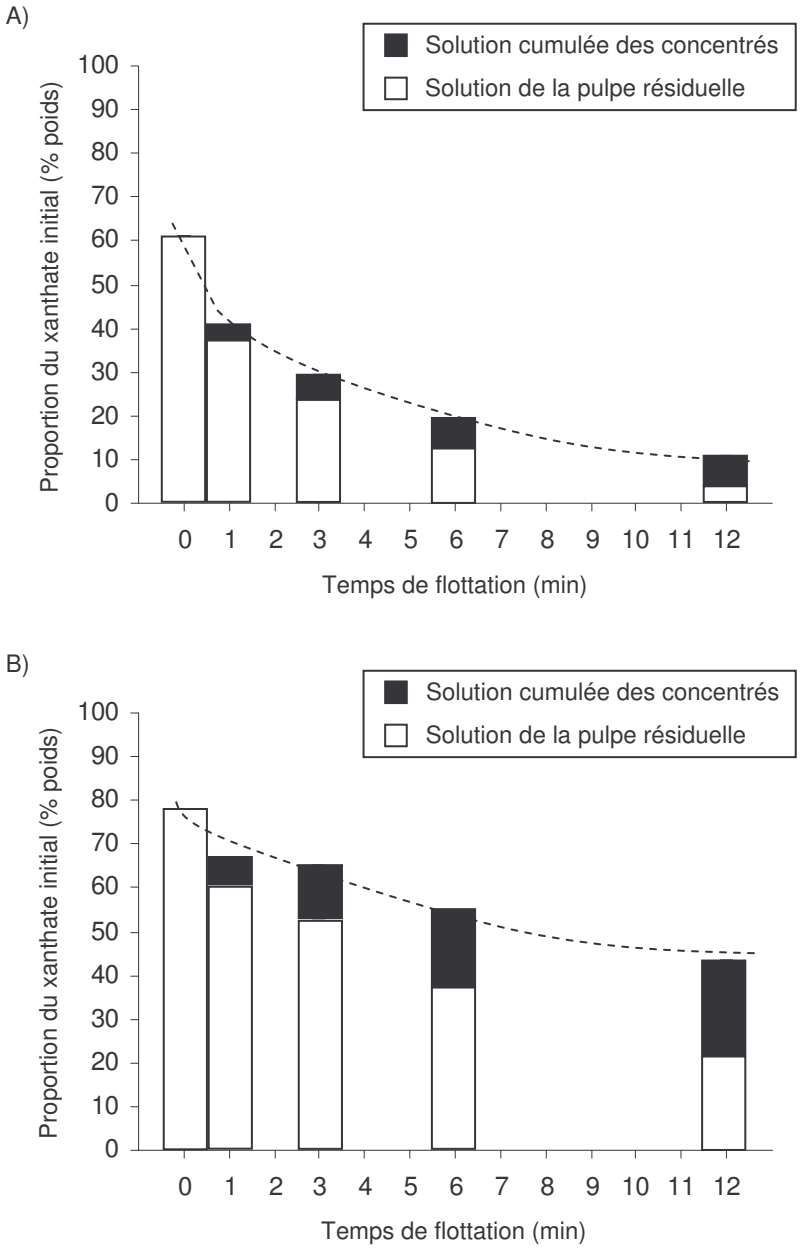


Figure 6.11 : Proportion du xanthate initial en solution en fonction du temps de flottation pour deux conditions alcalines (A : pH = 10,9; B : pH = 11,5) à 100 g/t de concentration initiale en xanthate

L'adsorption du xanthate a été réactivée durant la flottation (certainement suite à l'aération). Le xanthate soluble commence à disparaître dès les premières minutes d'aération et la concentration résiduelle en xanthate décroit de plus en plus avec le temps de flottation. Le xanthate résiduel a été suivi dans la pulpe résiduelle et dans les solutions des quatres concentrés qui renferment la plus grande proportion de collecteur et ce, après les 12 minutes de flottation (figure 6.11-A). La présence du collecteur dans la solution des concentrés de flottation montre que le xanthate a aussi été flotté par attachement aux bulles d'air. L'activation de l'adsorption de xanthate était moins marquée à pH 11,5 qu'à pH 10,9, respectivement 40 % poids et 10 % poids du xanthate initial ont été mesurés en solution à la fin de la flottation. Les mécanismes impliqués dans l'adsorption du xanthate durant la flottation en milieu alcalin semblent être fortement limités à pH 11,5. Ce point vient confirmer des observations similaires faites par d'autres auteurs (Fuerstenau *et al.,* 1968; Jiang, *et al.,* 1993).

6.3.1.3. Chimie et physico-chimie de la pulpe

La figure 6.12 rassemble les variations du pH, Eh et de l'oxygène dissous pendant toutes les étapes de conditionnement et de flottation ainsi que pour chaque concentré et résidu final aux différents pH de flottation. Le suivi du pH n'a pas montré de variation particulière (figure 6.12-A); il était plutôt stable (alcalinité imposée durant le broyage) avec une légère diminution pendant la stabilisation de la pulpe. L'étape de conditionnement du pH a permis d'atteindre le pH désiré. Durant l'étape de conditionnement en collecteur, on a pu observer une légère augmentation du pH, fort probablement attribuable à la forte alcalinité de la solution-mère du collecteur (figure 6.12-A). L'étape de flottation a mis en évidence une évolution majeure du pH avec une diminution pour les pH les plus alcalins et un accroissement pour les pH neutres. Ces variations sont synthétisées sur la figure 6.13. Le pH d'équilibre s'est tenu autour de 8 et aucune variation significative n'a été observée pendant la flottation (figure 6.13).

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) a aussi varié (figure 6.12-B). Durant la stabilisation de la pulpe, une chute du potentiel d'environ 100 mV a été observée pendant les dix premières minutes. Le Eh est demeuré stable ensuite jusqu'à l'étape de conditionnement du pH, où l'addition d'acide sulfurique et la chute du pH ont causé une augmentation du Eh. L'ampleur de l'augmentation dépendait du pH de réactivation et plus le pH était bas, plus le Eh était important. Le potentiel d'oxydoréduction a augmenté légèrement pendant la suite de l'étape de conditionnement du pH pour ensuite diminuer légèrement suite à l'addition du collecteur. Ce dernier est bien connu pour avoir un effet réducteur via le couple d'oxydoréduction dixanthogène/xanthate ionique (Trahar, 1984; Woods, 1984). L'étape de flottation a montré une augmentation importante du potentiel d'oxydoréduction d'environ 150 mV, quel que soit le pH (figure 6.13).

Par ailleurs, la concentration en oxygène dissous a montré une forte décroissance durant les dix premières minutes comme le montre la figure 6.12-C. La variation de l'oxygène, pendant le dix première minutes, a été modélisée par une exponentielle de premier ordre par l'équation 6.9 utilisée par Greet *et al.* (2004a). Cela a abouti à une concentration initiale d'oxygène C_0 autour de 5,0 à 5,9 mg/L, nettement inférieure à la concentration à l'équilibre de l'ordre de 9 mg/L à 20 °C (Lide, 2000). Les sulfures de la pulpe ont donc déjà commencé à consommer l'oxygène. La constante de variation vaut entre -0,27 et -0,33 min^{-1} pour les sept premières minutes de la stabilisation de la pulpe.

$$C = C_0 e^{Kt} \qquad [6.9]$$

où : C est la concentration en oxygène dissous au temps t (en mg/L);
C_0 est la concentration initiale en oxygène dissous (en mg/L);
K est la constante de variation de l'oxygène (en min^{-1});
t est le temps (en min).

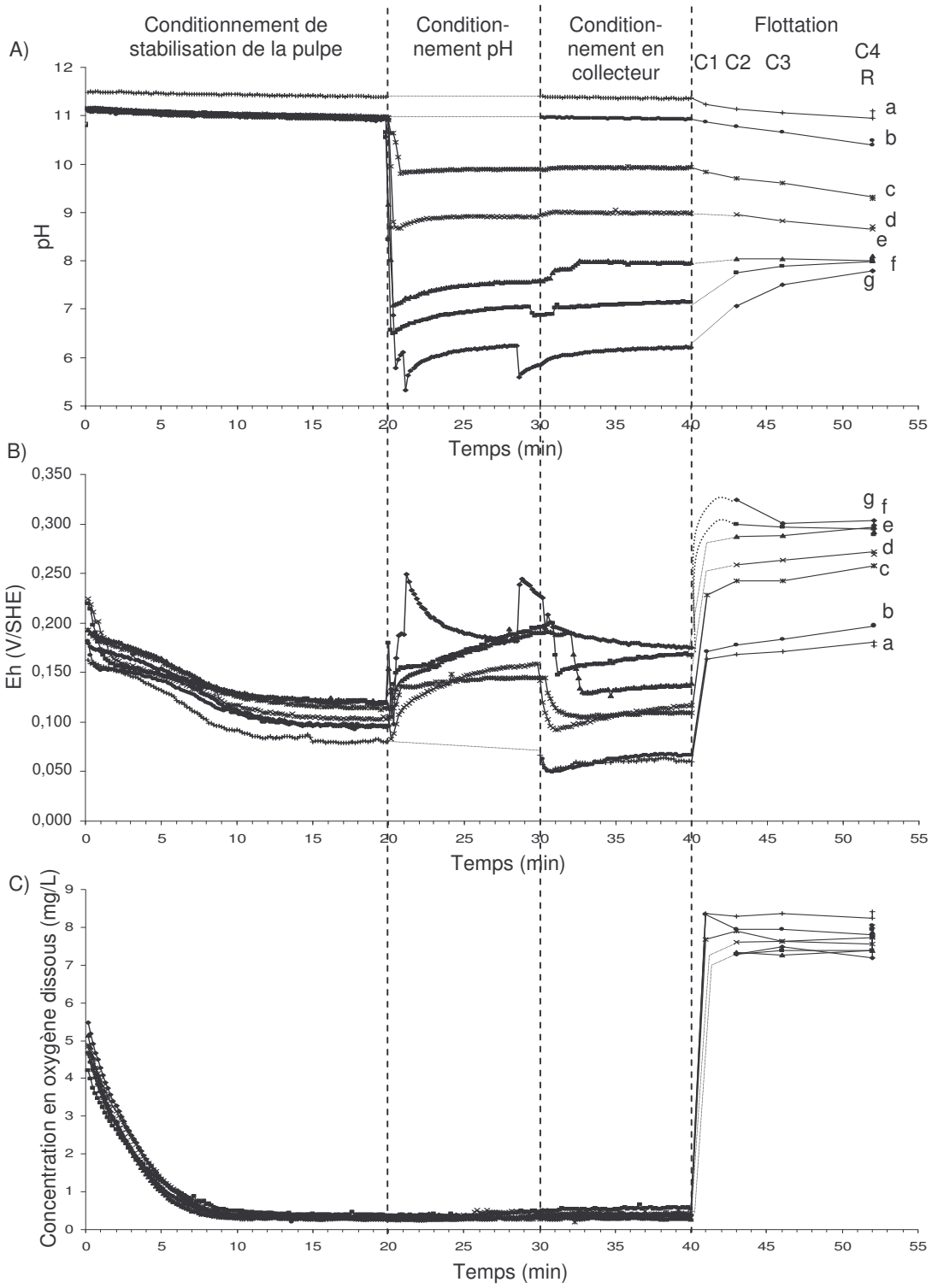


Figure 6.12 : Paramètres physico-chimiques durant les différentes étapes de conditionnement et de flottation (C1, C2, C3, C4 et R)

A) Évolution du pH; B) Évolution du potentiel d'oxydoréduction; et C) Évolution de la concentration en oxygène dissous pour les différents pH de flottation : a) pH 11,5; b) pH 10,9; c) pH 10; d) pH 9; e) pH 8; f) pH 7,2; g) pH 6,2

Après 10 min de conditionnement, la teneur en oxygène était stable à 0,3 mg/L pendant toutes les étapes de conditionnement. Les valeurs mesurées au niveau des concentrés de flottation révèlent une augmentation de l'oxygène dissous au-delà de la valeur initiale de l'essai. Cette augmentation est principalement attribuable à l'aération du procédé de flottation.

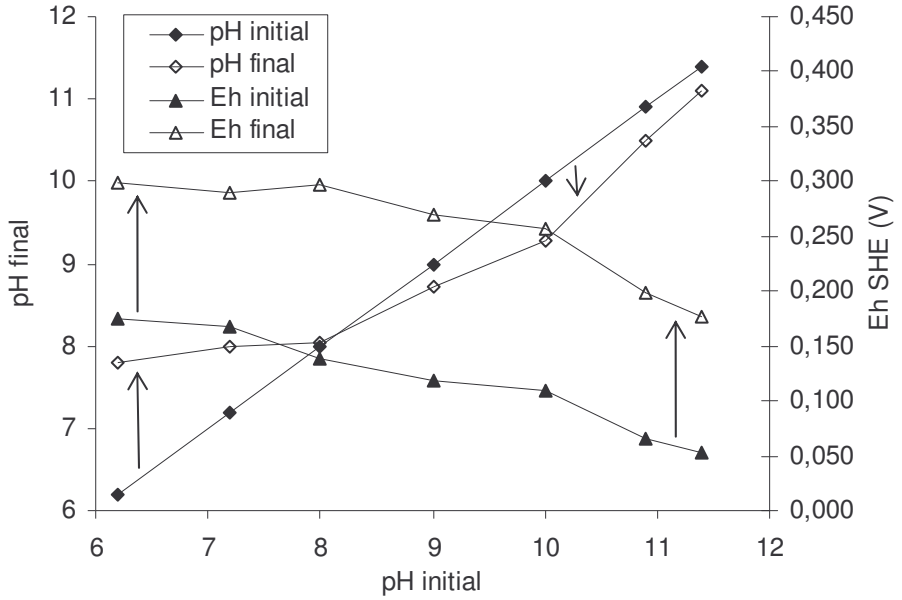


Figure 6.13 : Variation du pH et du Eh pendant l'étape de flottation en fonction du pH initial de flottation à une concentration initiale en xanthate de 100 g/t

En vue d'interpréter la chimie des pulpes étudiées, la figure 6.14 présente, sur trois graphiques différents, les relations entre les paramètres physico-chimiques : Eh, pH et oxygène dissous. La figure 6.14-A présente la variation du Eh en fonction de la

concentration en oxygène dissous. Les graphiques des figures 6.14-B et C présentent tous les deux la variation du Eh en fonction du pH. La figure 6.14-B présente les données brutes et la figure 6.14-C montre uniquement les tendances des différentes variations Eh-pH selon les étapes de conditionnement. Les variations identiques du Eh et de l'oxygène dissous pendant les dix premières minutes de la stabilisation de la pulpe ont été confirmées par la corrélation relativement linéaire obtenue indépendamment du pH (figure 6.14-A). Chander (2003) a synthétisé les connaissances sur le potentiel rédox d'une pulpe minérale en relation avec le procédé de flottation. Il a été montré que, dans les systèmes aérés, le potentiel d'oxydoréduction est principalement contrôlé par l'oxygène.

L'équation de *Nernst* du couple rédox O_2/H_2O (équation 6.10) a confirmé la décroissance du potentiel d'oxydoréduction selon la pression partielle en oxygène P_pO_2 (Nernst, 1921) :

$$E = E_0 + 0{,}012 \log(P_pO_2) - 0{,}059\ pH \qquad [6.10]$$

où : E est le potentiel d'oxydoréduction à l'équilibre (en V);
E_0 est le potentiel d'oxydoréduction standard du couple O_2/H_2O (en V);
PpO_2 est la pression partielle relative en oxygène (sans unité);
pH est l'opposé du logarithme de la concentration de proton en solution (sans unité)

Cependant, le coefficient de variation expérimental (figure 6.14-A) était plutôt proche de 0,050, en supposant une température et une pression de gaz constantes dans la solution, ce qui est nettement plus élevé que la valeur de 0,012 obtenue avec l'équation 6.10. D'autres espèces peuvent donc être impliquées dans l'équilibre d'oxydoréduction de la présente étude. Rand et Woods (1984) ont observé les effets de la concentration totale en fer sur la mesure du Eh, en présence d'oxygène. Après 10 minutes de stabilisation de

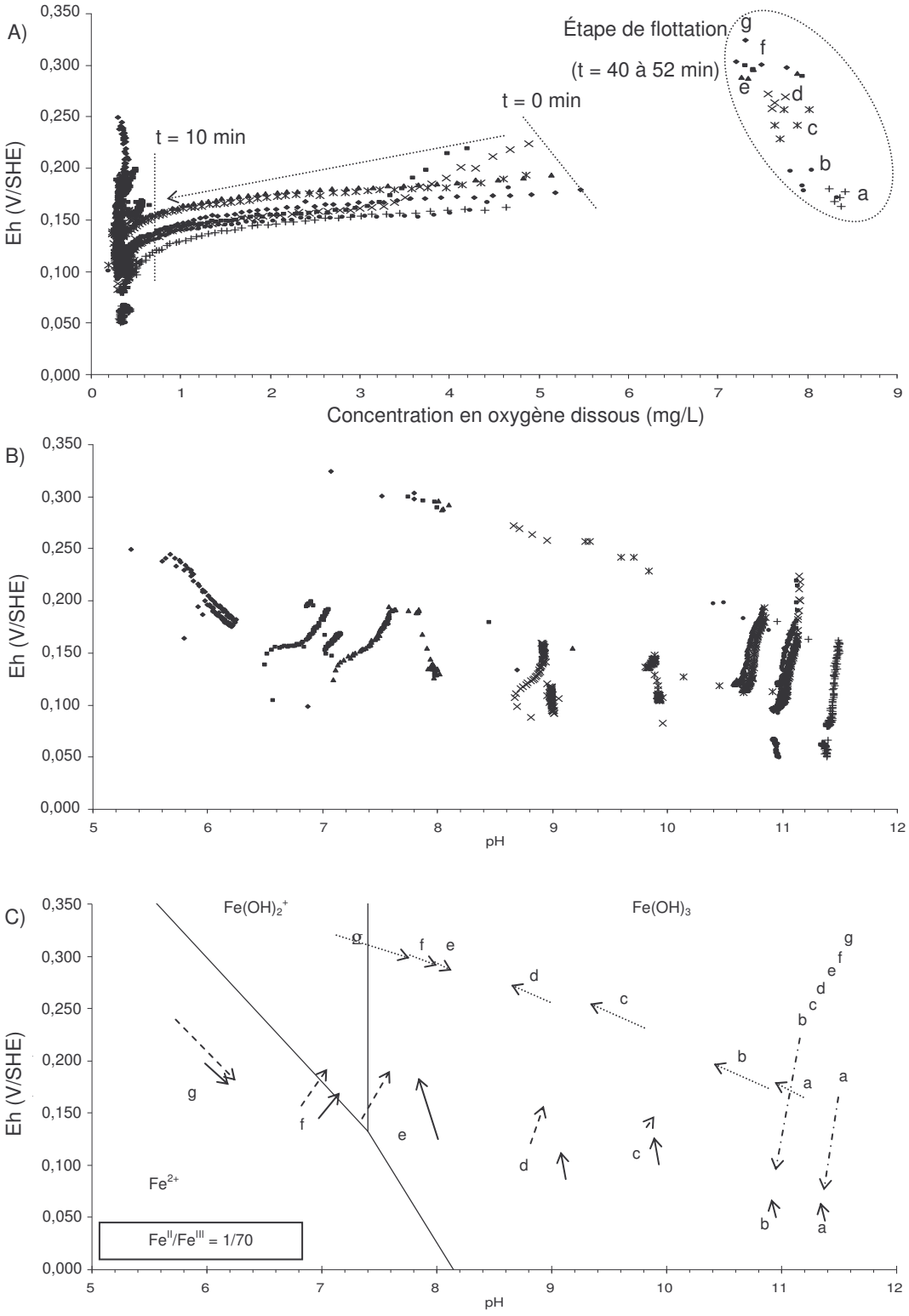


Figure 6.14 : Croisement des paramètres physico-chimiques pendant les différentes étapes de

conditionnement et l'étape de flottation

A) Eh en fonction de la concentration en oxygène dissous avec l'orientation de croissance du temps de t = 0 min vers t = 10 min (flèche pointillée) et zone de l'étape de flottation (ellipse pointillée) aux différents pH de flottation : a) pH 11,5; b) pH 10,9; c) pH 10; d) pH 9; e) pH 8; f) pH 7,2; g) pH 6,2; B) Diagramme Eh-pH et C) Diagramme Eh-pH avec superposition des zones de stabilité des espèces du fer en solution pour les différentes étapes de conditionnement : stabilisation de la pulpe (flèches pointillées-hachurées), le conditionnement du pH (flèches hachurées), le conditionnement en collecteur (flèches pleines) et l'étape de flottation (flèches pointillées) à diverse pH de flottation (a) pH 11,5; b) pH 10,9; c) pH 10; d) pH 9; e) pH 8; f) pH 7,2; g) pH 6,2)

pulpe, le potentiel d'oxydoréduction n'a plus été contrôlé par l'oxygène dissous, car sa concentration était trop basse (en dessous de 0,5 mg/L d'oxygène dissous). La synthèse de Chander (2003) explique bien qu'en l'absence d'oxygène, le potentiel d'oxydoréduction peut être contrôlé par le pH. Les variations Eh-pH ont confirmé cette explication en montrant des variations complexes du potentiel avec le pH de la pulpe (figure 6.14-B). Pour simplifier le diagramme et extraire les variations Eh-pH, les quatre étapes des essais (stabilisation de la pulpe, conditionnement du pH, conditionnement en collecteur et flottation) ont été illustrées uniquement par des flèches avec différents figurés (figure 6.14-C). Le sens des flèches indique le sens d'évolution de la relation Eh-pH avec le temps de conditionnement de l'étape. Le choix d'un rapport $Fe^{II}/Fe^{III} = 1/70$ a été fait en conformité avec les analyses chimiques du fer en solution présentées plus loin à la figure 6.15. La position de la frontière $Fe^{2+}/Fe(OH)_2^+$ du diagramme de phases de la figure 6.14-C varie en fonction du rapport Fe^{II}/Fe^{III}. Le rapport Fe^{II}/Fe^{III} a donc été choisi de manière à faire coïncider les pH et Eh mesurés lors de l'analyse chimique du fer en solution avec la frontière $Fe^{2+}/Fe(OH)_2^+$.

Dans la figure 6.14-C, l'étape de stabilisation de la pulpe n'a présenté aucune variation avec le pH comme précédemment observée (figure 6.13). En ce qui concerne les étapes de conditionnement du pH et du collecteur, trois types de comportement dans l'évolution pH-Eh sont notables :

i) Les tests de flottation à pH 10, 9 et 8 ont montré des évolutions identiques de la relation Eh-pH (figure 6.14-C, essais c, d et e). Pour ces pH, l'étape de conditionnement du pH a été caractérisée par une augmentation du Eh. Durant l'étape de conditionnement en collecteur, une augmentation du Eh associée à une légère diminution du pH a été observé. Les deux évolutions ont la forme d'un lamda Λ avec les pointes des flèches vers le haut;

ii) La flottation à pH 7 a montré un deuxième type de comportement. Les deux étapes de conditionnement du pH et du collecteur ont connu une évolution parallèle de la relation Eh-pH : augmentation du Eh avec augmentation du pH (figure 6.14-C-f);

iii) Le test de flottation à pH 6 a présenté un troisième type de comportement dans lequel les étapes de conditionnement du pH et du collecteur ont montré une évolution parallèle : diminution du Eh avec augmentation du pH (figure 6.14-C-g).

En absence d'oxygène, la valeur du Eh est influencée par le rapport Fe(II)/Fe(III) et non par la concentration totale en fer (Rand et Woods, 1984; Chander, 2003). La superposition des variations Eh-pH avec le diagramme Eh-pH de spéciation du fer en solution a montré la correspondance des trois comportements différents décrits précédemment avec les domaines de stabilité de trois espèces du fer en milieu aqueux. Les pH de flottation 6,2 et 7,2 ainsi que le groupe rassemblant les cinq autres pH de flottation correspondent respectivement au domaine de stabilité de Fe^{2+}, $Fe(OH)_2^+$ et $Fe(OH)_3$. Ceci confirme l'importance de la chimie du fer dans le contrôle des conditions d'oxydoréduction d'une pulpe minérale.

L'étape de conditionnement du pH semble jouer un rôle central dans la réactivation des sulfures et dans la flottation de la pyrite. Afin de préciser l'influence du pH sur les surfaces de la pyrite, la chimie de l'étape de conditionnement du pH a été analysée par un autre test, limité cette fois-ci aux étapes de stabilisation et de conditionnement du pH.

