

TABLE DES MATIÈRES DES ANNEXES

ANNEXE A.1 EFFET DU TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE SUR L'ÉTAT DES SURFACES DES SULFURES	A-1
A.1.1. INTRODUCTION	A-1
A.1.2. SYNTHÈSE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES SURFACES MINÉRALES	A-2
A.1.3. PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES DES PULPES DE MINÉRAIS DURANT LES PROCÉDÉS MINÉRALOGIQUES CONVENTIONNELS : GÉNÉRATION D'UN RÉSIDU DE CONCENTRATEUR.....	A-6
A.1.3.1. <i>Broyage</i>	A-8
A.1.3.2. <i>Flottation des minéraux sulfurés</i>	A-25
A.1.3.3. <i>Procédés de cyanuration des minerais d'or</i>	A-39
A.1.4. PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA FLOTTATION NON SÉLECTIVE DES SULFURES ISSUS D'UNE REJET DE CONCENTRATEUR : SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES SUR LA DÉSULFURATION	A-41
A.1.4.1. <i>Flottation non sélective des sulfures</i>	A-41
A.1.4.2. <i>Désulfuration environnementale</i>	A-43
A.1.5. SYNTHÈSE DE LA REVUE DE LITTÉRATURE	A-49
ANNEXE A.2 MATÉRIEL ET MÉTHODES UTILISÉES AU COURS DE CE PROJET DE DOCTORAT	A-51
A.2.1. NATURE DES ÉCHANTILLONS ET DES RÉACTIFS	A-52
A.2.1.1. <i>Minéraux purs utilisés pour l'étude fondamentale</i>	A-52
A.2.1.2. <i>Rejet de concentrateur et stérile minier pour l'étude appliquée</i>	A-53
A.2.1.3. <i>Réactifs chimiques</i>	A-54
A.2.2. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE.....	A-54
A.2.2.1. <i>Microscopie optique en lumière réfléchie</i>	A-54
A.2.2.2. <i>Microscopie électronique à balayage par spectroscopie des rayons X à dispersion des énergies et analyse d'image</i>	A-56
A.2.2.3. <i>Microsonde électronique par spectroscopie des rayons X à dispersion des longueurs d'ondes</i>	A-61
A.2.2.4. <i>Minéralogie par diffraction des rayons X</i>	A-62
A.2.3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE ET TEXTURALE DES SOLIDES DIVISÉS	A-63
A.2.3.1. <i>Granulométrie à diffraction laser</i>	A-63
A.2.3.2. <i>Pycnométrie à hélium</i>	A-64
A.2.3.3. <i>Mesure de surface spécifique par adsorption d'azote gazeux</i>	A-66

A.2.4.	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES	A-67
A.2.4.1.	<i>Analyse physico-chimique : pH, Eh, O₂ dissous</i>	A-67
A.2.4.2.	<i>Spectrophotométrie ultraviolet-visible</i>	A-67
A.2.4.3.	<i>Colorimétrie pour le dosage du xanthate</i>	A-70
A.2.4.4.	<i>Colorimétrie pour le dosage du rapport FeII/FeIII</i>	A-73
A.2.4.5.	<i>Spectrométrie d'émission atomique en plasma couplé induit</i>	A-74
A.2.5.	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION CHIMIQUE SUPERFICIELLE DES SULFURES.....	A-77
A.2.5.1.	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse</i>	A-77
A.2.5.2.	<i>Quantification des phases organiques superficielles par la méthode des restes : notion de taux statistique de recouvrement</i>	A-84
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

Les références citées dans les annexes sont listées avec les références de la thèse à la fin du manuscrit en format papier

LISTE DES FIGURES DES ANNEXES

Figure A.1.1 : Schéma synthétique des procédés classiques de traitement minéral (d'après Wills, 1997).....	A-7
Figure A.1.2 : Schéma simplifié de l'étape de broyage (d'après Wills, 1997)	A-9
Figure A.1.3 : Schéma simplifié de la libération des minéraux par fragmentation lors du broyage	A-10
Figure A.1.4 : Distribution schématique de la taille des particules issues d'un broyage minier avec coupure granulométrique par hydrocyclonage (d'après Wills, 1997).....	A-12
Figure A.1.5 : Schéma des principales interactions pendant la flottation minérale (adapté de Wills, 1997)	A-28
Figure A.1.6 : Interaction eau – bulle de gaz et agent moussant (d'après Wills, 1997)..	A-35
Figure A.1.7 : Scénarios schématiques de la collision bulle-particule selon la taille de la particule minéral (d'après Tortorelli <i>et al.</i> , 1997).....	A-36
Figure A.1.8 : Schéma d'entraînement non sélectif de particule lors de la flottation.	A-38
Figure A.2.1 : Schéma de synthèse des différents instruments d'analyse utilisés dans la caractérisation d'une pulpe minérale	A-52
Figure A.2.2 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement du microscope optique à lumière réfléchi (d'après Bernard <i>et al.</i> , 2002)	A-55
Figure A.2.3 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et d'un détecteur des rayons X (d'après Chomel et Rocher, 1989; Staib, 1989)	A-57
Figure A.2.4 : Schéma simplifié des émissions secondaires lors d'une excitation par faisceau d'électrons, montrant la résolution latérale et verticale des différentes émissions (d'après Le Gressus, 1986; Chomel et Rocher, 1989)	A-59
Figure A.2.5 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un granulomètre à	

diffraction laser (d'après Malvern Instruments, 1997)	A-64
Figure A.2.6 : Formule chimique développée de l'isoamylxanthate de potassium (A) et spectre d'absorbance en spectrophotométrie UV (B) (d'après Kongolo, 1991).....	
.....	A-70
Figure A.2.7 : Complexe entre le fer ferreux et la 1,10-phénanthroline (A) et spectre d'absorbance du complexe en spectrophotométrie visible (B) (d'après Christian, 1994)	A-73
Figure A.2.8 : Complexe entre le fer ferrique et le tiron (A) et spectre d'absorbance du complexe en spectrophotométrie visible (B) (d'après, Mulaudzi et al., 2002).....	
.....	A-74
Figure A.2.9 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un spectromètre à émission atomique en plasma couplé induit (d'après Skoog et Leary, 1992).....	A-76
Figure A.2.10 : Schéma de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson (d'après Griffiths et Haseh, 1997).....	A-79
Figure A.2.11 : Schéma de l'accessoire de réflexion diffuse et du trajet optique du faisceau infrarouge (d'après Griffiths et Haseh, 1997).....	A-80
Figure A.2.12 : Guide d'interprétation schématique d'une spectre infrarouge en mode réflexion diffuse de trois pyrite avec des concentrations croissantes de collecteur type xanthate adsorbé en surface.....	A-82

LISTE DES TABLEAUX DES ANNEXES

Tableau A.1.1: Synthèse des principales méthodes d'analyse des surfaces minérales...	A-3
Tableau A.1.2 : Synthèse des réactivités chimiques de quelques sulfures	A-14
Tableau A.1.3 : Synthèse des principales espèces superficielles en surface des principaux sulfures selon différentes conditions de broyage	A-20
Tableau A.2.1 : Orbitales moléculaires intervenant dans l'interaction photons UV – matière (d'après Skoog et Leary, 1992; Christian, 1994)	A-68
Tableau A.2.2 : Caractérisatiques spectroscopiques (UV-visible) des xanthates et de leurs dérivés (R désigne un radical hydrocarboné de type C_nH_{2n} , n variant généralement de 1 à 12) (adapté de Kongolo, 1991 et Joly <i>et al.</i> , 2004)	A-72
Tableau A.2.3 : Synthèse des vibrations induites par rayonnement infrarouge (d'après Skoog et Leary, 1992; Christian, 1994)	A-77

ANNEXE A.1

EFFET DU TRAITEMENT MINÉRALURGIQUE SUR L'ÉTAT DES SURFACES DES SULFURES

A.1.1. Introduction

Les domaines d'interface entre deux milieux ont très souvent arboré des intérêts multiples tant du point de vue fondamental pour leur complexité que du point de vue appliqué pour leur polyvalence. Les surfaces des minéraux sont de ces domaines d'interface qui expriment cette dualité de complexité et de polyvalence. Les minéraux sulfureux, par leur forte réactivité superficielle, présentent la complexité sous les aspects multidisciplinaires de la chimie des surfaces, de l'électrochimie, de la physico-chimie et de la minéralogie. Parallèlement, les sulfures possèdent des intérêts divers, tant économiques qu'environnementaux.

Les rejets de concentrateur sont des pulpes minérales différentes du minerai d'entrées car ils ont subi l'ensemble des étapes de la chaîne de traitement minéralurgique. Les sulfures, qui possèdent une réactivité de surface importante vont être les principaux minéraux à subir des modifications importantes de leurs propriétés de surface suite au traitement minéralurgique. Cette revue de littérature a pour objectifs d'étudier les différentes méthodes d'analyse des surfaces minérales. Dans une seconde partie on s'attachera à comprendre les effets des différentes étapes du traitement minéralurgique sur les surfaces des principaux sulfures. Le traitement minéralurgique est à l'origine de la génération du rejet minier. Enfin, les particularités du traitement de rejet de concentrateur par flottation sont abordées pour présenter la désulfuration environnementale. Les références citées dans cette revue de littératures sont listées avec les autres références de la thèse, dans le manuscrit en format papier.

A.1.2. Synthèse des méthodes d'analyse des surfaces minérales

Les techniques d'analyses des surfaces ont subi de grandes évolutions ces dernières décennies. Ces progrès sont essentiellement attribuables aux intérêts des industries oeuvrant dans le domaine des revêtements et des semi-conducteurs. On dénombre plus d'une centaine de techniques différentes pour la caractérisation des surfaces. Ces techniques ont souvent été utilisées dans le cadre d'études sur le traitement minéral et, notamment, les études portant sur la flottation, principale méthode de séparation où l'état de surface des minéraux joue un rôle primordial. Ces outils de caractérisation peuvent se classer en cinq grandes catégories recoupant les différentes propriétés des surfaces minérales :

- Description de la nature chimique des composés organiques et inorganiques en surfaces des minéraux. On retrouve, le plus souvent, les techniques suivantes : XPS, DRIFTS, FTIR-ATR, ToF-SIMS;
- Description de la composition en composés organiques et inorganiques en surface des minéraux. On retrouve, le plus souvent, les techniques suivantes : Mesure d'adsorption au spectromètre UV-Visible, HAGIS, ToF-SIMS;
- Description de la stabilité des espèces superficielles : Désorption avec un agent chimique et quantification par titrage ou analyse par plasma couplé induit (comme ICP-AES ou ICP-MS); Chromatographie liquide à haute performance;
- Description de la topographie superficielle. On retrouve, le plus souvent, les techniques suivantes : STM et AFM.
- Description de l'état physico-chimique de la surface : potentiel Zéta, angle de contact et tension de surface.

Méthodes d'analyse basées sur un signal primaire et une détection secondaire

Une grande majorité des techniques d'analyse des surfaces fonctionnent par émission d'un faisceau incident qui va exciter les atomes de l'échantillon. Le type de signal envoyé caractérise la méthode d'analyse et la profondeur d'investigation. Les atomes superficiels excités renvoient en retour un rayonnement de nature varié selon le faisceau d'excitation (photons X ou infrarouge; électrons, ions). Le tableau A.1.1 synthétise les principales méthodes d'analyse des surfaces minérales.

Tableau A.1.1: Synthèse des principales méthodes d'analyse des surfaces minérales

A : Principe de fonctionnement

Technique	Émission	Détection	Information
Rayonnement infrarouge à transformée de Fourier	Photons infrarouges	Photons infrarouges	Analyse qualitative des molécules organiques et inorganiques en surface de minéral. Analyse généralement semi-quantitative
Spectroscopie des électrons Auger	Électrons	Électrons secondaires	Analyse élémentaire de surface avec profil en profondeur
Spectroscopie des photoélectrons X	Photons X	Photoélectrons	Composition élémentaire superficielle Profil en profondeur
EXAFS	Photons X d'énergie croissante	Oscillations photoniques	Environnement atomique, distance intramoléculaire et coordination d'un élément cible
Microsonde ionique	Ions	Ions secondaires mono et polyatomiques	Spectre de masse Image ionique Profil en profondeur

B : Caractéristiques d'analyse

Technique	Résolution en profondeur & en latéral	Limite de détection	Variantes	Références
Rayonnement infrarouges à transformée de Fourier	200 à 300 nm	1 %	FTIR-ATR : détection du faisceau réfléchi strict. DRIFTS : détection sur réflexion diffuse du faisceau incident. HAGIS : désorption thermique des phases organiques (qualitatif et quantitatif par calibration).	(Mielczarski <i>et al.</i> , 1996)
Spectroscopie des électrons Auger	1-2 nm & 100 nm	0,1-1 %	AES : <i>Auger Electron Spectroscopy</i>	(Fröberg <i>et al.</i> , 1999)
Spectroscopie des photoélectrons X	1-10 nm & 150 µm	0,1 %	XPS : risque d'altération de la surface de la lors de la préparation SPXPS : faisceau incident polarisé SRXPS : utilisation des radiations d'un synchrotron comme générateur du faisceau incident	(Cecile, 1985)
Absorption étendue des rayons X par des structures fines	-	50-500 ppm	EXAFS : utilisation des radiations d'un synchrotron comme générateur du faisceau incident NEXAFS : spécifique au phases chemisorbées et à l'orientation des molécules REFLEXAFS : détection de la fluorescence de photons X SEXAF : grande sensibilité superficielle	(Waychunas <i>et al.</i> , 2002)
Microsonde ionique	0,5-2 nm & 1-30 µm	0,05 ppm	SIMS : méthode d'analyse destructive pour l'échantillon ToF-SIMS : érosion ménagée de la surface de l'échantillon	(Smart <i>et al.</i> , 2000)

Topographie superficielle

Les méthodes de topographie de la surface, comme la microscopie à effet tunnel (STM), sont basées sur le pointage d'une sonde très proche de la surface du minéral. Un courant se crée entre l'échantillon et la sonde, selon la distance qui les sépare. Le balayage de la surface permet le traçage de la topographie à très haute résolution de la surface de

l'échantillon : 0,01 nm en profondeur et 10-20 nm en latéral (Eggleston, *et al.*, 1998).

Mesure d'adsorption et de désorption

La mesure d'adsorption est basée sur la mesure de la concentration d'un composé en solution, avant et après contact avec la phase minérale, ce composé est généralement un composé organique. La différence des concentrations initiale et à l'équilibre représente la quantité de composé organique adsorbée en surface de la phase minérale. La mesure de la concentration peut être faite par spectrométrie UV-Visible, dans le cas des collecteurs organiques, car ils possèdent, pour la plupart, une raie d'absorption préférentielle (Kongolo, 1991).

La mesure de désorption est basée sur le même principe de mise en contact de la surface minérale avec un liquide et de mesure de la concentration du composé désorbé dans le liquide. Généralement, un agent chimique est souvent impliqué dans la désorption des phases superficielles : EDTA, HCl ou perchloroéthylène par exemple. Le complexe formé en solution est ensuite dosé soit par colorimétrie au spectromètre UV-Visible ou bien par mesure en ICP-MS ou ICP-AES, ou encore, par chromatographie liquide à haute performance. Cette méthode est efficace pour la caractérisation qualitative et une estimation de la stabilité superficielle de phases organiques ou inorganiques variées, car le choix de l'agent de désorption est vaste. Cependant, la quantification est difficile, car elle requière des conditions expérimentales strictes en raison des interactions avec les composés de la phase liquide et des possibles solubilisations naturelles des phases superficielles (O'Reilly *et al.*, 2001).

États de surface d'un minéral

La mesure du potentiel Zeta donne une information sur la charge électrique de la surface du minéral. Cette mesure donne une information qualitative indirecte sur les phases adsorbées, et elle renseigne sur les forces d'attraction de la surface pour une molécule chargée en solution (Fullston *et al.*, 1999). La mesure de l'angle de contact est une

information directe de l'hydrophobie d'une surface minérale, c'est-à-dire de la propriété de la surface minérale à repousser l'eau au profit du gaz. Elle caractérise généralement l'angle formé par une bulle d'air et une surface solide. Ainsi une surface très hydrophobe aura un angle de contact proche de 90 degré, et à l'inverse, une surface plutôt hydrophile aura un angle de contact proche de 0 degré. Cette mesure est souvent assujettie à de grandes contraintes expérimentales comme la préparation de la surface du minéral par polissage, la génération de la bulle de gaz dans le liquide ou bien encore l'observation et la quantification précise de l'angle de contact entre les interfaces solide-liquide et gaz-liquide (Raichur, *et al.*, 2000).

A.1.3. Processus physico-chimiques des pulpes de minerais durant les procédés minéralogiques conventionnels : génération d'un résidu de concentrateur

La désulfuration par flottation est une technique de séparation très dépendante de l'état de surface; il en sera question un peu plus loin dans la revue de littérature. Ainsi, pour bien étudier la désulfuration de résidu minier, il convient de comprendre l'état superficiel des sulfures de résidus miniers. Cette partie se propose d'aborder la formation d'un résidu minier, en mettant l'accent sur l'histoire des surfaces des sulfures pendant les procédés de traitement minéralogique conventionnels. La figure A.1.1 synthétise dans un schéma simplifié les différentes étapes du traitement minéralurgique traditionnellement rencontrées dans l'exploitation des minerais sulfurés.

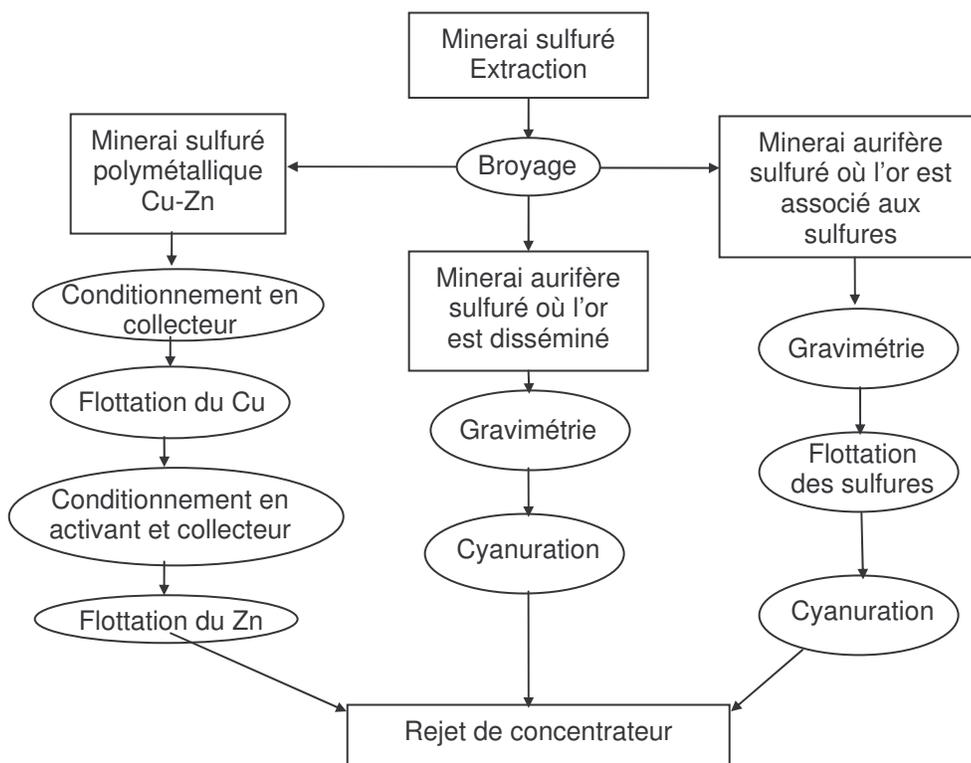


Figure A.1.1 : Schéma synthétique des procédés classiques de traitement minéral (d'après Wills, 1997)

Le broyage est, sans doute, l'étape la plus importante du traitement minéral. Cette étape comporte deux objectifs capitaux pour la suite des procédés :

- La libération des minéraux, initialement associés les uns aux autres dans le minerai extrait;
- La dépression des minéraux non économiques, comme les sulfures de fer. Ils sont notamment rendu hydrophiles, c'est-à-dire non flottables, par un broyage humide avec des pH élevés. La dépression des minéraux non économiques permet d'obtenir une pureté élevée des concentrés de minéraux valorisables, comme les sulfures de cuivre et de zinc.

Dans le cadre de ce projet de doctorat, les mines partenaires exploitent essentiellement des gisements sulfurés polymétalliques Cu-Zn et Cu-Zn-Au-Ag. Les impacts sur les surfaces des sulfures des procédés de séparation d'un gisement Cu-Zn seront donc

abordés en détail : conditionnement en activant puis en collecteur pour la récupération des sulfures de cuivre et de zinc et flottation sélective des minéraux économiques.

Dans le cas de minerais d'or, deux schémas de traitement sont envisageables, parmi les mines partenaires :

- L'or est disséminé dans le gisement (or libre) : un schéma traditionnel de gravimétrie-cyanuration est alors appliqué;
- L'or est associé aux sulfures : une étape de flottation non sélective précède la cyanuration de manière à préconcentrer l'or en concentrant tous les sulfures aurifères.

Toutes les étapes minéralurgiques de la figure A.1.1 seront détaillées dans la revue de littérature. L'étape de gravimétrie n'ayant que très peu d'impact sur les surfaces de sulfures, elle ne sera pas abordée dans la revue de littérature. L'étape de flottation non sélective des sulfures sera décrite spécifiquement en seconde partie de revue de littérature.

A.1.3.1. Broyage

Le broyage est une étape importante du traitement minéralurgique, car il est la première étape de la chaîne de procédé de séparation. Le broyage intervient à deux niveaux : un niveau physique de fragmentation du minerai et un niveau physico-chimique de conditionnement des surfaces minérales. Le broyage se fait généralement en deux étapes : une étape de fragmentation (avec broyeur à barres ou à boulet) et une étape de classification (avec un hydrocyclone ou un tamis vibrant) comme le schématise la figure A.1.2.

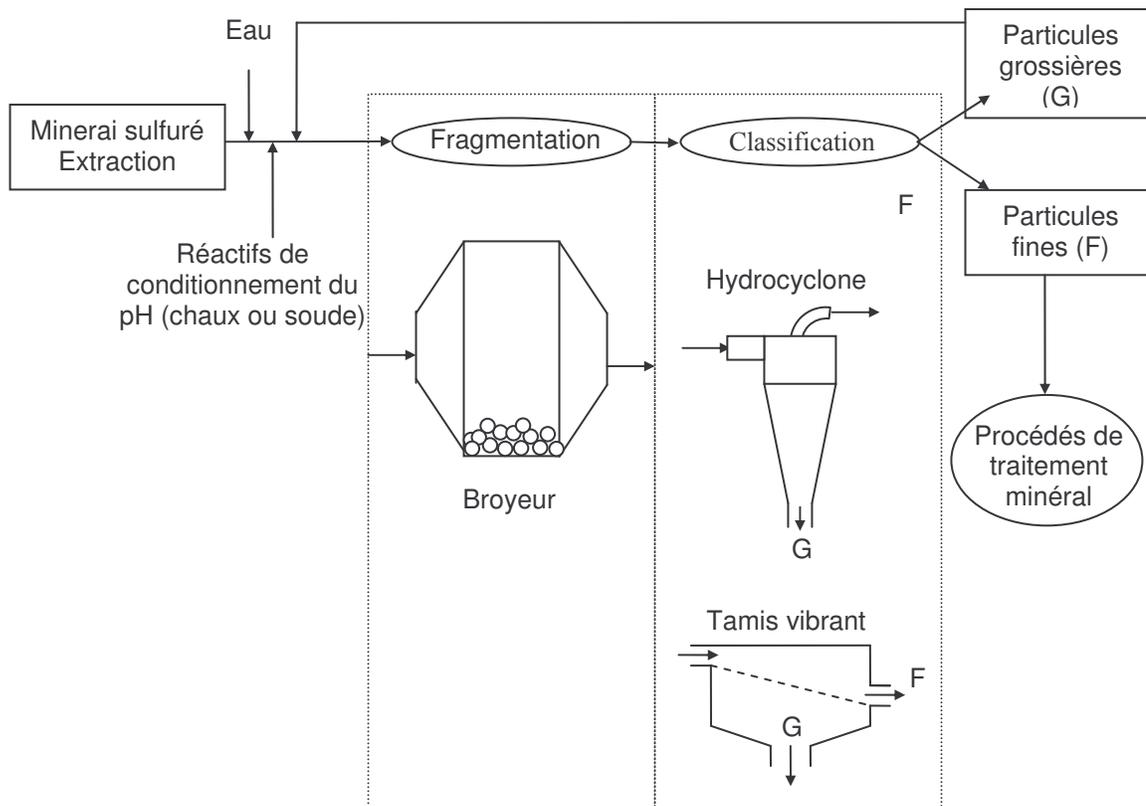


Figure A.1.2 : Schéma simplifié de l'étape de broyage (d'après Wills, 1997)

Dans un premier temps, nous aborderons l'aspect fragmentation du broyage. La distribution granulométrique de sortie de l'étape de broyage joue un rôle très important pour la récupération des minéraux par flottation. Dans un second temps, nous décrirons les implications superficielles du conditionnement physico-chimique du broyage pour les sulfures de fer.