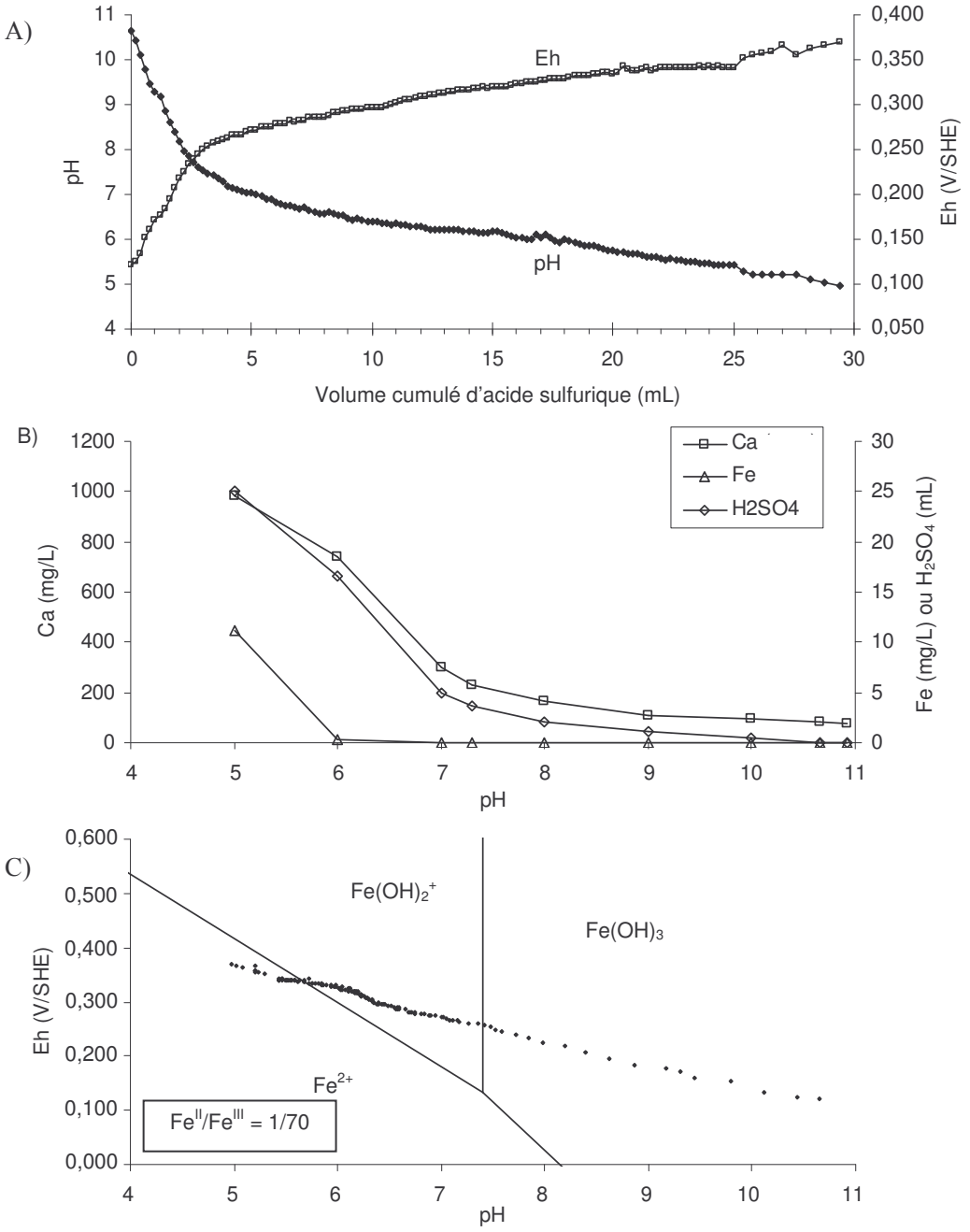


Figure 6.15 : Paramètres physico-chimiques en fonction du pH de réactivation

A) pH et Eh en fonction du volume cumulé d'acide sulfurique; B) Ca, Fe en solution et volume cumulé d'acide ajouté en fonction du pH de réactivation et C) Diagramme Eh-pH des données de réactivation avec superposition des domaines de stabilité des espèces du fer en solution

La figure 6.15-A présente les variations du pH et du Eh en fonction de l'ajout graduel d'acide sulfurique. Deux zones ont été notées : les premières gouttes d'acide sulfurique ont entraîné une décroissance rapide du pH en association avec une croissance rapide du Eh. Puis, en dessous de pH 7,5 (au-dessus de Eh = 0,250 V), la décroissance du pH ainsi que la croissance du Eh ont été ralenties (figure 6.15-A). La figure 6.15-B rassemble les analyses chimiques de la solution de la pulpe (suite à une filtration) réalisées pour différents pH de réactivation. La concentration en ion calcium selon le pH a montré une évolution similaire aux ajouts d'acide sulfurique nécessaires pour atteindre un pH donné. Les ions calcium en solution et l'ajout d'acide sulfurique de réactivation sont donc reliés, probablement par la dissolution d'un composé porteur de calcium. La concentration en calcium a augmenté significativement pour des pH inférieurs à 7,5. Le ralentissement de la décroissance du pH avec l'ajout d'acide sulfurique a été associé au relargage de calcium en solution par une espèce porteuse de calcium (ex. chaux hydratée). En dessous de pH 6, le fer total a été aussi analysé et a permis de mettre en évidence une nette augmentation de sa concentration en solution (figure 6.15-B). Les données Eh-pH ont été projetées dans le diagramme de spéciation du fer en solution. Les frontières des domaines de prédominance des espèces du fer en solution dépendent du rapport Fe(II)/Fe(III), notamment la frontière $Fe^{2+}/Fe(OH)_2^+$. Dans cette représentation du diagramme de spéciation du fer en solution, le rapport Fe(II)/Fe(III) a été établi à 1/70 afin de faire coïncider le passage de la frontière $Fe^{2+}/Fe(OH)_2^+$ par les données Eh-pH (figure 6.15-A) avec l'importante concentration de fer analysée en solution à pH 5 dans les données de la figure 6.15-B.

Pour confirmer le rapport Fe(II)/Fe(III) établi indirectement, des analyses directes du fer en solution sous forme ferreux et ferrique ont été entreprises pendant les différentes étapes de conditionnement et de flottation lors d'un essai de flottation à pH 6 avec 100 g/t de collecteur. La figure 6.16 montre que les concentrations étaient en dessous de la limite de détection pendant la stabilisation de la pulpe, confirmant la précipitation du fer sous la forme $Fe(OH)_3$ (rapport Fe(II)/Fe(III) nul). Après le conditionnement à pH 6, la

concentration du fer ferreux en solution est devenue très élevée. Celle du fer ferrique a aussi été analysée pour aboutir à un rapport Fe(II)/Fe(III) autour de 5, confirmant la pénétration dans le domaine de stabilité de Fe^{2+} du diagramme d'équilibre des phases (figure 6.15-C). L'étape du conditionnement du collecteur a provoqué la diminution de la concentration en fer ferreux, alors que celle du fer ferrique a augmenté aboutissant à un rapport Fe(II)/Fe(III) proche de 2. L'adsorption du xanthate semble liée à la spéciation du fer en solution. La baisse de la concentration du fer en solution durant la flottation a empêché la détection du fer soluble.

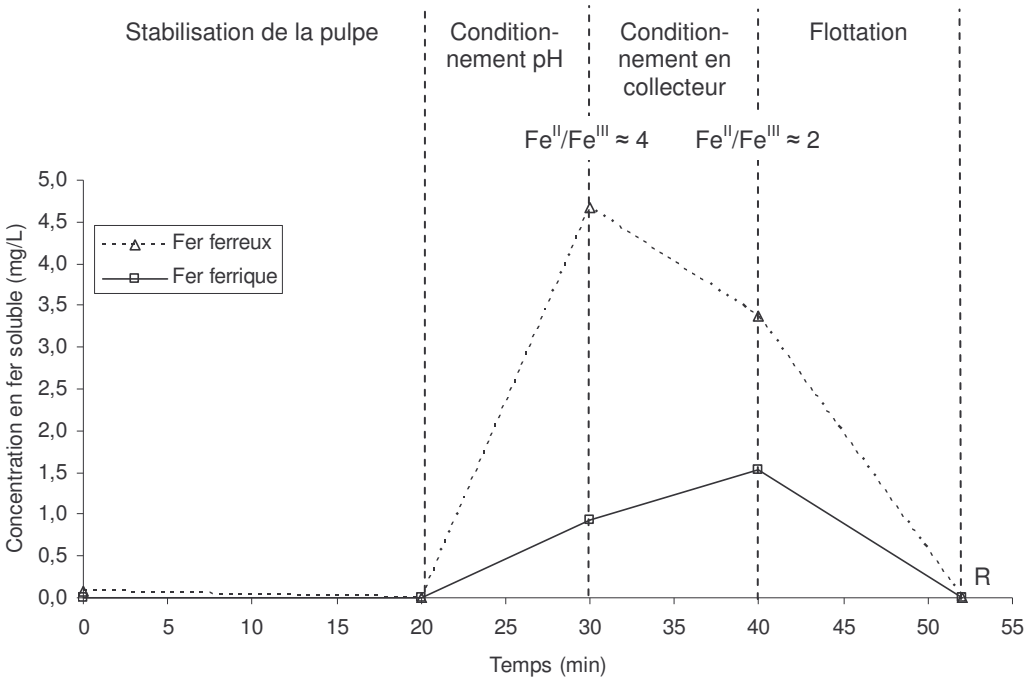


Figure 6.16 : Concentration du fer ferreux et du fer ferrique en solution pendant les étapes de conditionnement et l'étape de flottation (désulfuration à pH 6 et 100 g/t de concentration initiale en xanthate). Seul le résidu final R de l'étape de flottation a été analysé

Les mesures expérimentales des concentrations en fer ferreux et ferrique n'ont pas confirmé le rapport Fe(II)/Fe(III) = 1/70 utilisé dans les diagrammes de spéciation du fer en milieu aqueux. Un diagramme de spéciation du fer en milieu aqueux est une

interprétation thermodynamique et statique des domaines de prédominance d'espèces chimiques. Cependant, les équilibres chimiques font aussi intervenir des réactions cinétiques. Ces équilibres évoluent donc avec le temps et les conditions physico-chimiques. Les analyses du fer en solution de la figure 6.15-B, le rapport Fe(II)/Fe(III) estimé par ces analyses, le diagramme de phase du fer en solution de la figure 6.15-C, ainsi que la spéciation Fer(II)-Fe(III) obtenue à la figure 6.16 semblent indiquer que le rapport Fe(II)/Fe(III) pourrait varier selon les étapes expérimentales et selon le pH de réactivation.

6.3.1.4. Chimie de surface

Les surfaces de la pyrite ont été difficiles à caractériser par DRIFTS. De nombreuses interférences existent entre les bandes de vibration des minéraux de la gangue et celles des espèces superficielles adsorbées sur les particules de pyrite. La pureté de la fraction de pyrite flottée a permis de limiter ces interférences, notamment dans le cas du premier concentré C1 (figure 6.17). Cependant, même dans C1, les bandes de vibration S-O des sulfates superficiels de la pyrite (1300-900 cm^{-1}) ont été largement superposées aux bandes de vibration Si-O des silicates (figure 6.17; bandes d et e) qui étaient présents comme gangue dans toutes les fractions issues du test de flottation. Les vibrations harmoniques des bandes du quartz à 1875 et 1795 cm^{-1}, observables seulement en réflexion diffuse, apparaissent clairement aux pH de flottation alcalins (figure 6.17; spectres 1, 2, 3 et 4; bandes a et b) et apparaissent légèrement dans le cas des pH de flottation neutres (figure 6.17; spectres 5, 6 et 7; bandes a et b). Ces observations démontrent par ailleurs que l'entraînement était plus important dans les conditions alcalines, confirmant les teneurs en pyrite observées dans les graphiques des figures 6.9-C et D.

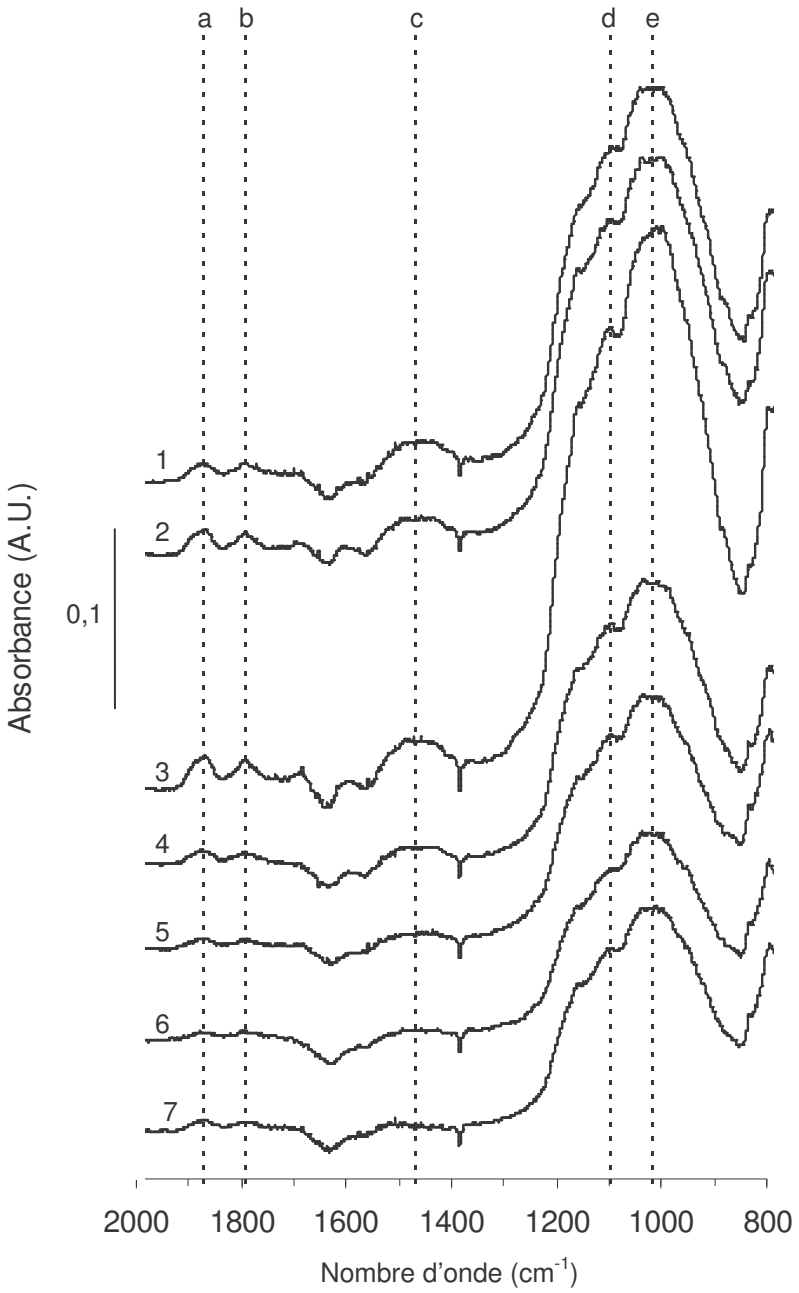


Figure 6.17 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des concentrés C1 à différents pH de désulfuration, 100g/t de concentration initiale en xanthate

Référence des spectres : 1: pH 11,5; 2: pH 10,9; 3: pH 10; 4: pH 9; 5: pH 8; 6: pH 7,2; 7: pH 6,2; et référence des bandes de vibration : a: 1875 cm^{-1}; b: 1795 cm^{-1}; c: 1470 cm^{-1}; d: 1100 cm^{-1}; e: 1020 cm^{-1})

Aucune vibration correspondant au collecteur adsorbé n'a été observée dans les fractions flottées. Les concentrations utilisées dans ces travaux sont probablement trop faibles pour la caractérisation en infrarouge (aussi bien la chaîne alkyle que la tête polaire du xanthate). Les concentrations initiales utilisées dans cette étude, 25 g/t et 100 g/t de collecteur, correspondent respectivement à 0,08 et 0,31 mg de xanthate /g de pyrite, en prenant en compte 32 % poids de pyrite dans l'alimentation (tableau 7.1). Ces concentrations correspondent aussi à $5{,}3 \times 10^{-5}$ et $2{,}1 \times 10^{-4}$ mol/L d'eau, en considérant 30 % poids de pourcentage solide de la pulpe. Les analyses en infrarouge (DRIFTS) réalisées dans les chapitres 3, 4 et 5 avec de la pyrite pure ont démontré que le xanthate n'est observable en infrarouge en mode réflexion diffuse (zone alkyle) qu'au-dessus de 0,20 mg/g de pyrite pour la fraction granulométrique 32-63 µm et au-dessus de 0,75 mg/g de pyrite pour 0-150 µm (chapitre 4). La fraction granulométrique utilisée dans ce présent chapitre correspondrait à 0-150 µm dont la limite de détection est 0,75 mg/g. Les deux concentrations en xanthate, 25 et 100 g/t (soit 0,08 et 0,31 mg/g de pyrite), sont inférieures à la limite de détection de 0,75 mg/g de pyrite expliquant l'incapacité des analyses DRIFTS à permettre l'observation du xanthate à la surface de la pyrite.

Cependant, les spectres en infrarouge ne sont pas complètement dépourvus d'intérêt. La bande à 1480 cm^{-1}, caractéristique de la vibration C-O des composés carbonatés, était clairement présente pour les tests menés dans les conditions alcalines (figure 6.17; spectres 1, 2, 3 et 4; bande c). Les carbonates ont eu tendance à disparaître à plus bas pH (figure 6.17; spectres 5 et 6; bande c), et étaient complètement absents à pH 6,2 (figure 6.17; spectre 7; bande c). Les carbonates ne sont pas présents dans la minéralogie initiale du matériel étudié. Ils sont donc une conséquence du procédé de broyage (broyage en milieu humide à atmosphère ouverte), des réactifs ajoutés (CaO) ainsi que de l'aération (CO_2 atmosphérique) qui permettent la précipitation de carbonate de calcium de type calcite comme cela a été observée au chapitre 5.

6.3.2. Effet de la concentration en collecteur

Des concentrations entre 0 et 100 g/t ont été testées. L'étude des cinétiques de flottation et l'analyse du comportement du xanthate sont décrites dans cette partie. Deux pH de flottation ont été choisis : 6,2 et 10,8. Ils représentent des pH typiques de comportement de flottation radicalement différents, mais qui donnent les mêmes rendements de flottation comme décrit dans la partie portant sur l'effet du pH dans ce chapitre.

6.3.2.1. Cinétique et efficacité de désulfuration

Les figures 6.18-A et 6.18-B montrent la récupération de la pyrite en fonction du temps de flottation pour des essais réalisés avec cinq concentrations initiales en collecteur différentes. La variation en soufre de la pulpe résiduelle (dit aussi soufre résiduel) a été calculée à partir des analyses minéralogiques des concentrés et du rejet final. Les figures 6.18-C et D présentent la variation du soufre résiduel en fonction du temps de flottation pour les différentes concentrations en collecteur utilisées. Les effets de la concentration initiale en xanthate étaient relativement similaires pour les deux pH testés. Les figures 6.18-A et 6.18-B montrent que la récupération en pyrite augmente avec la concentration en collecteur. En absence de collecteur, la récupération de pyrite est très faible (moins de 5 % poids). À 25 g/t, la flottation est meilleure à pH 6,2 qu'à 10,8, donnant respectivement des récupérations maximales de 83 % poids et 55 % poids (figure 6.18-A et B). À plus fortes concentrations en collecteur, les récupérations deviennent bonnes quel que soit le pH (figure 6.18-A et B). Les graphiques des figures 6.18-C et 6.18-D, illustrant l'évolution du soufre résiduel, mènent aux mêmes observations (figure 6.18-C et D). À 0 g/t en xanthate, la composition en soufre est élevée. À 25 g/t et à pH 6,2, la teneur en soufre résiduel à 12 minutes est plus faible qu'à pH 10,8, soit 4% poids et 10 % poids respectivement. À forte concentration en xanthate (75 et 100 g/t), la chute de la teneur résiduelle en soufre est presque identique. Le pH de flottation de 6,2 permet d'atteindre ici des valeurs aussi basses que 0,5 % poids.

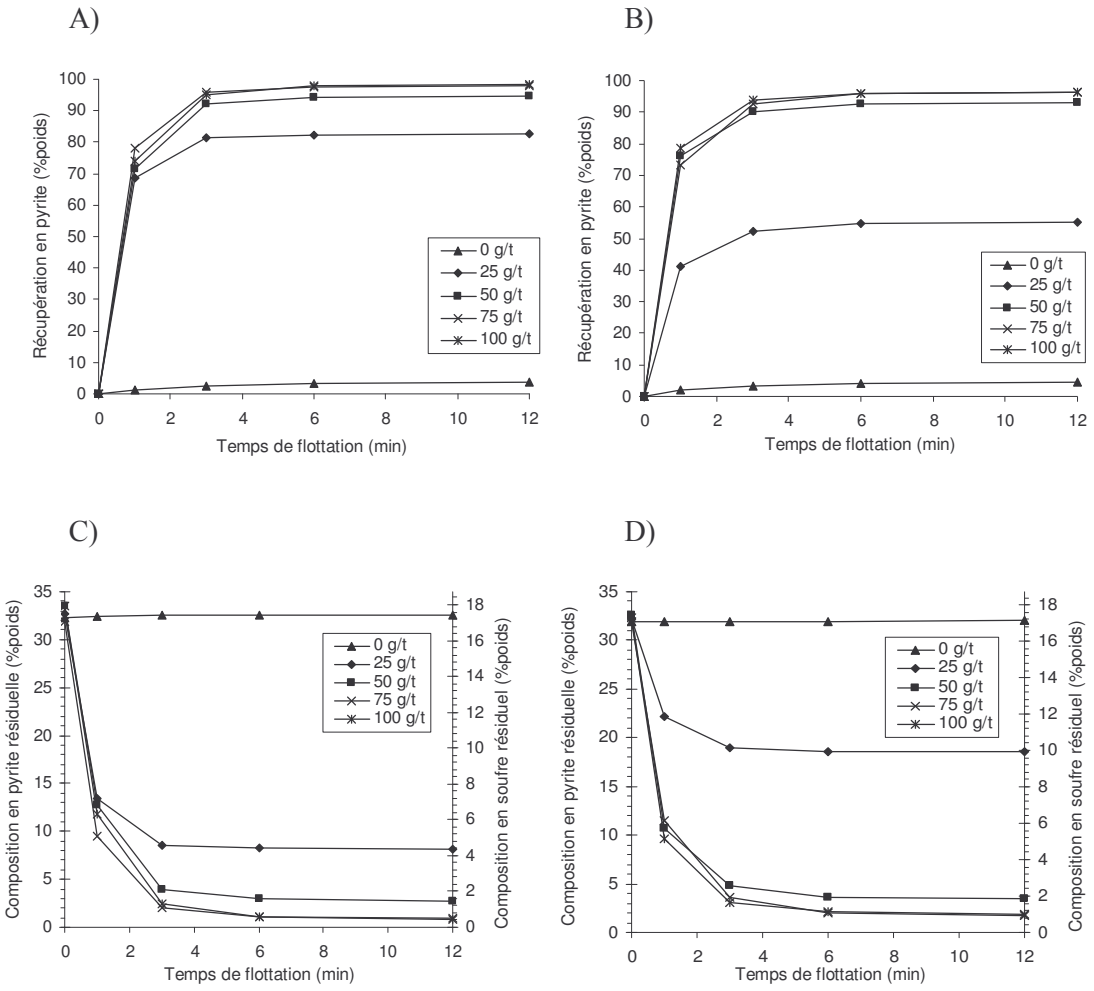


Figure 6.18 : Récupération de la pyrite en fonction du temps de flottation pour différentes concentrations initiales en xanthate
(A : pH de désulfuration 6,2; B : pH de désulfuration 10,8) et composition en pyrite ou soufre résiduel en fonction du temps de flottation pour ces mêmes concentrations en xanthate (C : pH de désulfuration 6,2; D : pH de désulfuration 10,8)

Les paramètres de la cinétique de flottation (k et R_∞) ont été déterminés par lissage utilisant l'équation 6.5. Les figures 6.19-A et B reportent les valeurs de k et R_∞ en fonction de la concentration initiale en collecteur pour les pH de flottation 6,2 et 10,8.

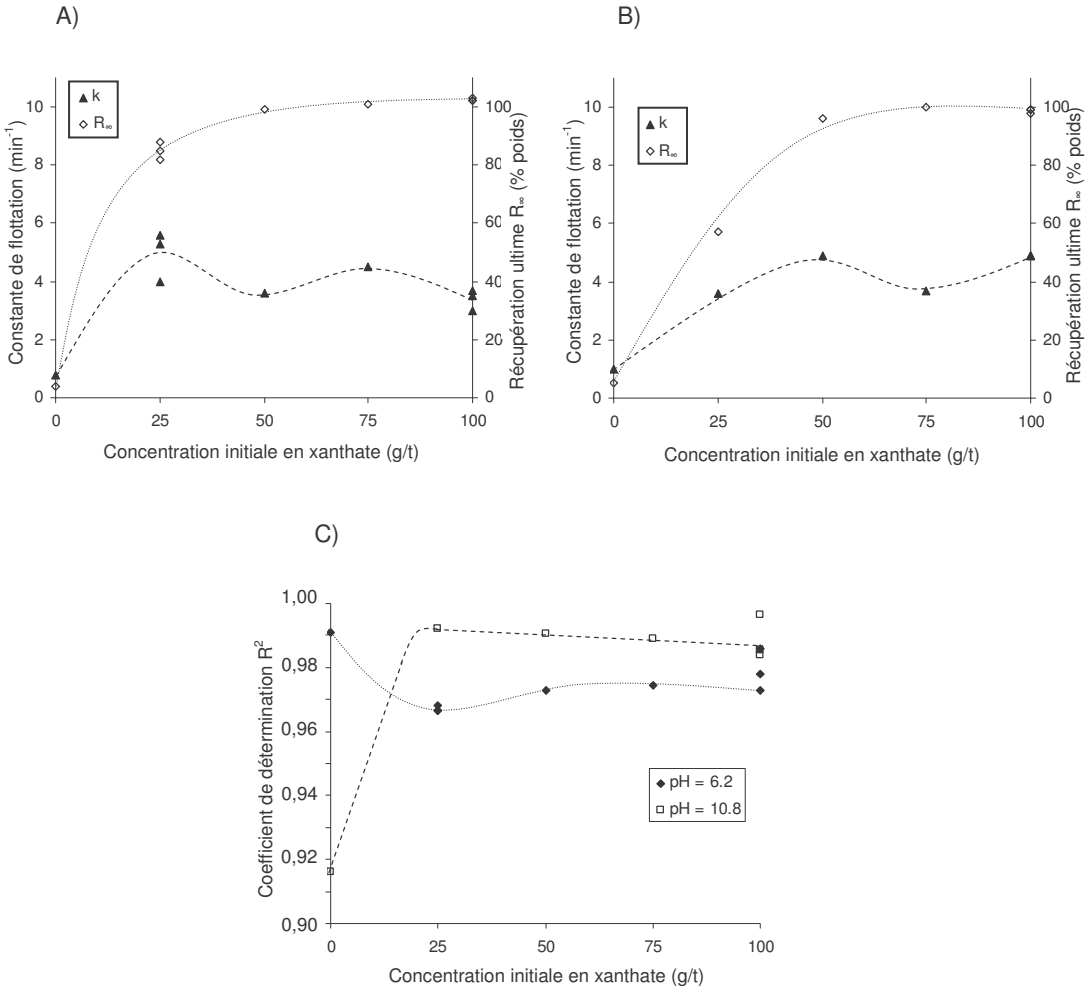


Figure 6.19 : Constante de flottation (k) et récupération ultime (R_∞), paramètres de la modélisation de la cinétique de flottation en fonction de la concentration initiale en xanthate (A : pH de désulfuration 6,2; B : pH de désulfuration 10,8) et coefficient de détermination de la modélisation de la cinétique de flottation en fonction de la concentration initiale en xanthate pour pH de désulfuration (C)

La récupération ultime (R_∞) a été le paramètre le plus influencé par la variation de la concentration initiale en xanthate. Les modélisations ont confirmé l'augmentation de la récupération ultime avec l'augmentation de la concentration en xanthate. Un plateau semble être atteint à partir d'une concentration en collecteur de 50 g/t. Cette zone de

maximum était atteinte plus rapidement pour les tests à pH 6,2 que ceux à pH 10,8 (figure 6.19-A et B). Les constantes de flottation (k) augmentent de 1 à 4 min^{-1} à concentrations de xanthate croissantes. Elles semblent stabilisées autour de 4 min^{-1} quelle que soit la concentration en xanthate et quel que soit le pH. Le calcul du coefficient de détermination par les équations 6.6, 6.7 et 6.8 confirme la meilleure modélisation du comportement de flottation en conditions alcalines plutôt que les conditions neutres en présence de xanthate (figure 6.19-C).

La figure 6.20 rassemble, comme dans le cas de l'effet du pH de flottation, les paramètres liés à la sélectivité de la flottation selon la concentration initiale en xanthate. Les graphiques 6.20-A et B montrent que la récupération massique est encore une fois très bien corrélée avec la récupération en pyrite et qu'elle ne dépasse pas 35 à 37 % poids de la masse totale. Les figures 6.20-C et D, représentant les courbes de pureté du concentré en fonction de la récupération. Elles montrent qu'une très bonne sélectivité est atteinte dès 25 g/t de collecteur pour le pH 6,2 (figure 6.20-C) et 50 g/t pour le pH 10,8 (figure 6.20-D). Dans les deux cas de pH de flottation, l'augmentation de la concentration en collecteur a eu pour effet d'augmenter la récupération en pyrite au détriment de la pureté du concentré.

Dans le cadre de la désulfuration environnementale, l'objectif est de produire un résidu final non générateur. Une récupération élevée de la pyrite est donc prioritaire par rapport à la pureté du concentré. Ainsi, dans le cas d'une flottation à pH 6, une concentration intiale en xanthate de 75 g/t serait optimale, alors que lors d'une flottation à pH 11, une concentration initiale en xanthate de 100 g/t serait plutôt requise. Ces concentrations semblent élevées par rapport aux concentrations industrielles couramment utilisées mais la discussion des résultats montrera que ces concentrations sont associées à l'importante teneur en pyrite.

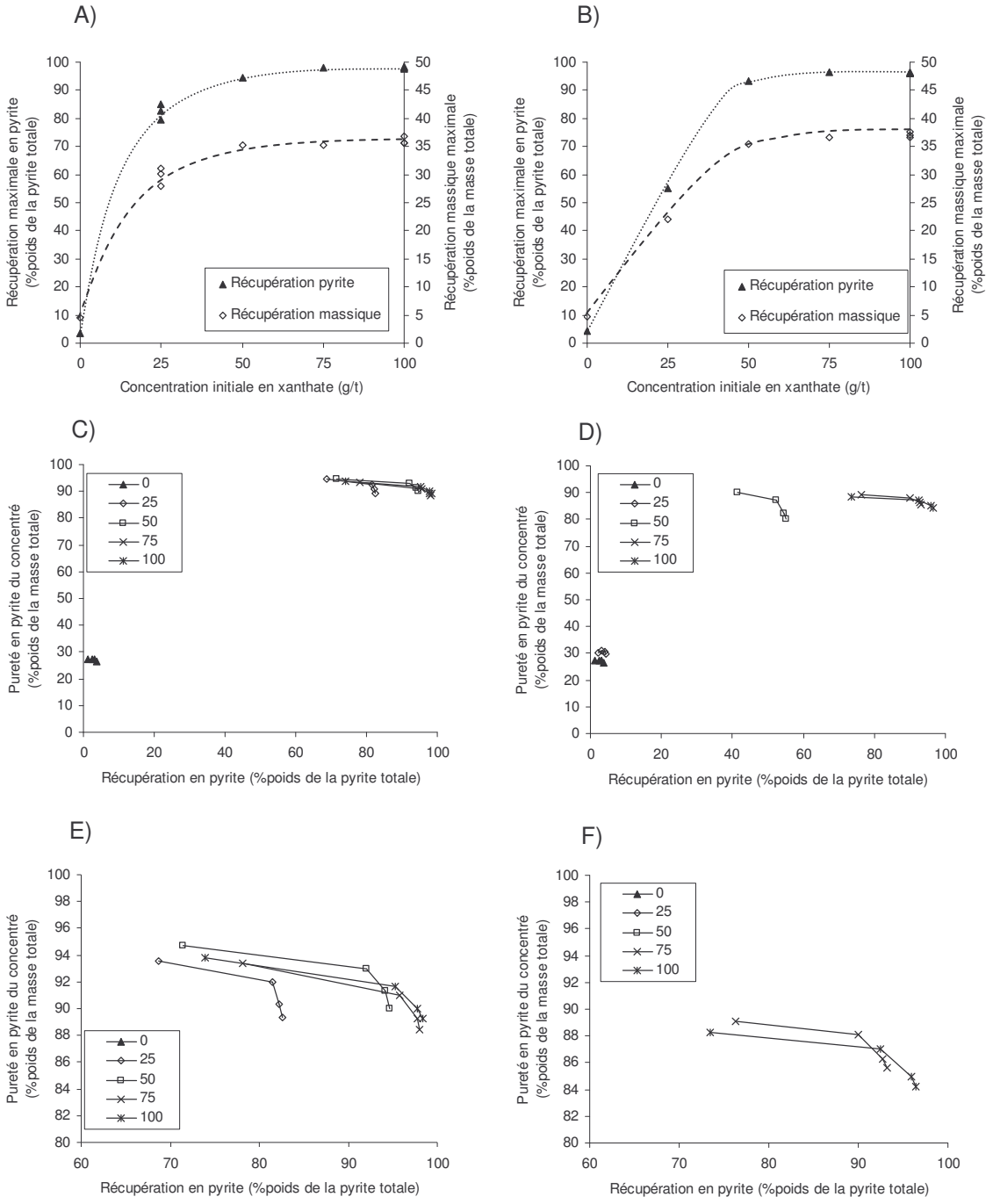


Figure 6.20 : Récupération maximale en pyrite et récupération massique maximale en fonction de la concentration initiale en xanthate (A : pH de flottation 6,2; B : pH de flottation 10,8); courbes de la pureté du concentré en pyrite en fonction de la récupération en pyrite selon les différentes concentrations initiale en xanthate (C : pH de flottation 6,2; D : pH de flottation 10,8)

6.3.2.2. Adsorption du xanthate sur les sulfures

Le comportement du xanthate durant le conditionnement du collecteur a été suivi par analyse de la concentration résiduelle en collecteur à la fin de l'étape de conditionnement et juste avant l'étape de flottation. La figure 6.21-A présente la variation du collecteur adsorbé en surface de la pyrite en fonction de la concentration initale en xanthate. Les résultats montrent qu'à pH 6,2, l'adsorption du collecteur est maximale, quelle que soit la concentration initiale. La quantité de xanthate adsorbé, montre alors une augmentation régulière avec l'augmentation de la concentration initiale en collecteur. En comparant ces résultats avec les graphiques des figures 6.19-A et B, on observe qu'une bonne récupération en pyrite est atteinte au-dessus de 25 g/t de collecteur à pH 6,2 et 50 g/t à pH 10,8, correspondant à une adsorption de xanthate entre 3 et 4×10^{-7} mol/g de sulfure. Cette valeur d'adsorption correspond à un seuil en dessous duquel la surface de la pyrite n'est pas assez hydrophobe pour bien flotter.

La figure 6.21-B confirme les observations précédentes. La proportion de xanthate soluble est très basse pour le test à pH neutre, quelle que soit la concentration initiale en xanthate. En conditions alcalines, la proportion de xanthate soluble augmente lorsque la concentration initiale en collecteur passe de 0 à 75 g/t pour atteindre plus de 60 % poids et décroître ensuite à 45 % poids à 100 g/t de concentration initiale en collecteur (figure 6.21-B).

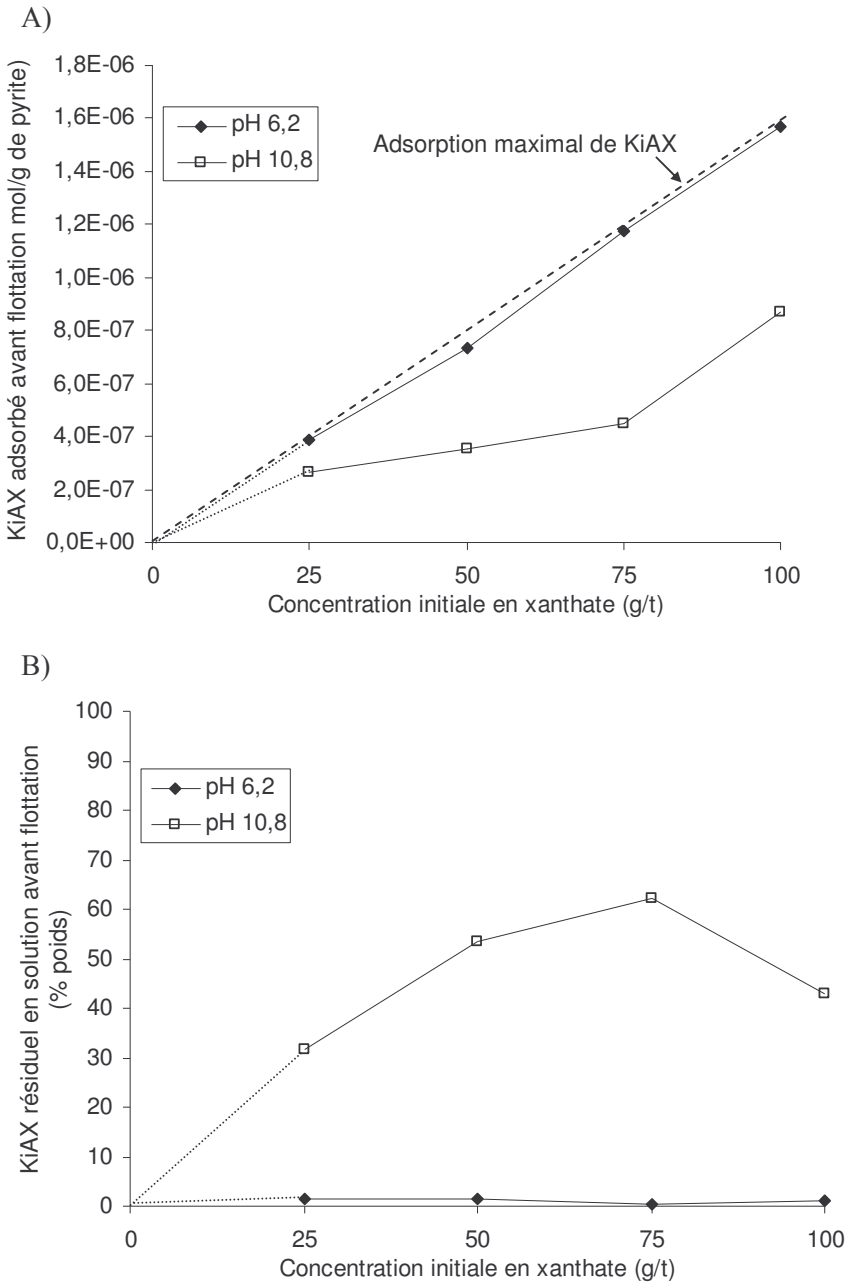


Figure 6.21 : Comportement du xanthate (KiAX) à la fin de l'étape de conditionnement du collecteur en fonction de la concentration initiale en xanthate et selon deux pH de désulfuration (A : Quantité de xanthate adsorbé sur la pyrite, B : Proportion résiduelle de xanthate initial en solution)

6.3.3. Efficacité environnementale

Les paramètres environnementaux, à savoir le potentiel de neutralisation (PN) et le potentiel d'acidité (PA), ont été calculés en utilisant la méthode décrite dans la section « matériel et méthodes » de ce chapitre. La figure 6.22 présente les courbes correspondant aux variations du potentiel d'acidité en fonction du potentiel de neutralisation des solides résiduels, pour les différents temps de flottation, pour les deux conditions de flottation optimales suivantes : pH de flottation 6,2 avec 75 g/t de xanthate et pH 10,8 avec 100 g/t de xanthate. Le solide initial était fortement générateur d'acide avec un potentiel net de neutralisation (PNN = PN-PA) de -530 kg $CaCO_3$/t. Par conséquent, le matériel au temps t = 0 était positionné haut dans la zone de génération du graphique (figure 6.22, t = 0 min). Avec l'augmentation du temps de flottation, le PA a diminué fortement confirmant la cinétique de flottation rapide de la pyrite et la diminution du soufre résiduel observés précédemment (figure 6.7). Le PNN à t = 12 min est nul pour le pH 6,2 et il vaut -10 kg $CaCO_3$/t pour le pH 10,9. L'augmentation parallèle du PN est attribuable à un enrichissement relatif de la pulpe résiduelle en minéraux de la gangue, en particulier en minéraux neutralisants. Selon le critère environnemental PN-PA (Miller *et al.*, 1991), les caractéristiques environnementales du rejet final de la désulfuration à 12 minutes permettent de classer le rejet dans la zone d'incertitude par rapport au potentiel net de génération d'acide. La désulfuration à pH neutre a permis d'approcher un peu plus de la zone non génératrice d'acide. Cependant, si l'on prolonge l'évolution de la relation PA en fonction de PN de la figure 7.22, par exemple en flottant plus longtemps que 12 minutes, de telle sorte à annuler le PA, le rejet final ne pourrait sans doute pas être classé dans la zone non génératrice d'acide. En effet, le matériel de départ possède un très faible PN (environ 15 kg $CaCO_3$/t). L'enrichissement relatif de la pulpe résiduelle en minéraux de la gangue cité plus haut ne permettrait pas de dépasser un PN de 20 kg $CaCO_3$/t. Puisque les rejets finaux ont été classés dans la zone d'incertitude, ils devraient être testés avec une méthode cinétique pour l'évaluation de leur impact environnemental.

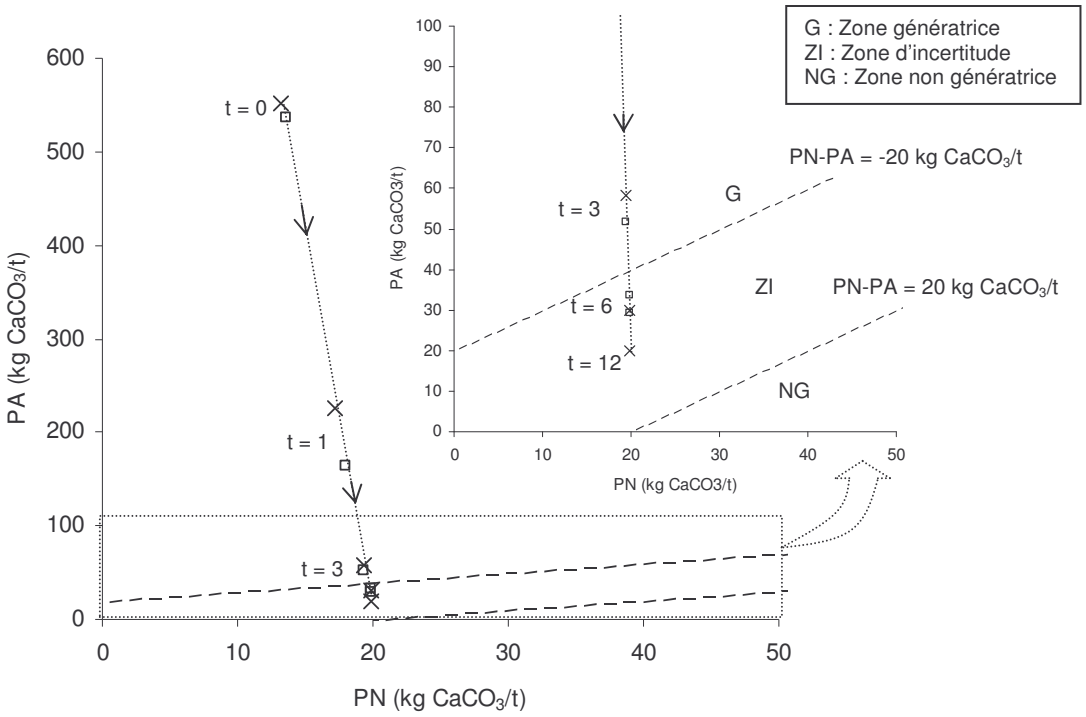


Figure 6.22 : Caractéristiques environnementales, potentiel d'acidité (PA) en fonction du potentiel de neutralisation (PN) de rejet de concentrateur après différents temps de désulfuration (t = 0, 1, 3, 6 et 12 min) (données en croix : conditions de flottation avec un pH de 6,2 et 75 g/t de concentration initiale en xanthate; données en carrés vides : conditions de flottation avec un pH 10,9 et 100 g/t de concentration initiale en xanthate)

6.4. Discussion

6.4.1. Effet du pH de réactivation sur le procédé de désulfuration

Les effets du pH sur la flottation de la pyrite sont bien connus. De nombreuses études ont confirmé que l'évolution de la récupération de la pyrite en fonction du pH de flottation présente deux zones de bonne flottation en présence de collecteurs de type xanthate : une zone acide-neutre entre pH 3 et 6 et une zone alcaline entre pH 8 et 11. Une zone de dépression est située entre pH 6 et 8 mais elle tend à disparaître avec les fortes concentrations en xanthate. (Fuerstenau *et al.,* 1968; Fuerstenau, 1978; Fuerstenau

et Mishra, 1982; Fuerstenau *et al.,* 1985; Cases *et al.,* 1989b; Wang *et al.,* 1989; Cases *et al.,* 1990b; Cases *et al.,* 1993; Jiang *et al.,* 1993; Jiang *et al.,* 1998; Bulut et Atak, 2002; Bulut *et al.,* 2004; López Valdivieso *et al.,* 2005). Les effets du pH de réactivation après broyage en conditions alcalines ont été par contre moins étudiées (Cases *et al.,* 1993). Dans ce chapitre, l'intervalle d'étude du pH s'est limité aux valeurs supérieures à 6. Au-dessus de pH 6, la dissolution des minéraux neutralisants, comme les carbonates, est faible et le PN de la pulpe est peu consommé à mesure que la désulfuration tente de diminuer le PA. Dans le cas présent, le rejet étudié ne contient pas de carbonates dans sa minéralogie (tableau 6.1).

Les résultats présentés dans ce chapitre ont confirmé que la réactivation d'une pyrite (préalablement déprimée par la chaux) avec de l'acide sulfurique menait bien à la tendance traditionnelle de flottation de la pyrite en fonction du pH (figure 6.8-A et B). Cependant, on note que la zone de faible flottation, séparant les zones de bonne flottation des pH acides et alcalins, est étroite et limitée à pH 8 (figure 6.8-A). L'observation de la texture des mousses pendant les essais de flottation, associée aux courbes d'adsorption du xanthate (figure 6.10) ont confirmé l'hypothèse avançant deux mécanismes distincts concernant l'interaction xanthate-pyrite, l'un à pH acide-neutre et l'autre en conditions alcalines (chapitres 3, 4 et 5). En conditions acides-neutres (pH 6-7), le xanthate s'adsorbe en totalité avant l'étape de flottation. Le composé dixanthogène peut être suspecté comme étant à l'origine de la flottabilité conformément aux résultats fondamentaux antérieurs (chapitre 4). Par ailleurs, en conditions alcalines (pH 9-11), l'aération durant le procédé de flottation est nécessaire pour la formation de sites actifs et l'apparition de dixanthogène en surface de la pyrite (chapitre 5). Le dixanthogène est bien connu pour être le composé dérivé du xanthate le plus hydrophobe. Il est responsable des bonnes récupérations de flottation de pyrite, comme celles observées dans ce travail. L'adsorption du collecteur, selon le pH de réactivation, serait responsable de la différence dans les comportements de la flottation en conditions acides-neutres et alcalines. La formation de grosses bulles très chargées en pyrite et leur

agglomération pour les flottations à pH acide-neutre seraient la conséquence de la haute hydrophobicité des particules de pyrite couvertes de grandes quantités de collecteur, notamment de dixanthogène comme observé dans le chapitre 4 et ceci, dès l'étape de conditionnement en collecteur, bien avant l'étape de flottation. Les particules de pyrite se sont attachées rapidement à la surface des bulles tendant à les déstabiliser et, par conséquent, à augmenter les chances d'agglomération des bulles. Les bulles agglomérées dans une mousse relativement sèche se déchargent lentement et mettent plus de temps à passer de la cellule de flottation au concentré. Les faibles valeurs du coefficient de détermination, pour les cinétiques de flottation en conditions acides-neutres, pourraient être attribuées au délai de décharge de la mousse, aux incertitudes près liées à la variabilité des données et aux valeurs du coefficient de détermination (figure 6.19-C).

Le modèle de cinétique de flottation utilisé dans ce chapitre ne prend pas en compte des paramètres comme le délai de décharge. Certains modèles, comme ceux proposés par Agar *et al.* (1998) et Cherevaty et Agar (2004), introduisent un facteur correctif du temps de flottation. Cependant, ce type de modèle à trois paramètres nécessite plus de quatre points expérimentaux pour une bonne statistique de régression, notamment dans les premières minutes de la flottation (Polat et Chander; 2000). Le développement d'une cellule de flottation avec récupération automatisée et maintien du niveau d'eau permettrait l'obtention de points toutes les 10 à 20 secondes lors des premières minutes de flottation. Une cellule automatisée permettrait aussi de diminuer les variations observées dans le coefficient de détermination à la figure 6.19-C. Selon le modèle de l'équation 6.5, on suggère que le facteur correctif du temps de flottation serait relié à l'estimation de la constante de flottation (k). Cette relation pourrait expliquer les faibles valeurs de k obtenues en conditions acides-neutres par rapport à celles en conditions alcalines. La constante de flottation quantifie la flottabilité d'un minéral et exprime en partie l'hydrophobie des surfaces du minéral. Il est donc surprenant d'obtenir des valeurs de k faibles en conditions acides-neutres alors que la pyrite est couverte de collecteur et

donc fortement hydrophobe s'il s'agit de dixanthogène comme cela a été montré au chapitre 4 et ceci, avant même le début de la flottation.

En conditions alcalines, la quantité de xanthate adsorbé était faible pendant le conditionnement en collecteur. Ceci a abouti à une faible charge des bulles qui sont montées rapidement à la décharge de la mousse et dont le contenu en eau était important. Ce comportement a induit un fort entraînement de la gangue et la dilution des concentrés de pyrite, comme cela a été observé sur les graphiques de la figure 6.9 et les spectres en infrarouge (figure 6.17). La faible adsorption du xanthate (en conditions alcalines) a été étudiée dans un travail précédent avec analyses des surfaces de la pyrite pure (chapitre 5). Ces travaux ont démontré qu'en conditions alcalines les sites actifs de la surface de la pyrite sont recouverts d'un composé hautement insoluble de sulfate ferrique hydraté et hydroxylé. L'utilisation de la chaux lors du broyage tendrait à stabiliser ces espèces insolubles et hydrophiles (chapitre 5). La présence de ces espèces en surface de la pyrite, en milieu alcalin, expliquerait la lente adsorption du xanthate, nécessitant l'aération de la pulpe pour libérer les sites actifs par oxydation du Fe(II) de surface en Fe(III) et oxyder le xanthate en dixanthogène sur les surfaces de la pyrite (chapitre 5).

À pH 11,5, la flottation était mauvaise, même à forte concentration en collecteur, et l'adsorption calculée de xanthate était nettement plus faible qu'à pH 10,9. La pyrite pourrait être fortement déprimée par l'augmentation de la quantité de sulfates ferriques hydroxylés avec le pH (chapitre 4). De plus, le dixanthogène est connu pour être instable au-dessus de pH 8, à cause de la réaction de substitution nucléophilique avec les ions OH^- (Leja, 1982; Jones et Woodcock, 1983). Par ailleurs, l'éthylxanthate ionique est stable jusqu'à pH 13 mais la dégradation de la forme amyl a été démontrée comme non négligeable au-delà de pH 11 (de Donato *et al.,* 1989b). Ces différents arguments pourraient expliquer la chute en terme de récupération de flottation juste au-dessus du pH 11. Les bilans ayant permis le calcul du xanthate adsorbé ne tenaient pas compte de la dégradation potentielle du xanthate. Ainsi, la quantité de xanthate adsorbé, calculée

par la différence entre le xanthate mesuré en solution et le xanthate initial, ainsi que la formation du dixanthogène pourraient être plus faibles. Un bilan complet nécessiterait la mesure directe de la quantité de xanthate adsorbé. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, la spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse n'a pas réussi à quantifier le xanthate sur les surfaces de la pyrite dans les conditions étudiées. Des méthodes directes telle que la résonance magnétique nucléaire ou indirectes telles que la désorption thermique (Lascelles et Finch, 2005) ou la solubilisation dans des solvants organiques (Wang, 1995) pourraient être testées pour l'analyse de faibles quantités de xanthate adsorbé.

La formation de dixanthogène est bien connue pour être un processus électrochimique où le potentiel d'oxydoréduction doit être supérieur au potentiel d'équilibre du couple d'oxydoréduction dixanthogène/xanthate ionique (X_2/X^-). Ces valeurs ont été reportées dans le tableau 6.2 pour les différentes concentrations initiales de xanthate utilisées dans cette étude. Le potentiel rédox standard était -0,158 V/SHE pour l'amylxanthate (Winter et Woods, 1973; Miller *et al.,* 2002). Le potentiel d'oxydoréduction a diminué avec l'addition du collecteur, mais il est resté supérieur ou proche du potentiel d'équilibre du couple rédox X_2/X^-, même à pH 11,5 et 100 g/t de collecteur : Eh = 0,060 V (figure 6.12-B). De plus, Trahar (1984) a démontré que le potentiel d'équilibre est un bon indicateur de la formation de dixanthogène, bien que la flottation puisse être encore performante à 0,050 V en dessous de la valeur du potentiel d'équilibre.