A.1.3.1.1. Physique du broyage : libération des minéraux

Première étape du traitement minéralurgique, le broyage permet la libération des minéraux de valeur (chalcopirite, sphalérite, or, argent, etc.) piégés dans la gangue (ensemble des minéraux non économiques). En effet, le minerai arrive sous forme grossièrement concassée, en fragments rocheux (entre 1 et 30 cm). Les minéraux économiquement intéressants se trouvent finement disséminés et associés aux autres minéraux (taille des minéraux variant entre 1 et 100 μm). On définit alors la maille de libération comme la taille optimale de fractionnement du minerai, afin d'obtenir le maximum de particules monominérales. La figure A.1.3 illustre la notion de maille de libération en simulant le fractionnement de trois particules selon une grille. La fragmentation génère souvent des grains mixtes présentant plusieurs phases minérales associées les unes aux autres.

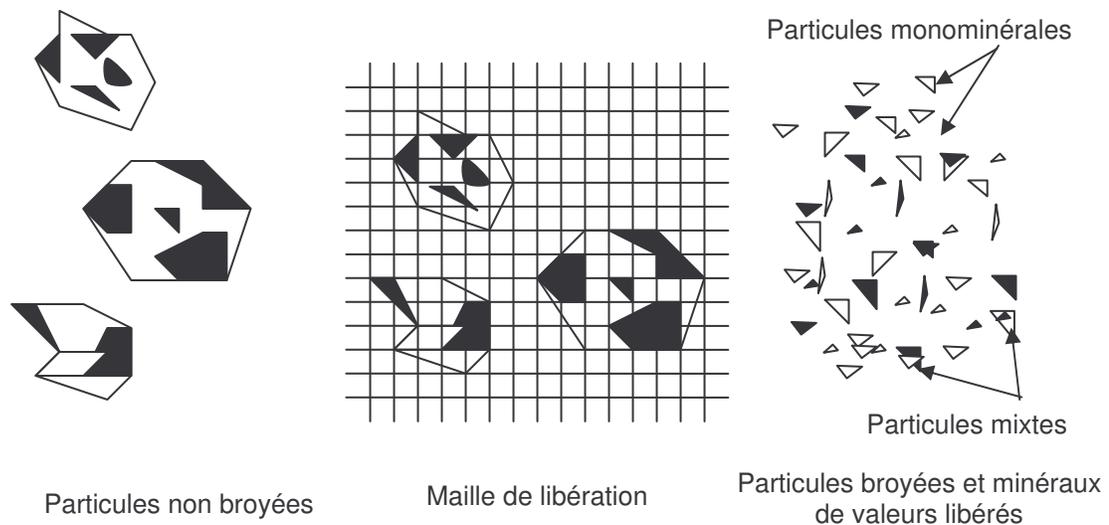


Figure A.1.3 : Schéma simplifié de la libération des minéraux par fragmentation lors du broyage

Le processus de broyage est généralement structuré en broyage et classification minérale par tamis ou hydrocyclone. La fraction grossière est réincorporée à l'alimentation du

broyeur pour rebroyage. La taille de coupure granulométrique de la classification constitue la maille de libération du minerai. Le temps de résidence des particules est un paramètre à optimiser dans de l'étape de fragmentation (Wills, 1997). Le type de corps broyants joue aussi un rôle non négligeable sur la distribution granulométrique de sortie de broyeur (Blazy, 1970). Plusieurs formes de corps broyants sont utilisés actuellement; la petite taille des corps broyants détermine la finesse de la granulométrie de sortie, des corps broyants de différentes tailles (notamment dans le cas des boulet) sont aussi utilisés pour améliorer la fragmentation :

- Les barres : rapport de réduction de 30/1 à 100/1;
- Les boulets : rapport de réduction de 500/1.
- Les tuques : rapport de réduction d'environ 500/1

La nature des corps broyants intervient peu dans la fragmentation du minerai, mais elle est très importante dans la physico-chimie du broyage, sujet qui sera discuté dans la partie suivante.

L'étape de broyage aboutit à un solide finement divisé, dont la granulométrie fait apparaître généralement deux populations de particules (figure A.1.4). La génération de particules ultrafines par surbroyage (particules $< 10 \mu\text{m}$). Ces particules sont généralement très difficilement récupérables par flottation, elle constituent donc souvent une perte nette de valeur.

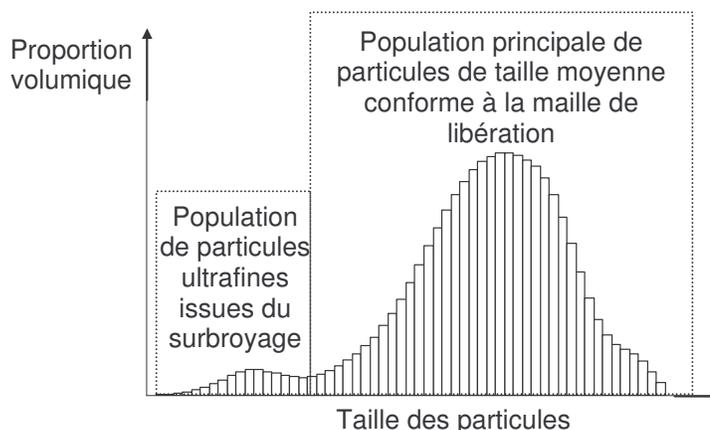


Figure A.1.4 : Distribution schématique de la taille des particules issues d'un broyage minier avec coupure granulométrique par hydrocyclonage (d'après Wills, 1997)

A.1.3.1.2. Physico-chimie du broyage : dépression des minéraux non valorisables

L'étape de broyage est bien souvent couplée avec la dépression des minéraux non valorisables et susceptibles de polluer les concentrés des minéraux valorisables. C'est le cas des sulfures de fer. La dépression consiste à rendre les minéraux non flottables. La technique de séparation minérale par flottation est détaillée plus loin (section A.1.3.2 de la revue de littérature). Du point de vue des surfaces minérales, il s'agit de limiter l'adsorption de collecteur sur le minéral, d'augmenter son hydrophilie ou de diminuer son adhésion aux bulles d'air, afin qu'il ne fasse pas partie du concentré de l'étape de flottation. La dépression sélective des minéraux est l'une des clés de la récupération sélective par flottation. Les minéraux économiquement intéressants, qui seront récupérés pendant l'étape de flottation, sont les sulfures de cuivre et de zinc.

La plupart des minéraux sont naturellement hydrophiles et ne flottent pas facilement. Les minéraux susceptibles de contaminer les concentrés sulfures de cuivre et de zinc pendant leur flottation sont essentiellement les sulfures de fer, pyrite et pyrrhotite, généralement associés à des gisements de sulfures massifs. La dépression des sulfures

de fer se pratique pendant le broyage des minéraux en milieu aqueux, car leur réactivité de surface est plus importante à cette étape du traitement minéralurgique. Tous les minéraux ne possèdent pas la même réactivité. Les sulfures sont les minéraux les plus réactifs. Pendant l'étape de broyage, les surfaces des sulfures sont mises à nu par rupture des liaisons chimiques. La réactivité des surfaces est maximale; les atomes superficiels alors en déséquilibre thermodynamique cherchent à former des espèces chimiques superficielles, pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique avec la solution environnante. La surface se couvre alors d'espèces variables : hydroxydes, oxydes ou oxyhydroxydes de fer, essentiellement, mais aussi des carbonates, sulfates, thiosulfates ou polysulfures de fer (Fornasiero et Ralston, 1992; Smart *et al.*, 2000) selon les conditions physico-chimiques de la solution (Cases *et al.*, 1975; Adam *et al.*, 1984; Kongolo *et al.*, 1990; Kongolo, 1991; de Donato *et al.*, 1999). De plus, la surface minérale n'est pas homogène. Plusieurs espèces peuvent cohabiter sur un même minéral, selon des zones d'oxydation ou de réactivité particulières (Blazy *et al.*, 1996).

Les mécanismes mis en jeu lors de la dépression des sulfures de fer, dépendent de nombreux paramètres : nature des corps broyants; pH de la solution et composition de la solution. Les réactions en surface des sulfures de fer sont de type dissolution, acido-basique et oxydation. Le tableau A.1.2 synthétise les réactivités chimiques de quelques sulfures. Ces réactions peuvent se produire simultanément, en différents endroits de la surface, dépendamment de la réactivité locale induite par la cristallinité du minéral (Hung *et al.*, 2002). Ces différents types de réactions possèdent chacune des caractéristiques thermodynamique et cinétique. La thermodynamique contrôle l'état final de la réaction à l'équilibre alors que la cinétique contrôle la notion de vitesse de réactions (Blazy *et al.*, 1996; de Donato *et al.*, 1999). Ces deux aspects sont très importants dans le cas de la flottation et du traitement du minéral, car les temps de réactions sont généralement courts et dépendants de la cinétique. Le contrôle des espèces superficielles des sulfures non valorisables telles que la pyrite et la pyrrhotite est donc capital. Plusieurs types de dépressions sont possibles : utilisation d'un corps

broyant déprimant, élévation du pH ou adsorption de molécules organiques hydrophiles.

Tableau A.1.2 : Synthèse des réactivités chimiques de quelques sulfures

Minéral	Formule chimique	Taux d'oxydation à l'air (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Potentiel de reste (V)
Sphalérite pauvre en fer	ZnS	7,0.10 ⁻⁸	-0,150
Sphalérite riche en fer	(Zn;Fe)S	-	-0,150
Covellite	CuS	-	+0,050
Galène	PbS	-	+0,060
Chalcocite	Cu ₂ S	-	+0,060
Chalcopyrite	CuFeS ₂	9,6.10 ⁻⁹	+0,140
Pyrrhotite	Fe _{1-x} S x = 0,02 à 0,17	10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻⁹	+0,210
Pyrite	FeS ₂	2,8 à 7,8.10 ⁻¹⁰	+0,220
Arsénopyrite	AsFeS	-	+0,220

La grande majorité des réactions en surface des sulfures peuvent être sous forme d'interactions électrochimiques dans lesquelles interviennent deux sites différents à la surface du minéral:

- Un site anodique, où sont produits des électrons par oxydation d'un composé chimique
- Un site cathodique, où sont consommés des électrons par réduction d'un composé chimique.

On a alors une réaction d'oxydation au site anodique et de réduction au site cathodique qui peuvent avoir lieu sur des zones plus ou moins éloignées sur la surface d'un même minéral, ou en deux zones distincts sur deux sulfures différents, associés ou pas. Le

transfert des électrons se fait généralement à travers le sulfure ou entre deux sulfures différents ou entre sulfures et corps broyants (cas des interactions galvaniques). Selon de nombreux auteurs, l'état chimique des surfaces acquis au broyage n'évolue pas avec les traitements ultérieurs, notamment les opérations séparatives (Kongolo *et al.*, 1990; Blazy *et al.*, 1996).

a) Influence des corps broyants sur l'état des surfaces minérales

Du point de vue de la physico-chimie de la pulpe, la nature des corps broyants joue un rôle très important. Des transferts d'électrons (interactions galvaniques) peuvent se produire entre les minéraux et les corps broyants, favorisant ainsi la consommation des corps broyants et l'oxydation des sulfures. De nombreux travaux ont porté sur l'étude de ces interactions sur la dépression des sulfures de fer (Adam *et al.*, 1984; Cases *et al.*, 1989b; Kongolo, 1991; Greet *et al.*, 2003).

Un broyage avec des boulets de fer a abouti à une plus grande dépression de la pyrite que lors d'un broyage avec boulets d'acier inoxydable (Cases *et al.*, 1989b). Les espèces superficielles formées, dans ce dernier cas, étaient principalement des hydroxydes et des oxydes ferriques, alors que du soufre élémentaire hydrophobe fut analysé en surface de la pyrite broyée avec de l'acier inoxydable. Les essais d'adsorption de collecteur en surface des pyrites ont abouti aux mêmes conclusions. Le broyage avec boulet de fer empêche fortement l'adsorption de collecteur de flottation sur les surfaces de la pyrite (Kongolo, 1991).

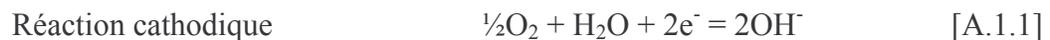
La surface d'une pyrite en solution n'est pas homogène. elle présente de nombreux composés dérivés du fer, principalement des sulfates, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, polysulfure S_8S^{2-} (de Donato *et al.*, 1999), avec une petite quantité de soufre élémentaire (Woods et Richardson, 1986), mais aussi, selon les conditions de broyage (pH et Eh), il se formera des oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes : $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH , Fe_2O_3 , FeO_4^{2-} ,

FeS₂ et FeS (Fuerstenau et Mishra, 1982; Fornasiero *et al.*, 1992; Blazy *et al.*, 1996; Chanturiya *et al.*, 1997; Drouet, 1999). L'existence de ces espèces superficielles entraîne une hétérogénéité de la surface car elles ne sont pas distribuées de manière uniforme sur les surfaces de la pyrite.

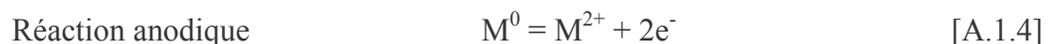
La distribution des espèces superficielles se fait selon des zones spécifiques d'oxydation, créées par des défauts cristallographiques, des impuretés ou des petites variations de stœchiométrie du réseau cristallin (Cases *et al.*, 1993; Smart *et al.*, 2000). Le fer contenu dans les espèces superficielles, qui se forment pendant le broyage, provient principalement des sulfures, mais aussi des boulets ou paroi de l'acier constitutif du broyeur (Adam *et al.*, 1984; Freeman *et al.*, 2000).

Les équations suivantes synthétisent les principales réactions d'oxydation entre la pyrite et les corps broyants.

Surface de la pyrite



Surface du corps broyant



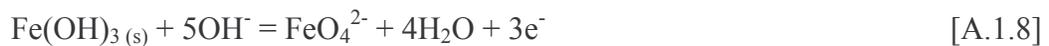
D'autres espèces superficielles peuvent se former pendant les interactions entre pyrite et corps broyant (équations A.1.5 à A.1.8).

Formation des espèces de surfaces :

Dépression de la pyrite en milieu basique



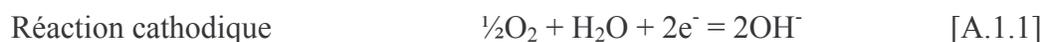
Dépression de la pyrite en milieu oxydant



Les conditions de broyage influencent donc grandement la nature des espèces en surface de la pyrite. Elles contribuent ainsi à l'efficacité de la dépression, comme il en sera question dans la partie suivante.

En ce qui concerne la pyrrhotite, sa structure cristalline possède des lacunes en fer (formule Fe_{1-x}S avec valeur variable de x entre 0,02 et 0,17), qui rendent le minéral plus réactif à l'oxydation (Knipe *et al.*, 1995). Dans le cas du broyage en présence de corps broyants métalliques, de nombreuses réactions d'oxydation interviennent dans la formation des espèces de surfaces (équations A.1.9 à A.1.12). Il se forment des composés hydroxylés et sulfatés (Adam *et al.*, 1984). Les réactions cathodiques se forme en surface de la pyrrhotite, alors que le pôle anodique est apporté par le corps broyant (acier doux, zinc ou magnésium).

Surface de la pyrrhotite :



Formation des espèces de surfaces



Surface du corps broyant :



L'utilisation de corps broyants en acier inoxydable (austénitique ou martensitique) a considérablement diminué la dépression de la pyrrhotite et la formation des espèces superficielles, selon les mécanismes d'oxydation précédemment identifiés (Adam *et al.*, 1984).

Des interactions entre pyrite et pyrrhotite peuvent aussi avoir lieu sous le même principe de couplage de réactions anodique avec une réaction cathodique (Rao, 1988; Sui *et al.*, 1995).

D'autres auteurs insistent sur la notion d'usure de la pyrrhotite lors du traitement minier. Les pressions exercées lors de la fragmentation entraînent l'apparition de clivage dans le réseau cristallin du minéral. Ces faiblesses accentueraient le processus d'oxydation et la formation en surface d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer (FeOOH et Fe[OH]₃), de sulfate de fer (Fe₂[SO₄]₃) et de polysulfure S₂²⁻, S_n²⁻ (Pratt *et al.*, 1996).

Des investigations en XPS (réflexion d'angle) et en spectrométrie Auger (composition en profondeur) (Mycroft *et al.*, 1995) ont permis de mieux comprendre l'organisation en couche de l'oxydation de la pyrrhotite. Une première couche superficielle de 5 Å serait formée d'oxyhydroxydes de fer FeOOH et Fe(OH)₃, puis viendrait une couche de 30 Å riche en soufre FeS₂ et en liaisons S-O comme on peut en retrouver dans les espèces de sulfates de fer. La surface de la pyrrhotite, formée pendant le broyage, est stable après sortie du broyeur (Adam *et al.*, 1984).

b) Dépression des sulfures de fer par contrôle du pH à la chaux vive

La dépression des sulfures de fer la plus utilisée actuellement par les industries minières reste sans doute le contrôle du pH par ajout de chaux vive (CaO). Cet ajout se fait dès le broyage, et le pH est maintenu durant tout le traitement minier autour de 10 à 11, pH optimal pour la dépression de la pyrite (Fuerstenau *et al.*, 1968; Fornasiero et Ralston, 1992).

La dépression de la pyrite par la chaux présente un premier aspect de contrôle du pH. Un pH élevé va favoriser la formation d'espèces d'oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes de fer en surface des sulfures de fer selon les réactions chimiques précédemment décrites (équations A.1.8 à A.1.11). Ces espèces ont été observées par Cases *et al.* (1993) à différents pH et selon différents types de régulateurs de pH.

Parallèlement à la spéciation du fer en surface des minéraux (les phénomènes de surface étant très sensibles à la composition ionique de la solution), l'utilisation de chaux pourrait former des précipités insolubles entre le calcium et les anions qui apparaissent naturellement dans la solution (Crozier, 1992). Les travaux de Xiaojun et Kelebek (2000), portant sur la dépression de la pyrite avec de la chaux vive, ont montré par analyses XPS la présence d'espèces porteuses calcium en surface de la pyrite : Ca(OH)_2 , CaSO_4 et CaO .

Du point de vue de la pyrrhotite, l'oxydation superficielle produit essentiellement de l'ion sulfure quel que soit le pH (Woods et Richardson, 1986). Des espèces superficielles d'oxyhydroxydes de fer(III) et de sulfates de fer(III) hydroxylés se forment ensuite sur la pyrrhotite, comme suggéré dans la partie précédente. La quantité de ces composés augmente avec le potentiel de pulpe et avec le pH (Woods et Richardson, 1986).

Le tableau A.1.3 synthétise les principales espèces chimiques observées en surface de la

pyrite et de la pyrrhotite dans différentes conditions de broyage. Les analyses ont été faites par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse et transformée de Fourier (DRIFTS) et spectroscopie photonique à rayons X (XPS).

Tableau A.1.3 : Synthèse des principales espèces superficielles en surface des principaux sulfures selon différentes conditions de broyage

Sulfure	Type de broyage	Corps broyant	pH-Eh	Espèces superficielles par ordre d'abondance	Référence
Pyrite	humide	Acier inoxydable	pH 4	FeOOH Fe ₂ O ₃ FeSO ₄ .7H ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ FeS	Cases <i>et al.</i> , 1989
Pyrite	humide	Fer	pH naturel (9,7)	Fe ₂ O ₃ FeO FeOOH Fe ₂ (SO ₄) ₃ S élémentaire FeS	Cases <i>et al.</i> , 1990a
Pyrite	humide	Acier inoxydable	pH naturel (5,1)	FeOOH FeSO ₄ .7H ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ Fe ₂ O ₃ FeO FeSO ₄	Cases <i>et al.</i> , 1990a
Pyrite	humide	Acier inoxydable	pH 9 avec NaOH	FeOOH FeSO ₄ .xH ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ S élémentaire FeO Fe(OH) ₃	Cases <i>et al.</i> , 1993 Kongolo <i>et al.</i> , 1990
Pyrite	humide	Acier inoxydable	pH 11 avec CaO	FeS ₂ Fe ₂ O ₃ Fe(OH) ₃ FeOOH FeO FeSO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ FeS	Cases <i>et al.</i> , 1993

Tableau A.1.3 (suite) : Synthèse des espèces superficielles en surface des principaux sulfures selon différentes conditions de broyage

Sulfure	Type de broyage	Corps broyant	pH-Eh	Espèces superficielles par ordre d'abondance	Référence
Pyrite	humide	Acier inoxydable	pH 11 ou 12 avec NaOH	FeS ₂ Fe ₂ O ₃ Fe(OH) ₃ FeOOH FeO FeSO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ S	Cases et al., 1993
Pyrite	sec	-	pH basique avec CaO	Ca(OH) ₂ CaSO ₄ CaO Fe(OH) ₃	Xiaojun et Kelebek, 2000
Pyrrhotite	humide	Acier inoxydable	pH 6,7 avec NaCl Eh = -0,2 V	FeS Fe ₂ O(OH) ₃ FeOOH Fe(OH)SO ₄	Adam <i>et al.</i> , 1984
Pyrrhotite	humide	Acier doux	pH 6,7 avec NaCl Eh = -0,6 V	Fe ₂ O(OH) ₃ FeOOH Fe(OH)SO ₄	Adam <i>et al.</i> , 1984
Pyrrhotite	humide	Zinc	pH 6,7 avec NaCl Eh = -1,0 V	Fe ₂ O(OH) ₃ FeOOH Fe(OH)SO ₄ Espèces de Zn	Adam <i>et al.</i> , 1984
Pyrrhotite	humide	Magnésium	pH 6,7 avec NaCl Eh = -1,6 V	Fe ₂ O(OH) ₃ FeOOH Fe(OH)SO ₄ Espèces de Mg	Adam <i>et al.</i> , 1984

Un broyage en présence de corps broyants à base de métaux à l'état natif (fer, zinc, magnésium) contribue grandement à l'oxydation des sulfures de fer et donc à leur dépression. Les corps broyants en acier inoxydable contribuent très peu à la dépression des sulfures de fer.

Alors que les interactions entre minéraux et corps broyants semblent se préciser, les mécanismes de la dépression des sulfures de fer avec la chaux restent encore peu précis. Deux mécanismes se distinguent :

- Formation superficielle d'espèces liées à la spéciation (pH-Eh) du fer issues essentiellement du réseau cristallin des sulfures : oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer, couplées parfois avec des ions sulfates;
- Formation superficielle de composés liés à la précipitation d'espèces du calcium issu de la chaux : hydroxydes, sulfates et oxydes de calcium.

Il faut toutefois noter que les travaux de Cases *et al.* (1993) ont permis de constater une meilleure dépression de la pyrite, en milieu alcalin sous contrôle de chaux plutôt que sous contrôle de soude. Un effet conjoint des deux mécanismes (spéciation du fer superficiel et précipitation d'espèces de calcium) serait envisageable.

c) Dépression des sulfures de fer par ajout de composés organiques

La dépression des sulfures de fer peut aussi être pratiquée au moyen de composés organiques. Certains auteurs ont étudié la dépression de la pyrite avec les polymères de polyacrylamides (PAM), (Boulton *et al.*, 2001). Les résultats suivants synthétisent les interactions des différents groupes étudiés avec la pyrite :

- Le groupe sulfonate possède une très bonne affinité avec la pyrite à pH 11;
- Le groupe carbonyle est spécifique de la pyrite à pH 5 et 11 en réagissant avec les oxydes et les oxyhydroxydes de Fe(III);
- Le groupe hydroxyl réalise une forte dépression de la pyrite, mais à pH élevé;
- Le groupe thiourea réagit avec la pyrite et le Cu^{2+} à pH 11, mais pas à pH 5 (faible sélectivité en cas d'activation au cuivre II).