Tableau 6.2 : Potentiel d'équilibre du couple rédox X_2/X^- à différentes concentrations initiales en xanthate

Concentration initiale en xanthate (g/t de solide)	Concentration initiale en xanthate (mg/g de sulfure)	Concentration initiale en xanthate (mol/L)	Potentiel d'équilibre du couple rédox X_2/X^- (V)
25	0,08	$5,3\times10^{-5}$	0,094
50	0,16	$1,1\times10^{-4}$	0,076
75	0,23	$1,6\times10^{-4}$	0,066
100	0,31	$2,1\times10^{-4}$	0,059

Le potentiel d'oxydoréduction ne peut expliquer que partiellement les différences de comportement observées entre les conditions acides-neutres et alcalines. Le potentiel d'oxydoréduction est affecté par d'autres paramètres comme la teneur en oxygène dissous, pendant les dix premières minutes de la stabilisation de la pulpe. En général, quand la concentration en oxygène dissous chute à son minimum 0,3 mg/L, tout l'oxygène est supposé être consommé ou adsorbé en surface des sulfures (Fuestenau *et al.,* 1990). En l'absence d'oxygène, le rapport Fe(II)/Fe(III) contrôle le potentiel d'oxydoréduction (Rand et Woods, 1984; Chander, 2003). Les diagrammes Eh-pH ont montré une variété d'espèces du fer selon le pH de flottation et l'évolution de la dominance de ces espèces selon les différentes étapes du test (figure 6.14-C). Les analyses de fer ferreux et ferrique ont confirmé la répartition des espèces du fer. Le test de flottation à pH 6,2 a montré que la concentration de fer ferreux et ferrique de la solution variait (chute du Fe^{2+} et augmentation du Fe^{3+}) pendant le conditionnement du collecteur et donc pendant l'adsorption du xanthate. Ceci suggère l'existence d'interactions entre l'adsorption du collecteur et la spéciation du fer en solution dans la pulpe (rapport ferreux/ferrique).

Bulut et Atak (2002) et López-Valdivieso *et al.* (2005) ont proposés des mécanismes d'interaction xanthate-pyrite à partir, notamment, d'analyse de la spéciation du fer en solution. Ces mécanismes pourraient engendrer un couplage de l'oxydation du xanthate en dixanthogène avec la réduction du fer ferrique en surface de la pyrite, en fer ferreux, qui passe en solution. Ces mécanismes sont soutenus par la mesure d'une augmentation de fer ferreux en solution suite à l'adsorption de xanthate. C'est la variation inverse qui est observée dans la figure 6.16. Ces variations confirment le mécanisme de formation du dixanthogène faisant intervenir un intermédiaire réactionnel de type Fe(II)-xanthate comme le montre les réactions suivantes :

$$2X^- + Fe^{2+}_{(aq)} + Py = Py\text{-}Fe^{II}(X)_{2\,(surf)} \qquad [6.11]$$

$$Py\text{-}Fe^{II}(X)_{2\,(surf)} = Py\text{-}X_2\,(surf) + Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^- \qquad [6.12]$$

Les réactions 6.11 et 6.12 se produiraient préférentiellement en surface en présence d'un oxydant (et accepter les trois électrons formés). Cet oxydant pourrait être du persulfate ($S_2O_8^{2-}$) comme évoqué dans le chapitre 4. Les réactions 6.11 et 6.12 ne suffisent pourtant pas à expliquer à elles seules la chute du fer ferreux et l'augmentation du fer ferrique en solution. En effet, la figure 6.16 montre qu'environ 2 moles de fer ferreux sont consommées pour 1 mole de fer ferrique produite. Les réactions 6.11 et 6.12 consomment une mole de Fe^{2+} pour une mole de Fe^{3+} produite. Il y aurait donc une réaction supplémentaire de consommation du fer ferreux. On a évoqué au chapitre 4 la possibilité d'une dégradation des espèces superficielles pendant l'adsorption du collecteur. Les espèces superficielles de type sulfate ferreux, considérées comme les sites réactifs à l'adsorption du xanthate en conditions acides-neutres, pourraient passer en solution et ainsi augmenter la quantité de fer ferreux en solution.

Le rapport Fe(II)/Fe(III) a probablement varié avec le pH, mais il est aussi une conséquence des différentes réactions chimiques et des processus d'adsorption en surface de la pyrite. Ces résultats viennent appuyer les mécanismes en conditions acides-acides-neutres (pH 5-6) suggérés dans le cahpitre 4, où les sulfates ferreux seraient les sites actifs et la formation du dixanthogène nécessiterait un complexe xanthate-Fe(II) intermédiaire.

Tout ceci confirme l'importance de la chimie du fer pour le contrôle des conditions d'oxydoréduction d'une pulpe minérale, mais aussi l'implication superficielle des espèces du fer et du rapport Fe^{II}/Fe^{III} sur l'intéraction xanthate-pyrite. Comme l'analyse directe des surfaces de la pyrite n'est pas encore aisée à réaliser, le suivi de la chimie et de la spéciation du fer en solution permettrait de prédire l'état des surfaces de la pyrite et son comportement face à la flottation.

6.4.2. Effet de la dépression par la chaux sur le procédé de désulfuration

Les résultats de ce travail ont montré une large différence dans la consommation d'acide selon le pH de réactivation (figure 6.15-A). Ce point est d'importance, car l'acide sulfurique constitue un des coûts les plus importants dans un procédé de désulfuration (Bois *et al.*, 2005). La réactivation au-dessus de pH 7,5 n'a pas consommé beaucoup d'acide (autour de 1 mL H_2SO_4/unité pH) alors qu'en dessous de pH 7,5 la consommation était de dix fois plus importante (autour de 14 mL H_2SO_4/unité pH). Les corrélations entre la concentration d'ion calcium en solution et la consommation d'acide aux différents pH de réactivation permettent de suspecter un ou plusieurs composés, porteurs de calcium, jouant le rôle de neutralisant-consommateur d'acide. Les analyses de surface par DRIFTS ont montré la disparition de carbonates dans les tests faits à pH acides-neutres (figure 6.17). Ces conditions correspondent à des concentrations élevées d'ion calcium en solution (figure 6.15-B). Le composé neutralisant le plus vraisemblable serait donc un carbonate de calcium déjà observé dans des travaux précédents (chapitre 5). Il a été formé par précipitation grâce à l'importante quantité de calcium provenant de la chaux utilisée comme régulateur de pH et aux conditions atmosphériques du broyage favorisant la solubilisation du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau sous forme d'ion carbonate (CO_3^{2-}). En conditions alcalines, la stabilité de $CaCO_3$ n'a pas été perturbée et tout l'acide ajouté a contribué à la chute du pH. En dessous de pH 7,5, le carbonate de calcium neutralise les ajouts d'acide sulfurique, contribuant à remonter le pH dans le domaine de stabilité de la calcite, c'est-à-dire au-dessus de pH 8 (figure 6.13). La solubilisation du CO_2 provenant de l'aération de la flottation contribue aussi à la précipitation de carbonate de calcium et donc à stabiliser la calcite. Par ailleurs, les pH de flottation au-dessus de 8 ont tous légèrement diminué après l'étape de flottation à cause de l'oxydation de la pyrite qui génère de l'acidité. Evangelou (1995) a tracé la zone de stabilité du carbonate de calcium en fonction de la pression en CO_2. On observe qu'en condition de faible aération, la calcite est stable jusqu'à des pH variant entre 6,5 et 7,4. C'est ce type de condition qui prédomine pendant les trois étapes de conditionnement (stabilisation de la pulpe, conditionnement du pH et conditionnement

en collecteur). En condition bien aérée, la limite inférieure de la zone de stabilité se situe plutôt entre pH 7,4 et 8,3, comme après l'étape de flottation. Le rapport Fe(II)/Fe(III) contrôle les conditions d'oxydoréduction de la pulpe, alors que la calcite affecte le pH de la pulpe. Par conséquent, la dépression à la chaux implique deux effets négatifs sur le procédé de désulfuration à cause de la présence de carbonates de calcium. Elle provoque une surconsommation d'acide lors de la réactivation, et elle contribue à la dépression de la pyrite par précipitation des carbonates sur les surfaces minérales.

6.4.3. Effet de la concentration initiale en collecteur sur le procédé de désulfuration

La concentration initiale en collecteur est l'un des paramètres les plus importants à optimiser pendant un traitement en usine en raison des coûts élevés impliqués. De plus, trop de collecteur dans la pulpe peut, dans certains cas, avoir un effet négatif sur la flottation (Blazy, 1970; Aplan et Chander, 1988). Cependant, les essais de flottation à dosage du xanthate compris entre 0 et 100 g/t ont montré que ce phénomène ne se produit pas dans l'intervalle de concentrations choisi. L'augmentation de la concentration a entraîné essentiellement une augmentation sensible de la récupération en pyrite, ce qui est généralement recherché. Cependant, les essais de désulfuration ont prouvé que la flottation de la pyrite était aussi excellente à pH alcalin. Or, les mines de métaux de bases traitent généralement leur minerai en conditions alcalines pour concentrer les sulfures de cuivre ou de zinc et déprimer la pyrite. Il n'y a, en fait, pas de contradiction entre ces deux points. Dans les procédés miniers, d'autres sulfures sont présents en quantité non négligeable. Il s'installe alors une compétition entre les sulfures pour l'adsorption du xanthate. Puisque la pyrite nécessite une activation par aération pour adsorber le xanthate, le collecteur interagit préférentiellement avec les autres sulfures comme la chalcopyrite ou la sphalérite activée au cuivre, qui ne sont pas déprimées à pH alcalin. De plus, les concentrations industrielles en xanthate sont généralement plus basses que celles utilisées dans cette étude. En effet, les

concentrations industrielles sont adaptées à la teneur en sulfure d'intérêt économique, soit entre 10 et 50 g/t de collecteur quand le minerai contient entre 5 à 15 % poids de sulfures de cuivre ou de zinc (Aplan et Chander, 1988). Or, en ce qui concerne les rejets miniers, il n'est pas rare de retrouver des teneurs en pyrite variant de 10 à 40 % poids, qu'il faut retirer. Les concentrations industrielles traditionnelles sont donc définitivement trop faibles pour interagir significativement avec la pyrite. Les essais de flottation utilisant moins de 25 g/t de collecteur ont montré une faible récupération de pyrite en conditions alcalines (entre 5 et 50 % poids de récupération maximale; figure 6.19-B).

6.4.4. Efficacité environnementale du procédé de désulfuration

Du point de vue environnemental, la faisabilité de la désulfuration a été prouvée dans des conditions optimales similaires à celles d'un rejet de concentrateur industriel. Les sections précédentes ont mis en évidence les conditions optimales suivantes : pH de flottation 6,2 et 75 g/t de concentration initiale en xanthate ou pH de 10,9 avec 100 g/t de concentration initiale en xanthate. L'objectif principal de la désulfuration est d'obtenir un rejet désulfuré ne serait pas générateur de DMA. Ainsi, la caractérisation des paramètres environnementaux PN et PA était essentielle. Le critère PN-PA a été choisi pour classer la fraction résiduelle à différents temps de flottation. Le rejet initial est clairement classé comme générateur d'acide (figure 6.22). Il a fallut environ six minutes de désulfuration pour classer le matériel dans la zone d'incertitude (figure 6.22). Au bout de 12 minutes de désulfuration, aucune des conditions optimales n'est parvenue à classer le rejet désulfuré dans la zone non génératrice. Ainsi, les rejets désulfurés ont été classés au mieux dans la zone d'incertitude à cause du faible potentiel initial de neutralisation (une gangue non alcaline, non carbonatée).

Les coûts de gestion d'un rejet de concentrateur fortement ou faiblement générateur d'acide sont très similaires. Les deux types de rejets doivent être confinés ou recouverts

de couvertures étanches. Ainsi, pour que l'efficacité environnementale de la désulfuration soit réellement établie pour le rejet étudié dans ce chapitre, des essais cinétiques (comme la lixiviation en colonne ou en cellule humide) doivent être appliqués pour déterminer plus précisément le caractère générateur ou non du rejet désulfuré. Or, ces tests sont assez long et coûteux et n'ont pas pu être réalisés dans le temps consacré au doctorat. Cependant, plusieurs travaux ont déjà démontré que certains rejets similaires, c'est-à-dire à faibles PA et PN et classés dans la zone d'incertitude par des essais statiques, ont été classés comme non générateurs d'acide par des essais cinétiques (Benzaazoua *et al.*, 2001; Villeneuve *et al.*, 2003; Benzaazoua *et al.*, 2004; Plante, 2004; Villeneuve, 2004). Ainsi, le rejet désulfuré obtenu en conditions acides-neutres avec 75 g/t de concentration initiale en xanthate aurait de bonne chance d'être classé comme non générateur, mais seul un test cinétique le confirmerait de manière sûre. L'inconvénient de la désulfuration en conditions acides-neutres est la consommation potentielle des minéraux carbonatés lors du conditionnement du pH. Ainsi, les recommandations concernant la désulfuration peuvent se résumer comme suit : pour un rejet fortement générateur et présentant peu de carbonates, une désulfuration avec des récupérations élevées est requise et une flottation en conditions acides-neutres est conseillée. Dans le cas d'un rejet générateur d'acide contenant des minéraux carbonatés en quantité non négligeable (c'est-à-dire avec un PN nettement supérieur à 20 kg $CaCO_3$/t), une désulfuration partielle serait suffisante et des conditions alcalines de flottation pourraient s'avérer suffisantes.

Est-ce que la désulfuration aurait pu permettre un épuisement en soufre inférieur à 0,5 % poids ? La réponse serait fort probablement oui, mais elle nécessiterait une analyse minéralogique extensive des rejets désulfurés, avec des méthodes minéralogiques comme le MEB, l'EDS et l'analyse d'image (chapitre 2). Des observations rapides au microscope électronique à balayage ont montré que la pyrite résiduelle était essentiellement sous forme de grains libres (20 à 70 µm, qu'on pourrait flotter) ou d'inclusions ultrafines (< 10 µm, impossible à flotter) dans des particules de

gangue. Une part importante du soufre résiduel (entre 10 et 35 % poids) se retrouve aussi sous forme de sphalérite ferrifère (10 à 70 µm) qui n'a pas flottée et qui pourrait avoir besoin d'une activation. La faible flottabilité de la sphalérite de rejets de concentrateur, même après ajout de Cu^{2+}, a déjà été observée dans un précédent travail (Mermillod-Blondin, 2001). Les autres sulfures, mis à part la pyrite ou la pyrrhotite, méritent une grande attention car ils peuvent être la source de pollutions métalliques (drainage minier neutre) du type Zn, Cu, Pb ou As, même s'ils ne sont pas en quantité importante.

Concernant l'application de la désulfuration au traitement d'anciens rejets de concentrateur générateurs d'acide déjà entreposés en parc, la problématique technique et économique qui se pose alors est différente. Tout d'abord, une partie des sulfures risque d'avoir subi de fortes conditions d'oxydation, et ils présentent certainement une surface nettement plus oxydée et déprimée que celle obtenue suite au traitement en usine. Une sulfuration des surfaces pourrait être nécessaire, comme l'ont déjà démontré de nombreux auteurs (Zhang et Poling, 1989; Zhang, 1993; Bastin *et al.*, 2003; Newell *et al.*, 2005). Du point de vue économique, le remaniement et le transport des rejets entreposés en parc jusqu'aux cellules de désulfuration seraient des coûts supplémentaires par rapport à l'application actuellement proposée pour la désulfuration, soit un procédé directement intégré à la chaîne de traitement d'usine. Ainsi connectée à la source de production des rejets générateurs d'acide, la désulfuration abouti à un rejet majoritairement non générateur d'acide. La fraction de concentré de sulfure peut-être, par exemple, revalorisée sous forme de remblai minier en pâte ou gérée à moindre frais du fait de son faible volume.

6.5. Conclusions

Le présent travail s'est basé sur l'utilisation d'un procédé de laboratoire pour simuler les conditions industrielles. Différents tests de désulfuration ont été réalisés sur un matériel

générateur de DMA. Les principales conclusions de ce chapitre peuvent être dressées de la façon suivante :

i) La combinaison d'un broyeur à barres de laboratoire avec une cellule Denver a permis de se rapprocher des conditions pratiques industrielles. Les mécanismes fondamentaux du procédé de désulfuration ont été validés et la désulfuration a été optimisée. Des instruments de contrôle ont été aussi très utiles dans la compréhension des mécanismes fondamentaux responsables de la flottation des sulfures dans les conditions réelles;

ii) Les deux mécanismes d'adsorption de xanthate sur la pyrite pure, proposés dans les chapitres 4 et 5 ont été confirmés par la désulfuration appliquée à un matériel générateur de DMA. En conditions acides-neutres, l'adsorption du xanthate est rapide mais la flottation de la pyrite est relativement lente avec l'agglomération des bulles. En conditions alcalines, l'adsorption du xanthate est lente et a nécessité une activation par aération durant la flottation. Il en a résulté une cinétique rapide de flottation, mais une moins bonne sélectivité qu'à pH acides-neutres;

iii) La physico-chimie de la pulpe est complexe et le contrôle de la flottation uniquement par le potentiel d'oxydoréduction n'a pas été clairement établi. Cependant, le contrôle du potentiel d'oxydoréduction par l'oxygène dissous était évident durant les premières minutes pendant lesquelles la pyrite consomme l'oxygène par oxydation de sa surface. L'oxygène contrôle aussi le potentiel d'oxydoréduction durant l'étape de flottation;

iv) En l'absence d'oxygène, le rapport du fer ferreux/ferrique en solution devient un agent de contrôle du potentiel d'oxydoréduction. Les valeurs de ce rapport ont semblé varier avec le pH et les différentes étapes de conditionnement. Le fer ferreux en solution participerait à l'adsorption de xanthate et à la formation du dixanthogène en surface de la pyrite via un intermédiaire de type complexe Fe(II)-xanthate et libérant au final du fer ferrique en solution. Trois différents domaines de spéciation du fer en solution ont été mis en évidence mais de plus

amples études seraient nécessaires pour les relier avec les différents comportements de la flottation de la pyrite selon le pH;

v) Le pH est essentiellement modifié par l'ajout d'acide sulfurique pendant l'étape de la réactivation de la pyrite. Cependant, la présence de calcite, issue de la carbonatation de la chaux durant le broyage en conditions atmosphériques, contribue aussi au contrôle du pH. La présence du carbonate de calcium a favorisé une augmentation de la consommation d'acide et une diminution de l'affinité du minéral pour le collecteur de type xanthate, en précipitant sur les surfaces minérales;

vi) Les résultats de désulfuration étaient bons et des teneurs en soufre résiduel extrêmement basses ont été obtenues. Le potentiel net de neutralisation est passé de -530 à 0 kg $CaCO_3$/t. Les paramètres environnementaux des rejets désulfurés classent le rejet dans la zone d'incertitude. Seules les méthodes cinétiques comme des tests de lixiviation permettront de lever le doute et de classer les rejets désulfurés dans la zone non génératrice;

vii) De manière générale, la désulfuration en conditions acides-neutres est préférable dans les cas d'un rejet fortement générateur contenant peu de carbonates. Les conditions alcalines sont conseillées pour des rejets générateurs d'acide possèdant un potentiel de neutralisation nettement supérieur à 20 kg $CaCO_3$/t.

CHAPITRE 7

SOMMAIRE DE LA THÈSE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

7.1. Sommaire de la thèse

La première partie des résultats a porté sur les aspects fondamentaux de l'étude de la désulfuration. Comme il a été montré dans la synthèse de la littérature (annexe A.1 de la thèse sur CD), la flottation est une technique de séparation minérale dépendante des propriétés de surface des minéraux. Les sulfures sont des minéraux particuliers présentant une très grande réactivité avec leur milieu. La surface des sulfures est le lieu de réactions chimiques diverses, essentiellement basées sur l'oxydation des éléments constitutifs du minéral; soufre et fer ferreux dans le cas de la pyrite. L'étude de la chimie de surface des sulfures des résidus miniers est donc indispensable à la compréhension et à l'optimisation de la désulfuration environnementale.

Traditionnellement, les rejets de concentrateur sont relativement pauvres en sulfures métalliques d'intérêt économiques comme les sulfures de cuivre, zinc ou plomb. En effet, ces sulfures sont majoritairement récupérés par la chaîne de traitement minéral en amont du résidu minier. Les sulfures majoritaires dans les rejets miniers sont donc les sulfures de fer non économique du type pyrite, pyrrhotite ou arsénopyrite. Dans la province géologique de la ceinture abitibienne, Québec, Canada, la pyrite est le principal sulfure de fer. Elle constitue, en moyenne, plus de 90 % poids des sulfures d'un résidu minier. L'étude de la chimie superficielle a donc été faite sur une pyrite pure.

La désulfuration est constituée de deux étapes principales : la réactivation du résidu minier et la flottation des sulfures. L'étape de réactivation répond à la problématique de dépression de la pyrite d'un rejet de concentrateur. Il est donc indispensable d'étudier la dépression d'une pyrite avant d'aborder sa réactivation et finalement traiter de la

flottation de cette pyrite. Ces trois domaines constituent les sujets respectifs des trois chapitres fondamentaux présentés dans ce manuscrit.

La pyrite d'un résidu minier a subi un conditionnement complexe. Elle n'est pas issue directement du minerai concassé et fraîchement broyé. En effet, l'ensemble de la chaîne de traitement minéral pour concentrer les sulfures métalliques d'intérêt économique contribue à façonner la chimie superficielle de la pyrite dans les rejets de concentrateur. Dans la province géologique de la ceinture abitibienne, les gisements sont majoritairement de type sulfures massifs Cu-Zn en contexte volcano-sédimentaire. L'exploitation de tels gisements nécessite traditionnellement une chaîne de traitement minéral avec broyage du minerai et flottations successives du cuivre puis du zinc. Le broyage est opéré en milieu humide avec de l'eau, majoritairement issue de la recirculation de l'eau du circuit et en conditions alcalines avec un excès de chaux. Vient ensuite la flottation des sulfures de cuivre qui nécessite l'ajout d'un collecteur généralement de type xanthate. La flottation des sulfures de zinc fait suite à celle des sulfures de cuivre et se compose d'une étape d'activation avec un sulfate de cuivre puis l'ajout d'un collecteur de type xanthate ou dithiophosphate. Les flottations se pratiquent généralement en banc avec souvent deux étapes en série : dégrossissage et épuisage. Une étape supplémentaire de nettoyage est pratiquée sur les concentrés des deux étapes en série. Le rejet de concentrateur est composé des différents résidus des étapes de flottation. C'est l'ensemble de la chaîne de traitement qui conditionne l'oxydation des sulfures résiduels et donc, les espèces superficielles de la pyrite dans les rejets de concentrateur.

L'étude de la dépression à l'échelle de la chimie de surface a nécessité des choix dans les conditionnements de la pyrite pure. Suite à l'étude de la chaîne de traitement du minerai, l'étape la plus importante dans la dépression de la pyrite est le broyage en milieu alcalin. La dépression de la pyrite a donc été étudiée par l'augmentation du pH à l'aide de différents régulateurs de pH. Bien que le broyage à sec soit un mode de

préparation très oxydant pour les sulfures, le protocole choisi pour l'étude fondamentale sur la pyrite pure a permis la description de l'état superficiel du minéral et la mise en évidence des mécanismes de dépression, réactivation et flottation avec un collecteur de type xanthate. Le broyage à sec n'a pas empêché la validation des mécanismes lors de l'application sur un rejet réel préparé par un broyage en milieu humide et un conditionnement en cellule de flottation, conformément à ce qui ce fait en milieu industriel.

Ainsi selon les résultats du chapitre 3, la dépression de la pyrite vis-à-vis l'adsorption de xanthate est essentiellement attribuable aux conditions alcalines. Dans l'industrie minière de telles conditions sont mises en œuvre pendant le broyage et sont maintenues durant toute la durée de la chaîne de traitement du minerai. Le rejet au sortir du concentrateur est donc essentiellement déprimé par le milieu alcalin de la pulpe. Des espèces superficielles du type sulfates ferriques hydratés, sulfates ferriques hydroxylés et hydratés sont responsables de la dépression de la pyrite en milieu alcalin. L'incorporation de calcium, issu de la dépression à la chaux, dans la structure des sulfates ferriques hydroxylés et hydratés rendrait ces derniers plus stables en surface de la pyrite.

La réactivation d'un rejet de concentrateur propose de lutter contre la dépression par effet inverse en diminuant le pH. L'acide le plus couramment utilisé dans l'industrie minière est l'acide sulfurique (H_2SO_4), facilement disponible et peu dispendieux. Les travaux fondamentaux faisant l'objet du troisième chapitre ont porté sur l'étude de la chimie de surface d'une pyrite pure, déprimée par un conditionnement longue durée dans un milieu alcalin, puis réactivée par diminution du pH avec de l'acide sulfurique. Différents régulateurs de pH ont été testés lors de cette étude.

Les résultats de l'étude de la réactivation d'une pyrite (chapitre 4) ont démontré l'efficacité de la réactivation par la diminution du pH. La réversibilité des surfaces de la

pyrite a été démontrée pendant un cycle dépression/réactivation, réversible en termes de nature et quantité d'espèces superficielles et de capacité d'adsorption de collecteur. Le collecteur de type xanthate s'adsorbe préférentiellement en surface de la pyrite en milieu acide-neutre (pH 5-6) laissant présager une excellente flottabilité des particules. Toutefois, la diminution du pH consomme beaucoup d'acide, notamment lors de l'utilisation de régulateurs industriels sous forme solide. De plus, la chute du pH en deçà de 8 déstabilise les carbonates et entraîne leur dissolution. Les carbonates sont les minéraux les plus efficaces dans la neutralisation du drainage minier acide. Dans le cas où la désulfuration ne parviendrait pas à extraire suffisamment de sulfures, ce sont les minéraux neutralisant qui limiteront le DMA issu des sulfures résiduels. Une désulfuration à pH acide-neutre semble certainement très efficace pour le retrait des sulfures mais elle risque de diminuer aussi le potentiel de neutralisation du rejet désulfuré.

Pour limiter le risque de dissolution des carbonates, les travaux fondamentaux ont porté sur l'étude de la flottation de la pyrite en milieu alcalin (chapitre 5). Ces conditions se rapprochent d'un rejet de concentrateur à la sortie du concentrateur minéral. Pour augmenter la similitude avec les étapes de traitement minéral subies par un rejet de concentrateur, une aération a été associée au conditionnement en milieu alcalin avec de la chaux solide et avant la flottation de la pyrite pure. Cette étape représente l'aération subie par un rejet de concentrateur lors des différentes flottations des sulfures de cuivre et de zinc de la chaîne de traitement du minerai. Il a alors été démontré que l'aération réactivait les surfaces de la pyrite en oxydant le fer ferreux en fer ferrique et favorisait l'adsorption du collecteur en milieu alcalin. La présence, favorisée en milieu alcalin, de carbonate de calcium, conséquent de l'utilisation de chaux en milieu aéré atmosphérique, diminue l'affinité du xanthate avec la pyrite et entraîne des difficultés pour la désulfuration.

Les mécanismes des interactions xanthate-pyrite issus des études fondamentales doivent

être validés par une application sur un matériel représentatif. L'échelle d'étude de phénomènes en traitement des minerais peut être variée. L'échelle laboratoire comprend généralement des travaux sur quelques grammes à quelques kilogrammes de matériel et utilisant des procédés fonctionnant généralement en essais discontinus. Le palier succédant au laboratoire est, généralement, l'échelle semi-pilote à pilote, avec un procédé continu et des débits de centaines de kilogrammes à quelques tonnes par heure. L'échelle industrielle quant à elle possède des débits de dizaines voire de centaines de tonnes par heure.

Les essais appliqués ont donc été réalisés sur un rejet de concentrateur réel présentant une minéralogie complexe. Cependant, la première étape du traitement du minerai est la connaissance du matériel à traiter. Une caractérisation minéralogique est donc capitale avant toute application d'une technique de séparation. Le chapitre 2 porte sur le développement d'une méthode minéralogique pour la caractérisation d'un résidu minier à désulfurer. Une méthode de caractérisation minéralogique a été développée à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à un détecteur de rayon X, à un système de microanalyse et d'analyse d'image. Un logiciel a aussi été conçu pour extraire l'information minéralogique sous forme de granulo-minéralogie, paramètre très informatif pour la désulfuration.

Les essais appliqués ont été contraints par les faits suivants : les essais en milieu industriel sont généralement très difficiles, compte tenu de la variabilité du minerai et des imprévus entraînant l'arrêt de la chaîne de traitement. L'échantillonnage de rejet de concentrateur et l'étude au sein du laboratoire sont une pratique garantissant l'homogénéité des résultats des essais. Cependant, dans bien des cas, le transport et le stockage du matériel avant essai prennent un temps relativement long. De plus, il est démontré qu'un rejet de concentrateur peut évoluer très rapidement, en quelques heures. Ainsi, le transport et le stockage du matériel ne permettent pas de garantir une corrélation suffisante des résultats avec le rejet de concentrateur industriel. Pour

l'ensemble de ces raisons, il a donc été choisi de réaliser les travaux appliqués de la désulfuration sur un rejet de concentrateur reconstitué en laboratoire à partir de roches stériles. Les préparations de rejet ont été réalisées quotidiennement afin de garantir un état faiblement oxydé des sulfures dans la pulpe.

Les essais appliqués ont nécessité la construction d'un broyeur à barres de laboratoire. La cellule Denver traditionnelle a aussi été modifiée pour augmenter la reproductibilité des essais de flottation. Le chapitre 6 rapporte une description détaillée du protocole utilisé et le montage broyage-flottation mis en place lors des essais appliqués. Les résultats ont mis l'accent sur l'effet du pH de flottation et de la concentration en collecteur. Plusieurs axes d'observation ont été utilisés pour la présentation des résultats : la cinétique des essais de flottation, la quantification du collecteur résiduel, la physico-chimie et la chimie de la solution ainsi que la chimie des surfaces minérales.

Les mécanismes issus des études fondamentales ont été validés à l'échelle appliquée. Les essais avec le montage broyage-flottation ont confirmé les différences des deux mécanismes d'interaction du xanthate avec la pyrite à pH acide-neutre (5-6), où l'adsorption du collecteur est grandement favorisée et à pH alcalin (> 9), où la pyrite nécessite une activation par aération. Le comportement de la mousse est grandement influencé par ces mécanismes d'adsorption. La carbonatation induite par l'utilisation de chaux a aussi été observée. Des recommandations sur la stratégie d'application de la désulfuration, en fonction du type de résidu, ont été émises.

7.2. Conclusions générales

Les objectifs de ce travail de doctorat étaient l'étude des mécanismes de la désulfuration environnementale. Les travaux ont compris la description de l'état des surfaces pendant la dépression de la pyrite, la compréhension du phénomène de réactivation et la description des espèces superficielles impliquées dans l'adsorption du xanthate. Les

objectifs de ce projet comprenaient aussi une validation des mécanismes fondamentaux à une échelle appliquée au rejet de concentrateur générateur de drainage minier acide.

Du point de vue fondamental, les mécanismes de dépression, de réactivation et de flottation de la pyrite avec un collecteur de type xanthate ont été précisés. Deux zones de flottation ont été mises en évidence selon le pH de la pulpe. À pH acide-neutre (5-6), le collecteur s'adsorbe très aisément sur les surfaces de la pyrite car elles présentent une grande quantité de sulfates ferreux superficiels. Les sulfates ferreux seraient les sites réactifs dans de telles conditions et la formation du dixanthogène, composé hautement hydrophobe, serait réalisée principalement via un intermédiaire de type complexe xanthate ferreux. Un complexe de xanthate ferrique plus stable se formerait en parallèle par chimisorption en surface de la pyrite et permettrait la physisorption du dixanthogène.

En conditions alcalines (pH > 10), les sulfates ferriques et les sulfates ferriques hydroxylés dépriment la surface de la pyrite en bloquant les sites actifs. Seule la réactivation par l'oxygène provenant de l'aération lors de la flottation semble permettre l'adsorption du xanthate en surface de la pyrite. Les sites actifs seraient dans ces conditions des hydroxydes ou des oxyhydroxydes de fer ferrique, puisque les sulfates ferreux sont peu présents à pH alcalins. L'adsorption du xanthate débuterait par la formation d'un complexe xanthate ferrique chimisorbé sur les surfaces de la pyrite. Le dixanthogène se formerait par oxydation du xanthate ionique ou du complexe xanthate ferrique de surface couplé à la réduction de l'oxygène. La physisorption en multicouches avec de fortes concentrations en xanthate permettrait une excellente flottation dans ces conditions. Les pH alcalins diminuent cependant sensiblement la sélectivité de la flottation, car la dépression à la chaux entraîne la précipitation de carbonate de calcium qui s'adsorbe aussi sur les surfaces de la pyrite et en diminue l'affinité pour le collecteur.

Les résultats n'ont cependant pas permis d'avancer d'explication sur la faible flottabilité

souvent observée dans le domaine intermédiaire de pH (6-8). La raison actuellement admise par la communauté scientifique est la présence, en surface de la pyrite, d'un complexe xanthate – fer ferrique doublement hydroxylé dont les propriétés hydrophobes sont nettement plus faibles que les autres complexes métal – xanthate.

Du point de vue appliqué, les travaux ont permis le développement d'une méthode de caractérisation minéralogique informative et prometteuse pour la minéralogie et la granulo-minéralogie d'un rejet de concentrateur. La désulfuration a été très efficace pour diminuer le potentiel d'acidité d'un rejet de concentrateur produit en laboratoire à partir de roches stériles réelles et complexes. Tous les mécanismes fondamentaux observés ont été retrouvés dans les travaux appliqués. Dans le cas de rejets de concentrateur avec peu de minéraux neutralisants, la classification du rejet final désulfuré dans la zone non génératrice d'acide a été difficile. Seuls des essais cinétiques pourraient confirmer le caractère non générateur suspecté pour les rejets désulfurés. La désulfuration environnementale en conditions acides-neutres a été plus efficace qu'en conditions alcalines. Cependant, les faibles pH risquent de favoriser la dissolution des carbonates, principaux minéraux neutralisants.

Les modèles de description des surfaces minérales présentés dans ces travaux de doctorat ne sont cependant valables que pour un sulfure de type pyrite. En effet, la distribution des espèces superficielles et leur nature peuvent varier très fortement d'un sulfure à l'autre. La chalcopyrite, par exemple, présente plutôt une distribution d'espèces oxydées sous forme de couches relativement continues et homogènes sur la surface. Par contre, l'ensemble du protocole de recherche proposé est reproductible sur un autre sulfure et pourrait aboutir à une description de la surface et ainsi permettre ainsi de relier la chimie superficielle d'un sulfure à son comportement pendant la flottation.

7.3. Perspectives

Ce travail a permis de mettre en évidence l'importance des différents conditionnements superficiels associés à un sulfure de rejet de concentrateur. Ces conditionnements se caractérisent essentiellement par les différentes étapes de la chaîne de traitement du minerai dont le rejet est issu. Le traitement comporte principalement des étapes de fractionnement et de ségrégation des minéraux. Les minéraux sont traités sous forme de pulpe et la grande réactivité des sulfures est mise en jeu dans cet environnement aqueux et gazeux. L'état de surface des sulfures en fin de traitement est donc capital pour leur flottation. Ce travail de thèse a porté principalement sur l'effet du pH, de la concentration en collecteur et de l'aération, mais dans des cas bien précis de minéral pur et broyé à sec en contexte de laboratoire. A partir de l'état des surfaces de la pyrite, il a été possible d'associer un comportement lors d'une technique de séparation minérale comme la flottation. Les modèles de surfaces minérales peuvent donc avoir des implications industrielles directes.

Il serait intéressant de pouvoir sonder l'état des surfaces en contexte industriel. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et en mode réflexion diffuse a prouvé sa valeur dans le cadre de la description de l'état des surfaces. Cependant, elle nécessite l'utilisation de minéraux purs. Une sonde des états de surface pourrait être proposée en immergant un minéral cible dans la pulpe du procédé industriel et en analysant les surfaces ainsi conditionnées en spectrométrie infrarouge et en Raman. La préparation, la pureté et la granulométrie du minéral cible devront être soigneusement sélectionnées car ils ont influencé les états de surface de la pyrite. La membrane de la sonde devra aussi faire l'objet d'attention particulière pour ne par influencer la mesure. Les différents points stratégiques d'un procédé pourront être ainsi analysés, précisant l'influence d'une étape spécifique de traitement des minerais sur l'état des surfaces d'un minéral donné.

Le sondage direct de l'état des surfaces en contexte industriel bénéficierait sans doute d'une connaissance plus appronfondie des effets du pH et du potentiel d'oxydoréduction

sur la nature des phases oxydées formées sur l'hétérogénéité de la surface en latérale et en profondeur et sur la nature des phases superficielles de la pyrite. Pour ce faire, différentes méthodes pourraient être couplées : la préparation d'un échantillon dans un réacteur électrochimique, l'analyse chimique de la surface par XPS ou par microscopie Raman et l'analyse de la topologie par la microscopie à force atomique ou à effet tunnel.

Si l'état des surfaces ne peut pas être sondé directement en contexte industriel, les travaux présentés dans le chapitre 6 ont montré que la chimie et la spéciation du fer en solution seraient reliées aux intéractions xanthate-pyrite. Le suivi de la solution d'une pulpe est relativement accessible en milieu industriel, notamment par des analyses chimiques et spectrophotométriques en ligne, mais aussi par l'utilisation d'électrodes de métaux nobles ou minérales.

Parallèlement, les caractéristiques minéralogiques devraient être étudiées de manière plus approfondie que la minéralogie ou la granulo-minéralogie du matériel. Ainsi, la libération d'une phase minérale cible et la mixité des grains sont des paramètres déterminant la séparation des minéraux. La surface spécifique et la surface d'exposition d'une phase minérale sont aussi essentielles pour les processus superficiels comme la flottation. Finalement, la composition élémentaire d'un minéral est aussi non négligeable. Par exemple, la sphalérite, dont la composition en fer peut varier de 0 à 13 % poids, peut présenter des comportements, vis-à-vis de la flottation, différents selon sa composition. Les développements réalisés durant ce doctorat ont placé les bases d'une méthode très prometteuse pour l'estimation du potentiel générateur d'un résidu de concentrateur, mais aussi pour la prise de décision quant à sa gestion par désulfuration.

Du point de vue environnemental, la désulfuration apparaît comme une technique très prometteuse, compatible avec une politique de développement durable de l'industrie minière. Cependant, elle ne constitue pas une solution à elle seule au drainage minier acide. La désulfuration diminue le volume de rejet à gérer en concentrant les sulfures.

Des techniques de stockage par remblai en pâte souterrain ou en surface, ou bien encore, par couvertures à effet de barrière capillaire sont indispensables à la prévention du DMA pour le concentré sulfuré produit par désulfuration environnementale.

RÉFÉRENCES

ABRAITIS, P.K., BRANDON, N.P., ENGLAND, K.E.R., KELSALL, G.H., LENNIE, A.R., PATTRICK, R.A.D., VAUGHAN, D.J. et YIN, Q. (2000). Electrochemical oxidation of pyrite in alkaline electrolytes: an investing employing cyclic voltammetry, *in situ* scanning probe microscopy and *ex-situ* X-ray photoelectron spectroscopy. *Proceedings of the International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*. R. Woods et F.M. Doyle, Electrochemical Society, 206-216.

ABRAITIS, P.K., PATTRICK, R.A.D. et VAUGHAN, D.J. (2003). Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 74 : 41-59.

ABRAMOV, A.A. (1965). Effect of pH on the condition of pyrite surface. *Tsvetnye Metally*, 6 : 33-36.

ABRAMOV, A.A. et AVDOHIN V.M. (1997). *Oxidation of sulfide Minerals in Benefication Processes*. Gordon and Breach Science Publishers, 321 p.

ADAM, K., NATARAJAN, K.A. et IWASAKI, I. (1984). Grinding media wear and its effect on the flotation of sulfide minerals. *International Journal of Mineral Processing*. 12 : 39-54.

ADAMS, F., ADRIAENS, A. et BOGAERTS, A. (2002). Can plasma spectrochemistry assists in improving the accuracy of chemical analysis ? *Analytical Chimica Acta*, 456 : 63-75.

AGAR, G.E., CHIA, J. et REQUIS. C.-L. (1998). Flotation rate measurements to optimize an operating circuit. *Minerals Engineering*, 11(4) : 347-360.

AHLBERG, E., FORSSBERG, K.S.E. et WANG, X.-H. (1990). The surface oxidation of pyrite in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20 : 1033-1039.

ALDRICH, C. et FENG, D. (1999). Technical Note. Effect of ultrasonic preconditioning of pulp on the flotation of sulphide ore. *Minerals Engineering*, 12(6) : 701-707.

ALEGRIA, B., EL-SHALL, H. et ZUCKER, G. (1982). Use of non-toxic reagents in the

depression of pyrite. *Proceedings of the 111th AIME Annual Meeting and Exhibit*, Dallas, 32 p.

ALLARD, B. et SOTIN, C. (1988). Determination of mineral phase percentage in granular rocks by image analysis on a microcomputer. *Computers & Geosciences*, 14(2) : 261-269.

ALLEN, T. (1997). *Particle Size Measurement*. 5th edition. Chapman & Hall, 1 : 62-65.

ALLISON, S.A., HARRIS, P.J. et NICOL, M.J. (1982). Interactions between sulphide minerals and metal ions in the activation, deactivation, and depression of mixed-sulphide ores. *MINTEK reports*, Mineral and process chemistry division, No M29.

APLAN, F.F. et CHANDER, S. (1988). Collectors for sulfide mineral flotation. *Reagents in Mineral Technology*. P. Somasundaran et B.M. Moudgil. Elsevier, Amsterdam, Surfactant Science Series, 27 : 335-369.

ATTIA, Y.A. et FUNG, A. (1993). Chemical desulphurization of Canadian high sulfur coal with potassium permanganate. *Proceedings of the 5th Processing and Utilization of High-Sulfur Coals*. B.K. Pareck et J.G. Groppo. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 263-282.

AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B. et BERNIER, L. (2002a). *Environnement et gestion des rejets miniers*. Manuel sur cédérom. Presse Internationale de Polytechnique.

AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B., BERNIER, L., CHAPUIS, R., JULIEN, M., BELEM, T., SIMON, R., MBONIMPA, M., BENZAAZOUA, M. et LI, L. (2002b). La gestion des rejets miniers dans un contexte de développement durable et de protection de l'environnement. *Congrès annuel de la société canadienne de génie civil*, Article No. GE-045.

AUBERTIN, M. (1991). La problématique de la gestion des résidus miniers au Québec. *Les Mines, le Développement Durable, et l'Environnement, Collection Environnement et Géologie*. Association Professionnelle des Géologues et Géophysiciens du Québec, 12 : 139-152.

AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B., BARBERA, J.M., CHAPUIS, R.P., MONZON, M. et AACHIB, M. (1997). Construction and instrumentation of in situ test plots to evaluate covers

built with clean tailings. *Proceedings of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage,* Vancouver, 2 : 715-730.

BALÁŽ, P. (2000). *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 278 p.

BALÁŽ, P. (2004). Mechanochemistry of sulphides. *Journal of Materials Science*, 39 : 5097-5102.

BALDERRAMA, R.M. (1995). Tailings reprocessing as source control for acid rock drainage. *Proceedings of the XIXth International Mineral Processing Congress*, 4, 115-119.

BALL, B. et RICKARD, R.S. (1976). The chemistry of pyrite flotation and depression. *Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume*. M.C. Fuerstenau, New York : AIME, 1 : 428-484.

BALTRUS J.P. et DIEHL J.R. (1994). An investigation of the weathering behaviour of coal-derived pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy. *Fuel*, 73(2) : 229-235.

BALTRUS J.P. et PROCTOR, A. (1990). Composition of overlayers on oxidized pyrite surfaces. *Applied Surface Science*, 44 : 147-150.

BARBERY, G. (1984). Mineral liberation using stereological methods: a review of concepts et problems. *Proceedings of Applies Mineralogy II*. W.C. Park, D.M. Hausen et R.D. Hagni, TMS/AIME, 171-190.

BARBERY, G. (1991). *Mineral Liberation Measurement, Simulation and Practical Use in Mineral Processing*. Edition GB, Quebec.

BARGAR, J.R., KUBICKI, J.D., REITMEYER, R., et DAVIS J.A. (2005). ATR-FTIR spectroscopic characterization of coexisting carbonate surface complexes on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(6) : 1527-1542.

BARGAR, J.R., REITMEYER, R., LENHART, J.J. et DAVIS J.A. (2000). Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16) : 2737-2749.

BASTIN, D., FRENAY, J. et PHILIPPART, P., (2003). Ammonium sulphate as promoting

agent of the sulphidization process of Cu-Co oxides ores from the Luiswishi deposit (DRC). *Proceedings Flotation 03*. B. Wills, Minerals Engineering Conference, Helsinki.

BAYRAKTAR, I. et SAKLAR, S. (2001). Investigation of the relationship between the particle size distribution and the kinetic parameters in pyrite flotation. *Minerals and Metallurgical Processing*, 18 : 110-116.

BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., DAGENAIS, A.-M. (2001). Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. *Proceedings Tailings and Mine Waste'01*, Fort Collins. January 2001, Balkema Ed., Rotterdam, 263-272.

BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., DAGENAIS, A.-M., et ARCHAMBAULT, M. (2004). Kinetic test comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology* (DOI 10.1007/s00254-004-1113-1).

BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B. et LELIÈVRE, J. (1998). Non-selective froth flotation of sulphide minerals for environmental tailings management. *Proceedings of the Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, Ottawa, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 696a-696k.

BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., KONGOLO, M., MCLAUGHLIN, J. et MARION, P. (2000a). Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 60 : 57-74.

BENZAAZOUA, M. et KONGOLO, M. (2003). Physico-chemical properties of tailings slurries during environmental desulphurization by froth flotation. *Minerals Engineering*, 69 : 221-234.

BENZAAZOUA, M., KONGOLO, M. et BUSSIÈRE, B. (2000b). Effect of the Granulometry on the Desulphurization Feasibility of Mine Tailings. *Proceedings of the International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Denver, 2 : 853-861.

BENZAAZOUA, M., OUELLET, J., SERVANT, S., NEWMAN, P. et VERBURG, R. (1999). Cementitious backfill with high sulfur content. *Physical chemical, and mineralogical characterization. Cement and Concrete Research*, 29 : 719-725.

BERGLUND, G. (1991). Pulp chemistry in sulphide mineral flotation, *International*

Journal of Mineral Processing, 33 : 21-31.

BERNARD, A.J., POIROT, J.P., GUILLOU, J.J. et MARION, P. (2002). *Minéralogie appliquée, microscopie en lumière réfléchie*. École nationale Supérieure de Géologie, 117 p.

BIZOUARD, H. (1996). *Introduction à l'analyse quantitative*. École d'été de Microanalyse et Microscopie Électronique à Balayage, Louvain la Neuve, 1-12.

BLAZY, P., (1970). *La Valorisation des Minerais*. Paris : Presses Universitaires de France, 412 p.

BLAZY, P., JDID, E.-A., YVON, J., CASES, J.M., DE DONATO, P., KONGOLO, M., MICHOT, L., PAPIRER, E. et FRANCHOMME, P. (1996). Aspects théoriques du broyage. *Revue de l'Industrie Minière – Mines et Carrières*, Novembre : 15-34.

BLOWES, D.W., JAMBOR, J.L., HANTON-FONG, C.J., LORTIE, L. et GOULD,D. (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry*, 13(6) : 687-705.

BOIS, D., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., KONGOLO, M. et POIRIER, P. (2005). A feasibility study on the use of desulphurized tailings to control acid mine drainage. *CIM-ICM Bulletin*, 98(1087) : 8 p.

BONNISSEL-GISSINGER, P., ALNOT, M., EHRHARDT, J.-J. et BEHRA, P. (1998). Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environmental Science & Technology*, 32(19) : 2839-2845.

BORDA, M.J., ELSETINOW, A.R., STRONGIN, D.R. et SCHOONEN, M.A. (2001). Pyrite-induced hydrogen peroxide formation as a driving force in the evolution of photosynthetic organisms on an early Earth. *Astrobiology*, 1(3) : 283-288.

BORDA, M.J., ELSETINOW, A.R., STRONGIN, D.R. et SCHOONEN, M.A. (2003a). A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5) : 935-939.

BORDA, M.J., STRONGIN, D.R. et SCHOONEN, M.A. (2003b). A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by ferric iron. *American Mineralogist*, 88 : 1318-

1323.

BORDA, M.J., STRONGIN, D.R. et SCHOONEN M.A. (2004). A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8) : 1807-1813.

BOULTON, A., FORNASIERO, D. et RALSTON, J. (2001). Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers. *International Journal of Mineral Processing*, 61 : 13-22.

BOULTON, A., FORNASIERO, D. et RALSTON, J. (2003). Characterisation of sphalerite and pyrite flotation samples by XPS and Tof-SIMS, *International Journal of Mineral Processing*, 70 : 205-219.

BOZKURT, V., XU, Z. et FINCH, J.A. (1998). Pentlandite / pyrrhotite interaction and xanthate adsorption. *International Journal of Mineral Processing*, 52 : 203-214.

BOZKURT, V., XU, Z. et FINCH, J.A. (1999). Effect of depressants on Xanthate adsorption on pentlandite and pyrrhotite: single vs mixed minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38 : 105-112.

BRION, D. (1980). Étude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielles de FeS_2, $CuFeS_2$, ZnS et PbS à l'air et dans l'eau. *Applications of Surface Science*, 5 : 133-152.

BUCKLEY, A.N., GOH, S.W., LAMB, R.N. et WOODS, R. (2003). Interaction of thiol collectors with pre-oxidised sulfide minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 72 : 163-174.

BUCKLEY, A.N. et WOODS, R. (1987). The surface oxidation of pyrite. *Applied Surface Science*, 27 : 437-452.

BUCKLEY, A.N. et WOODS, R. (1997). Chemisorption – the thermodynamically favoured process in the interaction of thiol collectors with sulphide minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 27 : 437-452.

BULUT, G., ARSLAN, F. et ATAK, S. (2004). Flotation behaviors of pyrites with different chemical compositions. *Minerals and Metallurgical Processing*, 21(2) : 86-92.

BULUT, G., et ATAK, S. (2002). Role of dixanthogen on pyrite flotation: solubility,

adsorption studies and Eh, FTIR measurements. *Minerals & Metallurgical Processing*, 19(2) : 81-86.

BUSHELL, C.H.G., KRAUSS, C.J. et BROWN, G. (1961). Some reasons for selectivity in copper activation of minerals. *Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, 64 : 177-184.

BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M., AUBERTIN, M., LELIÈVRE, J., BOIS, D. et SERVANT, S. (1998). *Valorisation des résidus miniers : une approche intégrée – Phase II*. Rapport Final soumis au Ministère des Ressources Naturelles du Québec. Programme NEDEM, 198 p.

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*, 45 : 609-622.

BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M., KONGOLO, M. et AUBERTIN, M. (2002). Intégration de la désulfuration dans la restauration des sites miniers générateurs de DMA. *Proceedings of the Symposium sur l'Environnement et les Mines*, Rouyn-Noranda, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.

BUSSIÈRE, B., LELIÈVRE, J., OUELLET, J. et BOIS, D. (1995). Utilisation de résidus miniers sulfurés comme recouvrement pour prévenir le DMA; analyse technico-économique sur deux cas réel. *Proceedings Sudbury '95*. T.P., Hynes et M.C., Blanchette, Sudbury, Conference on Mining and the Environment. 1 : 59-68,

BUXTON, G.V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P. et ROSS, A.B., (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^{\bullet}OH/^{\bullet}O^{-}$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2) : 513-886.

CALDEIRA, C.L., CIMINELLI, V.S.T., DIAS, A. et OSSEO-ASARE, K. (2003). Rhombohedral-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system $Ca(OH)_2$-CO_2-H_2O. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 : 434-440.

CARMONA, J.G., MORALES, J.G. et CLEMENTE, R.R. (2003). Pyrite oxidation in alkaline

solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4) : 373-386.

CASES, J.M., DE DONATO, P. et KONGOLO, M. (1990a). Mécanismes de fixation de l'amylxanthate de potassium sur la galène et la pyrite : conséquences sur la flottation de ces minéraux. *Journal de Chimie Physique*, 86(2) : 409-429.

CASES, J.M., DE DONATO, P. et KONGOLO, M. (1991a). Mécanisme d'adsorption de l'amylxanthate sur la galène et la pyrite : Conséquences pour la flottation des minéraux. *Valorisation des ressources minérales: Recueil des communications*, Paris : Bureau des Recherches Géologiques et Minières, 182 : 279-287.