Des essais d'utilisation de composés organiques, comme le diéthylènetriamine (DETA), le meta-bisulfite (MBS) ou un mélange DETA+MBS, ont montré une action déprimante non négligeable sur l'adsorption de collecteur de flottation sur la pyrrhotite. L'ordre d'efficacité de dépression est le suivant : DETA+MBS > DETA > MBS. Le mélange DETA+MBS pourrait déprimer la pyrrhotite en deçà d'un seuil de flottabilité. Le MBS

réagirait en dissolvant le Ni ou le Cu situé en surface de la pyrrhotite, sites d'adsorption de collecteur. Ensuite le DETA mobiliserait, par chélation, ces ions métalliques. Un autre mécanisme de dépression serait la formation directement en surface de la pyrrhotite (Po) de MBS-DETA-Po (Bozkurt *et al.*, 1999). L'adsorption du collecteur en surface de la pyrrhotite diminue substantiellement en présence de DETA. Aucune adsorption de DETA n'a été mise en évidence en surface de la pyrrhotite, mais il semble que le potentiel de fixation du collecteur soit déplacé, et qu'il en résulte une augmentation de solubilité des hydroxydes et polysulfures de fer nécessaires à l'adsorption du collecteur sur la pyrrhotite (Dong-Su, 1998).

d) Dépression accidentelle des minéraux valorisables comme les sulfures de cuivre et de zinc

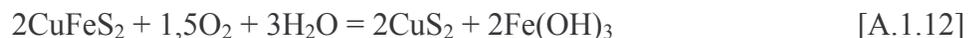
A pH élevé, les sulfures de fer sont les principaux sulfures déprimés. Cependant, il arrive que, pendant cette étape, d'autres sulfures soient aussi déprimés. En effet, certains grains de sphalérite ou chalcopirite se retrouvent oxydés. Les raisons de cette dépression non contrôlée ne sont pas encore très bien connues. Certains auteurs évoquent un contrôle granulométrique où les particules fines seraient préférentiellement oxydables (Bayraktar et Saklar, 2001); d'autres pensent à des interactions de transfert d'électrons entre minéraux avec oxydation de la surface (Ekmekçi et Demirel, 1997); ou bien encore, on suggère qu'il pourrait s'agir d'impuretés élémentaires piégés dans le réseau cristallographique favorisant l'oxydation de certains grains (Raichur *et al.*, 2001).

La sphalérite flotte très mal si elle n'est pas activée (~30 % poids flottabilité naturelle). Cette dépression serait sans doute attribuable à une couverture de $Zn(OH)_2$, cette dernière étant faible, car la sphalérite est relativement résistante à l'oxydation; donc peu de sites sont réactif en surface (Patrick *et al.*, 1999). C'est pour cette raison que la sphalérite est généralement activée par ajout d'ions Cu^{2+} , Pb^{2+} ou Ag^+ , comme il en sera question dans la partie 1.3.2. de l'annexe A.1. Cependant, la présence d'ions Zn^{2+}

(apportée généralement sous forme de sulfate de zinc) tendrait à déprimer la sphalérite précédemment activée par le plomb : remplacement du PbS de surface par du ZnS moins hydrophobe (El-Shall *et al.*, 2000).

D'un autre côté, England *et al.* (1999) ont confirmé l'action déprimante des ions Zn^{2+} sur la flottabilité de la chalcopirite. Il se formerait des espèces de $Zn(OH)_2$ par adsorption de l'ion zinc sur les espèces de $Fe(OH)_x$ présentes en surface (England *et al.*, 1999). Des essais ont montré que la présence d'ions calcium en solution diminuerait l'activation de la sphalérite par les ions cuivre (II) en s'adsorbant en surface préférentiellement au Cu^{2+} . Il en résulterait une diminution de la flottation du sulfure de zinc activé par du cuivre(II) pour des pH supérieurs à 9 (Sui *et al.*, 2000).

La plupart des auteurs s'accordent pour décrire l'oxydation de la chalcopirite comme une oxydation relativement homogène et uniforme sur toute la surface du grain. Elle formerait une monocouche d'environ 100 à 200 nm de CuS_2 , avec parfois quelques hydroxydes de fer superficiels, selon la réaction suivante (Woods et Richardson, 1986) :

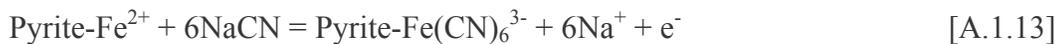


Cet état de surface serait favorisé par l'état d'oxydation (I) du cuivre et (III) du fer dans le réseau de la chalcopirite (Valli et Persson, 1994). Toutefois, la dépression de la chalcopirite reste limitée car le produit d'oxydation CuS_2 est naturellement hydrophobe, ce qui expliquerait la très bonne flottabilité naturelle de la chalcopirite, c'est-à-dire sans ajout de collecteur.

e) Inhibition de la consommation de cyanure par les sulfures

En Abitibi-Témiscamingue, il existe des gisements aurifères dans des filons quartzeux en contexte de sulfure massif. Lorsque l'or est disséminé en fines particules dans le

gisement, les sulfures peuvent consommer les cyanures (NaCN) (équations A.1.13 à A.1.15) utilisés pour récupérer l'or par solubilisation (section A.1.3.3). L'étape de broyage est alors une fois de plus capitale : elle contribue à libérer l'or disséminé et à inhiber la consommation de cyanure par les sulfures. Cette inhibition se pratique souvent avec de la chaux, mais il arrive que les industries procèdent à une addition de nitrate de plomb (PbNO₃).



L'ajout de PbNO₃ permet de diminuer la consommation des cyanures par les sulfures. Le nitrate de plomb peut avoir deux effets :

- L'ion Pb²⁺ réagit avec l'or pour former du AuPb₂ et du AuPb₃. L'apparition de ces composés facilite la mise en solution du précieux métal;
- L'ion Pb²⁺ agit sur l'ensemble des sulfures en formant en surface de la pyrite (un peu moins pour la chalcopyrite et la pyrrhotite) un précipité d'hydroxyde de plomb stable, qui empêche l'adsorption de cyanure et donc la consommation de ce réactif (Deschênes *et al.*, 1998). Les sulfures inhibés au plomb vis-à-vis des cyanures le seront aussi vis-à-vis des collecteurs de flottation (Laajalehto *et al.*, 1999).

A.1.3.2. Flottation des minéraux sulfurés

Dans un gisement sulfureux polymétallique Cu-Zn, dont il est question dans ce projet, la séparation des sulfures porteurs du cuivre et ceux porteurs du zinc se fait successivement. Les sulfures de cuivre sont généralement récupérés en premier lors de l'étape de flottation des minéraux de valeur car ils possèdent des surfaces naturellement plus hydrophobes que le sulfure de zinc. Dans cette section nous rappellerons les

principes de fonctionnement de la flottation. Ensuite, nous décrirons les mécanismes d'activation de la sphalérite et l'activation accidentelle de minéraux non économiques. Nous aborderons, ensuite, les mécanismes d'adsorption de collecteur en surface des sulfures de cuivre et zinc activés. Nous terminerons cette partie consacrée à la flottation des sulfures économiques par quelques considérations sur la physique de la flottation.

A.1.3.2.1. Généralités sur la flottation

La flottation est une technique de minéralurgie qui différencie les minéraux hydrophiles (littéralement « qui aiment l'eau ») des minéraux hydrophobes (« qui n'aiment pas l'eau »). Dans un réacteur, la pulpe minérale est mise en contact avec des bulles de gaz, généralement de l'air. Les minéraux hydrophobes adhèrent aux bulles de gaz et remontent à la surface du réacteur. Deux types de flottation sont envisageables :

- La flottation en banc, dans lequel les minéraux non flottés passent d'un réacteur à l'autre pour épuiser la pulpe en minéraux hydrophobes. Elle est la plus ancienne et la plus utilisée par l'industrie minière (Wills, 1997).
- La flottation en colonne, dans laquelle la pulpe est injectée par le haut de la colonne et les bulles d'air, par le bas.

Dans un banc de flottation, la collision entre minéral et bulles d'air se fait juste avant l'injection dans le réacteur de séparation, où les bulles remontent à la surface. L'attachement du minéral à la bulle dépend de l'hydrophobie des surfaces du minéral, mais aussi, des conditions hydrodynamiques, lors de l'injection et lors de la remontée en surface. Généralement, de petites bulles sont préférables car elles provoquent peu de turbulence (Wills, 1997). L'utilisation d'un moussant (souvent un mélange d'alcools) permet de stabiliser les bulles et de diminuer leur coalescence. Il arrive parfois que des minéraux de la gangue se retrouvent dans le concentré de flottation, sous l'effet de l'entraînement causé par la remontée massive des bulles d'air ou par la réelle flottation de

minéraux activés accidentellement ou mal déprimés, et qui ont adsorbé du collecteur.

La figure A.1.6 illustre les différentes interactions mises en œuvre dans la flottation :

- Physico-chimie du conditionnement. Il s'agit de rendre les surfaces des minéraux valorisables le plus hydrophobe possible. L'ajout de réactifs est généralement souhaitable. Des réactifs inorganiques sont généralement utilisés pour activer les surfaces minérales vis-à-vis de l'adsorption de collecteur. Puis, un composé organique est adsorbé en surface du sulfure. Ce dernier constitue la molécule directement responsable de l'hydrophobie;
- Physique de la collision. Les particules sont mises en contact avec les bulles d'air, et leur rencontre donne lieu à une liaison forte dans le cas des particules minérales suffisamment hydrophobes;
- Chimie de l'adhésion. Le lien bulle-particule est mis à contribution dans la remontée de la bulle. Plus l'hydrophobie du minéral sera forte, plus le lien sera solide et plus la particule sera susceptible d'être récupérée dans le concentré de flottation.

A.1.3.2.2. Physico-chimie du conditionnement des surfaces

L'étude des surfaces lors du conditionnement physico-chimique des surfaces des sulfures est le sujet principal de ce projet de doctorat. Cette partie sera donc privilégiée dans son investigation bibliographique par rapport à la collision ou à l'adhésion, qui seront brièvement abordées en fin de section.

Le conditionnement des surfaces des sulfures de fer et leur dépression ont été abordés pendant l'étape du broyage. Cette partie du conditionnement des surfaces concernera l'activation et l'adsorption de collecteur en surface des minéraux économiques : soit la chalcopirite et la sphalérite.

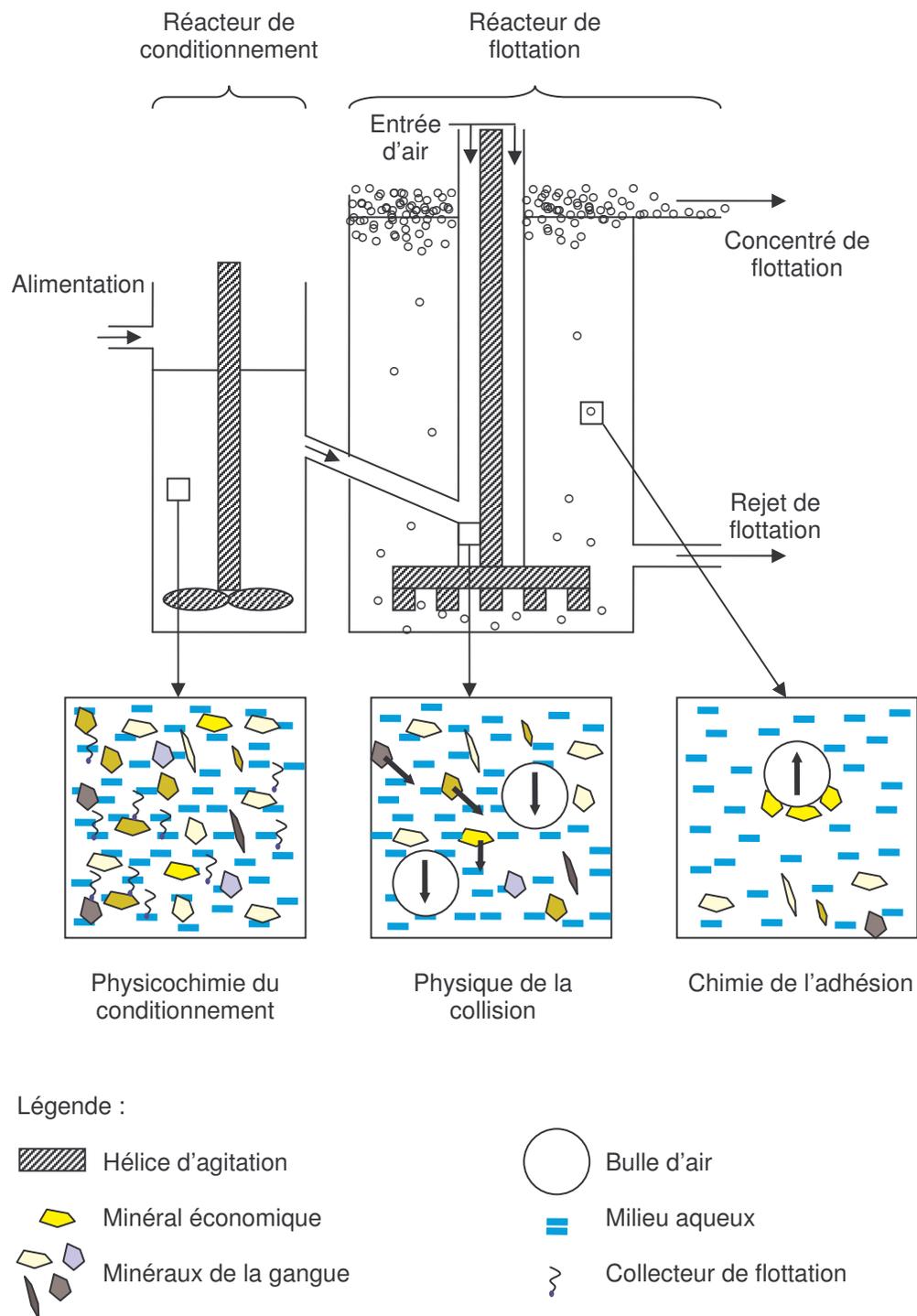
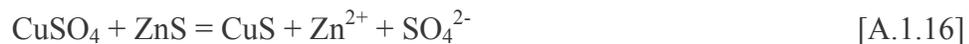


Figure A.1.5 : Schéma des principales interactions pendant la flottation minérale (adapté de Wills, 1997)

a) Activation de la sphalérite

Certains minéraux sulfurés flottent très mal à l'état naturel ou en présence de collecteur. C'est le cas de la sphalérite (ZnS) pour laquelle une étape d'activation est requise. Les principaux activants de la sphalérite sont les ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Ag^+ . Nombreux sont les auteurs qui ont abordé les mécanismes d'activation de la sphalérite, et il en découle quasiment autant de modèles que d'auteurs. Cependant, certaines tendances apparaissent concernant l'activation de la sphalérite par le cuivre II.

L'activation par le sulfate de cuivre (CuSO_4) aboutit à une substitution entre Cu^{2+} , qui se retrouve dans la structure de la sphalérite (ZnS), et l'ion Zn^{2+} , qui se retrouve en solution (Patrick *et al.*, 1999). La réaction de surface pourrait s'apparenter à celle d'un échange ionique (équation A.1.16) :



Cet échange se ferait sur une épaisseur de 50 Å (5 nm) en surface de la sphalérite et aboutirait à un équilibre $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$. Cette activation permet d'atteindre une récupération de 80 % de la sphalérite, quel que soit le pH. Cependant, autour de pH 8,5, une trop forte concentration en ion cuivre(II) déprimerait la sphalérite par adsorption de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en surface (Clarke *et al.*, 1995).

Part ailleurs, le mécanisme pourrait faire apparaître des sous-étapes et un passage par des complexes de surface du type de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, comme le laisserait penser l'inhibition par le Ca^{2+} autour de pH 9 (Sui *et al.*, 2000). Ainsi, deux étapes semblent faire l'objet d'un consensus (Patrick *et al.*, 1999; Lascelles *et al.*, 2001) :

Adsorption du cuivre(II) et substitution en surface (étape rapide) :



Puis, le Cu^{II} se réduit en Cu^{I} lors de sa diffusion dans le réseau de la sphalérite (étape lente). La structure cristalline résultante sur les 50 premiers Angströms, reste encore sujette à débat : covellite (CuS), chalcocite (Cu_2S), polysulfure de Cu (Cu_2S_6), $\text{Zn}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{S}$. La surface de la sphalérite pourrait ainsi développer une structure en feuillet.

La sphalérite est, en fait, une série continue entre un pôle pur (ZnS) et un sulfure de zinc contenant près de 13 %poids de Fe (marcassite). Cette impureté élémentaire en fer pourrait causer des variations dans la réactivité de surface du minéral. Cependant, l'effet du fer dans le réseau cristallin de la sphalérite amène des résultats contradictoires. Certains auteurs ont montré que l'adsorption/activation du cuivre et l'adsorption du collecteur xanthate augmentaient en fonction du fer de la sphalérite (Pomianowski *et al.*, 1975; Szczypa *et al.*, 1980; Komosa *et al.*, 1981). Inversement, d'autres auteurs semblent affirmer que le fer inhiberait ces phénomènes de surface (Mukai et Nakahiro, 1970; Gigowski *et al.*, 1991). De manière générale, on peut dire que la réactivité de la sphalérite ainsi que les cinétiques de réactions semblent augmentées par la présence de fer dans le réseau, et ceci, en raison d'une dissolution de fer dans l'environnement superficiel de la sphalérite (Crundwell, 1988; Perez et Dutrisac, 1991; Tozawa et Piao, 1997).

Zielinski *et al.* (2000) ont mis en évidence, durant la séparation galène/sphalérite, que la sphalérite qui se retrouvait avec le concentré de galène était sensiblement moins riche en fer que la sphalérite du concentré de sphalérite traité secondairement dans le traitement. Dans le cas étudié, il semblerait que ce soit le plomb (sous forme ionique ou d'hydroxydes) qui activerait de manière préférentielle la sphalérite pauvre en fer. Deux hypothèses ont été soulevées :

- Adsorption préférentielle du Pb par unité de surface par la sphalérite faible en Fe, comme existant dans le cas du Cu (Solecki *et al.*, 1979).
- Oxydation et inhibition plus rapide des sites de fixation des cations dans le cas de la sphalérite riche en Fe car plus réactive (Bushell *et al.*, 1961)

b) Activation accidentelle de minéraux sulfurés non valorisables

Le collecteur, qui va favoriser la flottation des minéraux valorisables, peut éventuellement se fixer sur certains grains de pyrite ou pyrrhotite et contribuer à leur flottation. Cette hydrophobie des surfaces peut se faire soit par adsorption du collecteur, selon des mécanismes de collection qui seront détaillés plus loin (Fuerstenau *et al.*, 1968; Fuerstenau et Mishra, 1982; Kongolo, 1991; Wang, 1995) Les sulfures ne sont alors pas suffisamment déprimés. Il se peut également que les sulfures de fer déprimés soient réactivés par l'ion cuivre(II) (Wang, 1989) :

Pour la pyrite à pH = 3 et Eh bas



Pour la pyrite à pH = 3 et Eh élevé



Pour la pyrrhotite à pH = 3 et Eh élevé



Adsorption de collecteur

Pour faciliter la récupération sélective des sulfures de valeur, la grande majorité des flottations se font après adsorption d'un collecteur. Il s'agit d'une molécule organique qui présente une polarité : une tête plutôt hydrophile qui va se fixer sur le minéral, et une chaîne aliphatique plus ou moins longue, qui va contribuer aux propriétés hydrophobes

de la surface du minéral. La nature de ces surfactants est variée; les plus courants pour les sulfures sont les xanthates, mais il est possible d'utiliser des dithiophosphates, des dithiocarbamates, des thionocarbamates, des mercaptobenzotiazole ou bien encore des amines acétates. Les xanthates ayant été reconnus comme les collecteurs les mieux adaptés à la flottation des sulfures, la description de leurs mécanismes d'adsorption sera privilégiée dans la revue de littérature.

L'adsorption de collecteur est généralement dépendante de la concentration en collecteur mais surtout de l'état de surface des sulfures ciblés. De là l'intérêt de la dépression qui rend l'adsorption de collecteur en principe négligeable. Les mécanismes d'adsorption sont aussi sujets à débats au sein de la communauté scientifique. Les xanthates peuvent s'adsorber à la surface des sulfures (MS) sous trois formes (Woods et Richardson, 1986):

Adsorption de l'ion xanthate (X^- devient un xanthate adsorbé X_{ads}) :



Complexion en métal xanthate (MX_2 ou MX_3) :



Oxydation en dixanthogène (X_2) :



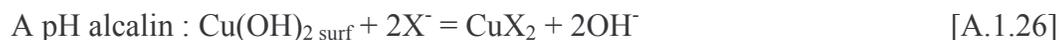
Les trois réactions sont de type anodique. La réaction cathodique consommatrice d'électrons est bien souvent la réduction de l'oxygène (équation A.1.1).

Certains sulfures peuvent présenter les trois espèces en surface, mais bien souvent, il existe une dominance en surface des minéraux. Ces composés se forment généralement sur des zones privilégiées du minérale appelées sites (Kongolo *et al.*, 1990; Kongolo, 1991; Benzaazoua *et al.*, 2002). Ces zones sont corrélées avec une richesse en oxygène,

ce qui faciliterait la fixation du collecteur par des mécanismes oxydation-adsorption ou adsorption sur sites préoxydés comme des zones d'oxysulfures du type $S_2O_7^{2-}$ ou $S_2O_8^{2-}$ (Valli et Persson, 1994; Piantadosi *et al.*, 2000; Smart *et al.*, 2000; Piantadosi et Smart, 2002).

Les avis divergent concernant la flottation de la chalcopyrite en présence de xanthate, et ceci, quel que soit le pH, de 2 à 12. Pour certains, le dixanthogène se formerait en premier autour de 140 mV puis le complexe xanthate de cuivre(I), CuX, coexisterait avec le dixanthogène vers des potentiels plus élevés (300 mV) (Fuerstenau *et al.*, 1985; Leppinen *et al.*, 1989). Pour d'autres, le xanthate de cuivre dominerait la flottation de la chalcopyrite (Woods et Richardson, 1986; Valli et Persson, 1994).

Dans la cas de la sphalérite activée par le Cu(II), les mécanismes d'adsorption de xanthate semblent aussi compliqués que ceux de la chalcopyrite. Selon Patrick (1999), à pH>7, il se formerait principalement du complexe Cu(I)-xanthate et du dixanthogène. Cependant, un consensus tend à placer un complexe métal-xanthate comme espèce active. Ce résultat est confirmé par les études de Lascelles *et al.* (2001), qui proposent les réactions suivantes en surface de la sphalérite (équations A.1.28 à A.1.30).



c) Autres notions liées à l'adsorption de collecteur

Par ailleurs, une vision en trois dimensions permettrait de constater aussi que le collecteur ne se fixe pas de manière uniforme sur la surface des minéraux. En effet, sa fixation requerrait un site légèrement oxydé. Les sites réactifs en surface des sulfures sont occupés par des espèces oxydées comme décrit dans les sections précédentes. C'est

sur ces sites réactifs que va s'adsorber le collecteur, en interaction avec les espèces superficielles oxydées (Kongolo, 1990). De plus, une augmentation de concentration en collecteur ne signifie pas forcément une utilisation de sites moins réactifs. Il se produit parfois une accumulation des molécules organiques en plusieurs couches sur les sites de fixation. Ces multicouches de collecteur pourraient contribuer à augmenter l'hydrophilie du minéral, en présentant la tête de la molécule plutôt que la chaîne aliphatique (Wills, 1997).

La composition chimique de la solution joue un grand rôle dans l'adsorption du collecteur en surface des minéraux. Les ions présents dans la solution peuvent ralentir ou diminuer l'adsorption du collecteur par différents mécanismes : formation de complexes qui ne se fixeront pas sur la surface minérale, destruction du collecteur ou bien micellinisation (Fuerstenau *et al.*, 1985).

On considère généralement que le problème le plus important en flottation est la présence de particules fines, car le conditionnement de leur surface diffère de celui de particules plus grossières. En effet, le broyage et l'accroissement de surface spécifique tendent à diminuer les sites de forte énergie d'adsorption, donc très réactifs, et à homogénéiser les surfaces vers les niveaux d'énergie les plus bas. La concentration d'équilibre du collecteur, pour les plus fines particules, est alors accrue pour l'obtention d'un taux de recouvrement acceptable en flottation (Cases *et al.*, 1975).

d) Addition d'un agent moussant

Quand les surfaces minérales ont été rendues hydrophobes par l'ajout de collecteur, l'étape suivante de la flottation est la collision avec les bulles de gaz. Ces dernières ont une tendance naturelle s'agglomérer (phénomène de coalescence). La coalescence des bulles de gaz est diminuée par l'ajout d'un agent moussant. Idéalement, l'agent moussant n'agit que sur la phase liquide, et il n'entre pas en interaction avec la surface

des minéraux. En pratique, les interactions sont possibles entre agent moussant et minéraux de même qu'entre agent moussant et réactifs de flottation. Le choix du moussant est aussi un paramètre à optimiser.

Les moussants sont généralement des composés organiques, avec un groupe polaire hydrophyle et une chaîne aliphatique hydrophobe. Ils s'adsorbent à l'interface eau – gaz des bulles. En solution, les molécules d'eau hydratent le groupe polaire, alors que la chaîne aliphatique a tendance à se positionner dans la phase gazeuse (figure A.1.7). La bulle de gaz est stabilisée par réduction de la tension de surface eau – gaz par présence de moussant. Les moussants généralement utilisés dans la flottation des sulfures sont des composés mixtes d'alcools ou de polyglycols (Wills, 1997).