CASES, J.M., DE DONATO, P., KONGOLO, M. et MICHOT, L. (1989a). An infrared investigation of amylxanthate adsorption by pyrite after wet grinding at natural and acid pH. *Colloids and Surfaces*, 36 : 323-338.

CASES, J.M., DE DONATO, P., KONGOLO, M. et MICHOT, L. (1989b). K-amylxanthate adsorption on finely ground galena and pyrite related to grinding pretreatment and flotation. *Proceedings of the 118th Annual Meeting of AIME*, Las Vegas : Society of Mining Engineers, paper 89-62, 19 p.

CASES, J.M., DE DONATO, P., KONGOLO, M. et MICHOT, L.J. (1991b). Interaction between finely ground pyrite with potassium amylxanthate in flotation: Influence of pH, grinding and collector concentration. *Proceedings of the 3rd International Symposium on Beneficiation and Agglomeration*, D.N. Dey, Calcutta, 121-131.

CASES, J.M., DE DONATO, P., KONGOLO, M., MICHOT, L. et ERRE, R. (1990b). Interaction between finely ground galena and pyrite with potassium amylxanthate in relation to flotation: 2. Influence of grinding media and natural pH. *International Journal of Mineral Processing*, 30 : 35-67.

CASES, J.M., DEGOUL, J., GOUJON, G. et DELON, J.-F. (1975). Influence du broyage sur les propriétés superficielles des solides et leur collection. *Industrie Minérale – Minéralurgie*, Octobre, 1-8.

CASES, J.M., KONGOLO, M., DE DONATO, P. ET MICHOT, L.J. (1991c). Interaction of finely ground galena and potassium amylxanthate in relation to flotation: influence

of pH, grinding and collector concentration. *Proceedings of the XVII International Mineral Processing Congress*, Dresden, 2 : 93-104.

CASES, J.M., KONGOLO, M., DE DONATO, P. et MICHOT, L., (1992). Interaction between finely ground pyrite with potassium amylxanthate in flotation: influence of pH, grinding media and collector concentration, non publié.

CASES, J.M., KONGOLO, M., DE DONATO, P., MICHOT, L. et BURNEAU, A. (1989c). Influence des différents types de broyage fin sur les propriétés superficielles des minéraux. Conséquences sur la collection et la flottation de la galène. *Revue de l'Industrie Minière – Mines et Carrières – Techniques*, Août-Septembre : 2-11.

CASES, J.M., KONGOLO, M., DE DONATO, P., MICHOT, L. et ERRE, R. (1990c). Interaction between finely ground galena and potassium amylxanthate in flotation: 1. Influence of alkaline grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 28 : 313-337.

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*, 38 : 267-299.

CASES, J.M., KONGOLO, M., DE DONATO, P., MIELCZARSKI, J.M., BARRÈS, O., BOUQUET, E. et FRANCOS, A. (1995). Characterization of surface products of xanthate interactions with sulfide minerals: influence of fine-grinding and mechanism of collector adsorption-abstraction. *Proceedings Mineral Processing, Recent Advances and Future Trends*. S.P. Mehrotra et R. Shekhar, Kanpur : Allied Published Limited, 13-28.

CASTAING, R. (1951). *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique*. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris, Publications ONERA N. 55.

CECILE, J.L. (1985). Application of XPS in the study of sulphide mineral flotation. A review. *Proceedings Developments in Mineral Processing* : Lulea, 6 : 61-80.

CERVELLE, B., BÉDIDI, A. et FLAY, N. (1996). Diffuse reflectance properties of mineral

bearing surfaces. *Photo-interpretation*, 2 : 35-55.

CHANDER, S. (1985). Oxidation/reduction effects in depression of sulfide minerals – A review. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2 : 26-35.

CHANDER, S. (1988). Electrochemistry of sulfide mineral flotation. *Minerals and Metallurgical Processing*, 5 : 104-114.

CHANDER, S. (1988). Inorganic depressants for sulphide minerals. *Reagents in Mineral Technology*. P. Somasundaran et B.M. Moudgil, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 27 : 430-469.

CHANDER, S. (1988). On the design of a feedback reagent control system for sulfide mineral flotation. *Proceedings of XVIth International Mineral Processing Congress*, K.S.E. Forssberg. Toronto, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, paper IV-1, 1-14.

CHANDER, S. (1991). Electrochemistry of sulfide mineral flotation: Growth characteristics of surface coatings and their properties, with special reference to chalcopyrite and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 33 : 121-134.

CHANDER, S. (2003). A brief review of pulp potential in sulfide flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 72 : 141-150.

CHANDER S. et BRICENO, A. (1987). Kinetics of pyrite oxidation. *Minerals and Metallurgical Processing*, 4 : 171-176.

CHANDER, S., BRICENO, A. et PAND, J. (1993). Mechanism of sulfur oxidation in pyrite. *Mineral and Metallurgical Processing*, 10 : 113-118.

CHANDER, S. et KHAN, A. (2000). Effect of sulfur dioxide on flotation of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 58 : 45-55.

CHANTURIYA, V.A., VIGDERGAUZ, V.E., NEDOSEKINA, T.V., PANOVA, M.V. et GROMOVA, N.K. (1997). Electrochemical study of wettability of sulfide minerals under flotation conditions: pyrite, pyrrhotite, and arsenopyrite. *Journal of Mining Science*, 33 : 258-264.

CHARLOT, G. (1969). Les composés du soufre. *Les réactions chimiques en solution.*

L'analyse qualitative minérale, Masson et Cie, Paris, 500 p.

CHARPIN, J. et RASNEUR, B. (1982). Mesure des surfaces spécifiques. *Traité Analyse et Caractérisation, Les Techniques de l'Ingénieur*, PE 1045:1-17.

CHEREVATY, R.M. et AGAR, G.E. (2004). The design of a laboratory flotation cell for rate measurements. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 43(1) : 43-50.

CHERNYSHOVA, I.V. (2003). An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558 : 83-98.

CHOMEL, P. et ROCHER, A. (1989). Optique électronique et microscopie électronique à balayage, dans Microcaractérisation des Solides. *Méthodes d'observation et d'analyse*, M. Ammou, Centre Régional d'Analyse des Matériaux, 137-223.

CHRISTIAN, G.D. (1994). *Analytical Chemistry*, 5th edition. Wiley & Sons, New York, 812 p.

CHRISTY, A.A., LIANG, Y.Z., HUI, C., KVALHEIM, O.M., et VELAPOLDI, R.A. (1993). Effect of particle size on diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of polystyrene spheres. *Vibrational Spectroscopy*, 5 : 233-244.

CHRISTY, A.A., KVALHEIM, O.M., et VELAPOLDI, R.A. (1995). Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka – Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*, 9 : 19-27.

CLARK, L.C. et CLARK, E.W. (1987). A personalized history of the Clark oxygen electrode. *Int. Aneshtesoil. Clin.*, 25 : 1-29.

CLARK, D.W., NEWELL, A.J.H., CHILMAN, G.F. et CAPPS, P.G. (2000). Improving flotation recovery of copper sulphides by nitrogen gas and sulphidisation conditioning. *Minerals Engineering*, 13 : 1197-1206.

CLARK, T.R. et OLSON, G.J. (1993). Biodepyritization of Pittsburgh seam coal: Mechanism and implications for process design. *Proceedings of the 5th Processing and Utilization of High-Sulfur Coals.* B.K. Pareck et J.G. Groppo, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 323-330.

CLARKE, P., FORNASIERO, D., RALSTON, J. et SMART R.St.C. (1995). A study of the removal of oxidation products from sulfide mineral surfaces. *Minerals*

Engineering, 8(11) : 1347-1357.

CLIFFORD, R.K., PURDY, K.L. et MILLER, J.D. (1975). Characterization of sulfide mineral surfaces in froth flotation systems using electron spectroscopy for chemical analysis. *AIChE Symposium Series on Advances in Interfacial Phenomena*, 150(71) : 138-147.

CONNOLLY, J.R. (2003). *Introduction to Quantitative X-ray Diffraction Methods*. Note de cours EPS400-002, University of New Mexico.

COUCOUVANIS, D. (1970). The chemistry of dithioacid and 1,1 dithiolate complexes. *Progr. in inorganic chemistry*, 11, 233-271.

CROZIER, R.D. (1992). *Flotation Theory, Reagents & Ore Testing*. Pergamon Press: Oxford, 342 p.

CREELMANN, R.A. et WARD, C.R. (1996). A scanning electron microscope method for automated, quantitative analysis of mineral matter in coal. *International Journal of Coal Geology*, 30 : 249-269.

CROPP, A. F., BUTCHER, A. R., FRENCH, D., GOTTLIEB, P., O'BRIEN, G. et PIRRIE, D. (2003). Automated measurement of coal and mineral matter by QemSCAN – A new mineralogical tool based on proven QEM*SEM technology. *Proceedings of the Applied Mineralogy'03 Conference*. B. Wills, Mineral Engineering International, Helsinki.

CRUNDWELL, F.K. (1988) Effect of iron impurity in zinc sulphide concentrates on the rate of dissolution. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 34 : 1128-1134.

CYTEC CHEMICALS (1989). *Manuel des produits chimiques pour l'industrie minière*. 194 p.

DE DONATO, P. (1987). *Étude des mécanismes d'adsorption du n-amylxanthate de potassium sur la galène et la pyrite*, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de Géologie, Institut National Polytechnique de Lorraine, 204 p.

DE DONATO, P., CASES, J.M. et KONGOLO, M. (1989a). Adsorption mechanisms of potassium amylxanthate onto galena and pyrite, *Journal of Chemistry and Physics*,

86(2) : 409-429.

DE DONATO, P., CASES, J.M., KONGOLO, M., CARTIER, A. et RIVAIL, J.L. (1989b). Stability of the amylxanthate ion as a function of pH: modelling and comparison with the ethylxanthate ion. *International Journal of Mineral Processing*, 25 : 1-16.

DE DONATO, P., MUSTIN, C., BERTHELIN, J. et MARION, P. (1991). Spectroscopie infrarouge des phases pelliculaires observées au Microscope Électronique à Balayage sur une pyrite, au cours de son oxydation bactérienne. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, 312(II) : 241-248.

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*, 68 : 81-93.

DE DONATO, P., KONGOLO, M., YVON, J., BARRÈS, O., CASES, J.M., BENOIT, R. (1998). Effet de la fragmentation mécanique sur la composition superficielle des sulfures. *Industrie Minérale – Mines et Carrières - Les techniques*, Septembre : 27-31.

DE DONATO, P., KONGOLO, M., BARRÈS, O., YVON, J., ENDERLÉ, F., BOUQUET, E., ALNOT, M. et CASES, J.M. (1999). Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution. *Powder Technology*, 105 : 141-148.

DELESSE, A. (1848). Processus mécaniques de détermination de la composition des roches. *Annales des Mines*, série 4, 13 : 379-388.

DE LEEUW, N.H., PARKER, S.C., SITHOLE, H.M. ET NGOEPE, P.E. (2000).Modeling the surface structure and reactivity of pyrite: introducing a potential model for FeS_2. *Journal of Physical Chemistry*. 104 : 7969-7976.

DESCORTES, M., MERCIER, F., BEAUCAIRE, C., ZUDDAS, P. et TROCELLIER, P. (2001). Nature and distribution of chemical species on oxidized pyrite surface: Complementary of XPS and nuclear microprobe analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 181 : 603-609.

DESCHÊNES, G., ROUSSEAU, M., TARDIF, J. et PRUD'HOMME, P.J.H. (1998). Effect of the composition of some sulphide minerals on cyanidation and use of lead nitrate and oxygen to alleviate their impact. *Hydrometallurgy*, 50 : 205-221.

DESCHÊNES, G., LASTRA, R., BROWN, J.R., JIN, S., MAY, O. et Ghali, E. (2000). Effect

of lead nitrate on cyanidation of gold ores: progress on the study of the mechanisms. *Minerals Engineering*, 13 : 1263-1279.

DE WET, J.R., PISTORIUS, P.C. et SANDENBERGH, R.F. (1997). The influence of cyanide on pyrite flotation from gold leach residus with sodium isobutyl xanthate. *International Journal of Mineral Processing*, 49 : 149-169.

DONG-SU, K. (1998) Studies of the pyrrhotite depression mechanism with biethylenetriamine. *Bulletin Korean Chemical Society*, 19(8) : 840-846.

DROUET, B. (1999). *Caractérisation physico-chimique de l'Armac C en vue d'un procédé de désulfuration par flottation non sélective des sulfures, et comparaison avec l'amylxanthate de potassium*. Mémoire de Maîtrise, École nationale supérieure de géologie, Institut Polytechnique de Lorraine, 30 p.

DUC, C. (1992). *Flottation sélective pyrite/arsénopyrite : étude des phénomènes physico-chimiques de surface - influence de divers traitements*. Thèse de doctorat, Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Analytique. Université Nancy I.

DUNCUMB, P. et REED, S.J.B. (1968).The calculation of stopping power and backscatter effects in electron probe microanalysis. Proceedings Quantitative Electron Probe Microanalysis, K.F.J. Heinrich, U.S. Governement Printing Office, Washington, 299 p.

DUNN, J.G., GONG, W. et SHI, D. (1992). A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. *Thermochimica Acta*, 208 : 293-303.

DUNN, J.G., GONG, W. et SHI, D. (1993). A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. The influences of experimental variables. *Thermochimica Acta*, 215 : 247-254.

DUTRIZAC, J.E. et CHEN, T.T. (2003). Synthesis and properties of V^{3+} analogues of jarosite-group minerals. *The Canadian Mineralogist*, 41(2) : 479-488.

DUTRIZAC, J.E. et JAMBOR, J.L., (2000). Jarosites and their application in hydrometallurgy. *Proceedings Sulfate Minerals—Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*, C.N. Alpers, J.L. Jambor et D.K. Nordstrom. The Mineralogical Society of America, Washington, 405–452.

EGGLESTON, C.M., EHRAHARDT, J.-J. et STUMM, W. (1996). Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study. *American Mineralogist*, 81 : 1036-1056.

EGGLESTON, C.M. et HOCHELLA, M.F. (1990). Scanning tunneling microscopy of sulfide surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 : 1511-1517.

EGGLESTON, C.M., HUG, S., STUMM, W., SULZBERGER, B. et DOS SANTOS AFONSO, M. (1998). Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR ans STM observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 : 585-593.

ELSETINOW, A.R., BORDA, M.J., SCHOONEN, M.A.A. et STRONGIN, D.R. (2003). Supression of pyrite oxidation in acidic aqueous environnement using lipids having two hydrophobis tails. *Advances in Environmental Research*, 7 : 969-974.

EKMEKÇI, Z. et DEMIREL, H. (1997). Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. *International Journal of Mineral Procesing*, 52 : 31-48.

EKMEKÇI, Z. et HASSOY, H. (2000). Variations in pH, redox potential and oxygen concentration and their effect on mineral surface oxidation at Küre, Turkey, copper flotation plant. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, 109 : 112-116.

EL-SHALL, H.E., ELGILLANI, D.A. et ABDEL-KHALEK, N.A. (2000). Role of zinc sulfate in depression of lead-activated sphalerite. *International Journal of Mineral Procesing,* 58 : 67-75.

ENGEL, M.D., MIDDLEBROOK, P.D. et JAMESON, G.J. (1997). Advances in the study of high intensity conditioning as a means of improving mineral flotation performance. *Mineral Engineering*, 10(1) : 55-68.

ENGLAND, K.E.R., PATTRICK, R.A.D., CHARNOCK, J.M. et MOSSELMANS, J.F.W. (1999). Floating sulfides: activating and poisoning surfaces. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6 : 664-666.

ESHEL, G. LEVY, G.J., MINGELGRIN, U. et SINGER, M.J. (2004). Critical evaluation of the use of laser diffraction for particle-size distribution analysis. *Soil Science Society*

of America Journal, 68 : 736-743.

EVANGELOU, V.P. (1994). Oxidation proof silicate surface coating on iron sulfides. *United States Patent* : 54,94,703. U.S.A. : 1-14.

EVANGELOU, V.P. (1995). *Pyrite Oxidation and Its Control*. CRC Press, Boca Raton, 293 p.

EVANGELOU, V.C. et HUANG, X. (1994). Infrared spectroscopic evidence of an iron(II)–carbonate complex on the surface of pyrite. *Spectrochimica Acta*, 50A(7) : 1333-1340.

EYMERY, J.P. (1999). On a phase transformation produced by mechanical activation in iron pyrite. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 5 : 115-121.

EYMERY, J.P. et YLLI, F. (2000). Study of a mechanochemical transformation in iron pyrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 298 : 306-309.

FARMER, A. et COLLINGS, A. (2003). The application of power ultrasound to surface cleaning and activation in mineral processing. *Proceedings of the XXIInd International Mineral Processing Congress*, Cape Town : South African Institut of Mining and Metallurgy, 857-865.

FARMER, V.C. (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, London, 539 p.

FINKELSTEIN, N.P. (1997). The activation of sulphide minerals for flotation: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 52 : 81-120.

FINKELSTEIN, N.P. et ALLISON, S.A. (1976). The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfide: a review. *Flotation, A.M. Gaudin Memorial volume*, M.C. Fuerstenau, 1 : 415-457.

FINKELSTEIN, N.P., ALLISON, S.A., LOVELL, V.M. et STEWART, B.V. (1975). Natural and induced hydrophobicity in sulfide mineral systems. *Advances in Interfacial Phenomena of Particulate/Solution/Gas Systems*. P. Somasundaran, et R.B. Grieves, A.I.Ch.E., Chem. Eng. Prog. Symposium Series No 13, New York, 150(71) : 165-175.

FORNASIERO, D., EIJT, V. et RALSTON J. (1992). An electrokinetic study of pyrite

oxidation. *Colloids and Surfaces*, 62 : 63-73.

FORNASIERO, D. et RALSTON, J. (1992). Iron hydroxide complexes and their influence on the interaction between ethyl xanthate and pyrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 151(1) : 225-235.

FORSLING, W. et SUN, Z.-X. (1997). Use of surface complexation models in sulphide mineral flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 51 : 81-95.

FRANKLIN, J.M. (1995). Gîtes de sulfures massifs à métaux communs associés à des roches volcaniques. *Géologie des Types de Gîtes Minéraux du Canada no 8*, P-1 : 174-202.

FREEMAN, W.A., NEWELL, R. et QUAST, K.B. (2000). Effect of Grinding Media and NaHS on Copper Recovery at Northparkes Mines. *Minerals Engineering*, 13 : 1395-1403.

FRÖBERG, J.C., ROJAS, O.J. et CLAESSON, P.M. (1999). Surface forces and measuring techniques. *International Journal of Mineral Processing*, 56 : 1-30.

FROST, D.C., LEEDER, W.R., TAPPING, R.L. et WALLBANK, B. (1977). An XPS study of the oxidation of pyrite and pyrites in coal. *Fuel*, 56(3) : 277-280.

FUERSTENAU, D.W. (1984). Chemistry of flotation. *Principles of Mineral Flotation - The Wark Symposium*. M.H. Jones et J.T. Woodcock, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 7-29.

FUERSTENAU, D.W. et MISHRA, R.K. (1982). On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collectors. *Complex Sulfides*. M.H. Jones, Institute of Mining and Metallurgy, London, 271-278.

FUERSTENAU, D.W., MISRA, M. et PALMER, B.R. (1990b). Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 2. *International Journal of Mineral Processing*, 29 : 111-119.

FUERSTENAU, D.W., NATALIE, C.A. et ROWE, R.M. (1990a). Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 1. *International Journal of Mineral Processing*, 29 : 89-98.

FUERSTENAU, M.C. (1978). The physical chemistry of mineral-reagent interactions in

sulfide flotation. *Proceedings of Symposium Held at College Park*. P.E. Richardson, G.R. Hyde et M.S. Ojalvo, Bureau of Mines Information Circular/1980, IC-8818 : 7-24.

FUERSTENAU, M.C., KUHN, M.C. et ELGILLANI, D.A. (1968). The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. Society of Mining Engineers.

FUERSTENAU, M.C., MILLER, J.D. et KUHN, M.C. (1985). *Chemistry of Flotation*. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, 132 p.

FUERSTENAU, M.C., MISRA, M. et PALMER, B.R. (1990). Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 2. *International Journal of Mineral Processing*, 29 : 111-119.

FULLER, M.P. et GRIFFITHS, P.R. (1978). Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry. *Analytical Chemistry*, 50(13) : 1906-1910.

FULLSTON, D., FORNASIERO, D. et RASLTON, J. (1999). Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146 : 113-121.

GARCÍA, C., BALLESTER, A., GONZÁLEZ, F. et BLÁZQUEZ, M.L. (2005). Pyrite behaviour in a tailings pond. *Hydrometallurgy*, 76 : 25-36.

GARCIA-ZUNIGA, H. (1935). Flotation recovery in an exponential function of its rate. Boletín de la Sociedad Nacional de Minería de Santiago, 47 : 83.

GAUDIN, A.M. et CHARLES, W.D. (1953). Adsorption of calcium and sodium on pyrite. *Transactions AIME - Mining Engineering*, Février : 195-200.

GAUDIN, A.M., DE BRUYN, P.L. et MELLGREN, O. (1956). Adsorption of ethyl xanthate on pyrite. *Transactions AIME - Mining Engineering*, Janvier : 65-70.

GEBHARTD, J.E. et SHEDD, K.B. (1988). Effect of solution composition on redox potentials of platinum and sulfide mineral electrodes. *Proceedings of the Symposiumon Electrochemistry in Mineral and Metal Processing II, 173rd Meeting of the Electrochemical Society*, Altlanta, 17 p.

GIGOWSKI, B., VOGG, A., WIERER, K. et DOBIAS, B. (1991). Effect of Fe-lattice ions on

adsorption, electrokinetic, calorimetric and flotation properties of sphalerite. *International Journal of Mineral Processing*, 33 : 103-120.

GLEISNER, M. et HERBERT, R.B.J. (2002). Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings: batch experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(3) : 139-153.

GLEMBOTSKY V.A., KLASSEN, V.I. et PLAKSIN, I.N. (1963). *Flotation*. Primary sources, New York, 209 p.

GODOCÍKOVÁ, E., BALÁŽ, P., BASTL, Z. et BRABEC, L. (2002). Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides. *Applied Surface Science*, 200(1-4) : 36-47.

GODOCÍKOVÁ, E., BASTL, Z., SPIROVOVÁ, I. et BALÁŽ, P. (2004). A study of mechanochemical reduction of lead sulphide by elemental iron on the surface by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 39(9) : 3025-3029.

GÖKTEPE, F. (2002). Effect of pH on pulp potential and sulphide mineral flotation. *Turkish Journal of Engineering and Environmental. Science*, 26 : 309-318.

GOULD, W.D. et KAPOOR, A. (2003). Chapitre 10. The microbiology of acid mine drainage. *Environmental Aspects of Mine Wastes*, J.L., Jambor, D.W. Blowes, et A.I.M. Ritchie, Mineral Association of Canada, Vancouver, 31.

GOULD, W.D. et LORTIE, L. (1994). The nature and role of microorganisms in tailings environment. *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*, J.L Jambor et D.W. Blowes, Mineralogical Association of Canada, Waterloo, 185-199.

GREET, C.J., SMALL, G.L. et GRANO, S.R. (2003). Grinding for success. *Proceedings Flotation'03*. B. Wills, Minerals Engineering Conference, Helsinki.

GREET, C.J., SMALL, G.L., STEINIER, P. et GRANO, S.R. (2004a). The Magotteaux Mill$^{(R)}$: investigating the effect of grinding media on pulp chemistry and flotation performance. *Minerals Engineering*, 17(7-8) : 891-896.

GREET, C.J., STEINIER, P., GRANO, S.R. et GLATTHAAR, J. (2004b). Oxygen demand - Measuring pulp reactivity. *Proceedings of the 36th Annual Meeting of the*

Canadian Mineral Processors, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa, 319-334.

GRIFFITHS, P.R. et HASET, J.A. (1997). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York, 656 p.

GU, Y. (2003a). Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis. An introduction to JKMRC/FEI Mineral Liberation Analyser. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2(1) : 33-41.

GU, Y., DO, M. et GAY, S. (2003b). Mineral identification with back-scattered electron image analysis. *Proceedings of the Applied Mineralogy'03 Conference*. B. Wills, Minerals Engineering International, Helsinki.

GU, Y. (2004). Rapid mineral liberation analysis with X-ray and BSE image processing. *Proceedings of the International Conference on Applied Mineralogy* (ICAM).

GUEVREMONT, J.M., BEBIE, J., ELSETINOW, A.R., STRONGIN, D.R. et SCHOONEN, M.A.A. (1998). Reactivity of the (100) plane of pyrite in oxidizing gaseous and aqueous environments: Effects of surface imperfections. *Environmental Science & Technology*, 32 : 3743-3748.

HAMILTON, I.C. et WOODS, R. (1981). An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118 : 327-343.

HARRIS P.J. et FINKELSTEIN, N.P. (1975). Interactions between sulphide minerals and xanthates, I. the formation of monothiocarbonate at galena and pyrite surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 2 : 77-100.

HAUNG, H.H. et MILLER, J.D. (1978). Kinetics and thermochemistry of amyl xanthate adsorption onto pyrite and marcasite. *International Journal of Mineral Processing*, 5 : 241-266.

HEATH, A.R. et RUMBALL, J.A. (1998). Optimising cyanide: oxygen ratios in gold CIP/CIL circuits. *Minerals Engineering*, 11 : 999-1010.

HEINRICH, K.F.P. et YAKOWITZ, H. (1969). *X-Ray Optics and Microanalysis*. Springer-Verlag, Berlin, 151 p.

HEMINGWAY, B.S., SEAL, R.R.II et CHOU, I.-M. (2002). Thermodynamic Data for Modeling Acid Mine Drainage Problems: Compilation and Estimation of Data for Selected Soluble Iron-Sulfate Minerals. United States Department of the interior, U.S. Geological Survey, Open-File Report 02-161.

HENRY, N., DENIARD, P., JOBIC, S., BREC, R., FILLET, C., BART, F., GRANJEAN, A et PINET, O. (2004). Heat treatments versus microstructur in a molybdenum-rich borosilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 333 : 199-205.

HIEMSTRA, T., RAHNEMAIE, R. et VAN RIEMSDIJK, W.H. (2004). Surface complexation of carbonate on goethite: IR spectroscopy, structure and charge distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278 : 282-290.