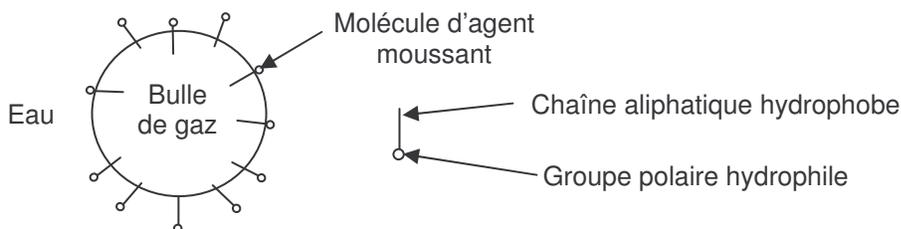


Figure A.1.6 : Interaction eau – bulle de gaz et agent moussant (d'après Wills, 1997)

A.1.3.2.3. Physique de la collision et chimie de l'adhésion

a) Effet de la granulométrie sur la flottabilité des particules

La granulométrie est un paramètre qui influence beaucoup les taux de récupération par flottation (Lynch *et al.*, 1981). Les particules fines posent des problèmes de récupération : perte de particules fines valorisables ou entraînement de particules fines de la gangue et contamination du concentré (Orwe *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.*, 2000b; Yianatos *et al.*, 2000). De même, les trop grosses particules ne sont pas flottées par les bulles d'air, en raison de leur masse élevée (Trahar, 1984).

Du point de vue de la collision bulle-particule, la taille relative des deux intervenants influence la distribution des lignes de champs hydriques responsable de la collision. Les tailles de bulles peuvent varier entre 400 et 900 μm (Wills, 1997). La distribution granulométrique de particules issues du broyage peut varier dans une gamme de dimensions plus large, comme il en a été question en partie A.1.3.1. La figure A.1.8 illustre trois cas de collision envisageables selon les dimensions respectives de la bulle et de la particule minérale (Nguyen *et al.*, 2001).

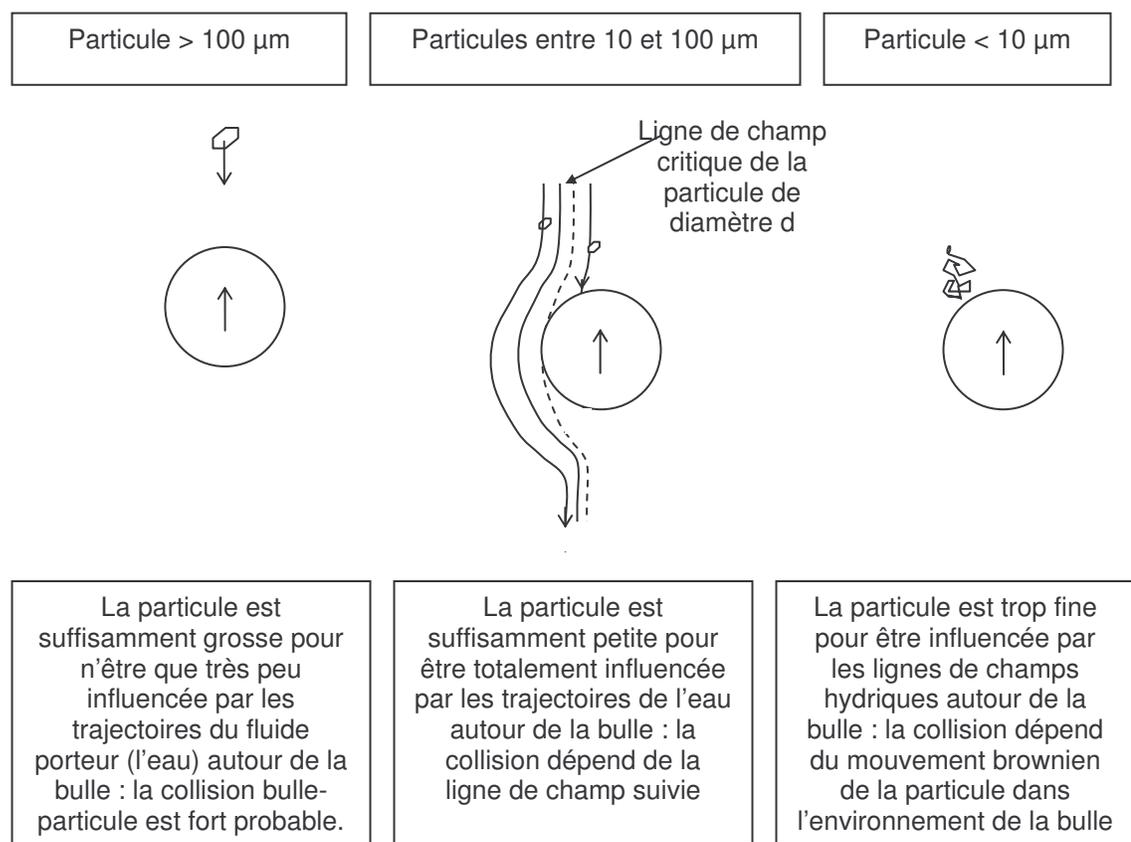


Figure A.1.7 : Scénarios schématiques de la collision bulle-particule selon la taille de la particule minérale (d'après Tortorelli *et al.*, 1997)

De nombreux modèles ont relié les taux de récupération d'un minéral par flottation aux paramètres granulométriques (Benzaazoua *et al.*, 2000b; Bayraktar et Saklar, 2001). Il

est ainsi montré que l'expression générale de la cinétique de flottation (équation A.1.28) peut être modifiée en incluant la granulométrie du minerai d'alimentation (équations A.1.28 et A.1.29) (Benzaazoua *et al.*, 2000b).

$$R = R_f \left\{ 1 - \frac{1}{kt} [1 - \exp(-kt)] \right\} \quad [\text{A.1.28}]$$

$$k = 12,4(1 - e^{-0,02d}) \quad [\text{A.1.29}]$$

où : R est la récupération totale de la fraction sulfureuse dans le concentré de flottation (en % poids);

R_f est la récupération maximale atteignable avec un temps de flottation infini (en % poids);

t est le temps de flottation (en min);

k est la constante de flottation des sulfures (en min^{-1});

d est le diamètre moyen des sulfures d'alimentation (en μm).

Parallèlement, la ségrégation des particules fines et ultrafines est plus difficile par la possibilité d'entraînement de ce type de fraction granulométrique. En effet, lors de la remontée de la bulle de gaz, il se forme sous cette dernière une zone de turbulence qui ne suit pas les trajectoires du fluide, et qui permet l'emprisonnement de particules fines (figure A.1.9). Ces dernières sont ainsi collectées en dans le concentré, mais sans phénomène de flottation au sens strict; les particules fines hydrophobes ou hydrophiles peuvent alors être récupérées indifféremment (Schulze, 1985).

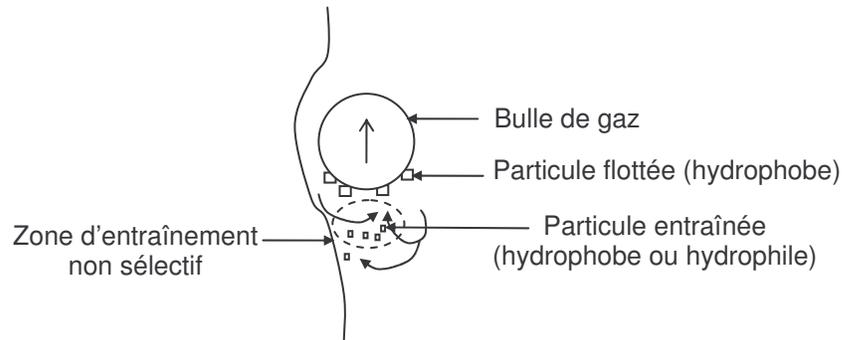


Figure A.1.8 : Schéma d'entraînement non sélectif de particule lors de la flottation

b) Effet de la nature du gaz

De nombreux auteurs tendent à penser, contrairement aux mécanismes d'adsorption de collecteur présenté précédemment, que l'oxygène n'est pas obligatoire à l'adsorption du collecteur (Valli *et al.*, 1991; Cases *et al.*, 1993; Valli et Persson, 1994). Seules des zones oxydées en surface du minéral sont nécessaires (Valli *et al.*, 1991). Dans cette optique, certains auteurs ont introduit de l'azote comme gaz de flottation, afin de diminuer l'effet d'oxydation attribuable à l'oxygène contenu dans l'air (Clark *et al.*, 2000). De nombreuses études ont mis en évidence l'amélioration de la flottation de la pyrite avec de l'azote (Rao *et al.*, 1990; Rao et Finch, 1988). Certains résultats tendent à montrer une meilleure flottation sélective de la pentlandite face à la pyrrhotite en présence d'azote comme gaz de flottation; l'azote empêcherait la formation de sites d'hydroxydes métalliques favorables à l'adsorption de xanthate en surface de la pyrrhotite (Rao et Finch, 1991).

c) Effet de l'hydrodynamisme du milieu de séparation

L'adhésion d'une particule à une bulle de gaz dépend, avant tout, de l'hydrophobie de cette particule. Plus la particule sera hydrophobe, plus la force d'adhésion à la bulle de gaz sera forte. Cependant, la violence de l'agitation du milieu dans lequel se fait la

remontée du système bulle-particule peut provoquer le détachement de la particule (Schulze, 1985; Nguyen *et al.*, 2001). L'agitation de la cellule de flottation doit être optimisée, afin d'éviter le détachement des particules, mais de permettre malgré tout la collision entre la bulle et la particule.

A.1.3.2.4. Synthèse de l'étape de flottation

À la sortie de l'étape de flottation, les particules non flottées constituent la majeure partie du rejet final du traitement minier. Les particules sont donc à majorité fines (<100 µm) voire ultra fines (<10 µm), pour les sulfures économiques qui n'ont pas été collectés, certaines particules mixtes peuvent être présentes. Les surfaces des sulfures sont principalement oxydées avec des espèces majoritaires comme les hydroxydes, les oxyhydroxydes ou les oxydes de métal (Fe pour les sulfures de fer, Cu pour la chalcopryrite, Zn ou Fe pour la sphalérite). D'autres composés peuvent être cependant présents en quantité non négligeable selon les conditions physico-chimiques de la solution : carbonates, sulfates de métaux variés (Fe, Ca, Cu, Zn, Mg, etc.).

A.1.3.3. Procédés de cyanuration des minerais d'or

La plupart des mines traitant un minerai d'or extrait d'un gisement plutonique massif utilisent un procédé par cyanuration pour l'extraction de l'or finement disséminé. L'étape de cyanuration débute par un conditionnement au cyanure de sodium qui permet de mettre en solution l'or libéré selon l'équation de Elsner modifiée (Heath et Rumball, 1998) (équation A.1.30).



L'étape de conditionnement au cyanure de sodium peut affecter les surfaces des sulfures comme il en a été question dans la partie A.1.3.1 et dans les équations A.1.13 à A.1.15.

L'adsorption de cyanure en surface des sulfures peut parfois être utilisés comme mécanisme de dépression des sulfures de fer notamment (Wang, 1989; Wang et Forssberg, 1996; de Wet *et al.*, 1997).

La pulpe passe ensuite par une étape d'adsorption sur charbon actif pour retirer l'or solubilisé (CIL : *carbon in leach* ou CIP : *carbon in pulp*). Les interactions entre sulfures et carbone sont négligeables car l'affinité pour l'aurocyanure est de loin plus importante que la réaction solide-solide entre les sulfures et le charbon actif. Les particules de charbon plus grossières que les minéraux sont retirées de la pulpe par tamisage. La pulpe résiduelle constitue le rejet minier; cette fraction représente presque 100 % du minerai d'entrée étant donné les faibles teneurs en or qui sont exploitées.

Le rejet de concentrateur fait souvent l'objet d'une valorisation sous forme de remblai minier en pâte cimentée. Il est alors nécessaire de le décyanurer à l'aide de traitements spécifiques tel que le procédé INCO de décyanuration par SO₂ – air (le plus utilisé à l'heure actuelle (Aubertin *et al.*, 2002a). Peu d'articles ont été écrits sur le sujet, car le concept est protégé par secret industriel. Simplement, il s'agit d'une oxydation des cyanures (CN⁻) en thiocyanates (SCN⁻) par action de SO₂, oxygène et un peu de cuivre comme catalyseur. L'opération se fait en réacteur ouvert, de manière continue. Les cyanures liés au fer sont récupérés en temps que sels insolubles de ferrocyanure, et les métaux en solution sont précipités sous forme d'hydroxydes.

A.1.4. Processus physico-chimiques de la flottation non sélective des sulfures issus d'un rejet de concentrateur : synthèse des connaissances sur la désulfuration

Maintenant que l'on a éclairci les différentes étapes de récupération des minéraux économiques et, par là même les étapes de formation d'un rejet minier, la grande complexité physico-chimique des surfaces de sulfures de résidu miniers apparaît alors nettement. La présente partie met en évidence les différents travaux oeuvrant dans le sens d'un retraitement des rejets de concentrateurs miniers. Dans un premier temps, nous aborderons la flottation non sélective des sulfures telles qu'elle est pratiquée pour les gisements d'or associé aux sulfures. Puis, nous mettrons l'accent sur les caractéristiques et les travaux en relation avec la flottation des sulfures, dont les surfaces ont été oxydées par un traitement minéral ou par tout autre mécanisme d'oxydation superficielle.

A.1.4.1. Flottation non sélective des sulfures

Il existe de nombreux articles traitant de la flottation non sélective des sulfures, car cette étape entre dans la récupération de l'or et/ou de l'argent associé dans des gisements de sulfures massifs. En ce sens, de nombreux travaux de flottation des sulfures de fer ont été menés.

Selon plusieurs auteurs (Fuerstenau *et al.*, 1968; Fuerstenau *et al.*, 1985; Leppinen *et al.*, 1989; Valli et Persson, 1994), le dixanthogène serait le principal collecteur de la pyrite, en ce qui concerne la flottation à bas pH (<6). Deux, voire trois paramètres, affecteraient de manière significative la formation de dixanthogène en surface de la pyrite : pH, O₂-taux d'oxydation et potentiel d'oxydoréduction. Selon Valli *et al.* (1991), les espèces d'oxydes de soufre (S₂O_x²⁻ et S₂O_x²⁻) seraient à l'origine de l'oxydation du xanthate en dixanthogène à la surface des sulfures de fer (Valli *et al.*, 1991; Valli et Persson, 1994). Cependant ceci n'exclut pas qu'à haut pH le dixanthogène se fasse dégradé par les ions OH⁻, et il laisse donc la possibilité à des complexes Fe-X de se former en surface de la

pyrite (Fuerstenau *et al.*, 1968; Drouet, 1999; Nagaraj et Brinen, 2001). Ces complexes ont été pressentis aussi par Fornasiero *et al.* (1992), à la suite d'études sur la variation du potentiel Zeta de la pyrite avec l'arrivée de xanthate. Le dixanthogène étant inerte électriquement, la modification du potentiel Zeta (charge électrique superficielle) serait causée par la formation de complexes d'hydroxydes de Fe – xanthate (Fe[OH]₂EX, FeOH[EX]₂, FeOHEX) (Fornasiero et Ralston, 1992). Ainsi, la flottation de la pyrite serait majoritairement attribuable à l'oxydation du xanthate en dixanthogène via certains oxy-sulfures de surface, mais des complexes métal-xanthate ou hydroxyde de métal-xanthate pourraient aussi contribuer à l'hydrophobie de la pyrite via les hydroxydes de métaux superficiels.

En ce qui concerne les autres collecteurs et leur interaction avec la pyrite, l'armac (cocoalkyl amine acétate) se déposerait par remplacement et lixiviation des phases oxydées superficielles et non par simple recouvrement (réaction, notamment, avec le sulfate ferreux d'ammonium) (Drouet, 1999; Benzaazoua *et al.*, 2002). L'adsorption de thiourea serait négligeable, et l'interaction de la pyrite avec le dibutyl dithiocarbamate (DBDTC) formerait divers composés de surface: (DBDTC)₂, complexes Fe-(DBDTC)₂ et Fe-(DBDTC)₃ ainsi que des fragments de dimère : DBDTC, DBDTC + S, DBDTC + S₂.

En ce qui concerne la pyrrhotite, l'amylxanthate s'adsorbe sur ce sulfure de fer, en formant à la fois du dixanthogène et un complexe de xanthate de fer. Le xanthate réagit avec les hydroxydes et polysulfures de fer présents en surface par oxydation de la pyrrhotite, et il forme le complexe de xanthate de fer; le reste du collecteur est oxydé en dixanthogène (équation A.1.31 et A.1.32, Dong-Su, 1998).



Cependant la présence d'autres minéraux implique de fortes réactions de transfert d'électrons, qui aboutissent dans le cas de xanthates comme collecteur à la formation de dixanthogène sur l'un ou l'autre des minéraux. Différents assemblages minéraux ont été testés, et les conclusions suivantes ont pu être établies (Bozkurt *et al.*, 1998; Bozkurt *et al.*, 1999) :

- Assemblage pyrrhotite avec pyrite : formation de dixanthogène sur la pyrrhotite et d'hydroxyde de fer sur la pyrite;
- Assemblage pyrrhotite avec chalcopirite : formation de dixanthogène sur la pyrrhotite et d'hydroxyde de fer sur la chalcopirite;
- Assemblage pyrrhotite avec arséniate de Ni : formation d'hydroxyde de fer sur la pyrrhotite et de dixanthogène sur l'arséniate;
- Assemblage de pyrrhotite avec pentlandite : formation d'hydroxyde de fer sur la pyrrhotite et de dixanthogène sur la pentlandite.

Les sulfures de fer, comme la pyrite ou la pyrrhotite, auraient tendance à former de préférence du dixanthogène (Fuerstenau *et al.*, 1985; Leppinen *et al.*, 1989; Valli et Persson, 1994).

A.1.4.2. Désulfuration environnementale

Nous aborderons maintenant le cas concret de la flottation non sélective des sulfures de rejets de concentrateur. Les caractéristiques des résidus miniers seront, tout d'abord, décrites brièvement. Puis, les récents résultats entrepris dans le cadre de la réactivation des sulfures déprimés seront abordés en détail. Finalement, nous concluons cette revue de la littérature en mettant en évidence la faisabilité technique de la désulfuration environnementale et ses puissantes potentialités en matière de gestion des résidus miniers générateurs d'acide.

A.1.4.2.1. Caractéristiques des résidus miniers

Aux vues des différents types de procédés miniers abordés précédemment, les rejets miniers peuvent avoir des propriétés très variables. La minéralogie des rejets sulfurés peut varier fortement d'une mine à l'autre ou même pour une même mine : de 5 à 45 %wt en pyrite avec parfois de la pyrrhotite. Le contenu en sulfure de cuivre et zinc fluctue entre 0,04 et 0,2 %wt et entre 0,02 et 2 %wt respectivement. Les résidus peuvent éventuellement contenir aussi des sulfures d'arsenic et de plomb. Ils se présentent sous forme de pulpe dont le liquide est chargé d'ions résultant du processus de traitement (Benzaazoua *et al.*, 2000a).

La granulométrie des rejets s'apparente à celle de silt inorganique. Elle est généralement très fine, et le D_{90} peut varier entre 60 et 110 microns. Les particules de sulfures, plus particulièrement, sont bien souvent plus fines que la moyenne ((Orwe *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.*, 2000a; Benzaazoua *et al.*, 2000b).

De plus, la désulfuration se faisant par flottation, l'état des surfaces minérales est très important. Les résidus de concentrateur ont subi un traitement qui a modifié la surface des sulfures comme cela a précédemment été vu. Ainsi, ils sont généralement fortement oxydés, avec des espèces superficielles diverses : hydroxydes, oxyhydroxydes, oxydes, sulfates, carbonates en quantités variables. Les cations associés sont divers : Fe, Pb, Ca, Cu, Zn, Mg pour la plupart (Piantadosi *et al.*, 2000; Smart *et al.*, 2000). Piantadosi *et al.* (2000) ont noté que les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et les oxy-sulfures ($S_2O_x^{2-}$ avec $x = 3$ à 8) selon Valli *et al.* (1991) sont les déprimants actifs de la flottation de la pyrite en présence de diisobutyl dithiophosphate (Aerophine 3418A) plutôt que les hydroxydes de fer (Valli *et al.*, 1991; Piantadosi et Smart, 2002). Cependant, la dépression des sulfures de fer par la chaux impliquerait préférentiellement des hydroxydes de Ca ou de Fer en surface de la pyrite et de la pyrrhotite (Xiaojun et Kelebek, 2000). Les cyanures résiduels du traitement des minerais d'or peuvent aussi hydroxyler ou oxyder les surfaces des sulfures (de Wet *et al.*, 1997; Deschênes *et al.*, 2000).

A.1.4.2.2. Réactivation des sulfures déprimés

Ajoutés à la difficulté de la flottation des fines, la plupart des sulfures contenus dans les rejets sont déprimés, et il convient donc de les réactiver. Différents travaux mettent en évidence que les surfaces acquises lors du broyage ne sont pérennes que si les conditions physico-chimiques sont relativement stables ((Leppinen et Palosaari, 1995; Benzaazoua *et al.*, 2000a; Xiaojun et Kelebek, 2000; Benzaazoua et Kongolo, 2003). Ainsi, une attaque chimique ou physique peut réactiver des sulfures précédemment déprimés.

a) Réactivation des sulfures déprimés par processus mécaniques

Dans le domaine des processus mécaniques d'activation, Clarke *et al.* (1995) ont constaté que le conditionnement de la pulpe aux ultrasons permet d'augmenter la récupération par flottation des sulfures de cuivre et de plomb. Les quantités d'hydroxydes de fer, de plomb ou de zinc en surface des minéraux ont été réduites (Clarke *et al.*, 1995; Matthews *et al.*, 2003).

L'utilisation du quartz comme agent nettoyant des surfaces des sulfures a été aussi abordée dans la littérature. Le mode d'action a d'abord été considéré comme une adsorption préférentielle des hydroxydes métalliques déprimant les sulfures (Chander, 1991). Puis, l'effet d'attrition des surfaces des sulfures par les grains de quartz a plutôt été retenu (Clarke *et al.*, 1995; Matthews *et al.*, 2003).

Un rebroyage des résidus est aussi une possibilité. Cependant leur granulométrie fine rend l'opération délicate pour la suite du traitement, car la flottation de particules ultrafines est difficile en raison des faible probabilité de collision et une flottation indifférenciée.

b) Réactivation des sulfures déprimés par processus chimiques

Les processus chimiques de réactivation des sulfures déprimés peuvent être pratiqués par ajout de différents composés à vocation de nettoyage des surfaces : H_2SO_4 , CO_2 , Na_2CO_3 , EDTA, NH_4^+ ou d'activation des surfaces : Na_2S , Cu_2SO_4 . Les mécanismes d'attaques des surfaces peuvent être classés en trois catégories : la dissolution des espèces superficielles par variation du pH (H_2SO_4), l'activation par adsorption ($\text{Cu}[\text{II}]$, Na_2S) et l'extraction des composés de surface (EDTA).

La méthode de contrôle du pH est basée sur le principe de mise en condition de la pulpe en dehors des pH de stabilité des hydroxydes métalliques. De plus, à l'état naturel, la pyrite flotte mieux à pH bas (Duc, 1992); ainsi, une diminution du pH de 11 à 4 pourrait faciliter sa récupération. Cependant, ce conditionnement est plus efficace pour empêcher la formation et la précipitation des hydroxydes métalliques plutôt que de retirer les composés déjà présents en surface des sulfures (Clarke *et al.*, 1995). De plus, la formation de dixanthogène en surface de la pyrite est d'autant plus aisée que le pH imposé au broyage est acide, et ce, qu'elles que soient les conditions ultérieures (Cases *et al.*, 1989a).

Concernant la pyrrhotite, qui est un minéral très réactif chimiquement, un traitement à l'acide chlorhydrique (HCl) a mis en évidence une évolution de la surface du minéral dans le sens d'une perte de Fe et d'une formation de structure riche en S, où apparaissent des liaisons S-S comme celles de S_2^- et des sulfures de fer du type FeS_6^{10-} (Mikhlin *et al.*, 1998). La pyrrhotite pourrait ainsi être réactivée par diminution du pH. Certains auteurs sont allés plus loin en identifiant quatre types de mécanismes de dissolution en milieu acide de la pyrrhotite, ces mécanismes sont liés à différents types d'espèces chimiques en surface du minéral :

- Dissolution des surcouches oxydées, FeIII sulfate, hydroxyde/oxyde de Fe^{2+} ,

hydroxyde/oxyhydroxyde de Fe^{3+} ;

- dissolution oxydante sur les polysulfures formés par diffusion du Fe^{3+} du réseau de la pyrrhotite dans la solution, pas de production de HS^- ni de H_2S , oxydation des polysulfures en monosulfures;
- Dissolution non oxydante, $\text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{SH}^-$ sur site S^{2-} (consommation de H^+);
- Arrêt de la dissolution par oxydation des sulfures en surface => polysulfure S° ou oxysulfure.

Ces mécanismes peuvent être synchrones à différents endroits du minéral ou se succéder sur un même site de la surface. Avec de l'air en plus, ce sont les mécanismes d'oxydation qui sont privilégiés. À partir de 40°C , la dissolution de la pyrrhotite est plus rapide et plus efficace (Thomas *et al.*, 1998).

L'ions Cu(II) possède une grande affinité avec l'ion sulfure S^{2-} (Clarke *et al.*, 1995); il est donc susceptible de remplacer les molécules d'hydroxyde de zinc en surface, notamment dans le cas de la sphalérite, puis de s'intégrer au réseau du minéral comme abordé précédemment (Wang, 1989). Cependant, d'autres travaux de Benzaazoua et ses collaborateurs ont montré que, pour un rejet minier non cyanuré, l'activation au CuSO_4 n'était pas nécessaire (Benzaazoua *et al.*, 2000a).

L'éthylènediaminetétraacétique (EDTA) possède, quant à lui, une grande affinité avec les ions métalliques. Cependant, seuls les composés faiblement adsorbés, comme les hydroxydes, peuvent être dissous par l'EDTA. De plus, un excès d'EDTA a un effet déprimant sur les surfaces des sulfures, tel que signalé précédemment (Clarke *et al.*, 1995).

Les travaux de Xiaojun et Kelebek (2000) ont montré qu'une pyrite déprimée par de la chaux Ca(OH)_2 peut être réactivé par l'ajout d'ions ammonium NH_4^+ . La flottation de la pyrite en présence de NH_4^+ est passée de 10 % à 85 %. En plus d'être un réducteur de

pH, l'ion NH_4^+ met à jour les sites actifs de la pyrite à l'origine de la fixation du dixanthogène. Les mécanismes d'activation de la pyrite par l'ion NH_4^+ sont doubles : le NH_4^+ agirait au niveau superficiel par désorption des ions et hydroxydes de Ca et Fe en surface de la pyrite tout en servant de catalyseur à l'oxydation du xanthate en dixanthogène en surface de la pyrite (Xiaojun et Kelebek, 2000).

Dans des essais de désulfuration en cellule Denver de rejets miniers (pH 8, %S initial de 13 % massique), Benzaazoua *et al.* (1998) ont obtenu une légère augmentation de la récupération en soufre par ajout de sulfure de sodium (Na_2S). Orwe *et al.* (1998) constate aussi une augmentation de récupération des fines de chalcopirite par sulfuration au NaHS. Cependant, le risque de dépression par formation de thiosulfates est possible à haute concentration.

Une certaine réactivation des sulfures de fer déprimés par la chaux s'obtient également par vieillissement naturel du résidu; la flottation après vieillissement de 14 jours est équivalente à une flottation par conditionnement à pH 7 (Benzaazoua et Kongolo, 2003).

A.1.4.2.3. Faisabilité technique de la désulfuration environnementale

L'objectif de la désulfuration de rejet minier est de retirer suffisamment de sulfures pour que le résidu final ne soit plus générateur d'acide. Le potentiel de neutralisation du rejet final est alors une caractéristique importante du matériel, car il va se charger de neutraliser les sulfures non flottés durant l'étape de désulfuration et de fixer l'optimal de désulfuration (Benzaazoua *et al.*, 1998).

Techniquement, les xanthates à chaîne longue sont les collecteurs les mieux adaptés à la flottation non sélective des sulfures par leur faible coût et leur faible sélectivité (Crozier, 1992). En effet, l'amylxanthate associé au moussant Sasfroth Sc39 donnèrent les meilleurs résultats (Benzaazoua et Kongolo, 2003). Des essais de flottation en cellule

Denver effectués par Benzaazoua et ses collaborateurs ont donné de très bonnes récupérations de sulfures (90-95 %wt de récupération de S). De manière générale, plus le résidu est riche en soufre, plus la concentration en collecteur devra être élevée, et plus le temps de flottation devra être long pour atteindre des taux élevés de récupération (12 minutes au maximum) (Benzaazoua *et al.*, 1998).

Un conditionnement à pH circum neutre et ajout d'amylxanthate a permis d'atteindre plus de 90 % de récupération soufre par Benzaazoua et ses collaborateurs, aboutissant dans la plupart des cas à un résidu final non générateur. Dans le cas de rejet cyanuré les essais de désulfuration avec activation au CuSO_4 et xanthate n'ont pas été concluants : 80 % de récupération S et un résidu final toujours générateur d'acide. Cependant une désulfuration acceptable a été obtenue en utilisant un cocoalkyl acétate d'amine comme collecteur; dans ce cas, aucun conditionnement de la pulpe ne fut nécessaire.

A.1.5. Synthèse de la revue de littérature

Cette revue de littérature a permis de mettre en évidence les différentes méthodes d'analyse des surfaces minérales. Parallèlement, le problème des résidus miniers a pu être clairement identifié par la description des différentes étapes du traitement minéral à l'origine de la formation des rejets miniers. Cependant, les espèces chimiques superficielles responsables de la dépression des sulfures de fer restent encore mal connues. Les raisons de la non-récupération de certains minéraux économiques sont aussi à déterminer avec précision.

Enfin, la désulfuration environnementale par flottation non sélective des sulfures est une méthode de gestion des résidus de concentrateur, valable du côté technique et efficace du point de vue environnemental. Les mécanismes impliqués dans la désulfuration sont malgré tout méconnus à cause, essentiellement, de la grande complexité des résidus miniers et des phénomènes mis en oeuvre. La réactivation des sulfures est une étape

capitale à la désulfuration, mais trop peu de mécanismes ont à ce jour été proposés pour apporter un réel éclairage sur l'optimisation de cette technique de gestion des rejets miniers. De plus, les similarités éventuelles dans l'adsorption de collecteur de flottation, sur des sulfures fraîchement broyés et des sulfures réactivés, n'ont été abordées dans aucune étude.

Ce projet de doctorat propose d'étudier de manière spécifique les mécanismes de la désulfuration environnementale, au niveau de la surface des minéraux. De nombreuses techniques de caractérisation superficielle des phases minérales seront utilisées et développées en application à l'analyse de résidus de concentrateur. Les implications scientifiques d'un tel projet se feront sans aucun doute sentir au niveau du contrôle des surfaces minérales, mais aussi dans la compréhension de la complexité des rejets de concentrateur. Des validations industrielles seront entreprises pour optimiser les potentialités de gestion de résidus de concentrateur générateurs d'acide par désulfuration environnementale.

ANNEXE A.2

MATÉRIEL ET MÉTHODES UTILISÉES AU COURS DE CE PROJET DE DOCTORAT

Bien qu'une partie « matériel et méthodes » soit incluse dans chaque article constituant les cinq chapitres (2 à 6) de la thèse, certains détails n'ont pas pu être explicités du fait de la concision requise par un article. Le chapitre 2 présente les détails relatifs aux matériaux et aux méthodes utilisées dans le doctorat.

Les matériaux utilisés peuvent être classés en trois catégories : i) les minéraux purs, ii) les rejets de concentrateur, iii) les réactifs chimiques. Les trois types de matériaux sont décrits sommairement dans la partie suivante. Ils sont tous présentés de manière complémentaire dans les articles (chapitres) dans lesquels ils ont servis.

Les méthodes d'analyse et de caractérisation des échantillons, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, se structurent pour la plupart selon le principe d'émission de signal primaire – interaction avec la matière – et réception de signal secondaire. La nature de ces trois composantes change d'une technique à l'autre et permet d'avoir une information différente, une profondeur d'investigation différente, ou d'analyser un état spécifique de la matière. La figure A.2.1 illustre, avec les photos des différents appareils utilisés, la grande diversité des instruments d'analyse des trois principales phases constitutives d'une pulpe minérale : solide, liquide et surfaces minérales. Les principes des différentes techniques ainsi qu'une description du fonctionnement de chaque appareil utilisé sont détaillés dans ce chapitre. Les marques et les modèles des appareils utilisés ainsi que les réglages lors de leur utilisation sont définis dans les chapitres présentant les résultats obtenus avec une technique particulière. Les instruments de microscopie optique, microscopie électronique à balayage, mesure de la masse

volumique, ICP-AES, diffraction des rayons X sont détaillés dans le chapitre 3 et 7, la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie UV-visible, la microsonde électronique et les mesures de granulométrie et de surface spécifique sont utilisées dans les chapitres 4, 5 et 6 et 7.

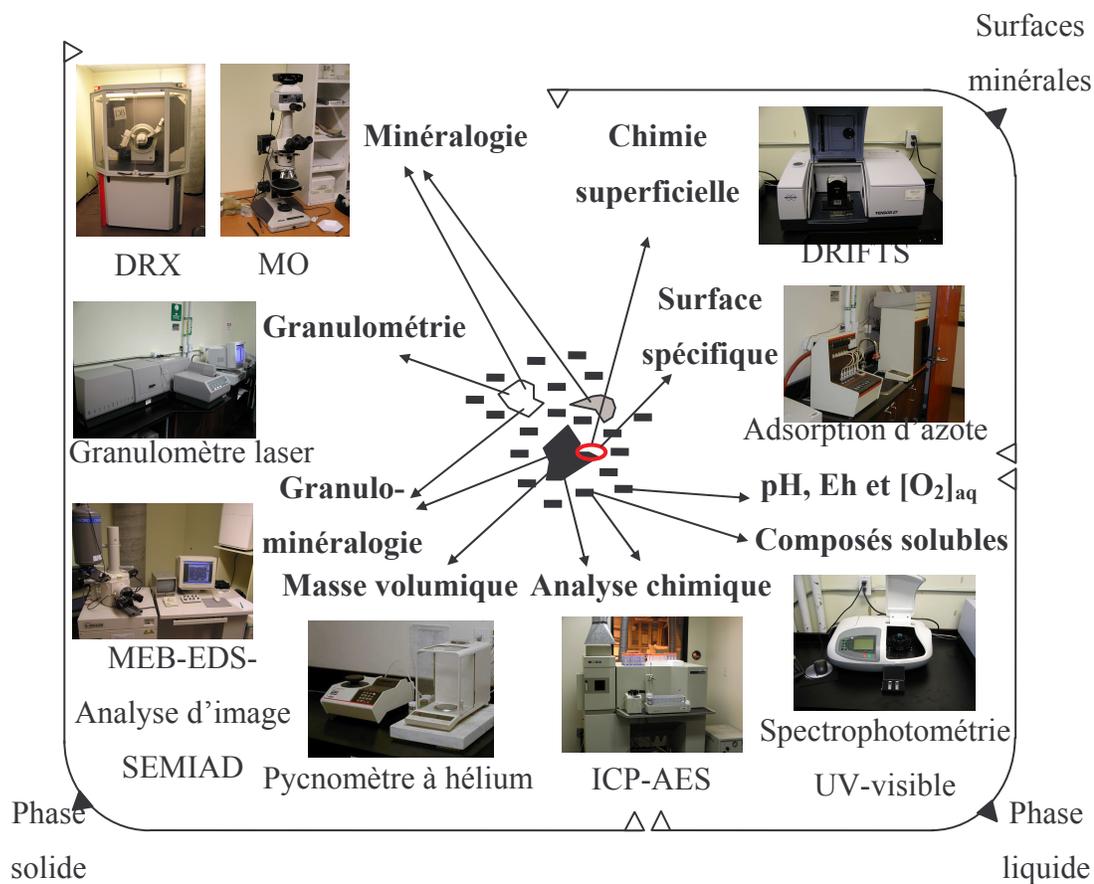


Figure A.2.1 : Schéma de synthèse des différents instruments d'analyse utilisés dans la caractérisation d'une pulpe minérale

A.2.1. Nature des échantillons et des réactifs

A.2.1.1. Minéraux purs utilisés pour l'étude fondamentale

Suite à une étude préliminaire en spectrométrie infrarouge en mode réflexion diffuse, qui était la technique d'analyse des surface la plus accessible, il a été constaté que l'analyse

directe des surfaces des sulfures à partir des rejets de concentrateur était impossible. En effet, les bandes de vibration infrarouge des minéraux silicatés constitutifs de la gangue, principalement le quartz et la chlorite, interfèrent avec les bandes de vibration des espèces superficielles des sulfures. Cette étude n'est cependant pas présentée dans le manuscrit de thèse. Compte tenu de cette interférence, il a été décidé d'étudier les interactions collecteur-sulfure dans un système simple, à partir d'échantillons de minéraux purs. Une pyrite pure, présentant des macrocristaux cubiques d'environ 1 à 3 cm, en provenance du Pérou, a été concassée puis tamisée pour obtenir une fraction granulométrique comprise entre 1 et 5 mm, pour faciliter un broyage reproductible. La composition de cette pyrite est détaillée dans les articles des chapitres 4, 5 et 6.

D'autres minéraux purs ont été utilisés comme standards pour valider l'étude granulométrique. Leur type et origine sont présentés dans le chapitre 3.

A.2.1.2. Rejet de concentrateur et stérile minier pour l'étude appliquée

Deux types de rejets de concentrateur ont servi comme matériaux de référence dans ce projet. Le premier, baptisé Abitibi, provient de la mine Louvicourt, mine de Cu-Zn dans un gisement de sulfures polymétalliques en contexte de série volcano-sédimentaire (Franklin, 1995). Il a été utilisé dans l'étude minéralogique et le développement d'une méthode de quantification automatisée des phases minérales et de leur granulométrie respective. Le rejet a été sélectionné pour sa finesse et la bonne libération des grains (pour de plus amples détails se référer à l'article du chapitre 3). Le deuxième échantillon provient de la mine Laronde, baptisée mine AT par la suite est une mine de Cu-Zn-Au-Ag, là encore dans un gisement de sulfures polymétalliques en contexte de roche volcano-sédimentaire (Poulsen et Hannington, 1995). C'est le stérile minier de cette mine qui a été échantillonné. Il se présente sous forme de blocs de roches issus de la zone de dépôt des stériles miniers. Des échantillons d'environ 10 à 20 cm ont été prélevés selon deux lots, i) très riche en pyrite, ii) très pauvre en pyrite. Ils ont été

utilisés pour la reconstitution d'un rejet de concentrateur par broyage en milieu humide et conditionnement en cellule de flottation (pour les détails se référer au chapitre 7).

A.2.1.3. Réactifs chimiques

Divers réactifs chimiques ont été utilisés durant ce projet. Leur nature est variée, allant de produits organiques pour les collecteurs à des produits inorganiques ayant servi pour le contrôle du pH et comme standards de calibration. Chaque réactif est détaillé pour sa provenance et sa pureté dans les articles correspondants, chapitres 2 à 6.

A.2.2. Méthodes de caractérisation minéralogique

A.2.2.1. Microscopie optique en lumière réfléchie

La microscopie optique en lumière réfléchie est l'une des plus anciennes méthodes de caractérisation minéralogique des minéraux opaques. L'observation des sections polies en lumière réfléchie permet de déterminer les phases minérales, notamment les phases métalliques opaques, inobservables en lumière blanche transmise. La taille, l'assemblage minéralogique et la texture des grains est aussi très bien observable. Différentes observations optiques qualitatives servent à l'identification des phases minérales

En lumière blanche polarisée :

- Qualité du polissage
- Dureté relative
- Pouvoir réflecteur relatif
- Couleur
- Pléochroïsme

En lumière blanche polarisée/analysée :

- Anisotropie
- Macles

– Réflexions internes

Le principe de fonctionnement d'un microscope optique en lumière réfléchi est basé sur l'émission d'un signal de lumière blanche (380-780 nm mais les longueurs d'onde visibles par l'œil humain s'étendent de 450 à 650 nm). L'échantillon doit présenter une surface plane polie. Les échantillons en poudre sont montés en section polie dans une résine époxy. La figure A.2.2 illustre le fonctionnement d'un microscope optique en lumière réfléchi. La lumière est émise verticalement sur l'échantillon et le signal reçu passe au travers d'une série de lentilles, diaphragmes, polariseur et objectif. Il est ensuite réfléchi par l'échantillon pour repasser au travers de l'objectif, un analyseur de lumière polarisée, un oculaire et être observé par l'opérateur (figure A.2.2) (Bernard *et al.*, 2002).

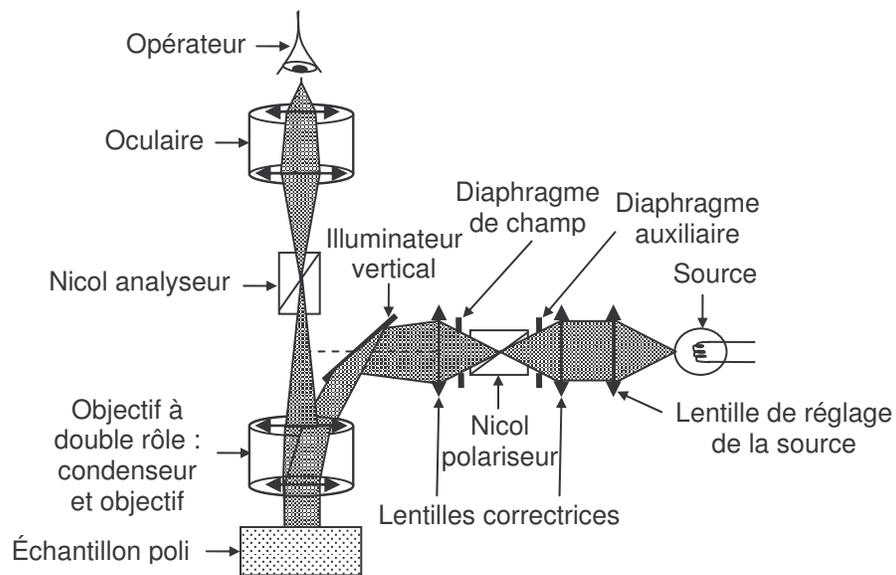


Figure A.2.2 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement du microscope optique à lumière réfléchi (d'après Bernard *et al.*, 2002)

Avec un peu d'expérience, l'identification minéralogique par comparaison relative des teintes, réflectances et des duretés permet une caractérisation relativement fine. Ainsi la

proportion de fer dans la sphalérite (Zn,Fe)S, variant traditionnellement entre 0 et 13 % poids, peut être estimation à quelques points près.

A.2.2.2. Microscopie électronique à balayage par spectroscopie des rayons X à dispersion des énergies et analyse d'image

La microscopie électronique à balayage est une des techniques les plus utilisées en minéralogie. Elle permet l'identification des phases minérales, l'analyse et la cartographie chimique, et la quantification élémentaire d'une zone spécifique. De nombreuses possibilités d'automatisation et d'analyse d'image font de la microscopie électronique à balayage la principale technique de minéralogie quantitative et automatisée. Dans le cadre du doctorat, une méthode similaire a été développée et se trouve détaillée dans le chapitre 3.

Le microscope électronique à balayage produit un faisceau primaire d'électrons qui va bombarder l'échantillon. Son énergie peut varier de 1 à 30 keV, et sa surface d'impact est évaluée entre 1 nm et 1 μ m (Chomel et Rocher, 1989). La figure A.2.3 illustre la composition de l'appareil qui comprend une colonne (canons à électrons) et une chambre sous vide dans laquelle l'échantillon est positionné. Différents détecteurs de signaux secondaires peuvent être associés au microscope. La figure A.2.4 spécifie la nature des différents signaux secondaires issus de l'interaction électrons-matière. Le point d'impact du faisceau d'électrons balaye la surface de l'objet observé; c'est ce principe qui permet d'obtenir des images. L'imagerie est l'utilisation la plus répandue du microscope électronique à balayage (MEB), avec la microanalyse X.

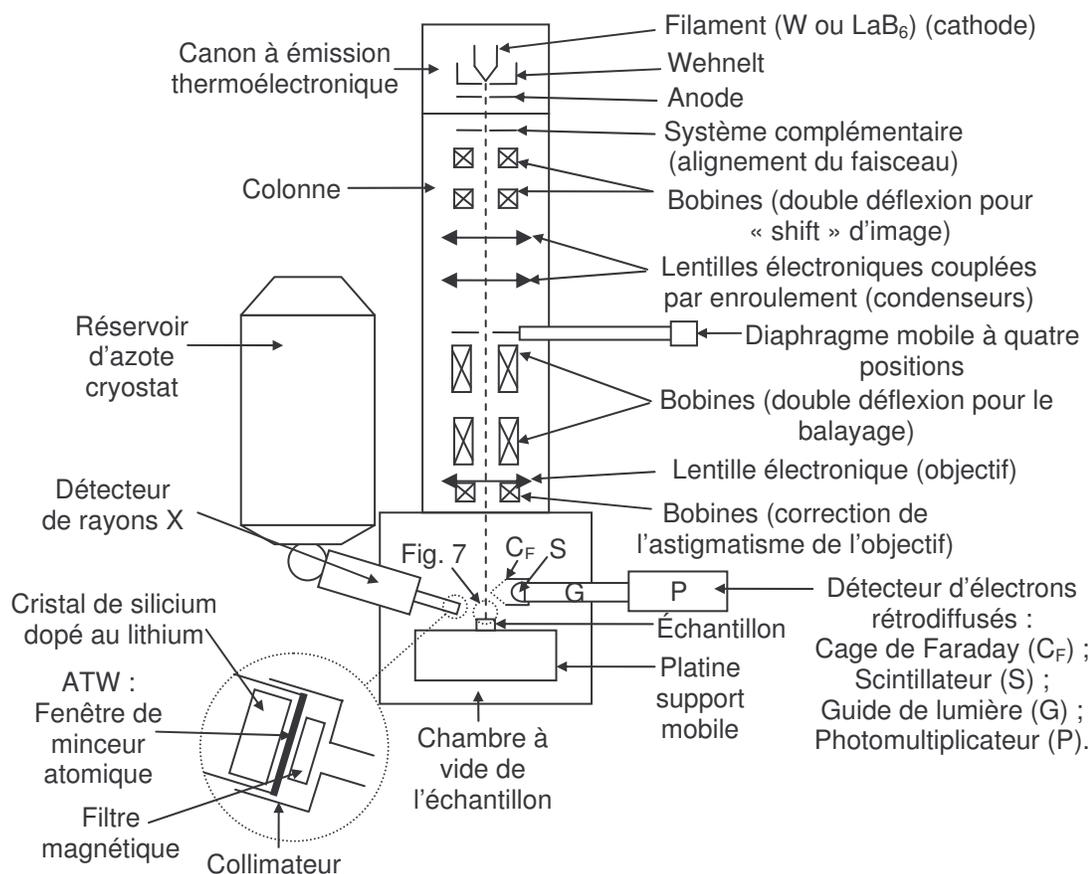


Figure A.2.3 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et d'un détecteur des rayons X (d'après Chomel et Rocher, 1989; Staib, 1989)

La grande polyvalence du MEB est attribuable à la diversité des émissions secondaires produites lors de l'excitation par les électrons incidents (figure A.2.4). Ces différentes émissions renseignent sur diverses caractéristiques du matériel (Le Gressus, 1986). Le microscope électronique à balayage utilisé pour ce projet de doctorat, permet l'analyse des émissions suivantes :

- Émission d'électrons secondaires :

Il s'agit d'électrons arrachés par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés des atomes qui constituent l'échantillon sous l'effet du

bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution verticale (5 à 50 nm). La résolution latérale de l'image est généralement de la taille du faisceau incident, environ 1 μm ou moins (figure A.2.4). Le contraste de l'image est surtout imposé par le relief de l'échantillon, mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéro atomique.

– Émission d'électrons rétrodiffusés :

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire, et les électrons peuvent ressortir de la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante, et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires. Elle dépend principalement de l'énergie du faisceau incident variant de 0,2 à 2 μm pour la résolution latérale et 1 à 3 μm pour la résolution verticale selon la densité du matériel (figure A.2.4). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste en fonction du relief) superposée à une image de composition (contraste en fonction du numéro atomique moyen).

– Émission de rayons X :

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes (couches K) et produire ainsi par désexcitation l'émission de rayons X. La zone d'analyse est supérieure au micromètre, ceci a pour conséquence une résolution latérale comprise entre 1 à 3 μm et une résolution verticale entre 1 à 5 μm . Elle dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau et de la fluorescence secondaire (figure A.2.4).