HOLMES, P.R. et CRUNDWELL, F.K. (2000). The kinetics of oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2) : 263-274.

HOLMSTRÖM, H., SALMON, U.J., CARLSSON, E., PETROV, P. et ÖHLANDER, B. (2001). Geochemical investigations of sulphide-bearings tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation. *The Science of the Total Environment*, 273(1-3) : 111-133.

HOUOT, R. et DUHAMET, D. (1990). Importance of oxygenation of pulps in the flotation of sulfide ores, *International Journal of Mineral Processing*, 29 : 77-87.

HU, H., CHEN, Q., YIN, Z., ZHANG, P. et WANG, G. (2004). Effect of grinding atmosphere on the leaching of mechanically activated pyrite and sphalerite. *Hydrometallurgy*, 72 : 79-86.

HUANG, G. et GRANO, S. (2005). Galvanic interaction of grinding media with pyrite an dits effect on floatation. *Minerals Engineering*, 18 : 1152-1163.

HUBER-PANU, I., ENE-DANALACHE, E. et COJOCARIU, D.G. (1976). Mathematical models of batch and continuous flotation. *Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume*. M.C. Fuerstenau, AIME, New York, 2 : 675-724.

HUMBER, A.J. (1995). Separation of sulphide minerals from mill tailings. *Proceedings of the Sudbury'95 Conference on mining and the Environment*. T.P. Hynes et M.C.

Blanchette The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Sudbury, 1 : 149-158.

HUNG, A., MUSCAT, J., YAROWSKY, I. ET RUSSO, S.P. (2002). Density-functional theory studies of pyrite FeS2 (111) and (210) surfaces. *Surface Science,* 520 : 111-119.

JAMBOR, J.L., (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. *Proceeding Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*, J.L. Jambor, D.W. Blowes, Mineralogical Association of Canada, Short Course, 22 : 59–102.

JAMBOR, J.L., (1999). Nomenclature of the alunite supergroup. *The Canadian Mineralogist,* 37 : 1323–1341.

JAMBOR, J.L., BLOWES, D.W. (1998). Theory and application of mineralogy in environmental studies of sulphide-bearing mine wastes. *Modern Approaches to Ores and Environmental Mineralogy*, L.J. Lastra et D.J. Vaughan, Mineralogical Association of Canada, Ottawa, 27 : 367-401.

JAMBOR, J.L., NORDSTROM, D.K. et ALPERS, C.N., (2000). Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *Proceedings Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*, C.N. Alpers, J.L. Jambor et D.K. Nordstrom, The Mineralogical Society of America, Washington, 40 : 303–350.

JAMESON, G.J. (1984). Physical aspects of fine particle flotation. *Principles of Mineral Flotation - The Wark Symposium*. M.H. Jones et J.T. Woodcock, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 215-232.

JAMIESON, H.E., ROBINSON, C., ALPERS, C.N. MCCLESKEY, R.B., NORDSTROM, D.K. et PETERSON, R.C. (2005). Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, 215(1-4) : 387-405.

JANETSKI, N.D., WOODBURN, S.I. et WOODS, R. (1977). An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression. *International Journal of Mineral Processing*, 4(3) : 227-239.

JIANG, C.L., WANG, X.-H., LEONARD, J.W. et PAREKH, B.K. (1993). On the native and induced floatability of coal and pyrite. *Proceedings of the Processing and*

Utilization of High-Sulfur Coals V. B.K. Parekh et J.G. Groppo, Coal Science and Technology, 21 : 171-188.

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*, 136 : 51-62.

JOLY, H.A., MAJERUS, R. et WESTWAY, K.C. (2004). The effect of diethylenetrianime on the formation of Cu^{2+}-, Ni^{2+}-, and Fe^{3+}-amyl xanthate ion complexes. *Minerals Engineering*, 17 : 1023-1036.

JONES, M.P. (1987). *Applied Mineralogy. A quantitative approach*. London : Graham & Trotman, 259 p.

JONES, M.H. et WOODCOCK, J.T. (1978). Perxanthates: A review factor in the theory and practice of flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 5 : 285-296.

JONES, M.H. et WOODCOCK, J.T. (1983). Decomposition of alkyl dixanthogens in aqueous solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 10 : 1-24.

JONES, M.H. et WOODCOCK, J.T. (1984). Applications of pulp chemistry to regulation of chemical environment in sulphide mineral flotation. *Principles of Mineral Flotation - The Wark Symposium*. M.H. Jones et J.T. Woodcock, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 147-183.

JORJANI, E., REZAI, B., VOSSOUGHI, M., OSANLOO, M. et ABDOLLAHI, M. (2004). Oxidation pretreatment for enhancing desulfurization of coal with sodium butoxide. *Minerals Engineering*, 17(4) : 545-552.

KAHN, H., MANO, E.S. et TASSINARI, M.M.M.L. (2002). Image analysis coupled with a SEM-EDS applied to the characterization of a partially weathered Zn-Pb ore. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 1(1) : 1-9.

KARTHE, S., SZARGAN, R. et SUONINEN, E. (1993). Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study. *Applied Surface Science*, 72 : 157-170.

KAWATRA, S.K. et NATARAJAN, K.A. (2001). *Mineral Biotechnology: Microbial Aspects of Mineral Beneficiation, Metal Extraction, and Environmental Control*. Littleton : Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 272 p.

KELLY, E.G. et SPOTTISWOOD, D.J. (1982). *Introduction to Mineral Processing*. Wiley-Interscience, New York.

KELSALL, G.H., YIN, Q., VAUGHAN, D.J., ENGLAND, K.E.R. et BRANDON, N.P. (1999). Electrochemical oxidation of pyrite (FeS_2) in aqueous electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 41 : 116-125.

KHAN, S.U.M, BALTRUS, J.P., LAI, R.W. et RICHARDSON, A.G. (1991). X-ray spectroscopic study of the interaction of xanthate with coal pyrite and mineral pyrite surfaces. *Applied Surface Science*, 47 : 335-363.

KING, R.P. (1984). Measurement of particle size distribution by image analyser. *Powder Technology*, 39 : 279-289.

KING, M.P. (1993). Basic image analysis for mineralogy. *Proceedings of the International Conference on Applied Mineralogy* (ICAM). Demonstration Workshop Manual, 119-139.

KING, M.P. et SCHNEIDER, C.L. (1995). Basic image analysis for the measurement of mineral liberation. *Proceedings Process Mineralogy XIII: Applications to Beneficiation Problems, Pyrometallurgical Products, Advanced Mineralogical Techniques, Precious Metals, Environmental Concerns, Ceramic Materials, Hydrometallurgy, and Minerals Exploration*. R.D. Hagni, The Mineral, Metals & Materials Society.

KIRILLOVA, Y.A., YUSUPOV, T.S., SHUMSKAYA, L.G. et ASANOV, I.P. (2000). Flotation behaviour of sulfides on mechanical activation. *Journal of Mining Science*, 36(1) : 87-90.

KLEIN, E.J., BOSAGE, K. et NORMA, I. (1960). Spectrometric determination of fast xanthate decomposition kinetics. *Journal of Physics and Chemistry*, 64, 1666-1670.

KLEINMANN, R.L.P., CRERAR, D.A. et PACELLI, R.R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, Mar'81 : 300-304.

KLIMPEL, R.R. (1980). Selection of chemical reagents for flotation. Processing of the 2nd

conference on Mineral Processing Plant Design. A. Mular et R. Bhappu, Society of Mining Engineers, Littleton, 907-934.

KLIMPEL, R.R. (1997). Flotation kinetic studies going from laboratory to plant. *Proceedings of the 29th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa, 352-365.

KNIGHT, R.D., KLASSEN, R.A. et HUNT, P. (2002) Mineralogy of fine-grained sediment by energy dispersive spectrometry (EDS) image analysis - a methodology. *Environmental Geology*, 42 : 32-40.

KNIPE, S.W., MYCROFT, J.R., PRATT, A.R., NESBITT, H.W. et Bancroft, G.M. (1995) X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59 : 1078-1090.

KOMOSA, A., SOLECKI, J., SZCZYPA, J. et SZYMULA, M. (1981). Inflence of iron content on the flotability of synthetic sphalerites. *Rudy Metali Niezelaznych*, 26 : 322-325.

KOCABAG, D., SHERGOLD, H.L. et KELSALL, G.H. (1990). Natural oleophilicity/hydrophobicity of sulphide minerals, II. Pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 29 : 211-219.

KOMNITSAS, K., PASPALIARIS, I., ZILBERCHMIDT, M. et GROUDEV, S. (2001). Environmental impacts at coal waste disposal sites - Efficiency of desulfurization technologies. *Global Nest: The International Journal*, 3(2) : 109-116.

KONGOLO, M. (1991). *Interaction de l'amylxanthate de potassium avec la galène et la pyrite finement broyées : conséquence sur la flottation*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de Géologie, Institut National Polytechnique de Lorraine, 407 p.

KONGOLO, M., BENZAAZOUA, M. et DE DONATO, P. (2005). The effect of the particle size on pyrite flotation using amyl xanthate and amine acetate collectors: surface characterization, flotation and modelling, en préparation.

KONGOLO, M., BENZAAZOUA, M., DE DONATO, P., DROUET, B. 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*, 17(4) : 505-515.

KONGOLO, M., CASES, J.M., BURNEAU, A. et PREDAZZI, J.J. (1984). Spectroscopic study of potassium amylxanthate adsorption of finely ground galena: relation with flotation. *Reagent in the Mineral Industry*. M.J. Jones et R. Oblatt, The Institute of Mining and Metallurgy, London, 79-87.

KONGOLO, M., DE DONATO, P., CASES, J.M. ET YVON, J. (1990). Variation de la spéciation superficielle des sulfures lors de la fragmentation, non publié.

KUBELKA, P. et MUNK, Z. (1931). Ein beitrag zur optic der farbanstrische. *Zettschrift für Technische Physik*, 12 : 593-601.

KUOPANPORTTI, H., SUORSA, T. et PÖLLÄNEN, E. (1997). Effects of oxygen on kinetics of conditioning in sulphide ore flotation. *Minerals Engineering*, 10(11) : 1193-1205.

KUOPANPORTTI, H., SUORSA, T., DAHL, O. et NIINIMÄKI, J. (2000). A model of conditioning in the flotation of a mixture of pyrite and chalcopyrite ores. *International Journal of Mineral Processing*, 59 : 327-338.

KWONG, Y.T.J. (1993). Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. *MEND Project,* 1.32.1 : p. 14.

LAAJALEHTO, K., LEPPINEN, J., KARTIO, I. et LAIHO, T. (1999). XPS and FTIR study of the influence of electrode potential on activation of pyrite by copper or lead. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154 : 193-199.

LALVANI, S.B., ZHANG, G., et LALVANI, L.S. (1996). Coal pyrite passivation due to humic acids and lignin treatment. *Fuel Science and Technology International*, 14(9): 1391-1313.

LANDRIAULT, D., VERBURG, R. et CINCILLA, D. (1997). *Paste technology for underground backfill and surface tailings disposal applications*. Short Course Notes, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 449-464.

LASCELLES, D. et FINCH, J.A. (2005). A technique for quantification of adsorbed

collectors: xanthate. *Minerals Engineering*, 18 : 257-262.

LASCELLES, D., SUI, C.C., FINCH, J.A. et BUTLER, I.S. (2001). Copper ion mobility in sphalerite activation. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 186 : 163-172.

LASKOWSKI, J.S., SUBRIAMANIAN, S. et NYAMEKYE, G.A. (1993). Polysaccharides-emerging non toxic modifiers for differential flotation of sulphides. *Proceedings of the XVIIIth International Mineral Processing Congress*, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Sydney, 593-600.

LASTRA, R. (2002). A comparison of liberation determinations by particle area percentage and exposed particle perimeter percentage in a flotation concentrator. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 1(1) : 31-37.

LASTRA, R. et PETRUK, W. (1994). Determining association of unliberated minerals in ground particles by image analysis. *Proceedings of the 26th Canadian Mineral Processors Conference*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa, paper 30.

LASTRA, R., PETRUK, W. et WILSON, J.M.D. (1998). Image-analysis techniques and applications to mineral processing. *Commission on Ore Mineralogy, International Mineralogical Association*. L.J. Cabri et D.J. Vaughan, Mineralogical Association of Canada, Ottawa, 27 : 327-366.

LAWRENCE, R.W. et SCHESKE, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32(2) : 100-106.

LAWRENCE, R.W. et WANG, Y. (1997). Determination of neutralisation potential in the prediction of acid rock drainage, *Proceedings of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Vancouver, 449-464.

LEFÈVRE, G. (2004). In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloid and Interface Science*, 107 : 109-123.

LE GRESSUS, C. (1986). Microscopie électronique à balayage. *Traité Analyse et*

Caractérisation, Les Techniques de l'Ingénieur, PE 865:1-22.

LEJA, J. (1982). *Surface Chemistry of Froth Flotation.* Peplum Press, New York, 758 p.

LE MEINS, J.-M., CRANSWICK, L.M.D. et LE BAIL, A. (2003). Results and conclusions of the internet based "Search/match round robin 2002". *Powder Diffraction*, 18(2) : 1-8.

LEPPINEN, J.O., BASILIO, C.I. et YOON, R.H. (1989). In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential, *International Journal of Mineral Processing*, 26 : 259-274.

LEPPINEN, J.O. et PALOSAARI, V. (1995). Control of acid mine drainage by flotation treatment of tailings. *Proceedings of the 34th Annual Conference of Metallurgists, Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries II*. S.R. Rao, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa, 377-386.

LEPPINEN, J.O., SALONSAARI, P. et PALOSAARI, V. (1997). Flotation in acid mine drainage control: beneficiation of concentrate. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 36(4) : 225-230.

LIDE D.R. (2000). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st edition, CRC Press, Boca Raton, 2556 p.

LINDQVIST, J.E. et AKESSON, U. (2001). Image analysis applied to engineering geology a literature review. *Bulletin of Engineering Geology Environment*, 60 : 117-122.

LIN, D., LASTRA, R. et FINCH, J.A. (1999). Comparison of stereological correction procedures for liberation measurements by use of a standard material. *Trans. Instn Min. Metall.* (*Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.*), 108 : C127-C137.

LIN, H.K. et SAY, W.C. (1999). Study of pyrite oxidation by cyclic voltammetric, impedance spectroscopic and potential step techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 : 987-994.

LIU, Y. et LIU, Q. (2004). Flotation separation of carbonate from sulfide minerals, II: mechanisms of flotation depression of sulfide minerals by thioglycollic acid and citric acid. *Minerals Engineering*, 17(7-8) : 865-878.

LÓPEZ VALDIVIESO, A., CELEDÓN CERVANTES, T., SONG, S., ROBLEDO CABRERA, A. et LASKOWSKI, J.S. (2004). Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. *Minerals Engineering*, 17 : 1001-1006.

LÓPEZ VALDIVIESO, A., SANCHEZ LÓPEZ, A.A. et SONG, S. (2005). On the cathodic reaction coupled with the oxidation with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface. *International Journal of Mineral Processing*, 77 : 154-164.

LÓPEZ VALDIVIESO, A., SÁNCHEZ LÓPEZ, A.A., SONG, S., ROBLEDO CABRERA, A. et CELEDÓN CERVANTES, T. (2003). Flotation chemistry of pyrite with xanthates as collector and dextrin as a depressant. *Proceedings Copper2003 – Cobre 2003*. C.O. Gomez et C.A. Barahona, 283-297.

LOWSON, R.T. (1982). Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82(5) : 461-497.

LYNCH, A.J., JOHNSON, N.W., MANLAPIG, E.V. et THORNE, C.G. (1981). Mineral and coal flotation circuit, their simulation and control. *Development in Mineral Processing 3*, Elsevier, Amsterdam.

MAJIMA, H. et TAKEDA, M. (1968). Electrochemical studies of the xanthate-dixanthogen system of pyrite. *Trans. AIME*, 241 : 431-436

MALVERN INSTRUMENTS (1997). Getting Started. Manuel d'utilisation du Malvern Mastersizer S, 2.4-2.7.

MATTHEWS, E., GRANO, S.R., FORNASIERO, D. et RALSTON, J. (2003). Removal of iron hydroxyde coatings on galena surfaces. Proceedings of the Flotation'03 conference. B. Wills, Minerals Engineering International, Helsinki.

MCGUIRE, M.M. et HAMERS, R.J. (2000). Extraction and quantitative analysis of elemental sulfur from sulfide mineral surfaces by high-performance liquid chromatography, *Environmental Science and Technology*, 34 : 4651-4655.

MCGUIRE, M.M., JALLAD, K.N., BEN-AMOTZ, D. et HAMMERS, R.J. (2001). Chemical mapping of elemental sulfur on pyrite and arsenopyrite surfaces using near-infrared Raman imaging microscopy. *Applied Surface Science*, 178 : 105-115.

MCLAUGHLIN, J. et STUPARYK, R. (1994). Evaluation of low sulphur rock tailings production at Inco's Clarabelle Mill. *Innovations in Mineral Processing*, 129-146.

MENDIRATTA, N.K. (2000). *Kinetic Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption*. Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University, 162 p.

MERMILLOD-BLONDIN, R (2001). *Optimisation de la flottation du zinc dans des rejets miniers*, Rapport interne, Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 35 p.

MERMILLOD-BLONDIN, R., BENZAAZOUA, M., DAGENAIS, A.-M., BUSSIÈRE, B. et AUBERTIN, M. (2003). Quantitative mineralogy using image analysis on scanning electron microscopy: environmental application for mill tailings. *Proceedings Applied Mineralogy 03*. B. Wills, Minerals Engineering Conference, Helsinki.

MERMILLOD-BLONDIN, R., KONGOLO, M., DE DONATO, P., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B. et AUBERTIN, M. (2005). Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions: application to environmental desulphurization. *Proceedings Centenary of Flotation Symposium*, Brisbane, 683-692.

MERMILLOD-BLONDIN, R., MBONIMPA, M., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., AUBERTIN, M., KONGOLO, M., DE DONATO, P. (2005). La désulfuration environnementale pour une gestion intégrée des rejets de concentrateur générateurs de DMA. *Proceedings of the Symposium sur l'Environnement et les Mines II*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Rouyn-Noranda.

MEYER, R.S. (1979). Electrochemistry of FeS_2. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101 : 59-71.

MICROMERITICS INSTRUMENTS (2005). Site internet, http://micromeritic.com/products/density.

MIKHLIN, Y., VARNEK, V., ASANOV, I., TOMASHEVICH, Y., OKOTRUB, A., LIVSHITS, A., SELYUTIN, G. et PASHKOV, G. (2000). Reactivity of pyrrhotite (Fe_9S_{10}) surfaces: Spectroscopic studies. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2 : 4393-4398.

MIELCZARSKI, J. (1986). In situ ATR-IR spectroscopic study of xanthate adsorption on

marcasite. *Colloids and Surfaces*, 17 : 251-271.

MIELCZARSKI, J.A., XU, Z. et CASES, J.M. (1996). Qualitative and quantitative evaluation of heterogeneous adsorbed monolayers on semiconductor electrode by infrared reflection spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry*, 100 : 7181-7184.

MIKHLIN, Y.L., TOMASHEVICH, Y.V., G.L., P., A.V., O., I.P., A. et L.N., M. (1998). Electronic structure of the non-equilibrium iron-deficient layer of hexagonal pyrrhotite. *Applied Surface Science*, 125 : 73-84.

MILLER, J.D., DU PLESSIS, R., KOTYLAR, D.G., ZHU, X. et SIMMONS, G.L. (2002). The low-potential hydrophobic state of pyrite in amyl xanthate flotation with nitrogen. *International Journal of Mineral Processing*, 67(1-4) : 1-15.

MILLER, J.D. et LIN, C.L. (1988). Treatment of polished section data for detailed liberation analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 22 : 41-58.

MILLER, P.R., REID, A.F. et ZUIDERWYK, M.A. (1982). QEM*SEM image analysis in the determination of modal assays, Mineral Association and Mineral Liberation. *Proceedings of the XIVth International Mineral Processing Congress*, Toronto, VIII-3 : 1-20.

MILLER, S.D., JEFFERY, J.J., et WANG, J.W.C. (1991). Use and misuse of the acid-base account for « AMD » prediction. *Proceedings of the 2nd International Conference on the Abatement of Adicic Drainage*. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montréal, 3 : 489-506.

MISHRA, K.K. et OSSEO-ASARE K. (1988). Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite (FeS_2). *Journal of The Electrochemical Society*, 135 : 2502-2509.

MOLINS, R. (1996). *Spectrométrie X à Sélection d'Énergie*. École d'été de Microanalyse et Microscopie Électronique à Balayage, Louvain la Neuve, 1-19.

MONROY FERNANDEZ, M.G., MUSTIN, C., de DONATO, P., BARRÈS, O., MARION, P. et BERTHELIN, J. (1995). Occurrences at mineral-bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by Thiobacillus ferrooxidans. *Biotechnology and Bioenginering*,

46 : 13-21.

MONTALTI, M., FORNASIERO, D. et RALSTON, J. (1991). Ultraviolet-visible spectroscopic study of the kinetics of adsorption of ethyle xanthate on pyrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 143(2) : 1561-1571.

MONTE, M.B.M., DUTRA, A.J.B., ALBUQUERQUE, C.R.F.J., TONDO, L.A. et LINS, F.F. (2002). The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore. *Minerals Engineering*, 15 : 1113-1120.

MOSES, C.O., NORDSTROM, D.K., HERMAN, J.S. et MILLS, A.L. (1987). Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 : 1561-1571.

MUKAI, S. et NAKAHIRO, Y. (1970). Copper ion adsorption on sphalerite of various iron contents. *Journal of Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 86 : 25-30.

MUSIC, S., POPOVIC, S. et OREHOVEC, Z. (1993). Properties of precipitates formed by hydrolysis of Fe^{3+} ions in $NH_4Fe(SO_4)_2$ solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 160 : 479-482.

MUSTIN, C., BERTHELIN, J. et MARION, P. (1993). Surface sulphur as promoting agent of pyrite leaching by Thiobacillus ferrooxidans. *Federation of European Microbiology Societies*, 11 : 71-78.

MUSTIN, C., DE DONATO, P. et BERTHELIN, J. (1992). Quantification of the intragranular porosity formed in bioleaching of pyrite by thiobacillus ferrooxidans. *Biotechnology and Bioengineering*, 39 : 1121-1127.

MULAUDZI, L.V. VAN STADEN, J.F. et STEFAN, R.I. (2002). On line determination of iron(II) and iron(III) using a spectrophotometric sequential injection system. *Analytica Chimica Acta*, 467 : 35-49.

MYCROFT, J.R., NESBITT, H.W. et PRATT, A.R. (1995). X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopy of air-oxidized pyrrhotite: Distribution of oxidized species with depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 : 721-733.

NAGAOKA, T., OHMURA, N. et SAIKI, H. (1999). A novel mineral flotation process using Thiobacillus ferrooxidans. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(8) :

3588-3593.

NAGARAJ, D.R. et BRINEN, J.S. (2001). SIMS study of adsorption of collectors on pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 63 : 45-57.

NERNST, W.H., (1921). Studies in Chemical Thermodynamics. *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, published in 1966 by Elsevier, Amsterdam, 353-362.

NESBITT, H.W., BANCROFT, G.M., PRATT, A.R. et SCAINI, M.J. (1998). Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *American Mineralogist*, 83 : 1067-1076.

NESBITT, H.W. et MUIR, I.J. (1998). Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineralogy and Petrology*, 62 : 123-144.

NESBITT, H.W., SCAINI, M.J., HOCHST, H., BANCROFT, G.M., SCHAUFUB, A.G. et SZARGAN R. (2000). Synchrotron XPS evidence for Fe^{2+}-S and Fe^{3+}-S surface species on pyrite fracture surfaces, and their 3d electronic states. *American Mineralogist*, 85 : 850-857.

NEWELL, A.J.H., BRADSHAW, D.J. et HARRIS, P.J. (2005). The effect of heavy oxidation upon flotation and potential remedies for Merensky type sulfides. *Proceedings of the Centenary Flotation Symposium*, Brisbane, 1007-1016.

NGUYEN, A.V., EVANS, G.M. et SCHULZE, H.J. (2001). Prediction of van der Waals interaction in bubble-particle attachment in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 61 : 155-169.

NICHOLSON, R.V. (1984). *Pyrite Oxidation in Carbonate-buffered Systems: Experimental Kinetics and Control by Oxygen Diffusion in Porous Medium*, Thèse de doctorat, University of Waterloo.

NORDSTROM, D.K. et ALPERS, C.N. (1999a). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 96(7) : 3455-3462.

NORDSTROM, D.K. et ALPERS, C.N. (1999b). Geochemistry of acid mine waters. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques,*

and Health Issues, Reviews in Economic Geology, 6A : 133-160.

OGATA, E. HOJO, T., NISHIJIMA, A., NIKI, E., MASHIMO, K. et WAINAI, T. (1995). Deactivation of pyrite FeS_2 catalyst with oxidation and its reactivation. *Coal Science*, 2 : 1315-1318.

OGUNSOLA, O.M. et OSSEO-ASARE, K. (1986). The electrochemical behaviour of coal pyrite 1. Effects of mineral source and composition. *Fuel*, 65 : 811-815.

O'REILLY, J.W., DICINOSKI, G.W., SHAW, M.J. et HADDAD, P.R. (2001). Chromatographic and electrophoretic separation of inorganic sulfur and sulfur-oxygen species. *Analytica Chimica Acta*, 432 : 165-192.

ORWE, D., GRANO, S.R. et LAUDER, D.W. (1998). Increasing fine copper recovery at the Ok Tedi concentrator, Papua New Guinea. *Minerals Engineering*, 11 : 171-187.

OSTERGREN, J.D., TRAINOR, T.P., BARGAR, J.R., BROWN G.B. Jr. et PARKS, G.A. (2000). Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite (α-FeOOH). I. Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255 : 466-482.

PAKTUNC, A.D. (1998). MODAN: An interactive computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition. *Computers and Geosciences*, 24 : 425-431.

PAKTUNC, A.D. (1999). Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage, *Environmental Impacts of Mining Activities*. J.M. Azcue, Springer, Berlin, 19-38.

PAKTUNC, A.D. (2001). MODAN – a computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition: windows version. *Computers and Geosciences*, 27 : 883-886.