Légende des émissions :
 e_A : électrons Auger
 e_s : électrons secondaires
 e_r : électrons rétrodiffusés
 RX : rayons X caractéristiques
 Cath : cathodoluminescence (ultraviolet-visible-infrarouge)
 F : fluorescence X secondaire

—▶ : rayonnement électronique

~ : rayonnement électromagnétique

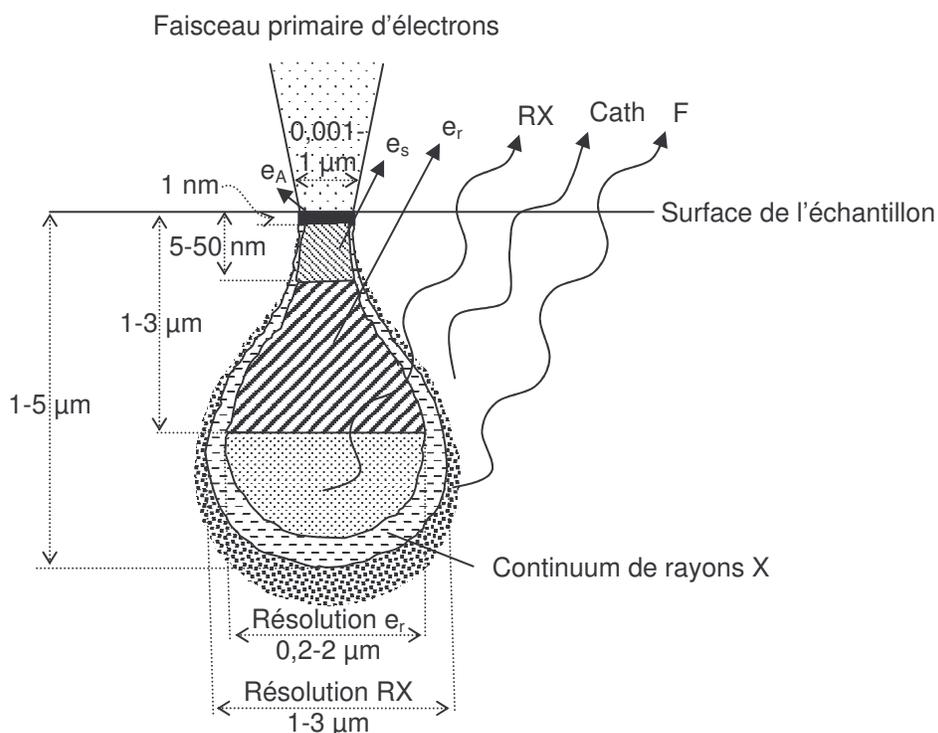


Figure A.2.4 : Schéma simplifié des émissions secondaires lors d'une excitation par faisceau d'électrons, montrant la résolution latérale et verticale des différentes émissions (d'après Le Gressus, 1986; Chomel et Rocher, 1989)

L'analyse des rayons X caractéristiques renseigne sur la composition chimique élémentaire du matériau. Le détecteur des rayons X, utilisé dans le cadre de ce projet de doctorat, est un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS ou EDX). C'est l'énergie des photons X qui est analysée par un cristal semi-conducteur de silicium dopé au lithium. Sa gamme de détection s'étend de 1 à 40 keV avec une résolution de 150 eV à 200 eV (Molins, 1996). Le détecteur fonctionne à très basse température; il est donc refroidi à l'azote liquide (figure A.2.3).

Le cristal de silicium se charge sous l'impact du rayonnement X; une fois la limite de capacité atteinte, le cristal se décharge. Pendant ce temps de décharge, le détecteur ne peut plus mesurer aucun photon incident : c'est le temps mort du détecteur (*deadtime*). Parallèlement, le temps d'analyse est appelé « *livetime* ». La somme des deux temps constitue le temps réel d'analyse (*realtime*). Un temps mort d'une proportion d'environ 30 à 35 % du temps réel est recherché pour une bonne précision de l'analyse des rayons X.

La quantification de la composition élémentaire est réalisée à partir d'un spectre du comptage total (intensités) en fonction des différentes énergies analysées par le détecteur. L'analyse quantitative procède par comparaison de l'intensité élémentaire de l'échantillon avec celle d'un échantillon témoin (des standards externes sont utilisés dans ce cas) obtenu dans des conditions identiques. Une correction est cependant nécessaire pour éliminer les effets de matrice (cathodoluminescence et fluorescence X secondaire). La méthode ZAF a été la première méthode proposée (Reed, 1965; Duncumb et Reed, 1968; Heinrich et Yakowitz, 1969) et a été utilisée avec le détecteur EDS du MEB. Elle permet l'estimation indépendante des effets du numéro atomique (Z) de l'élément quantifié, de l'absorption (A) et de la fluorescence (F). Cette méthode n'est toutefois plus utilisée dans les générations récentes, car elle présente des limitations théoriques importantes dans les raies de faible énergie, associées essentiellement aux éléments les plus légers (Bizouard, 1996). La précision des analyses chimiques élémentaires avoisine 1000 ppm soit 0,1 % poids (Bizouard, 1996).

A.2.2.3. Microsonde électronique par spectroscopie des rayons X à dispersion des longueurs d'ondes

La microsonde électronique ou microsonde de Castaing (Castaing, 1951) est un microscope électronique spécialisé dès sa conception pour l'analyse chimique élémentaire par détection de l'émission X et la microanalyse quantitative (Chomel et Rocher, 1989). Dans le cadre du doctorat, la microsonde électronique a permis l'analyse précise de la composition élémentaire des minéraux purs utilisés.

La microsonde possède généralement un courant de sonde plus fort que le MEB. Un microscope optique est intégré à l'appareil pour un positionnement précis de la surface excitée. La quantification de la composition élémentaire est réalisée à partir de l'analyse des émissions secondaires de rayons X caractéristiques. Le détecteur est bien souvent un spectromètre à dispersion des longueurs d'onde (WDS ou WDX). Le détecteur WDS est composé d'un cristal analyseur et d'un compteur à gaz en régime proportionnel, le tout dans une enceinte sous vide (Chomel et Rocher, 1989). La résolution spectrale est meilleure que celle du détecteur EDS, quelques eV seulement contre 150 eV. Le taux de comptage et l'efficacité de collection sont aussi nettement supérieurs au détecteur EDS. Toutefois, le temps d'analyse est beaucoup plus long, 4 à 7 minutes contre 0,3 à 1 minute pour le détecteur EDS. La longueur du temps d'analyse en WDS est essentiellement attribuable à la rotation du cristal analyseur pour la variation de l'angle d'incidence. C'est cet angle d'incidence qui permet de sélectionner une longueur d'onde particulière compte tenu de la distance réticulaire fixée du cristal selon la loi de Bragg (voir section 2.2.4). La microsonde est généralement équipée de plusieurs détecteurs WDS (quatre dans le cadre du projet de doctorat) programmés spécifiquement pour certains éléments et diminuant ainsi le temps d'analyse.

A.2.2.4. Minéralogie par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très répandue pour la caractérisation minéralogique d'un matériel, notamment pour la différenciation des phases minérales silicatées. L'instrument de diffraction des rayons X fonctionne selon le principe de la relation de Wulff-Bragg (équation A.2.1). Un faisceau de rayons X est formé à partir d'une source de rayons X (cobalt dans notre cas). Un système de fente trie les raies émises pour sélectionner uniquement la raie K_{α} . La longueur d'onde λ du signal est alors fixée (0,179 nm = 1,79 Å, soit 6,9 keV, cas du Co).

$$\lambda = 2 d_r \sin\theta_{DRX} \quad [A.2.1]$$

Le faisceau vient interagir avec l'échantillon en poudre fine avec un angle d'incidence θ_{DRX} . En présence de phases cristallisées dans la poudre échantillon, il se produit une déviation du faisceau car la distance d_r entre les plans cristallins (plans réticulaires) est généralement de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée. Cette déviation d'une partie du faisceau par diffraction des rayons X, forme un angle $2\theta_{DRX}$ avec l'axe d'émission.

L'appareil de diffraction des rayons X, utilisé dans le projet de doctorat, est basé sur la méthode dite des poudres ou de Debye-Scherrer. L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ . La figure A.2.4 présente le principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X. La source et le détecteur se déplacent autour de l'échantillon de façon à balayer l'ensemble des angles de déviation possible (généralement entre 3° et 70°). Un compteur de rayons X à scintillation détecte les rayons X diffractés et leur différente intensité (nombre de compte).

Le diffractogramme obtenu est un spectre des intensités en fonction des angles de déviation $2\theta_{\text{DRX}}$ balayé. Chaque phase minérale cristallisée est caractérisée par un ensemble de pics $2\theta_{\text{DRX}}$ correspondant à la périodicité de la distance réticulaire. L'interprétation quantitative d'un diffractogramme est réalisée par la méthode Rietveld (1993), cette méthode est détaillée dans le chapitre 3. La précision d'analyse en DRX serait en théorie autour de 0,1 % poids (Connolly, 2003).

A.2.3. Méthodes de caractérisation morphologique et texturale des solides divisés

A.2.3.1. Granulométrie à diffraction laser

La granulométrie d'une population de particules est une caractéristique relativement simple à concevoir, mais en pratique très difficile à déterminer quand la forme des particules est irrégulière, tant l'influence de ce paramètre sur les méthodes d'analyse est grande. Diverses techniques sont envisageables pour estimer la granulométrie d'une population de particules, parmi lesquelles on retrouve des méthodes aussi variées que la microscopie, le tamisage, la sédimentation et l'élutriation (Wills, 1997). Le tamisage est la méthode standard pour la détermination de la distribution de taille d'une population de grains. Cependant, l'écart entre deux tamis de taille successive est trop grand dans certains cas et la distribution des fractions fines ($< 20 \mu\text{m}$) est difficile à analyser.

Les techniques récentes d'analyse de la granulométrie utilisent le principe de diffraction d'un faisceau laser intercepté par une particule solide (Malvern Instruments, 1997). Les particules sont mises en solution dans un réacteur dont l'agitation, l'intensité des ultrasons et la vitesse de la pompe d'échantillonnage sont contrôlés. Les particules en solution passent ensuite régulièrement au travers d'une cellule de faible épaisseur formée de deux plaques de verre transparent. La figure A.2.5 présente un schéma du fonctionnement du granulomètre où un faisceau laser de type HeNe, de longueur d'onde 632,8 nm, traverse la cellule. Le faisceau est éventuellement dévié par la présence d'une

particule. Cette déviation est filtrée par des systèmes optiques de Fourier et d'inverse de Fourier puis détectée par une série de 44 détecteurs disposés dans le plan focal des systèmes optiques. Plus une particule est grosse, et plus la trajectoire du laser sera déviée.

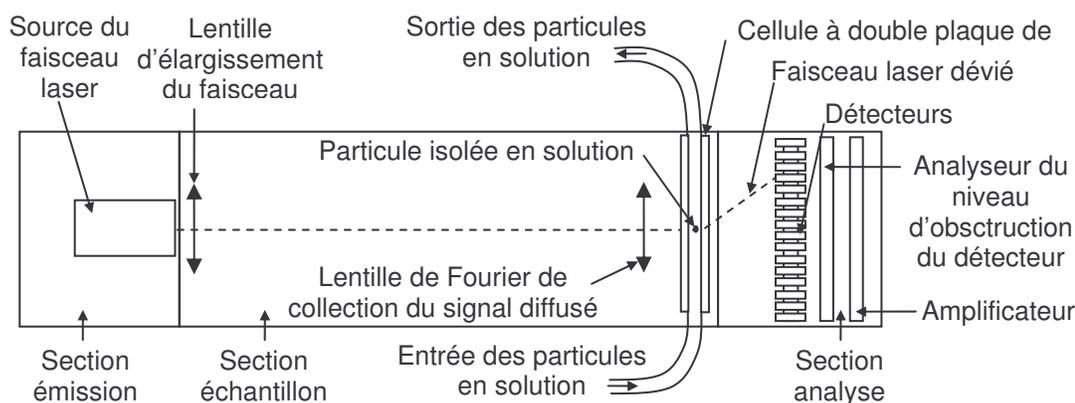


Figure A.2.5 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un granulomètre à diffraction laser (d'après Malvern Instruments, 1997)

La théorie Mie permet l'obtention d'une distribution selon un histogramme des proportions volumiques de 63 classes granulométriques réparties de façon logarithmique entre 0,06 et 878 μm . La granulométrie par diffraction laser a montré une très grande corrélation avec les granulométries obtenues par tamisage, en plus de permettre une analyse détaillée des données et de posséder une grande flexibilité d'opération pour diverses distributions de particules (Eshel *et al.*, 2004).

A.2.3.2. Pycnométrie à hélium

La masse volumique des matériaux a été analysée avec un pycnomètre à hélium. Le principe de l'appareil est la mesure de la différence de volume entre une chambre d'analyse vide et la même chambre contenant un échantillon sec. On obtient ainsi le volume de l'échantillon. La connaissance de la masse de l'échantillon disposée dans la

cuve permet de calculer la masse volumique l'échantillon en déterminant le rapport masse/volume.

La mesure du volume de la chambre d'analyse est réalisée par remplissage d'hélium. La mesure d'une pression de gaz est plus aisée que celle d'un volume. La chambre est alors pressurisée jusqu'à une pression prédéterminée P_c . L'appareil ouvre ensuite une chambre d'expansion de volume connu et mesure la pression d'équilibre P_e de l'hélium. En utilisant la loi des gaz parfaits il est possible de mesurer très précisément le volume de la chambre d'analyse et par différence le volume de l'échantillon (équation A.2.2).

$$V_{ech} = V_c - \frac{V_e}{\frac{P_c}{P_e} - 1} \quad [A.2.2]$$

où : V_{ech} est le volume de l'échantillon (en cm^3);
 V_c est le volume de la chambre d'analyse vide (en cm^3);
 V_e est le volume connu de la chambre d'expansion (en cm^3);
 P_c et P_e sont respectivement les pressions à l'équilibre dans la chambre d'analyse seule et la pression d'équilibre après l'ouverture de la chambre d'expansion (en Pa).

La mesure de la chambre d'échantillon vide se fait par calibration avec deux billes d'acier identiques de volume connu et invariant. L'ensemble des calculs est intégré dans les circuits de l'appareil. Le rapport d'analyse détaille les cinq mesures effectuées pendant l'analyse ainsi que la masse volumique moyenne obtenue (en g/cm^3) et la déviation standard. La précision de l'analyse avoisine les $0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$. De plus amples détails sur la mesure de la masse volumique peuvent être trouvés sur le site <http://micromeritic.com/products/density.html>.

A.2.3.3. Mesure de surface spécifique par adsorption d'azote gazeux

La surface spécifique d'un échantillon est un paramètre d'influence en ce qui concerne les phénomènes de surface comme l'oxydation des sulfures ou l'adsorption des collecteurs et la flottation. La surface spécifique correspond à l'aire massique d'un échantillon; il s'agit de la surface totale par unité de masse du matériau, qui est accessible aux atomes ou aux molécules (Charpin et Rasneur, 1982). La majorité des techniques de mesure de la surface spécifique utilise l'adsorption de gaz.

La surface spécifique de l'échantillon est obtenue par volumétrie d'adsorption d'azote point par point. La surface spécifique est alors déterminée par utilisation de la méthode BET, développée par Brunauer, Emmet et Teller (1945). Au cours de l'analyse, un tube contenant une masse connue d'échantillon sec et un tube de référence vide sont plongés dans de l'azote liquide. De l'azote gazeux est alors injecté dans le tube jusqu'à une pression fixée. En présence de l'échantillon, une partie du gaz est adsorbé à la surface des grains et occasionne une chute de pression du gaz. Cette chute de pression est reliée à la quantité d'azote adsorbé. La quantité recherchée par la méthode BET est la quantité adsorbée au niveau de la monocouche (q_m). L'équation A.2.3 précise la détermination de la surface spécifique à partir de la quantité d'azote adsorbée à la monocouche.

$$S_S = E_{N_2} N \frac{q_m}{V_{mol}} \frac{1}{m} \quad [A.2.3]$$

où : S_s est la surface spécifique de l'échantillon (en m^2/g);

E_G est l'encombrement superficielle d'un molécule de gaz : $E_{N_2} = 16,2 \times 10^{-20}$ m^2 /molécule pour l'azote à 77,4 K, température de l'azote liquide (Charpin et Rasneur, 1982);

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

q_m est la quantité volumique de gaz adsorbé en monocouche sur l'échantillon (en

L);

V_{mol} est le volume molaire : $V_{\text{mol}} = 22,4 \text{ L/mol}$;

m est la masse de l'échantillon (en g).

A.2.4. Méthodes de caractérisation physicochimique des solutions aqueuses

A.2.4.1. Analyse physico-chimique : pH, Eh, O₂ dissous

La physico-chimie de la solution a été suivie pour tous les essais de mise en solution de minéraux selon le pH et le potentiel d'oxydoréduction Eh (Chapitres 4, 5, 6 et 7). Pour la mesure du potentiel d'oxydoréduction, une électrode de platine a été utilisée dans tous les essais. Elle était combinée avec une électrode de référence au calomel (Chapitres 4, 5 et 6), ou une référence à l'argent/chlorure d'argent (Chapitre 7). De plus, une électrode sélective à l'oxygène, fonctionnant sous le principe d'une cellule de Clark (Clark et Clark, 1987) avec trois électrodes polarographiques, a été utilisée au chapitre 7 pour mesurer la concentration en oxygène dissous.

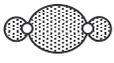
A.2.4.2. Spectrophotométrie ultraviolet-visible

La spectrophotométrie ultraviolet-visible permet la caractérisation de phases en solution et leur quantification. Les phases organiques solubles sont généralement très bien analysées par cette technique. De nombreuses méthodes par réaction chimique et formation de complexes permettent le titrage précis de plusieurs composés inorganiques.

Les rayonnements ultraviolets (UV = 190 à 380 nm soit 6,5 à 3,3 eV) ou visibles (380 à 780 nm, soit 3,3 à 1,6 eV) apportent une énergie relativement modeste aux molécules. Ce sont les électrons de valence de la molécule cible qui sont excités par ce rayonnement. Ces électrons de valence se classent en plusieurs types d'orbitales moléculaires. Le tableau A.2.1 synthétise les orbitales moléculaires : orbitales liantes,

non liantes et anti-liantes. L'absorption d'un photon ultraviolet conduit à une transition d'une orbitale électronique de liaison à une autre. Chaque orbitale correspond à un niveau d'énergie du doublet d'électrons. Plus l'écart énergétique de la transition est grand, et plus l'énergie du photon excitateur devra être élevée (Christian, 1994).

Tableau A.2.1 : Orbitales moléculaires intervenant dans l'interaction photons UV – matière (d'après Skoog et Leary, 1992; Christian, 1994)

Orbitale moléculaire (OM)	Symbole	Configuration électronique	Énergie relative	Transition possible
OM anti-liante simple	σ^*	σ_s^*  σ_p^* 	Très forte	-
OM anti-liante double	π^*		Forte	-
OM non liante	n		Moyenne	$n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$
OM liante double	π		Faible	$\pi \rightarrow \pi^*$
OM liante simple	σ	σ_s  σ_p 	Très faible	$\sigma \rightarrow \sigma^*$

La mesure se fait par comparaison entre l'échantillon et une référence qui est généralement le solvant utilisé (eau pure en général). L'absorption de photons à une longueur d'onde donnée est mesurée par le rapport de l'intensité I du faisceau transmis au travers de l'échantillon sur l'intensité I_0 de référence du même faisceau transmis au travers du solvant. On définit la transmittance T comme $T = I/I_0$, ou l'absorbance A comme $A = -\log(I/I_0)$. Il est alors possible, pour un échantillon donné et en balayant un

intervalle de longueurs d'onde, de tracer le graphique des absorbances en fonction de la longueur d'onde. La longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale est désignée comme λ_{\max} .

Souvent, une même molécule possède plusieurs maxima d'absorbance à différentes longueurs d'onde aux vues des multiples transitions possibles des orbitales moléculaires. Ces maxima sont caractéristiques de la molécule en question et permettent de différencier les molécules entre elles. La loi de Beer-Lambert décrit la variation des maxima d'absorbance comme une fonction linéaire de la concentration de la molécule dans le solvant (équation A.2.4).

$$A = \varepsilon.C.l \quad [A.2.4]$$

où : A est l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde λ_{\max} (sans unité);
 ε est le coefficient d'absorption molaire à λ_{\max} (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$);
 C est la concentration de la molécule dans le solvant (en mol/L);
 l est le trajet optique du faisceau dans l'échantillon (en cm). Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

Le coefficient d'absorption molaire ε permet la quantification de la molécule en solution. De fortes intensités d'absorbance auront des coefficients élevés ($\varepsilon > 10000 L.mol^{-1}.cm^{-1}$), de faibles intensités d'absorbance peuvent aboutir à de faibles coefficients ($\varepsilon = 10$ à $100 L.mol^{-1}.cm^{-1}$) (Christian, 1994). En général, l'absorbance minimale mesurable est de 0,001. La limite de détection et la résolution d'une mesure de concentration dépendent du coefficient d'extinction molaire. La concentration minimale mesurable est inférieure à 10^{-5} mol/L pour un coefficient d'extinction molaire élevé ($\varepsilon > 10000 L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

A.2.4.3. Colorimétrie pour le dosage du xanthate

La fonction dithiocarbonate des xanthates ($-\text{CS}_2^-$) absorbe les photons dans la région de l'ultraviolet. La figure A.2.6-A présente la formule développée du xanthate utilisé pendant le projet de doctorat; il s'agit de l'isoamylxanthate de potassium ($((\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CS}_2\text{K})$, plus efficace pour la flottation que le n-amylxanthate de potassium ($(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CS}_2\text{K})$) (Benzaazoua *et al.*, 1998). Ce dernier est cependant beaucoup mieux connu et ses caractéristiques spectroscopiques diffèrent peu de l'isoamylxanthate de potassium. La figure A.2.6-B présente un spectre ultraviolet d'isoamylxanthate de potassium en solution dans de l'eau. Le spectre présente des maxima d'absorbance aux longueurs d'onde de 301 et 226 nm, correspondant respectivement aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\sigma^*$ (Kongolo *et al.*, 1984; Kongolo, 1991). La détermination de la concentration en xanthate est possible à l'aide d'un spectrophotomètre UV, en se basant sur la loi de Beer-Lambert (équation A.2.4). Le pic traditionnellement utilisé se situe à 301 nm et possède un coefficient d'extinction molaire théorique $\epsilon_{\text{théo}} = 17660 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le n-amylxanthate de potassium.

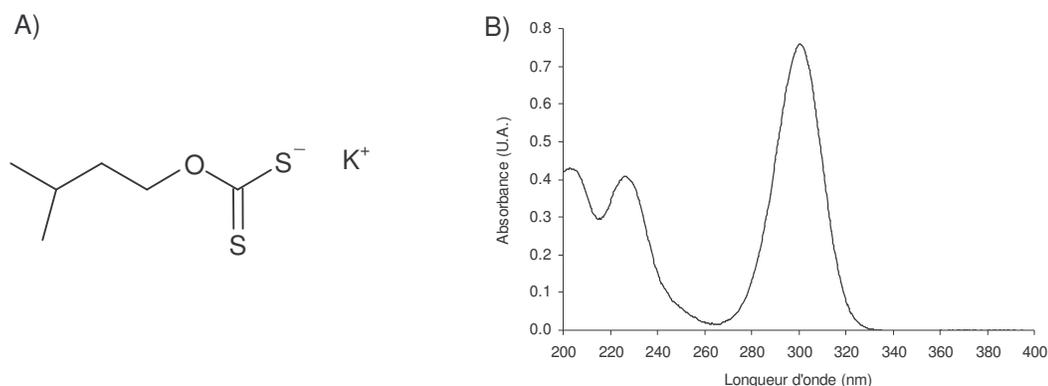


Figure A.2.6 : Formule chimique développée de l'isoamylxanthate de potassium (A) et spectre d'absorbance en spectrophotométrie UV (B) (d'après Kongolo, 1991)

Il est possible en utilisant la même méthode de procéder à l'estimation de la pureté d'un

produit comme les collecteurs organiques. Pour les xanthates, la méthode revient à évaluer le coefficient d'extinction molaire du pic situé à 301 nm. Le produit de collecteur est supposé pur à 100 % poids, et plusieurs solutions de concentrations théoriques connues sont fabriquées. Les absorbances de ces solutions sont mesurées à 301 nm en spectrophotométrie UV. La relation des absorbances en fonction de la concentration est linéaire selon la loi de Beer-Lambert. Par régression linéaire, la pente de la droite aboutit donc à un coefficient d'extinction molaire expérimental ϵ_{exp} correspondant au produit de pureté recherchée. Le ratio $\epsilon_{\text{exp}}/\epsilon_{\text{théo}}$ correspond à la pureté du produit (Kongolo, 1991). Cette méthode est valable dans la mesure où les autres constituants du mélange à doser n'absorbent pas à la longueur d'onde utilisée.

La chimie organique des collecteurs de type xanthate est relativement complexe, comme le montre l'ouvrage de synthèse de Rao (1971). De nombreux dérivés du xanthate peuvent être observés selon les conditions physico-chimiques comme le confirme la synthèse de la chimie de l'amyxanthate selon le pH de de Donato *et al.* (1989). Certaines de ces formes sont préférentiellement rencontrées en solution, et d'autres en surface des minéraux. Dans le cas des composés présents en solution, la spectrophotométrie UV-visible est une technique très efficace pour l'identification et la quantification des phases dérivées du xanthate comme le montre de nombreux travaux (Pomianowski et Leja, 1963; Winter et Woods, 1973; Poling, 1976; Jones et Woodcock, 1983; de Donato *et al.*, 1989; Kongolo, 1991; Montalti *et al.*, 1991; Prestidge *et al.*, 1993; Tossel et Vaughan, 1993; Joly *et al.*, 2004). Le tableau A.2.2 identifie les différents composés dérivés de type xanthate, en précisant les caractéristiques spectroscopiques en analyse UV-visible.

Tableau A.2.2 : Caractéristiques spectroscopiques (UV-visible) des xanthates et de leurs dérivés (R désigne un radical hydrocarboné de type C_nH_{2n} , n variant généralement de 1 à 12) (adapté de Kongolo, 1991 et Joly *et al.*, 2004)

Produit	Formule chimique	Maxima d'absorption (nm)	Coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	Référence
Éthylxanthate	$CH_3-CH_2-O-CS_2^-$	380	54	Pomianowski et Leja, 1963 Poling, 1976 Coucovanis, 1970
		301	17750	
		226	8920	
n-amylxanthate	$CH_3-(CH_2)_4-O-CS_2^-$	380	54	Pomianowski et Leja, 1963 Poling, 1976 Coucovanis, 1970
		301	17660	
		226	8700	
Dixanthogène	$R-O-CS-S_2-CS-O-R$	301	6100	Pomianowski et Leja, 1963 Finkelstein et Poling, 1977 Poling, 1976
		286		
		283	8600	
		237-240	17800	
		226	18300	
Monothiocarbonate	$R-O-CS-O^-$	221	12400 14500	Harris et Finkelstein, 1975 Montalti <i>et al.</i> , 1991
Acide xanthique	$R-O-CS-SH$	301	117	Pomianowski et Leja, 1963 Klein <i>et al.</i> , 1960
		270	10670	
Acide perxanthique (pH acide)	$R-O-CS-SOH$	298	5900	Jones et Woodcock, 1978
		225	8700	
		350	10400	
Perxanthate (pH basique)	$R-O-CS-SO^-$	348	9000-10400	Pomianowski et Leja, 1963
		215	12200	
Disulfure de carbone	$S=C=S$	205,5	65000	Pomianowski et Leja, 1963
Complexe Cu^{II} -amylxanthate (AX)	$Cu(AX)_2$	425	9451 ± 8	Joly <i>et al.</i> , 2004
Complexe Ni^{II} -amylxanthate (AX)	$Ni(AX)_2$	450	5104 ± 7	Joly <i>et al.</i> , 2004
Complexe Fe^{III} -amylxanthate (AX)	$Fe(AX)_3$	375	Épaulement	Joly <i>et al.</i> , 2004

A.2.4.4. Colorimétrie pour le dosage du rapport FeII/FeIII

A.2.4.4.1. Dosage du fer ferreux

Le dosage du fer ferreux en solution se pratique par colorimétrie. Le fer ferreux en solution s'associe avec trois molécules de 1,10-phénanthroline pour former un complexe orangé absorbant les photons dans le visible (figure A.2.7-A). La figure A.2.7-B, présentant un spectre à la limite ultraviolet-visible du complexe, montre que le maximum d'absorbance se trouve à 507 nm.

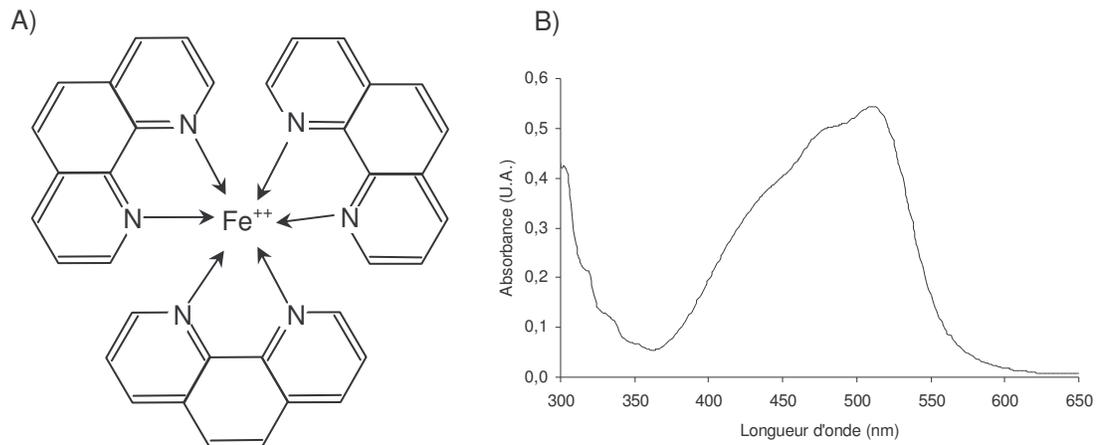


Figure A.2.7 : Complexe entre le fer ferreux et la 1,10-phénanthroline (A) et spectre d'absorbance du complexe en spectrophotométrie visible (B) (d'après Christian, 1994)

La méthode de dosage de la concentration pour le fer ferreux peut être retrouvée dans la littérature (Christian, 1994). Le fer ferreux est complexé par de la 1,10-phénanthroline après acidification avec de l'acide chlorhydrique concentré et tampon avec de l'acétate de sodium. Le complexe possède un large pic centré à 507 nm. La calibration est pratiquée avec le standard $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La limite de détection du fer ferreux était de 0,01 mg/L, dans les conditions opératoires utilisées.

A.2.4.4.2. Dosage du fer ferrique

Le dosage du fer ferrique en solution se pratique par colorimétrie. Le fer ferrique en solution s'associe avec une molécule de tiron (acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique) (figure A.2.8-A) pour former un complexe bleuté absorbant les photons dans le visible. La figure A.2.8-B présente le spectre ultraviolet-visible du complexe dont le maximum d'absorbance se trouve à 667 nm.

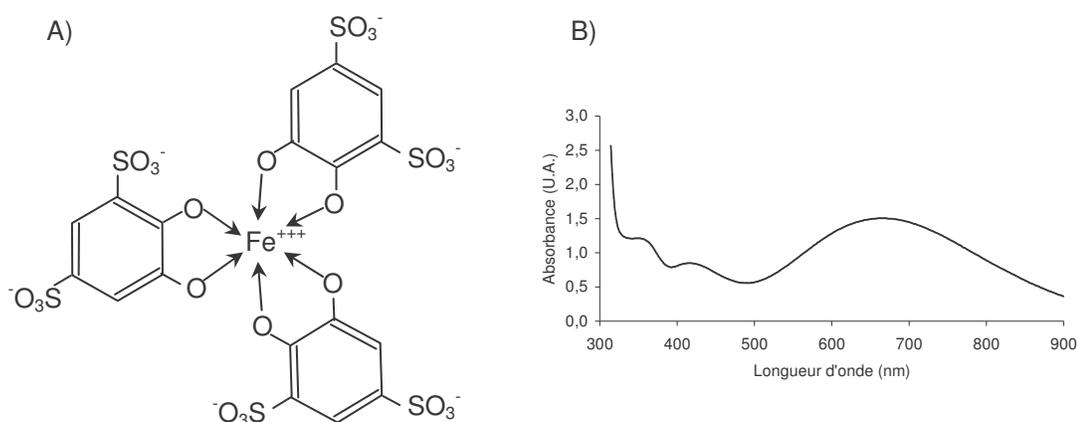


Figure A.2.8 : Complexe entre le fer ferrique et le tiron (A) et spectre d'absorbance du complexe en spectrophotométrie visible (B) (d'après, Mulaudzi et al., 2002)

Les détails de la méthode de dosage du fer ferrique peuvent se retrouver dans Mulaudzi *et al.* (2002). Le fer ferrique est complexé par du tiron après acidification avec de l'acide sulfurique dilué. Le complexe ainsi formé présente un pic à 667 nm. Le standard de calibration est $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. La limite de détection du fer ferrique était de 0,05 mg/L, dans les conditions opératoires utilisées.

A.2.4.5. Spectrométrie d'émission atomique en plasma couplé induit

La spectrométrie d'émission atomique en plasma induit est une technique d'analyse de la composition élémentaire d'un échantillon liquide. Dans le cas d'un échantillon solide, une première étape de mise en solution de la matière par digestion-oxydation avec

différents réactifs est nécessaire.

Plusieurs types d'oxydants sont utilisés : l'acide nitrique (HNO_3), le brome liquide (Br_2), l'acide fluorhydrique (HF) et l'acide chlorhydrique (HCl). Tous les acides sont utilisés successivement avec une étape de chauffage pour accélérer le processus d'oxydation des minéraux. L'échantillon est asséché lors du dernier chauffage pour faire évaporer les oxydants résiduels. La matrice résiduelle est alors facilement soluble dans de l'eau déionisée avec un peu d'acide chlorhydrique pour éviter les précipitations éventuelles. La solution est ensuite transvasée dans une fiole jaugée de 100 ou 200 mL. Cette méthode ne permet pas toutefois pas de doser le silicium, qui s'évapore lors de la digestion à l'acide fluorhydrique sous forme de SiF_4 . Les métaux légers Be, As et Se peuvent être sous-estimés, car ils se volatilisent partiellement pendant l'étape de chauffage à sec. Dans certains cas, la séquence d'oxydation peut se limiter à HNO_3 , HF et HCl , pour mettre en solution uniquement le soufre des minéraux sulfatés et laisser les sulfures intacts. La mesure du silicium requiert une méthode d'oxydation par fusion des minéraux silicatés en présence du peroxyde de sodium. Le fondant est placé en contact avec l'échantillon dans un rapport fondant:échantillon de 12:1 ou 24:1 dans un creuset en zirconium. Le tout est chauffé sur flamme de propane. Le fondant entre alors en fusion et dissout complètement l'échantillon. Après refroidissement, le laitier résultant est soluble dans l'eau.

Dans le cas des échantillons déjà sous forme liquide, ils sont acidifiés avec 2 % volumique d'acide nitrique pour prévenir toute précipitation.

Les solutions sont ensuite analysées par spectroscopie d'émission atomique en plasma couplé induit. La figure A.2.9 présente les principes du fonctionnement de l'appareil (d'après Skoog et Leary, 1992). Le liquide est prélevé sous forme de microgouttes qui sont ensuite injectées dans un nébuliseur. Elles traversent ensuite une torche au plasma d'argon. La torche peut atteindre des températures de plus de 10 000 degrés Celsius. Les

éléments en solution sont atomisés et ionisés par l'importante énergie de la torche au plasma (Skoog et Leary, 1992). Les atomes vont alors émettre des photons dont la longueur d'onde dépend de l'élément (entre 180 et 350 nm pour les éléments traditionnellement rencontrés).

Un spectromètre analyse les longueurs d'onde émises par la torche ainsi que leur intensité. L'instrument fonctionne en mode multicanaux. Le détecteur de photons possède des raies présélectionnées pour certains types d'éléments. Il fonctionne uniquement dans l'ultraviolet. Des courbes de calibration basées sur des échantillons standards permettent de quantifier les intensités de chaque raie avec la composition élémentaire de la solution ou du solide digéré, tout en tenant compte des dilutions nécessaires dans certains cas.

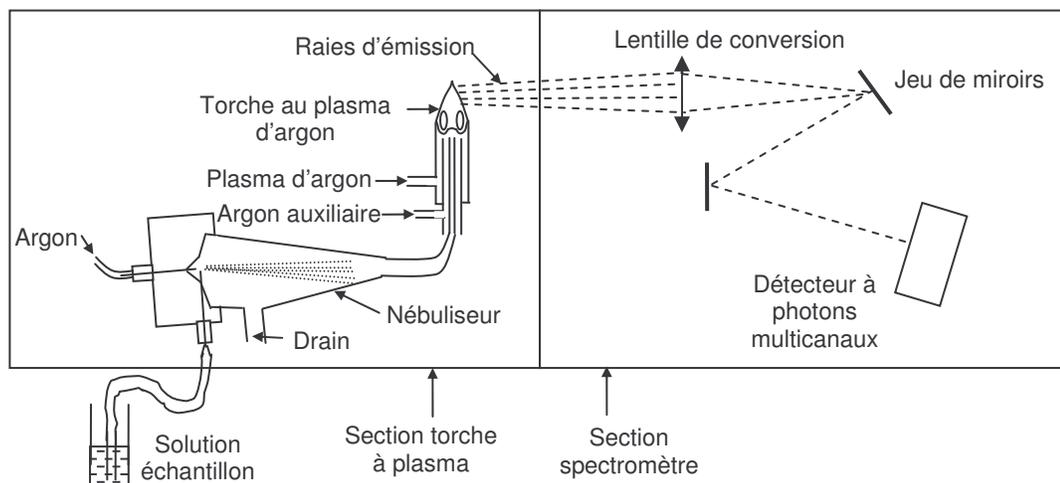


Figure A.2.9 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un spectromètre à émission atomique en plasma couplé induit (d'après Skoog et Leary, 1992)

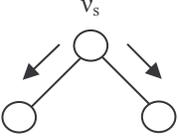
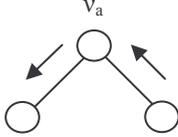
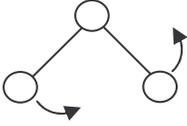
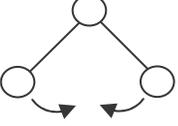
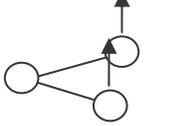
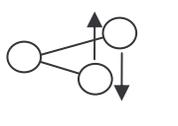
A.2.5. Méthodes de caractérisation chimique superficielle des sulfures

A.2.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse a été utilisée pour l'analyse des phases organiques et inorganiques en surface des minéraux, principalement pour la caractérisation de la chimie superficielle de la pyrite.

Les rayonnements infrarouges (IR proche = 780 à 2 500 nm, 12 820 à 4 000 cm^{-1} ou 1,6 à 0,5 eV, IR moyen = 2 500 à 25 000 nm, 4 000 à 400 cm^{-1} ou 0,5 à 0,05 eV et IR lointain = 25 000 à 200 000 nm, 400 à 50 cm^{-1} ou 0,05 à 0,01 eV) apportent une énergie relativement faible aux molécules. Ils interagissent avec les niveaux d'énergie vibrationnelle moléculaire. Le tableau A.2.3 décrit les différents types d'interactions vibrationnelles entre une onde infrarouge et une molécule triatomique.

Tableau A.2.3 : Synthèse des vibrations induites par rayonnement infrarouge (d'après Skoog et Leary, 1992; Christian, 1994)

	v_s		v_a	
Vibration d'élongation (Stretching)				
	Élongation symétrique		Élongation antisymétrique	
	β ou δ_T	δ	ω ou δ_w	τ ou δ_t
Vibration de déformation (Bending)				
	Rotation planaire (Rocking)	Cisaillement planaire (Scissoring)	Balancement hors du plan (Wagging)	Torsion hors du plan (Twisting)

Ainsi, selon les différentes réponses de la matière à l'excitation par un rayonnement

infrarouge (transmission, réflexion et diffusion), il existe trois principales catégories de spectrométrie infrarouge :

- Spectroscopie infrarouge à transmission : le faisceau infrarouge traverse l'échantillon monté en pastille, c'est le rayonnement transmis qui est analysé;
- Spectroscopie à réflexion spéculaire et spectroscopie à réflexion totale atténuée : le faisceau infrarouge est réfléchi, une ou plusieurs fois sur l'échantillon, à l'aide d'un prisme, puis analysé;
- Spectrométrie infrarouge à réflexion diffuse : le faisceau infrarouge incident est dispersé dans toutes les directions après avoir atteint l'échantillon sous forme de poudre, c'est ce rayonnement diffus qui est analysé.

Les éléments principaux d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier sont la source de rayonnement infrarouge, le système interférométrique, l'échantillon et le détecteur (figure A.2.10). Le choix de la source dépend de la région infrarouge où l'on veut travailler. Dans la plupart des cas, on travaille dans la région appelée infrarouge moyen, c'est-à-dire entre 4000 et 600 cm^{-1} . On utilise alors une source *Globalar* à base de carbure de silicium. Le spectromètre est équipé de deux systèmes interférométriques de Michelson. La figure A.2.10 décrit le principe du fonctionnement d'un interféromètre (d'après Griffiths et Haseth, 1997). Un interféromètre est constitué de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Un des miroirs est mobile alors que l'autre reste fixe. Les deux miroirs sont séparés par une lame séparatrice (semi-réfléchissante) inclinée de 45° . Lorsque la radiation atteint la séparatrice, 50% de la radiation est réfléchi sur le miroir fixe (1) et 50% est transmis (1'). Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis par les miroirs et repartent (2 et 2') vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent (figure A.2.10).

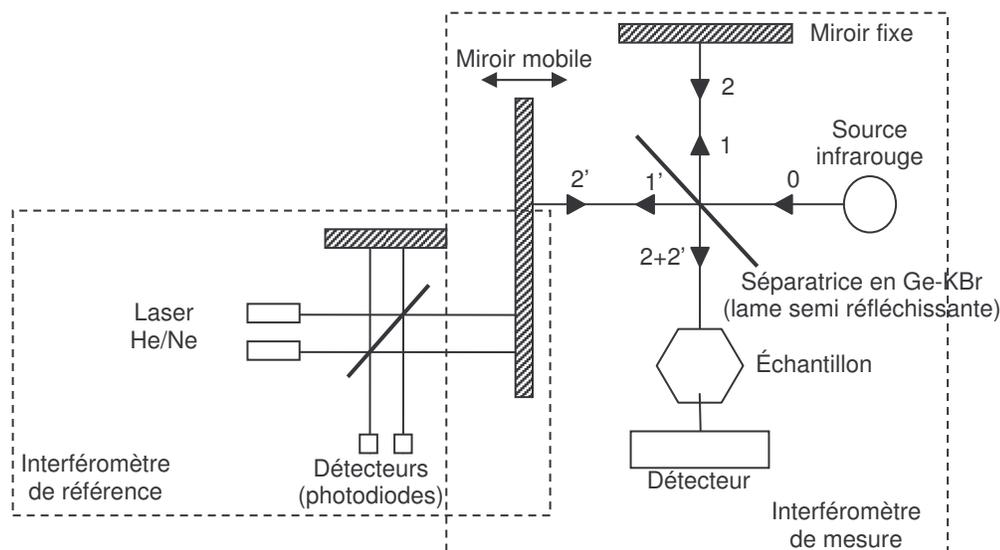


Figure A.2.10 : Schéma de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson (d'après Griffiths et Haseth, 1997)

On a un phénomène d'interférence, car on a une différence de chemin optique, par conséquent une différence de phase entre les deux faisceaux. Le faisceau résultant (50% de $2+2'$) traverse l'échantillon et atteint enfin le détecteur. L'interféromètre de référence permet de déterminer avec une grande précision la position du miroir mobile. De la précision de cette mesure dépend la résolution de l'appareil.

Dans le cas de la réflexion diffuse, mode de réflexion choisi pour l'étude des surfaces minérales, l'échantillon, généralement finement divisé, est mélangé et légèrement broyé avec une poudre de bromure de potassium (KBr) qui sert de référence. La dilution massique est fixée à 15 % poids. La figure A.2.11 illustre le support de l'accessoire de réflexion diffuse sur lequel est disposé le mélange KBr + échantillon à analyser.

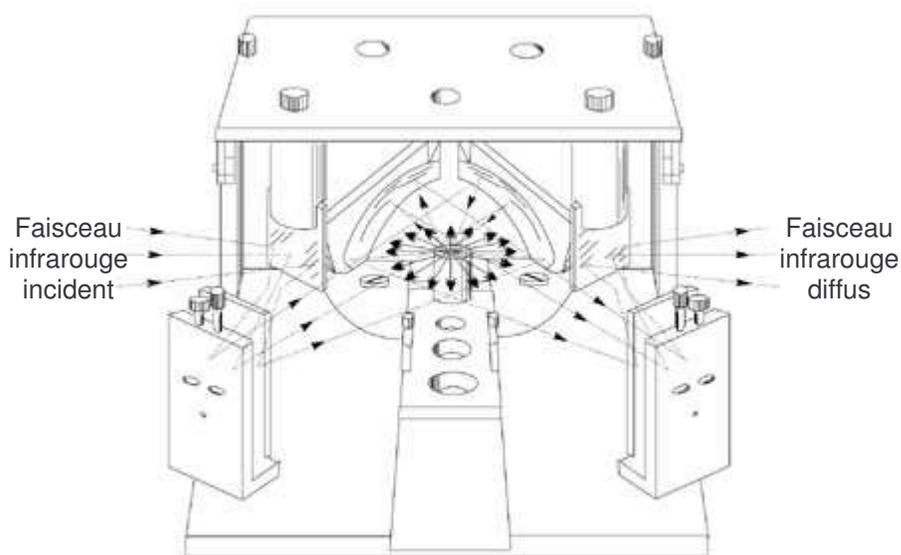


Figure A.2.11 : Schéma de l'accessoire de réflexion diffuse et du trajet optique du faisceau infrarouge (d'après Griffiths et Haseth, 1997)

Le rayonnement infrarouge arrive sur l'échantillon suivant un certain angle, l'onde pénètre à l'intérieur de la poudre où elle peut être réfléchie, diffusée, transmise ou diffractée par les particules. Elle est ensuite réémise dans un demi-espace sphérique. La distribution d'énergie est alors sphérique ou elliptique, et ne correspond qu'au signal diffusé. Une partie du faisceau est absorbée par les molécules essentiellement situées à la surface des particules. Toutes les fréquences sont envoyées à la fois sur le détecteur. Le spectre est ensuite recalculé pour chaque fréquence grâce à une opération mathématique basée sur les transformées de Fourier. Les types de détecteur utilisés sont détaillés dans les articles respectifs (chapitre 3, 4, 5 et 6 de la thèse).

Un spectre infrarouge se présente généralement avec en abscisse le nombre d'onde ν (en cm^{-1}) qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde incidente au facteur près pour la correspondance des unités. L'ordonnée correspond à la comparaison de l'intensité du rayonnement émis par l'échantillon avec celui de la référence. Cette comparaison aboutit

à trois types de paramètres.

- La réflectance diffuse R , définie selon l'équation A.2.5, est similaire à la transmittance en spectrophotométrie UV-visible;

$$R(\nu) = \frac{I_{Ech}(\nu)}{I_{Ref}(\nu)} \quad [A.2.5]$$

- L'absorbance A , définie selon l'équation A.2.6;

$$A(\nu) = -\log\left(\frac{I_{Ech}(\nu)}{I_{Ref}(\nu)}\right) \quad [A.2.6]$$

- La réflectance diffuse de Kubelka-Munk R_{KM} , définie selon l'équation A.2.7.

$$R_{KM}(\nu) = \frac{(1 - R(\nu))^2}{2R(\nu)}. \quad [A.2.7]$$

Où : $I_{Ech}(\nu)$ est l'intensité émise par l'échantillon au nombre d'onde ν (sans unité);

$I_{Ref}(\nu)$ est l'intensité émise par la référence au nombre d'onde ν (sans unité).

Tous les spectres en infrarouge élaborés au cours du doctorat ont été recueillis sous la forme d'absorbance en fonction du nombre d'onde. La figure A.2.12 illustre les différentes zones d'interprétation des espèces chimiques superficielles observables en surface d'une pyrite par analyse en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse. Les vibrations des composés inorganiques sont majoritairement observés sur un spectre infrarouge, notamment les intensités d'absorbance attaché à l'élongation des vibreurs S-O engagés dans une structure de type sulfate ($1300-900 \text{ cm}^{-1}$), les vibreurs C-O engagé dans une structure de type carbonates ($1500-1400 \text{ cm}^{-1}$), l'eau liée ou de constitution (autour de 1630 cm^{-1}), les liaisons O-H des composés hydratés ou hydroxylés ($3600-3200 \text{ cm}^{-1}$). Les vibrations des composés organiques comme les collecteurs sont aussi observables. Deux zones d'observation sont utilisables, la zone de vibration des liaisons C-H caractéristique de la queue alkyle du collecteur et les vibration C-O ou C-S de la tête du collecteur. Les vibrations caractéristiques de la pyrite apparaissent autour de 400 cm^{-1} , elles ne font donc pas parti de la gamme de nombre d'onde du spectre. Tous les composés observés sont donc caractéristiques des

espèces superficielles de la pyrite.