PAKTUNC A.D. (2004). Quantitative mineralogy by mass balance techniques. Process mineralogy short course. *Proceedings of the 36th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa.

PAKTUNC, A.D., FOSTER, A., HEALD, S. et LAFLAMME, G. (2004). Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray

absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5) : 969-983.

PANG, J. et CHANDER, S. (1993). Properties of surface films on chalcopyrite and pyrite and their influence on flotation. *Proceedings of the XVIIIth International Mineral Processing Congress*, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Sydney, 3 : 667-678.

PAPPU, A., SAXENA, M. et ASOLEKAR, S.R. (2005). Jarosite characteristics and its utilisation potentials, *Science of The Total Environment*, in press.

PATTRICK, R.A.D., ENGLAND, K.E.R. et CHARNOCK, J.M. (1999). Copper activation of sphalerite and its reaction with xanthate in relation to flotation: an X-ray absorption spectroscopy (reflected extended X-ray absorption fine structure) investigation. *International Journal of Mineral Processing*, 55 : 247-265.

PEARSE, M.J., (2005). An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering*, 18 : 139-149.

PENG, Y., GRANO, S.R., RALSTON, J. et FORNASIERO, D. (2002). Towards prediction of oxidation during grinding I. Galena flotation. *Minerals Engineering*, 15 : 493-498.

PENG, Y., GRANO, S.R., FORNASIERO, D. et RALSTON, J. (2003a). Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 69 : 87-100.

PENG, Y., GRANO, S.R., FORNASIERO, D. et RALSTON, J. (2003b). Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 70 : 67-82.

PENG, Y., GRANO, S.R., FORNASIERO, D. et RALSTON, J. (2003c). The effect of grinding conditions on fine galena flotation and separation from pyrite. *Proceedings of the 22nd International Mineral Processing Congress*, The Intitute of Mining and Minerallurgy of South Africa, Cape Town, 696-705.

PEREZ, I.P. et DUTRISAC, J.E. (1991). The effect of iron content of sphalerite on its rate on dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media. *Hydrometallurgy*, 26 : 211-232.

PERSSON, I. (1992), Adsorption of ions and molecules to solid surfaces in connection

with flotation of sulphide minerals. *Chemistry of Sulphide Mineral Processing*, Swedish National Board for Industrial and Technical Development, 78-83.

PERSSON, I., PERSSON, P., VALLI, M., FÖZÖ, S. et MALMENSTEN, B. (1991). Reactions on sulfide mineral surfaces in connection with xanthate flotation studied by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, atomic absorption spectrophotometry and calorimetry. *International Journal of Mineral Processing*, 33 : 67-81.

PETRUK, W. (1978). Correlation between grain sizes in polished section with sieve data and investigation of mineral liberation measurements from polished sections. *Transactions/ Section C of the Institution of Mining and Metallurgy*, 87 : c271-c278.

PETRUK, W. (1979). Mineralogical and image analysis investigation of iron ore samples from Scully Mine, Southwestern Labrador. Mineral Sciences Laboratories. CANMET, Dept. Energy, Mines and Resources, Canada, Rapport MRP/MSL 84-167(IR), 62 p.

PETRUK, W. (1989a). Image analysis of minerals. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*. W. Petruk, CANMET, Ottawa, 16 : 6-18.

PETRUK, W. (1989b). Technique for performing image analysis routines. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*. W. Petruk, CANMET, Ottawa, 16 : 19-34.

PETRUK, W. (1989c). The MP-SEM-IPS image analysis system. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*. W. Petruk, CANMET, Ottawa, 16 : 37-42.

PETRUK, W. (2000). *Applied Mineralogy in the Mining Industry*. Elsevier, Amsterdam, 268 p.

PETRUK, W. et LASTRA, R. (1997). Measuring mineral liberation and mineral associations from polished sections by image analysis. *Proeedings of the XXth International Mineral Processing Conference*. Aachen, 2 : 111-119.

PIANTADOSI, C., JASIENIAK, M., SKINNER, W.M. et SMART, R.S.C. (2000). Statistical comparison of surface species in flotation concentrates and tails from TOF-SIMS

evidence. *Minerals Engineering*, 13 : 1377-1394.

PIANTADOSI, C. et SMART, R.St.C. (2002). Statistical comparison of hydrophobic and hydrophilic species on galena and pyrite particles in flotation concentrates and tails from TOF-SIMS evidence. *International Journal Mineral Processing*, 64 : 43-54.

PIETROBON, M.C., GRANO, S.R. et GREET, C.J. (2004). Matching laboratory and plant performance--a case study of the Elura lead circuit, Pasminco Australia Limited. *Minerals Engineering*, 17(6) : 811-824.

PIRARD, E. (2004). Multispectral imaging of ore minerals in optical microscopy. *Mineralogical Magazine*, 68(2) : 323-333

PIRARD, E. et LEBICHOT, S. (2004). Image analysis of iron oxides under the optical microscope, *Proceedings of the International Conference on Applied Mineralogy*.

PLANTE, B. (2004). *Comparaison des essais statiques et évaluation de l'effet d'altération pour des rejets de concentrateurs à faible potentiel de génération d'acide*. Mémoire de maîtrise, département de génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 270 p.

POLAT , M. et CHANDER, S. (2000). First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants. *International Journal of Mineral Processing*, 58 : 145-166.

POLING, G.W. (1961). Infrared spectroscopy of xanthate compounds in the solid, solution and the adsorbed state, Mémoire de maîtrise, University of Alberta.

POLING, G.W. (1976). Reactions between thiol reagents and sulphide minerals. *Flotation, A.M. Gaudin Memorial volume*. M.C. Fuerstenau, AIME, New York, 1 : 334-363.

POLING G.W. et BEATTIE M.J.V. (1984). Selective depression in complex sulphide flotation. *Principles of Mineral Flotation - The Wark Symposium*. M.H. Jones et J.T. Woodcock, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 137-146.

POMIANOWSKI, A. et LEJA, J. (1963). Spectrophotometric study of xanthate and

dixanthogen solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, 41 : 2219-2230.

POMIANOWSKI, A., SZCZYPA, J., POLING, G.W. et LEJA, J. (1975). Influence of iron in sphalerite-marmatite on copper ion activation in flotation. *Proceedings of the XI International Mineral Processing Congress*, Cagliari, 639-652.

POULSEN, K.H. et HANNINGTON, M.D. (1995). Gîtes de sulfures massifs aurifères associés à des roches volcaniques. *Géologie des Types de Gîtes Minéraux du Canada no 8*, P-1 : 202-217.

POURBAIX, M. (1963). *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*. Gauthier-Villars & Co Éditeur, Paris, 650 p.

PRATT, A.R., NESBITT, H.W. et MYCROFT, J.R. (1996). The increased reactivity of pyrrhotite and magnetite phases in sulphide mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 56 : 1-11.

PRESTIDGE, C.A., RALSTON, J. et SMART, R.St.C. (1993). The competitive adsorption of cyanide and ethyl xanthate on pyrite and pyrrhotite surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 38 : 205-233.

PRINCE, W.A. MORIN, K. et HUTT, N. (1997). Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British-Columbia: Part II – Recommended procedures for static and kinetic testing. *Proceedings of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Vancouver, 15-30.

RAICHUR, A.M., WANG, X.-H. et PAREKH, B.K. (2000). Quantifying pyrite surface oxidation kinetics by contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 167 : 245-251.

RAICHUR, A.M., WANG, X.-H. et PAREKH, B.K. (2001). Estimation of surface free energy of pyrites by contact angle measurements. *Minerals Engineering*, 14(1) : 65-75.

RANCOURT, D.A.J. et DAND, M.-Z. (2005). Absolute quantification by powder X-ray diffraction of complex mixtures of crystalline and amorphous phases for applications in the Earth sciences. *American Mineralogist*, 90(10) : 1571-1586.

RAND, D.A.J. et WOODS, R. (1984). Eh measurements in sulfide mineral slurries. *International Journal of Mineral Processing*, 13 : 29-42.

RAO, S.R. (1971). *Xanthates and Related Compounds*. Marcel Dekker, New York, 499 p.

RAO, S.R. (1988). Galvanic interaction studies on sulphide minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 27 : 253-259.

RAO, S.R. et FINCH, J.A. (1988). Galvanic interaction studies on sulphide minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 27 : 253-259.

RAO, S.R. et FINCH, J.A. (1991). Adsorption of Amyl Xanthate at Pyrrhotite in the Presence of Nitrogen and Implications in Flotation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 30 : 1-6.

RAO, S.R., MARTIN, C.J., SANDOVAL-CABALLERO, I., LEROUX, M. et FINCH, J.A. (1990). Possible Applications of Nitrogen Flotation of Pyrite. *Proceedings Minerals, Materials and Industry*, 285-293.

RASMUSSEN, G., HOFFERT, J., TUCKER, G., KINCH, J. et COLWELL, D. (2004). The Kemess Mines Ltd. tailings dam construction using tailings construction sand. *Proceedings of the 36th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa, paper 4.

RATH, R.K., SUBRIAMANIAN, S. et PRADEEP, T. (2000). Surface chemical studies on pyrite in the presence of polysaccharide-based flotation depressants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229 : 82-91.

REED, S.J.B. (1965). Characteristics fluorescence correction in electron-probe microanalysis. *British Journal of Applied Physics*, 16 : 913-926.

REEDY, B.J., BEATTIE, J.K. et LOWSON, R.T. (1991). A vibrational spectroscopic ^{18}O tracer study of pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6) : 1609-1614.

REID, A.F., GOTTLIEB, P., MACDONALD, K.J., MILLER, P.R. (1984). QEM*SEM image analysis of ore minerals: Volume fraction, liberation and observational variances. Proceedings Applied Mineralogy. W.C., Park, D.M., Hausen, et R.D., Hagni, The

Metallurgical Society, Warrendale, 191-204.

RICHARDSON, P.E. et MAUST, E.E.Jr. (1976). Surface stoiciometry of galena in aqueous electrolytes and its effect on xanthate interactions. *Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume*, M.C. Fuerstenau, AIME, New York, 364-392.

RIETVELD, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *Journal of Applied Crystallography*, 2 : 65-71.

RIETVELD, H.M. (1993). Chapter 2. *The Rietveld method*, R.A. Young, Oxford University Press, Oxford.

RIMSTIDT, J.D. et VAUGHAN, D.J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5) : 873-880.

RITCEY, G.M. (1989). *Tailings Management: Problems and Solutions in the Mining Industry*. Elsevier Science Publication, Amsterdam, 950 p.

ROSS, V.E. (1990). Flotation and entrainment of particles during batch flotation tests. *Minerals Engineering*, 3(3-4) : 245-256.

ROSIN, P. et RAMMLER E. (1933). The law governing the fineness of powdered coal. *Journal Inst. Fuel*, 7 : 29-36, and discussion, 109-122.

SAHAI, N. et SVERJENSKY, D.A. (1998). GEOSURF: A computer program for modeling adsorption on mineral surfaces from aqueous solution. *Computer & Geosciences*, 24(9) : 853-873.

SATO, M. (1960). Oxidation of sulfide ore bodies: II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 °C. *Economical Geology*, 55 : 1202-1231.

SAUVAGE-SIMKIN, M. (1989). Caractérisation de Matériaux d'intérêt technologique par diffraction des rayons X. *Méthodes d'observation et d'analyse*, M. Ammou, Centre Régional d'Analyse des Matériaux, 439-466.

SCHAUFUB, A.G., NESBITT, H.W., KARTIO, I., LAAJALEHTO, K., BANCROFT, G.M., et SZARGAN R. (1998). Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 96 : 69-82.

SCHAUFUB, A.G., NESBITT, H.W., KARTIO, I., LAAJALEHTO, K., BANCROFT, G.M., et SZARGAN R. (1998). Reactivity of surface chemical states on fractures pyrite.

Surface Science, 411 : 321-328.

SCHULZE, H.J. (1985). An analysis from the point of view of colloid science including process engineering considerations. *Developments in Mineral Processing. Physico-chemical elementary processes in flotation*, 4 : 348 p.

SHAW, S.C., GROAT, L.A., JAMBOR, J.L., BLOWES, D.W., HANTON-FONG, C.J. et STUPARYK, R.A. (1998). Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environmental Geology*, 33(2-3) : 209-217.

SHEIKH N. et LEJA, J. (1977). Mössbauer spectroscopy of Fe-xanthates. *Separation Science*, 12(5) : 529-540.

SIVAMOHAN, R., DE DONATO, P. et CASES, J.M. (1990). Adsorption of oleate species at the fluorite - aqueous solution interface. *Langmuir*, 6 : 637-644.

SKOOG, D.A. et LEARY, J.J. (1992). *Principles of Instrumental Analysis*. 4th edition, Saunders College Puclishers, Fort Worth, 700 p.

SMART, R.St.C. (1991). Surface layers in base metal sulphide flotation. *Minerals Engineering*, 4(7-11) : 891-909.

SMART, R.St.C., AMARANTIDIS, J., SKINNER, W.M., PRESTIDGE, C.A., LA VANIER, L., GRANO, S.R. (2003). Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation. *Topics in Applied Physics, Solid-Liquid Interfaces, Macroscopic Phenomena – Microscopic Understanding*. K. Wandelt et S. Thurgate, Springer, Berlin, 85 : 3-60.

SMART, R.St.C., JASIENIAK, M., PRINCE, K.E. et SKINNER, W.M. (2000). SIMS studies of oxidation mechanisms and polysulfide formation in reacted sulfide surfaces. *Minerals Engineering*, 13(8-9) : 857-870.

SMITH, K.S. (1999). Metal sorption on mineral surfaces: An overview with examples relating to mineral deposits. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues*, 6 : 161-182.

SOBEK, A.A., SCHULLER, W.A., FREEMAN, J.R. et SMITH, R.M. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoil*. EPA report, no. EPA-

600/2-78-054 : 47-50.

SOLECKI, J., KOMOSA, A. et SZCZYPA, J. (1979). Copper ion activation of synthetic sphalerites with various iron contents. *International Journal of Mineral Processing*, 6 : 221-228.

SPIRA, P. et ROSENBLUM, F. (1974). The oxygen demand of flotation pulps. *Proceedings of the 6th annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa, 73-92.

SRK, (1991). *Guide technique préliminaire sur le drainage rocheux acide* (une traduction de « Draft Acid Rock Drainage Technical Guide », 1989, BCAMD Task Force). Vol. I et II, Centre de Recherches Minérales, Québec.

STAIB, P. (1989). Production des rayonnements et des particules. *Microcaractérisation des Solides. Méthodes d'observation et d'analyse*. M. Ammou, Centre Régional d'Analyse des Matériaux, 87-132.

STUMM, W. (1997). Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120 : 143-166.

STUPARYK, R.A., KIPKIE, W.B., KERR, A.N. et BLOWES, D.W. (1995). Production and Evaluation of Low Sulphur Tailings at INCO's Clarabelle Mill, *Proceedings of the Conference on Mining and the Environment*, 1 : 159-169.

SUI, C.C., BRIENNE, S.H.R., RAO, R.S., XU, Z. et FINCH, J.A. (1995). Metal ion production and transfer between sulphide minerals. *Minerals Engineering*, 8(12) : 1523-1539.

SUI, C.C., BRIENNE, S.H.R., XU, Z. et FINCH, J.A. (1997). Xanthate adsorption on Pb contaminated pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 49 : 207-221.

SUI, C.C., LASCELLES, D. et FINCH, J.A. (2000). Effect of calcium on sphalerite activation with copper. *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress*, Rome, B8b : 87-95.

SUTHERLAND, D.N. et GOTTLIEB, P. (1991). Application of automated quantitative mineralogy in mineral processing. *Minerals Engineering*, 4(7-11) : 753-762.

SUTHERLAND, K.L. et WARK, I.W. (1955). *Principles of Flotation*, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 489 p.

SZCZYPA, J., SOLECKI, J. et KOM OSA, A. (1980). Effect of surface oxidation and iron contents on xanthate ions adsorption of synthetic sphalerites. *International Journal of Mineral Processing*, 7 : 151-157.

TAO, D.P., LI, Y.Q., RICHARDSON, P.E. et YOON, R.-H. (1993). An electrochemical investigation of surface reactions of coal-and mineral-pyrite in aqueous solutions. *Proceedings Processing and Utilization of High-Sulfur Coals V*. B.K. Parekh et J.G. Groppo, Elsevier, Amsterdam, 219-235.

TAO, D.P., LI, Y.Q., RICHARDSON, P.E. et YOON, R.-H. (1994). The incipient oxidation of pyrite. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 93 : 229-239.

TAYLOR, J.C. et HINCZAK, I. (2001). *Rietveld Made Easy: A Practical Guide to the Understanding of the Method and Successful Phase Quantifications*, 201 p.

TAYLOR, B.E., WHEELER, M.C. et NORDSTROM, D.K. (1984). Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12) : 2669-2678.

TIMMERMANN, E.O. (2003). Multilayer sorption parameters: BET or GAB values. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220 : 235-260.

THOMAS, J.A., JONES, C.F., SKINNER, W.M. et SMART, R.S.C. (1998). The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 : 1555-1565.

TODD, E.C., SHERMAN, D.M. et PURTON, J.A. (2003). Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH 2 to 10) conditions: Electronic structure and mineralogy from X-Ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5) : 881-893.

TONIAZZO, V., MUSTIN, C., PORTAL, J.M., HUMBERT, B., BENOIT, R. et ERRE, R. (1999). Elemental sulfur at the pyrite surfaces: speciation and quantification. *Applied*

Surface Science, 143 : 229-237.

TORTORELLI, J.P., CRAVEN, J.W., TOGURI, J.M., DOBBY, G.S. et AGAR, G.E. (1997). The effect of external gas/slurry contact on the flotation of fine particles. *Minerals Engineering*, 10 : 1127-1138.

TOSSEL, J.A. et VAUGHAN, D.J. (1993). Theoretical studies of xanthates, dixanthogen, metal xanthate, and related compounds, *Journal of Colloid and Interface Science*, 155 : 98-107.

TOZAWA, K. et PIAO, S. (1997). Effect of iron content in zinc sulphide concenttrates on zinc extraction in oxygen pressure leaching with elemental sulphur. *International Journal of Mineral Processing*, 49 : 121-148.

TRAHAR, W.J. (1981). A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 8 : 289-327.

TRAHAR, W.J. (1984). The influence of pulp potential in sulphide flotation. *Principles of Mineral Flotation - The Wark Symposium*. M.H. Jones et J.T. Woodcock, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 117-135.

TROMANS, D. et MEECH, J.A. (2002). Enhanced dissolution of minerals: Conjoint effects of particle size and microtopography. *Minerals Engineering*, 15 : 263-269.

TUGRUL, N., DERUN, E.M., PISKIN, M. et PISKIN, S. (2003). Evaluation of pyrite ash wastes obtained by the sulphuric acid production industry. *Proceedings of the 8th International Conference on Environmental Science and Technology*, A : 918-925.

VALLI, M. et PERSSON, I. (1994). Interactions between sulphide minerals and alkylxanthate ions. 8. A vibration and X-ray photoelectron spectroscopic study of the interaction between chalcopyrite, marcasite, pentlandite; pyrrhotite and troilite, and ethylxanthate and decylxanthate ions in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 83 : 207-217.

VALLI, M., PERSSON, P. et PERSSON, I. (1991). Interactions between sulfide minerals and alkylxanthate ions. 6. A vibration spectroscopic and atomic absorption spectrophotometric study of the interaction between pyrite and ethylxanthate ions in aqueous solution. *Colloids and Surfaces*, 59 : 293-306.

VAN DER MAREL, H.W. et BEUTELSPACHER, H. (1976). *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier, Amsterdam, 396 p.

VAUGHAN, D.J., BECKER, U. et WRIGHT, H. (1997). Sulphide mineral surfaces; theory and experiment. *International Journal of Mineral Processing*, 51 : 1-14.

VAUGHAN, D.J., et CRAIG, J. (1978). *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. Cambridge University Press, 493 p.

VENTURA, C. et PAPINI, M. (1999). Diffuse reflection spectroscopy study of granular materials and their mixtures in the mild-infrared spectral range. *Vibrational Spectroscopy*, 21 : 17-26.

VERGOUW, J.M., DIFEO, A., XU, Z. et FINCH, J.A. (1998). An agglomeration study of sulphide minerals using Zeta-potential and settling rate. Part I: Pyrite and galena. *Minerals Engineering*, 11(2) : 159-169.

VILLENEUVE, M., BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M., MONROY, M. et AUBERTIN, M. (2003). The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings. Tailings and Mine Waste'03. Vail, Colorado, Balkema Ed., Rotterdam, 269 – 279.

VILLENEUVE, M. (2004). *Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques*. Mémoire de maîtrise, Département de génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 325 p.

WANG, X.-H. (1989). The chemistry of flotation, activation and depression of iron-containing sulphide minerals. Thèse de doctorat, Luleå University of Technology, 507 p.

WANG, X.-H. (1995). Interfacial electrochemistry of pyrite oxidation and flotation. II. FTIR studies of xanthate adsorption on pyrite surfaces in neutral pH solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171 : 413-428.

WANG, X.-H. et FORSSBERG, K.S.E. (1991). Mechanism of pyrite flotation with xanthates. *International Journal of Mineral Processing*, 33 : 275-290.

WANG, X.-H. et FORSSBERG, K.S.E. (1996). The solution electrochemistry of sulfide-

xanthate-cyanide systems in sulfide mineral flotation. *Minerals Engineering*, 9 : 527-546.

WANG, X.-H., FORSSBERG, K.S.E. et BOLIN, N.J. (1989). Thermodynamic calculations on iron-containing sulphide mineral flotation systems, I. The stability of iron-xanthates. *International Journal of Mineral Processing*, 27 : 1-19.

WARK, S.I. (1984). Contact angles and flotation research. *Principles of Mineral Flotation - The Wark Symposium*, M. H. Jones et J. T. Woodcock, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria 1-6.

WAYCHUNAS, G.A., FULLER, C.C. et DAVIS, J.A. (2002). Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite. I: X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 : 1119-1137.

WEBMINERAL (2003). Base de données minéralogiques. [En ligne]. http://www.webmineral.com (Page consultée au printemps 2003).

WEHR, S.D. et SHAW, J.M. (2002). A note on the misuse of area images to obtain particle size information in solid-solid systems. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 41(3) : 365-372.

WHITTAKER, P. (2004). X-ray diffraction and Rietveld refinement as a tool in process mineralogy. *Process mineralogy short course of the 36th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Ottawa.

WILSON, J.M.D. et LASTRA, R. (1999). Quantification of silicate minerals by SEM-based image analysis. *Proceedings of the TMS Symposium*, San Diego : The Minerals, Metals & Materials Society.

WILLS, B.A. (1997). *Mineral Processing Technology*, 5th edition, Pergamon Press, Oxford, 486 p.

WINTER, G. et WOODS, R. (1973). The relation of collector redox potential to flotation efficiency: monothiocarbonates. *Separation Science*, 8(2) : 261-267.

WOODS, R. (1976). Electrochemistry of sulfide flotation. *Flotation, A.M. Gaudin*

Memorial Volume. M.C. Fuerstenau, New York : AIME, 1 : 298-333.

WOODS, R. (1984). Electrochemistry of sulphide flotation. *Principles of Mineral Flotation - The Wark Symposium*. M.H. Jones et J.T. Woodcock, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 91-115.

WOODS, R. (1994). Short Course: Electrochemistry of sulfide mineral flotation. *Proceedings of the IVth Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology*, 66 p.

WOODS, R. (1996). Chemisorption of thiols on metals and metal sulfides. *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris, B.E. Conway et R.E. White, Plenum Press, New York, 29 : 401-453.

WOODS, R. (2003). Electrochemical potential controlling flotation, *International Journal of Mineral Processing*, 72 : 151-162.

WOODS, R. et RICHARDSON, P.E. (1986). The flotation of sulfide minerals-electrochemical aspects. *Proceedings of the Advances in Mineral Processing Symposium*, New Orleans, 154-170.

XIAOJUN, X. et KELEBEK, S. (2000). Activation of xanthate flotation of pyrite by ammonium salts following it's depression by lime. *Proceedings of the XXIst International Mineral Proceeding Congress*. P. Massacci, Elsevier, Rome, C8b : 43-50.

XU, Y. et SCHOONEN, M.A.A. (1995). The stability of thiosulfate in the presence of pyrite in low-temperature aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22) : 4605-4622.

YALCIN, T., PAPADAKIS, M., HMIDI, N. et HILSCHER, B. (2004). Desulphurization of Placer Dome's Musselwhite mine gold cyanidation tailings. *CIM-ICM Bulletin*, 97(1084) : 1-7.

YIANATOS, J.B., BERGH, L.G. et AGUILERA, J.A. (2000) The effect of grinding on mill performance at division Salvador, Codelco - Chile. *Minerals Engineering*, 13 : 485-495.

YUAN, X., PALSON, M. et FORSSEBERG, B.I. (1996). Statistical interpretation of flotation

kinetics for a complex sulphide ore. *Minerals Engineering*, 9(4) : 429-442.

ZAMALLOA, M., UTIGARD, T.A., et LASTRA, R. (1995). Quantitative mineralogical characterization of roasted Ni-Concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 34(4) : 293-301.

ZHANG, Q., XU, Z., BOZHURT, V. et FINCH, J.A. (1997). Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite. *International Journal of Mineral Processing*, 52 : 187-201.

ZHANG, Y.L. et EVANGELOU, V.P. (1998). Formation of ferric hydroxide-silica coatings on pyrite and its oxidation behaviour. *Soil Science*, 163(1) : 53-62.

ZHANG, W., (1993). Thirty-year plant practice of sulphidisation-flotation of copper oxidised ores. *Procedings XVIII International Mineral Processing Congress*, Sydney, 619-624.

ZHANG, W., POLING, G.W., (1989). Ammonium sulphate as activator in sulphidized xanthate flotation of malachite. *CIM Bulletin*, 82(926) : 35-39.

ZHU, X., LI, J., BODILY, D.M. et WADSWORTH, M.E. (1993). Transpassive oxidation of pyrite. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(7) : 1927-1935.

ZHU, X., LI, J. et WADSWORTH, M.E. (1994). Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 93 : 201-210.

ZIELINSKI, P.A., LARSON, K.A. et STRADLING, A.W. (2000). Preferential deportment of low-iron sphalerite to lead concentrates. *Minerals Engineering*, 13 : 357-363.

ANNEXES SUR CD