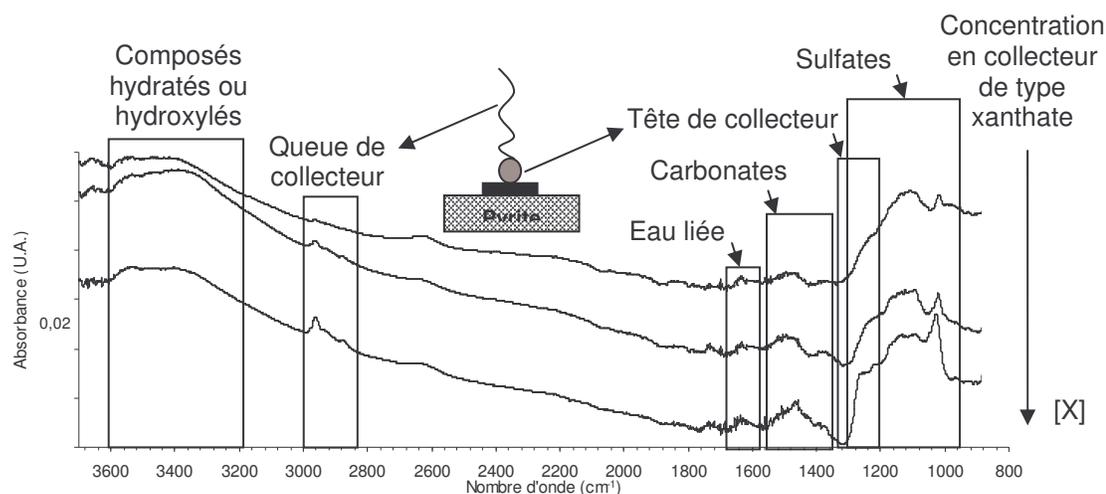


Figure A.2.12 : Guide d'interprétation schématique d'un spectre infrarouge en mode réflexion diffuse de trois pyrites avec des concentrations croissantes de collecteur type xanthate adsorbé en surface

Durant le doctorat, l'étude de la chimie superficielle de la pyrite a porté principalement sur les phases inorganiques sulfatées et sur les phases organiques dérivées des xanthates. Les annexes A.3 et A.4 synthétisent respectivement les caractéristiques spectroscopiques des phases sulfatées superficielles de la pyrite et des vibrations de la tête des différents composés dérivés du xanthate généralement reportés dans la littérature.

Des tests de reproductibilité d'analyse spectroscopique infrarouge ont été pratiqués sur un même échantillon de pyrite préparé selon les protocoles détaillés dans les chapitres 4 à 6. Une très bonne reproductibilité dans les positions des différentes bandes spectrales a été obtenue. Toutefois, l'intensité générale des massifs a fluctué selon l'opérateur. La précision dans le mélange à 15 % poids de KBr et dans le mélange à l'aide du petit mortier d'agate, sont des paramètres significatifs dans la reproductibilité d'un spectre en

infrarouge. Pour ces raisons les spectres en infrarouge montrés aux chapitres 3 à 5 ont été recueillis par un même opérateur expérimenté. La reproductibilité du protocole de préparation des surfaces de pyrite est discutée, quant à elle, dans le chapitre 3.

En spectrométrie infrarouge en mode réflexion diffuse sur poudre, comme les interactions entre le faisceau infrarouge et les particules de l'échantillon sont très complexes, la quantification des phases superficielles est délicate. En théorie, sur un échantillon de « profondeur infinie » (en pratique supérieure à 3 mm), la réflectance de Kubelka-Munk (1931) est liée à la concentration de l'échantillon par la relation de Kubelka-Munk (équation A.2.8).

$$R_{KM}(v) = \frac{(1 - R(v))^2}{2R(v)} = 2,303 \frac{aC}{s} \quad [\text{A.2.8}]$$

Où : $R_{KM}(v)$ est la réflectance diffuse de Kubelka-Munk au nombre d'onde v (sans unité);

$R(v)$ est la réflectance diffuse de l'échantillon au nombre d'onde v (sans unité);

a est le coefficient d'absorption de l'échantillon (cm^{-1});

s est le coefficient de dispersion de l'échantillon (cm^{-1});

C est la concentration de l'échantillon (en % poids).

En pratique cette relation est beaucoup moins utilisée que la relation de Beer-Lambert en spectrophotométrie UV-visible, car elle requiert la connaissance de deux paramètres intrinsèques de l'échantillon, le coefficient d'adsorption et le coefficient de dispersion de l'échantillon. La quantification absolue en réflexion diffuse n'est donc réalisable que dans des cas bien spécifiques. Dans le chapitre 4, traitant de la réactivation, on propose une approche de quantification relative des phases organiques superficielles en utilisant la combinaison de la spectrométrie infrarouge et de la spectrophotométrie UV.

A.2.5.2. Quantification des phases organiques superficielles par la méthode des restes : notion de taux statistique de recouvrement

La quantification des phases organiques superficielles est réalisée par la méthode des restes et l'analyse de la concentration résiduelle en xanthate de la solution. On définit le taux statistique de recouvrement comme le nombre de couche théorique en surface du minéral en prenant en compte, la quantité de collecteur absente de la solution, le volume de la solution, la masse et la surface spécifique du minéral, l'emcombement de la molécule de collecteur selon l'équation A.2.9 suivante :

$$\theta = \frac{(C_i - C_e)V.E.N}{m.S_p} \quad [A.2.9]$$

où : C_i est la concentration initiale 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 est l'emcombement stérique superficiel du collecteur, $E = 29 \times 10^{-20}$ m²/molécule de xanthate (Finkelstein *et al.*, 1975; Kongolo *et al.*, 2004);

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

m est la masse du solide (en g);

S_p est la surface spécifique du minéral (en m²/g).

La valeur du taux de recouvrement selon cette formule est une donnée statistique, informative et quantitative mais pour fin de comparaison uniquement. Elle ne représente pas la distribution réelle du collecteur en surface du minéral, car il est bien connu que le xanthate s'adsorbe sur la pyrite en des sites préférentiels ponctuels et non pas de manière uniforme sur toute la surface. La surface réelle d'occupation du collecteur n'est cependant pas accessible à l'heure actuelle. L'utilisation du taux statistique de recouvrement est détaillée dans les chapitres 4 et 5.

ANNEXE A.3

SYNTHÈSE DE LA NATURE ET DES QUANTITÉS RELATIVES DES DIFFÉRENTES ESPÈCES SUPERFICIELLES D'UNE PYRITE PRÉPARÉE DANS DIVERSES CONDITIONS

A : Espèces superficielles dérivées du soufre;

B : Espèces superficielles dérivées du fer;

C : Oxydation totale des surfaces de la pyrite et références bibliographiques.

A.3.B) Espèces superficielles dérivées du fer

Paramètre de conditionnement	Valeur	Fe(OH) ₂	FeOOH FeOOH.xH ₂ O Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	Fe(OH) ²⁺ Fe(OH) ₂ ⁺ Fe(OH) ₃ Fe(OH) ₃ gel Fe ^{III} amorphe	Fe ₂ O ₃ α-Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	CaSO ₄ CaO Ca(OH) ₂ Autres	FeCO ₃ CaCO ₃ Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃ Green-rust-1
Nature géologique	Hydrothermal Sédimentaire Pyrite du charbon	+	+	+					
pH	Acide Neutre Alcaline	+	+	+	+		+		
Eh	Négatif Nul Positif	+	+			+	+		
Gaz	N ₂ O ₂ CO ₂		+++	+	++	++	+		++
Temps	s min – h j – m – a		+	++	+++				
Température	20 °C 200 °C 500 °C	+	+	+	+	++	+		
Corps broyants	Sec - Agate ou SiC Humide – Fer Humide – Acier inox	+	+	+	++	+	+		+
Réactifs inorganiques	Ca ²⁺ Ba ²⁺ Fe ³⁺ CrO ₄ ²⁻ Cr ₂ O ₇ ²⁻ MnO ₄ ²⁻ CN ⁻					+	+	++ BaSO ₄ Cr ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Fe _x [Fe(CN) ₆] _y	
Réactifs organiques	Polysaccharides Polyacrylamides Acide triglycolique Acide citrique							Complex Fe ^{III} -Organic	

A.3.C) Oxydation totale des surfaces de la pyrite et références bibliographiques

Paramètre de conditionnement	Valeur	Oxydation totale	Références bibliographiques
Nature géologique	Hydrothermal	+++	31; 43; 7
	Sédimentaire	++	31; 43; 71
	Pyrite du charbon	+	8; 34
pH	Acide	+	7; 13; 12; 14; 16; 17; 15; 19; 22; 23; 33; 38; 39; 44; 51; 61; 63; 69; 70; 72
	Neutre	++	3; 4; 6; 13; 16; 17; 15; 33; 39; 44; 69; 70
	Alcaline	+++	3; 4; 6; 7; 13; 16; 17; 15; 20; 23; 29; 30; 33; 35; 38; 39; 44; 51; 53; 58; 63; 66; 67; 69; 70
Eh	Négatif	+	4; 20; 26; 34; 35; 38; 39; 51; 63; 67
	Nul	++	4; 5; 20; 14; 20; 26; 30; 35; 38; 39; 51; 63; 67
	Positif	+++	4; 5; 20; 14; 20; 26; 28; 29; 30; 35; 38; 39; 51; 63; 67
Gaz	N ₂	+	14; 28; 33; 48; 49
	O ₂	+++	1; 28; 45; 57; 60
	CO ₂	++	22; 37; 40
Temps	s	+	6; 33; 41; 46; 47
	min – h	++	6; 11; 28; 41; 48; 49; 51; 57; 60; 62
	j – m – a	+++	6; 11; 17; 18; 54
Température	20 °C	+	48; 49; 55; 60
	200 °C	+	27; 32
	500 °C	+	27; 32
Corps broyants	Sec - Agate ou SiC	++	6; 11; 21; 24; 31; 41; 43; 50; 52; 57; 62; 73
	Humide - Fer	+	16; 17; 19
	Humide – Acier inox	+	16; 17; 19; 24; 29
Réactifs inorganiques	Ca ²⁺	+	15; 13; 29; 36; 58; 64; 66; 69; 76
	Ba ²⁺	+	25
	Fe ³⁺	++	57; 61; 65
	CrO ₄ ²⁻	++	8
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	++	8; 9
	MnO ₄ ²⁻	++	8
Réactifs organiques	CN ⁻	+	1; 8; 9; 42
	Polysaccharides	+	56; 68; 75
	Polyacrylamides	+	59
	Acide triglycollique	+	74
	Acide citrique	+	74

Liste des références bibliographiques de l'annexe A.3 (référéncées dans le manuscrit de thèse) :

- [1] Finkelstein *et al.*, 1975; [2] Ball et Rickard, 1976; [3] Frost *et al.*, 1977; [4] Janetski *et al.* 1977; [5] Meyer, 1979; [6] Brion, 1980; [7] Hamilton et Woods, 1981; [8] Alegria *et al.*, 1982; [9] Allison, 1982; [10] Ogunsola et Osseo-Asare, 1986; [11] Hochella *et al.*, 1986; [12] Moses, 1987; [13] Buckley et Woods, 1987; [14] Mishra et Osseo-Asare, 1988; [15] Cases *et al.*, 1989a; [16] Cases *et al.*, 1989b; [17] Kongolo, 1989;

[18] Baltrus et Proctor, 1990; [19] Cases *et al.*, 1990a; [20] Ahlberg *et al.*, 1990; [21] Eggleston et Hochella, 1990; [22] de Donato *et al.*, 1991; [23] Khan *et al.*, 1991; [24] Smart, 1991; [25] Reedy *et al.*, 1991; [26] Chander, 1991; [27] Dunn *et al.*, 1992; [28] Fornasiero *et al.*, 1992; [29] Cases *et al.*, 1993; [30] Chander *et al.*, 1993; [31] de Donato *et al.*, 1993; [32] Dunn *et al.*, 1993; [33] Karthe *et al.*, 1993; [34] Tao *et al.*, 1993; [35] Zhu *et al.*, 1993; [36] Baltrus et Diehl, 1994; [37] Evangelou et Huang, 1994; [38] Tao *et al.*, 1994; [39] Zhu *et al.*, 1994; [40] Evangelou, 1995; [41] Eggleston *et al.*, 1996; [42] Abramov et Advohin, 1997; [43] de Donato *et al.*, 1998; [44] Bonnisell-Gissingner *et al.*, 1998; [45] Guevremont *et al.*, 1998; [46] Nesbitt et Muir, 1998; [47] Nesbitt *et al.*, 1998; [48] Schaufuß *et al.*, 1998a; [49] Schaufuß *et al.*, 1998b; [50] de Donato *et al.*, 1999; [51] Kelsall *et al.*, 1999; [52] Toniazzo *et al.*, 1999; [53] Abraitis *et al.*, 2000; [54] McGuire et Hamers, 2000; [55] Nesbitt *et al.*, 2000; [56] Rath *et al.*, 2000; [57] Smart *et al.*, 2000; [58] Xiaojun et Kelebek, 2000; [59] Boulton *et al.*, 2001; [60] Descortes *et al.*, 2001; [61] McGuire *et al.*, 2001; [62] Godocikova *et al.* 2002; [63] Miller *et al.*, 2002; [64] Piantadosi et Smart, 2002; [65] Borda *et al.*, 2003b; [66] Caldeira *et al.*, 2003; [67] Chernyshova, 2003; [68] López Valdivieso *et al.*, 2003; [69] Smart *et al.*, 2003; [70] Todd *et al.*, 2003; [71] Abraitis *et al.*, 2004; [72] Borda *et al.*, 2004; [73] Kongolo *et al.*, 2004; [74] Liu et Liu, 2004; [75] López Valdivieso *et al.*, 2004; [76] Sun, 2004.

ANNEXE A.4

SYNTHÈSE DES BANDES DE VIBRATION INFRAROUGE DES

ESPÈCES SUPERFICIELLES CARACTÉRISTIQUES DE

L'OXYDATION DE LA PYRITE

A: Position des bandes de vibration pour les sulfates;

B: Position des bandes de vibration pour les carbonates;

C: Position des bandes de vibration pour les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer.

A.4.A) Positions des bandes de vibration infrarouge et intensité d'absorption pour les sulfates

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)						Type d'analyse IR et référence	
	1300	1200	1100	1000	900	800		
FeSO ₄			1119	1063		947	DRIFT [12]	
FeSO ₄			1132	1065	998		DRIFT [10]	
FeSO ₄				1034	980-960		DRIFT [9]	
FeSO ₄			1134	1064	998		DRIFT [7]	
FeSO ₄			1137				DRIFT [11]	
FeSO ₄		1183	1097				DRIFT [11]	
FeSO ₄		1146		1034	982 972		DRIFT [5]	
FeSO ₄ .1½H ₂ O		1157	1070	1016		811	DRIFT [17]	
FeSO ₄ .7H ₂ O		1150	1086		989 978		DRIFT [17]	
FeSO ₄ .7H ₂ O		1140	1096		1018 990	828	ATR [2]	
FeSO ₄ .7H ₂ O		1152	1108		989		DRIFT [7]	
FeSO ₄ .7H ₂ O		1137	1077		989 977		DRIFT [6]	
FeSO ₄ .xH ₂ O			1075	980			DRIFT [3; 4; 8]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃		1192	1121	1050			DRIFT [12]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃			1137				DRIFT [7]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃		1230	1130	1070			DRIFT [15]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃		1249		1086			DRIFT [6]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃			1180		1017	980	DRIFT [5]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1270	1170	1120	1055	1023		DRIFT [17]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O		1186	1110	1049	1016		DRIFT [17]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .7½H ₂ O		1166	1104	1061	1013	896	825	ATR [2]
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O			1158	1088	1018		830	DRIFT [12]
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O		1180	1103	1020			DRIFT [13]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O		1196	1098	1054			DRIFT [7]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O		1167	1107		1012	943	ATR [2]	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O		1168	1103	1068	1014		IR [1]	
FeOHSO ₄ . 1½H ₂ O	1218		1127	1095	1028		ATR [2]	
FeOHSO ₄ .3H ₂ O	1225	1180	1145	1065	1000		IR [1]	
FeOHSO ₄ .3½H ₂ O	1215		1130	1085	1027		IR [1]	
FeOHSO ₄ .4½H ₂ O	1220		1145	1090	1005		IR [1]	
FeOHSO ₄ .4½H ₂ O		1195	1140	1075	1009		ATR [2]	
Fe ₃ (OH) ₅ (SO ₄) ₂ .2H ₂ O	1215			1085	1015		IR [1]	
FeH(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	1230	1160	1108	1017		875	ATR [2]	
Fe ^{II} Fe ^{III} ₂ (SO ₄) ₄ .14H ₂ O	1240	1192	1102		990		ATR [2]	

A.4.A)-suite Positions des bandes de vibration infrarouge et intensité d'absorption pour les sulfates

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)						Type d'analyse IR et référence
	1300	1200	1100	1000	900	800	
Fe ₂ (SO ₃) ₃					930-920		ATR [16]
S _x O ₆ ²⁻ (x=2-6)	1255-1245			1015 993			ATR [16]
CaSO ₄		1155	1119				ATR [2]
CaSO ₄		1190	1130	1090			IR [14]
CaSO ₄ ·½H ₂ O		1150	1115		1007		ATR [2]
CaSO ₄ ·½H ₂ O		1130	1095				IR [14]
CaSO ₄ ·½H ₂ O		1195	1110	1080			IR [14]
CaSO ₄ ·2H ₂ O			1142		1003		ATR [2]
CaSO ₄ ·2H ₂ O		1162	1114				IR [14]
CaSO ₄ ·2H ₂ O			1120				IR [14]

A.4.B) Positions des bandes de vibration infrarouge et intensité d'absorption pour les carbonates

	Nombre d'onde de la vibration d'élongation (cm ⁻¹)						Type d'analyse IR et référence
	v ₃			v ₂			
	1500	1450	1400	900	850	800	
CaCO ₃			1422		876		ATR [2]
CaMg(CO ₃) ₂			1432		882		ATR [2]
CaFe(CO ₃) ₂		1452	1421		876		ATR [2]
FeCO ₃			1418		868		ATR [2]
FeCO ₃			1437		871		DRIFT [11]
FeCO ₃		1457		1367	873		DRIFT [11]

A.4.C) Positions des bandes de vibration infrarouge et intensité d'absorption pour les oxydes, hydroxydes, et oxyhydroxydes de fer

	Wavenumber (cm ⁻¹)						Type of IR and reference		
	1800	1600	1400	1200	1000	800		600	
Fe(OH) ₂			<i>1370</i>		<i>980</i>			ATR [16]	
α-FeOOH		1653	1545	1343		903	799	607	DRIFT [6]
α-FeOOH						900-880		673	ATR [2]
δ-FeOOH					1125	935		700 650	DRIFT [15]
γ-FeOOH						1018		743	ATR [2]
FeOOH	1793	1657	1505	1307		998	899	734 648	DRIFT [3; 4; 8]
FeOOH	1793	1657	1505	1307			895	794 669	DRIFT [3; 4; 8]
Fe(OH) ₃		1635	1505	1348		1070			DRIFT [6]
Fe(OH) ₃ (gel)			<i>1390</i>			960			ATR [16]
α-Fe ₂ O ₃								600 650	ATR [2]
γ-Fe ₂ O ₃					1036			696 735 636	ATR [2]
Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O						917		700	FTTIR [15]
Fe ₃ O ₄								660 620	DRIFT [16]

Légende des bandes : Bandes en style gras et soulignés, gras, normal ou italique représentent les intensités d'absorption respectivement très forte, forte, moyenne et faible.

Légende des types d'analyse : IR : Spectroscopie infrarouge non identifiée; ATR : spectroscopie en mode réflexion totale atténuée; DRIFT : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse; FTTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission

Liste des références des tableaux de l'annexe A.4 (référéncées dans le manuscrit de thèse) :

[1] Farmer, 1974; [2] van der Marel and Beutelspacher, 1976; [3] Cases *et al.*, 1989; [4] Cases *et al.*, 1990a; [5] de Donato *et al.*, 1991; [6] Kongolo, 1991; [7] Dunn *et al.*, 1992 ; [8] Cases *et al.*, 1993 ; [9] de Donato *et al.*, 1993; [10] Dunn *et al.*, 1993; [11] Evangelou et Huang, 1994; [12] de Donato *et al.*, 1999; [13] Godočíková *et al.*, 2002; [14] Mandal et Mandal, 2002; [15] Caldeira *et al.*, 2003; [16] Chernyshova, 2003

ANNEXE A.5

SYNTHÈSE DES BANDES DE VIBRATIONS INFRAROUGES

DES ESPÈCES SUPERFICIELLES CARACTÉRISTIQUES DES

INTERACTIONS XANTHATE-PYRITE

Espèce dérivée du xanthate	Nombre d'onde (cm ⁻¹)						Type d'analyse IR et référence
	1300	1200	1100	1000	900	800	
KEX		1172	1139 1100	1049 1008			IR [7; 4]
KEX			1159 1117	1145	1052		IR [12]
KEX			1119				IR [1]
KPX	1275 1235	1171	1140 1100	1050 1008			IR [1]
KIPX			1157 1113	1150 1089 1040		927	IR [12]
KBX	1264 1232	1189	1171 1126	1064	1055		IR [1]
KiBX			1107	1038			IR [12]
KAX	1250 1210	1190	1109	1063			IR [1]
KAX			1170 1142				IR [12]
KAX		1250 1210	1165 1137	1073	975		IR [1]
KAX		1190	1108	1063			IR [12]
KAX			1168 1142				DRIFT [9]
KAX			1123	1072			DRIFT [13]
KAX	1270		1099		990		DRIFT [13]
KAX			1132	1070			IR [2]
KHX		1200		1086	1033	973	IR [1]
Fe(AX) ₂		1234 1163	1134				IR [1]
Fe(AX) ₂		1200	1145	1038	947		DRIFT [10]
Fe(EX) ₃		1227	1128				DRIFT [10]
Fe(EX) ₃	1251		1145		1005		IR [12]
Fe(iPX) ₃	1271		1130		1029		IR [12]
Fe(iPX) ₃	1259			1090	1030	903	IR [12]
Fe(iBX) ₃	1257	1179		1050	965		IR [12]
Fe(AX) ₃	1235						IR [12]
Fe(AX) ₃	1237	1179		1050	965		IR [12]
Fe(AX) ₃	1258	1156					IR [12]
Fe(AX) ₃	1245			1044			IR [2]
Fe(AX) ₃	1205			1026			IR [2]
Fe(AX) ₃	1242	1146		1042	951		DRIFT [10]
Fe(AX) ₃	1203	1128					DRIFT [10]
Fe(AX) ₃	1249			1026	950	876	DRIFT [9]
Fe(AX) ₃	1253	1145		1029			DRIFT [9]
Fe(AX) ₃	1275	1119		1049 1005			ATR [7]
(EX) ₂	1290 1240		1150 1108	1019			IR [7; 4; 5]
(EX) ₂	1261			1040 998			IR [7; 4; 5]
(EX) ₂	1242		1109	1026			IR [12]
(iPX) ₂	1263			1042			IR [12]
(iPX) ₂	1267			1090	1010		IR [12]
(iPX) ₂				1029			IR [12]
(iBX) ₂	1263			1030			IR [12]
(iBX) ₂				1050			IR [12]
(AX) ₂	1261			1028			IR [12]
(AX) ₂	1261	1208	1125	1047			IR [12]
(AX) ₂	1261	1225	1143	1025	922		DRIFT [10; 8; 6]
(AX) ₂	1260			1043			DRIFT [9]
(AX) ₂	1260			1022	949		DRIFT [9]
(AX) ₂	1266			1023			DRIFT [13]
(AX) ₂	1247						DRIFT [13]
(AX) ₂	1258	1204		1021			IR [2]
(AX) ₂				1044			IR [2]
(AX) ₂	1263			1022			IR [3]

Légende des bandes : Bandes en style gras et soulignés, gras, normal ou italique représentent les intensités d'absorption respectivement très forte, forte, moyenne et faible.

Légende des types d'analyse : IR : Spectroscopie infrarouge non identifiée; ATR : spectroscopie en mode réflexion totale atténuée; DRIFT : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse; FTTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission

Légendes des espèces dérivées du xanthate : K correspond au potassium, X signifie xanthate et E, P, iP, B, iB, A and H sont les chaînes alkyls respective ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, amyl, et hexyl.

Liste des références de l'annexe A.5 (référencées dans le manuscrit de thèse) :

[1] Poling, 1961; [2] Fuerstenau et al., 1968; [3] Majima et Takeda, 1968; [4] Poling, 1976; [5] Mielczarski, 1986; [6] Cases et al., 1989; [7] Leppinen et al., 1989; [8] Cases et al., 1990a; [9] Kongolo, 1991; [10] Cases et al., 1993; [11] Cases et al., 1995; [12] Wang, 1995; [13] Kongolo et al., 2004